



HAL
open science

Ingénierie moléculaire et fluorescence : détection de cations lourds et étude de surfaces d'alumines

Rémi Métivier

► **To cite this version:**

Rémi Métivier. Ingénierie moléculaire et fluorescence : détection de cations lourds et étude de surfaces d'alumines. Autre. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2003. Français. NNT : . tel-00306298

HAL Id: tel-00306298

<https://theses.hal.science/tel-00306298>

Submitted on 25 Jul 2008

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.

Thèse de Doctorat

présentée par

Rémi METIVIER

**pour obtenir le grade de DOCTEUR de
l'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN**

Spécialité : Chimie-Physique

**Ingénierie moléculaire et fluorescence :
détection de cations lourds et étude de surfaces d'alumines**

Date de soutenance : 26 septembre 2003, devant la Commission d'Examen :

Mme F. ARNAUD-NEU Rapporteur

M. J. DELAIRE

M. J. P. DESVERGNE Rapporteur

Mlle I. LERAY

Mme N. SCHILDKNECHT-ZANIER

M. B. VALEUR

Laboratoire de Photophysique et de Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires
PPSM – UMR 8531
Ecole Normale Supérieure de Cachan
61, avenue du Président Wilson
94 235 Cachan Cedex

« ...ce regard faussement neutre est mû par toutes sortes de désirs,
et ce qu'il reflète est complètement teinté de saveur esthétique,
même si l'on fait semblant de considérer le monde d'un regard
froid et indifférent. »

Gao Xingjian
Le Livre d'un Homme Seul
Editions de l'Aube, 2000

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan. Je remercie tout d'abord *Monsieur le Professeur Jacques Delaire* pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant dans son laboratoire et pour sa participation au Jury de cette thèse.

J'exprime ma plus profonde gratitude à *Monsieur Bernard Valeur*, Professeur au CNAM, pour la direction de ce travail, sa disponibilité, ses "lumineuses" explications, ses précieux enseignements et sa passion de la fluorescence qu'il a aisément réussi à me faire partager. Je tiens à témoigner une reconnaissance toute particulière à *Mademoiselle Isabelle Leray*, Chargée de Recherche au CNRS, pour son encadrement de grande qualité, son suivi régulier, ses encouragements, ses conseils, sa spontanéité et tout le temps et l'énergie qu'elle m'a consacrés pendant ces quelques années. Ce fut un réel bonheur de travailler dans des conditions aussi favorables, combinant liberté et attention.

Je remercie vivement *Madame Françoise Arnaud-Neu*, Directrice de recherche au CNRS à Strasbourg (ECPM), et *Monsieur Jean-Pierre Desvergne*, Directeur de recherche au CNRS à l'Université Bordeaux 1, pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail en qualité de rapporteurs.

Je tiens également à remercier *Madame Nathalie Schildknecht-Zanier* du Département Physique et Analyse de l'IFP, pour avoir été à l'initiative du travail concernant la caractérisation de surfaces d'alumines, et pour avoir accepté de faire partie de ce Jury de thèse.

Je souhaite saluer les échanges et entretiens essentiels et enrichissants avec *Magalie Roy-Auberger* de l'IFP, *Véronique Michelet* de l'ENSCP à Paris, *Bénédicte Lebeau* de l'ENSCMu à Mulhouse et *Mario N. Berberan-Santos* de l'Instituto Superior Tecnico à Lisbonne, qui ont contribué à faire progresser ce travail.

Un grand merci ensuite à toutes les personnes du PPSM et du Département de Chimie qui ont participé à ce travail de près ou de loin, par de subtils conseils, des coups de main appréciables, ou simplement par une humeur gaie et enjouée. *Jean-Pierre* "pépère", fidèle compagnon des journées obscures à chatouiller les lasers, roi des optodes et génial conteur de photons, tes histoires auront égayé les sautes d'humeurs du faisceau. *Emilie* bien-sûr, avec qui j'ai tout partagé : bureau, ordinateur, interrogations, galères de paperasses, virée toulousaine, tuyaux de spectro, bonheurs et malheurs, gueulantes et fous rires... j'espère ne pas t'avoir rendu ces quelques années insupportables ! Une pensée reconnaissante pour les terreurs des sous-sols, maître *Patrick* la bonne humeur et son disciple nageur *J.J.* dit "rota-rota aux mains d'argent" : un regard, un geste vif et les lasers obéissent. Rien ne résiste à *Gilles* l'universel : RMN, mots-croisés, bonnes infos et grosse chimie, tout trouve une solution dans des délais records. Merci à *Seb* le tonitruant, dont les éclats de voix emplissent les couloirs, pour son catalyseur salvateur. Il sait heureusement faire pardonner tous ses excès à grands renforts de réconfort : goûters, desserts, banquets ! Si tous les problèmes

administratifs trouvent une solution en deux temps trois mouvements, c'est toujours grâce à *Andrée* l'indispensable accompagnée de la sage *Marie-Claude*. Voilà aussi super-*Jacky*, débogueur fou, l'homme qui sait faire face à toutes les situations informatiques ainsi que *Robert*, *Fabien* et *Saïd*, sources de précieux renseignements en fluorescence et électrochimie. N'oublions pas *Keitaro* et *Pierre* qui ne refuseront jamais un petit verre le soir ni un restau sympa pour décompresser. Prenez garde à *Franck-le-cuistaud* : je tiens à prévenir les futurs gringalets qui se risqueraient à l'affronter au squash qu'il vaut mieux perdre une balle que sa tête contre un mur ! Grand merci à *Mitch* le fêtard, fan de Mont d'or, bibliothèque ambulante et mangas plein les poches : bonne chance pour le Japon. Tu m'invites ? Viennent naturellement *J.B.* ma chère petite "patate", toujours prêt à risquer sa vie pour une pause schmère, une danse du ventre ou une farce amusante ; *Guillaume* manque de veine qu'on aime ; *Alex-des-îles* le pro du go, réfugié à la Réunion ; *Thanh* qui est née le même jour que moi (enfin presque quoi) ; *Rachel* l'exilée du troisième, pour qui "on a des métiers difficiles mais... ça va bien se passer !" ; l'efficace *Eléna*, ses talents cachés de folle footballeuse et son énergie débordante ; *Cécile* et sa couvée d'agrégatifs ; et *Valérie*, comparse de TP et grande spécialiste de chimie fine. Un clin d'œil à *Fred* mon prédécesseur, qui m'a engagé sur le sentier étrange, mystérieux et attirant... de Cachan ! Enfin, une spéciale dédicace à tous mes chers stagiaires qui m'ont prêté une main forte appréciable pour résoudre toute cette "affaire" : *Laurence*, *Yasmine*, *Sebastien*, *Kévin* et *Francelin*.

Et merci à toi, ma *Ludivine*, pour avoir silencieusement enduré de longues semaines mon humeur massacrant, pour les multiples coups de pouces bienveillants, les attentives relectures, beaucoup de temps consacré à mon maintien physique et moral... et pour tout ce dont je ne pourrai parler ici.

Merci enfin à tous mes amis et à ma famille, qui ont su comprendre que je sacrifie une partie de ma disponibilité et de mon temps libre pour "de si petites molécules"...

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

PREMIERE PARTIE :

Conception et étude photophysique de nouvelles sondes fluorescentes pour la détection de métaux lourds

Chapitre 1 : La détection de métaux lourds par fluorescence

INTRODUCTION.....	3
I. LES METAUX LOURDS POLLUANTS : Hg²⁺, Pb²⁺.....	4
I.1. TOXICITÉ DES MÉTAUX LOURDS.....	4
I.1.1. Effets nocifs sur la santé.....	4
I.1.2. Localisation et spéciation.....	5
I.1.3. Valeurs officielles sanitaires et environnementales.....	7
I.2. DÉTECTION DES MÉTAUX LOURDS.....	8
I.2.1. Méthodes actuelles de détection.....	8
I.2.2. Dispositifs de détection par fluorescence.....	9
II. LES SONDES FLUORESCENTES.....	11
II.1. DE LA CONCEPTION MOLÉCULAIRE À L'OPTODE.....	11
II.2. CHOIX DU TYPE DE SONDE MOLÉCULAIRE : LES FLUOROIONOPHORES.....	11
II.3. DIFFÉRENTES FONCTIONNALITÉS À AJUSTER.....	12
III. UNE ENTITE COMPLEXANTE : L'IONOPHORE.....	14
III.1. COMPLEXATION SÉLECTIVE DE MÉTAUX.....	14
III.1.1. Choix des atomes donneurs.....	14
III.1.2. Les ligands chélatants.....	15
III.1.3. Les ligands macrocycliques.....	16
III.1.4. Le cas du mercure et du plomb.....	17
III.2. LES CALIXARÈNES SUBSTITUÉS COMME ENTITÉS COMPLEXANTES.....	18
III.2.1. Présentation des calixarènes.....	18
III.2.2. Complexation de cations par les calixarènes.....	20
IV. UNE ENTITE FLUORESCENTE : LE FLUOROPHORE.....	22
IV.1. ABSORPTION DE LUMIÈRE ET FLUORESCENCE.....	22
IV.2. PHÉNOMÈNES PHOTOINDUITS MIS À PROFIT.....	23
IV.2.1. Transfert d'électron photoinduit.....	24
IV.2.2. Transfert de charge photoinduit.....	25
IV.2.3. Transfert d'énergie.....	27
IV.2.4. Formation ou disparition d'excimères.....	29
V. FLUOROIONOPHORES POUR LE MERCURE ET LE PLOMB.....	31
V.1. FLUOROIONOPHORES POUR LA DÉTECTION DU MERCURE.....	31
V.2. FLUOROIONOPHORES POUR LA DÉTECTION DU PLOMB.....	34
CONCLUSION.....	36
Références bibliographiques.....	37

Chapitre 2 : Calixarènes substitués par des fluorophores de type dansylamide

INTRODUCTION	46
I. CONCEPTION DES SYSTEMES ETUDIES	47
I.1. PRÉSENTATION DES FLUOROIONOPHORES	47
I.1.1. <i>Le Dansylamide : un fluorophore à transfert de charge</i>	47
I.1.2. <i>La détection de cations lourds en solution</i>	48
I.2. SYNTHÈSE	50
I.2.1. <i>Synthèse du composé modèle Dans1</i>	50
I.2.2. <i>Synthèse de Calix–Dans2</i>	51
I.2.3. <i>Synthèse de Calix–Dans4</i>	51
II. ETUDES PRELIMINAIRES DES COMPOSES	53
II.1. PHOTOPHYSIQUE DU DANSYLAMIDE.....	53
II.1.1. <i>Les états excités du Dansylamide</i>	53
II.1.2. <i>Propriétés photophysiques dans l'acétonitrile et l'eau</i>	54
II.2. ETUDE PRÉLIMINAIRE DANS L'ACÉTONITRILE	55
II.2.1. <i>Propriétés photophysiques des composés</i>	55
II.2.2. <i>Complexation de Calix–Dans4 avec divers cations</i>	57
II.3. CHOIX D'UN NOUVEAU SOLVANT	59
III. ETUDES DES SYSTEMES AVANT COMPLEXATION	61
III.1. CARACTÉRISTIQUES ET SPÉCIATION DU MERCURE ET DU PLOMB	61
III.1.1. <i>Equilibres de précipitation, de complexation et de réduction des cations en solution aqueuse</i>	61
III.1.2. <i>Spéciation du mercure et du plomb en solution aqueuse</i>	62
III.2. ETUDE DES FORMES ACIDO-BASIQUES DU COMPOSÉ MODÈLE DANS1	64
III.2.1. <i>Etude par fluorimétrie stationnaire</i>	64
III.2.2. <i>Etude par fluorimétrie résolue en temps</i>	68
III.3. EFFET DU pH SUR LES LIGANDS LIBRES CALIX–DANS2 ET CALIX–DANS4	71
III.3.1. <i>Tentative de détermination des pK_A</i>	71
III.3.2. <i>Choix du pH pour la complexation</i>	71
III.3.3. <i>Spectres de fluorescence à plusieurs pH</i>	73
III.3.4. <i>Déclins de fluorescence à plusieurs pH</i>	75
III.4. TRANSFERT D'ÉNERGIE ENTRE FLUOROPHORES DE CALIX–DANS2 ET CALIX–DANS4.....	80
III.4.1. <i>Probabilité de transfert d'énergie entre fluorophores</i>	80
III.4.2. <i>Calculs théoriques du transfert d'énergie $L^- \rightarrow LH$</i>	82
III.4.3. <i>Résultats obtenus pour Calix–Dans2 et Calix–Dans4</i>	84
IV. DETECTION DU MERCURE ET DU PLOMB EN MILIEU PARTIELLEMENT AQUEUX	89
IV.1. COMPLEXATION DU MERCURE PAR DANS1, CALIX–DANS2 ET CALIX–DANS4.....	89
IV.1.1. <i>Etude de la complexation du mercure par fluorimétrie stationnaire</i>	89
IV.1.2. <i>Evolution des déclins de fluorescence avec l'ajout de mercure</i>	92
IV.1.3. <i>Etude de la structure des complexes</i>	97
IV.2. COMPLEXATION DU PLOMB PAR CALIX–DANS2 ET CALIX–DANS4	100
IV.2.1. <i>Etude de la complexation du plomb par fluorimétrie stationnaire</i>	100

IV.2.2. Evolution des déclin de fluorescence avec l'ajout de plomb.....	104
IV.2.3. Etude de la structure des complexes.....	108
IV.3. SENSIBILITÉ ET SÉLECTIVITÉ DE LA DÉTECTION DU MERCURE ET DU PLOMB.....	110
IV.3.1. Généralités sur la sensibilité et la sélectivité de la détection.....	110
IV.3.2. Détection du mercure avec Calix–Dans2.....	113
IV.3.3. Détection du plomb avec Calix–Dans4.....	117
V. GREFFAGE DE CALIX–DANS2 SUR SILICE MESOPOREUSE.....	122
V.1. INTRODUCTION.....	122
V.2. RAPPEL SUR LES SILICES MÉSOPOREUSES.....	123
V.2.1. Avantages des matériaux mésostructurés.....	123
V.2.2. Principe de la synthèse des silices mésoporeuses.....	123
V.3. SYNTHÈSE.....	124
V.3.1. Synthèse du composé greffable Calix–Dans2–TEOS2.....	124
V.3.2. Greffage sur silices mésoporeuses.....	125
V.4. RÉPONSE DE LA SILICE MÉSOPOREUSE GREFFÉE.....	127
V.4.1. Sensibilité au pH.....	127
V.4.2. Complexation avec le mercure et le plomb.....	127
CONCLUSION.....	130
Références bibliographiques.....	132

Chapitre 3 : Calixarènes substitués par des oxydes de phosphine fluorescents

INTRODUCTION.....	137
I. PRESENTATION DES MOLECULES.....	138
I.1. CALIXARÈNE À BASE D'OXYDES DE PHOSPHINE COMME IONOPHORE.....	138
I.2. OXYDES DE PHOSPHINE À TRANSFERT DE CHARGE COMME FLUOROPHORE.....	138
II. SYNTHÈSE.....	141
II.1. FLUOROPHORES MODÈLES.....	141
II.1.1. Analyse rétrosynthétique.....	141
II.1.2. Synthèse organique.....	142
II.2. CALIXARÈNES FONCTIONNALISÉS.....	144
II.2.1. Première approche de la synthèse.....	144
II.2.2. Approches alternatives de la synthèse.....	147
III. ETUDE PHOTOPHYSIQUE DES FLUOROPHORES MODELES.....	149
III.1. FLUORIMÉTRIE STATIONNAIRE ET RÉVOLUE EN TEMPS.....	149
III.1.1. Résultats obtenus par fluorimétrie stationnaire.....	149
III.1.2. Résultats obtenus par fluorimétrie résolue en temps.....	152
III.2. CORRÉLATION ENTRE PARAMÈTRES PHOTOPHYSIQUES ET POLARITÉ.....	154
CONCLUSION.....	156
Références bibliographiques.....	157

SECONDE PARTIE :

Caractérisation par fluorescence de la surface d'alumines utilisées en catalyse

Chapitre 1 : Principe de la caractérisation de surface par formation d'excimères

INTRODUCTION	160
I. PHOTOPHYSIQUE DES EXCIMÈRES	162
I.1. FORMATION DES EXCIMÈRES.....	162
I.1.1. <i>Excitation du monomère, mécanisme de formation de l'excimère</i>	162
I.1.2. <i>Etude des excimères par fluorescence stationnaire</i>	162
I.2. CINÉTIQUE DE FORMATION DES EXCIMÈRES EN SOLUTION	163
I.2.1. <i>Molécule fluorescente en solution</i>	163
I.2.2. <i>Interprétation des déclin de fluorescence</i>	164
I.3. CAS D'UN GREFFAGE HOMOGÈNE SUR SOLIDES	165
I.3.1. <i>Excimère "vrai" et "pseudoexcimère"</i>	165
I.3.2. <i>Schéma cinétique simplifié dans le cas d'un greffage homogène</i>	166
I.3.3. <i>Interprétation des déclin de fluorescence lorsque tous les monomères peuvent former des excimères</i>	167
I.4. CAS D'UN GREFFAGE HÉTÉROGÈNE SUR SOLIDES	168
I.4.1. <i>Schéma cinétique dans le cas d'un greffage sur solide avec des monomères isolés</i>	168
I.4.2. <i>Interprétation des déclin de fluorescence pour un greffage hétérogène</i>	168
I.4.3. <i>Calcul du paramètre I_E / I_{Mclu}</i>	169
II. DESCRIPTION DES ALUMINES ETUDIÉES	171
II.1. STRUCTURE DES ALUMINES γ ET δ	171
II.1.1. <i>Le précurseur des alumines γ et δ : la boehmite</i>	171
II.1.2. <i>Structure cristallographique</i>	172
II.2. ACIDO-BASICITÉ DES ALUMINES γ ET δ	173
II.2.1. <i>Propriétés acido-basiques des groupes hydroxyles de surface</i>	173
II.2.2. <i>Schéma de frittage des alumines $\gamma \rightarrow \delta$</i>	173
II.2.3. <i>Cas particulier des hydroxyles basiques (vers 3775 cm^{-1})</i>	174
II.2.4. <i>Caractéristiques moyennes des surfaces d'alumine γ</i>	174
III. LE GREFFAGE DE PYRENE SUR SILICE	175
III.1. SONDE MOLÉCULAIRE EMPLOYÉE ANTÉRIEUREMENT	175
III.2. RÉSULTATS OBTENUS PAR FLUORIMÉTRIE	175
III.2.1. <i>Interprétation discutable de la fluorescence par Lochmüller</i>	175
III.2.2. <i>Influence du solvant</i>	176
CONCLUSION	177
Références bibliographiques	178

Chapitre 2 : Etude de la répartition des hydroxyles à la surface d'alumines via le greffage de dérivés silylés du pyrène

INTRODUCTION	180
I. PREPARATION DES ECHANTILLONS	181
I.1. ALUMINES ÉTUDIÉES.....	181
I.1.1. <i>Caractéristiques des alumines étudiées</i>	181
I.1.2. <i>Traitement thermique et caractérisation</i>	182
I.2. SYNTHÈSE DE LA SONDE MOLÉCULAIRE.....	183
I.2.1. <i>Synthèse organique de la sonde</i>	183
I.2.2. <i>Modélisation moléculaire de la sonde</i>	183
I.2.3. <i>Impact de la taille des pores dans la formation d'excimères</i>	185
I.3. GREFFAGE SUR ALUMINE.....	187
I.3.1. <i>Conditions de greffage</i>	187
I.3.2. <i>Détermination de la concentration surfacique</i>	188
II. ETUDES PAR FLUORIMÉTRIE STATIONNAIRE	191
II.1. COMMENTAIRES GÉNÉRAUX.....	191
II.2. ÉVOLUTION TEMPORELLE DES SPECTRES DE FLUORESCENCE	191
II.2.1. <i>Evolution de la fluorescence en fonction du temps</i>	191
II.2.2. <i>Changement de configuration de la sonde avec le temps</i>	193
II.2.3. <i>Influence du solvant sur l'évolution temporelle</i>	194
II.2.4. <i>Conclusion sur les évolutions temporelles</i>	196
II.3. COMPARAISON DES DIFFÉRENTS ÉCHANTILLONS DANS L'ACÉTONITRILE	197
II.3.1. <i>Comparaison des spectres d'émission de fluorescence</i>	197
II.3.2. <i>Comparaison des spectres d'excitation de fluorescence</i>	198
III. DISCUSSION SUR LES ASPECTS DE DISTRIBUTIONS	199
III.1. DISTRIBUTION DES OH, DISTRIBUTION DES SONDES	199
III.1.1. <i>Les groupes hydroxyles observés</i>	199
III.1.2. <i>Les différentes distributions en jeu</i>	199
III.1.3. <i>Impact de la distribution des OH sur celle des sondes</i>	200
III.2. SIMULATION DE MONTE-CARLO DE LA DISTRIBUTION STATISTIQUE DES SONDES	202
III.2.1. <i>Problématique et mise en œuvre</i>	202
III.2.2. <i>Résultats de la simulation</i>	203
III.3. CONCLUSIONS SUR LA RÉPARTITION DES OH	204
III.3.1. <i>Répartition hétérogène des OH</i>	204
III.3.2. <i>Schéma de répartition des hydroxyles en surface des alumines</i>	205
IV. ETUDES PAR FLUORIMÉTRIE RESOLUE EN TEMPS	207
IV.1. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES	207
IV.2. COMMENTAIRES GÉNÉRAUX SUR LES DÉCLINS	207
IV.2.1. <i>Analyse préliminaire en exponentielles discrètes</i>	207
IV.2.2. <i>Informations accessibles à partir de l'analyse des déclins</i>	208
IV.3. MODÈLE DES EXPONENTIELLES ÉTENDUES.....	209
IV.3.1. <i>Justification du modèle utilisé</i>	209
IV.3.2. <i>Inversion de Laplace et fonction de distribution</i>	210
IV.3.3. <i>Ajustement des déclins à l'aide des exponentielles étendues</i>	211
IV.4. RÉSULTATS.....	211
IV.4.1. <i>Résultats des ajustements numériques</i>	211

IV.4.2. Inversion de Laplace et distribution des constantes de temps	213
IV.5. DISCUSSION	213
IV.5.1. Un possible effet de l'inhibition par O ₂ ?	213
IV.5.2. Exploitation des paramètres A et I _E / I _{Mclu}	214
IV.5.3. Discussion sur les déclins de fluorescence excimère.....	215
IV.5.4. Discussion sur les déclins de fluorescence monomère	216
IV.5.5. Nature des interactions des sondes avec la surface	217
IV.6. RÉCAPITULATIF ET CONCLUSION	217
IV.6.1. Répartition des groupes hydroxyles en surface.....	217
IV.6.2. Comparaison avec le schéma de frittage proposé.....	219
CONCLUSION.....	221
Références bibliographiques.....	223

CONCLUSION GENERALE 226

PARTIE EXPERIMENTALE

I. MESURES SPECTROSCOPIQUES	229
I.1. INSTRUMENTS DE SPECTROSCOPIE STATIONNAIRE	229
I.1.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	229
I.1.2. Spectroscopie de fluorescence stationnaire	229
I.1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	229
I.2. FLUORIMÉTRIE IMPLUSIONNELLE	230
I.2.1. Principe	230
I.2.2. Schéma expérimental.....	231
I.2.3. Exploitation des résultats	233
I.3. PRODUITS, SOLVANTS ET PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX.....	234
I.3.1. Produits et solvants utilisés pour les expériences de spectroscopie.....	234
I.3.2. Mesure du coefficient d'absorption molaire et du rendement quantique	234
I.3.3. Mesure du pH en milieu non-aqueux	235
I.3.4. Mesure du pK _A et des constantes de stabilité des complexes	237
II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS.....	238
II.1. GÉNÉRALITÉS ET CARACTÉRISATIONS	238
II.2. PROTOCOLES DE SYNTHÈSE DU CHAPITRE 2 DE LA PREMIÈRE PARTIE (CALIX[4]ARÈNE / DANSYLAMIDE).....	239
II.3. PROTOCOLES DE SYNTHÈSE DU CHAPITRE 3 DE LA PREMIÈRE PARTIE (CALIX[4,6]ARÈNES / PHOSPHINES).....	247
II.4. PROTOCOLES DE SYNTHÈSE DU CHAPITRE 2 DE LA DEUXIÈME PARTIE (PYRÈNE).....	256
Références bibliographiques.....	258

ANNEXE : Simulation de Monte Carlo

Liste des publications et communications

Introduction Générale

L'objectif de ce travail consiste à mettre à profit la fluorescence dans une démarche d'ingénierie moléculaire afin d'accéder à une information ou une propriété chimique à l'échelle moléculaire. Pour cela, le principe consiste à concevoir, synthétiser et introduire dans le système une *sonde fluorescente*, sensible à son environnement, jouant le rôle de transducteur : l'information ou la propriété chimique est convertie en un signal lumineux exploitable. Ce principe très général peut être appliqué à la détection de cations (première partie de ce manuscrit) ainsi qu'à la caractérisation de surface (seconde partie).

Plusieurs étapes sont nécessaires dans cette démarche :

- conception d'une sonde fluorescente dont les fonctionnalités doivent être examinées avec précautions afin que le signal émis reflète la propriété ciblée tout en minimisant sa sensibilité aux perturbations externes,
- synthèse de la sonde moléculaire,
- étude de ses propriétés chimiques et photophysiques
- mise en œuvre dans le système étudié où la fonction de transducteur est accomplie.

Deux grandes problématiques sont à l'origine de ce travail : la *détection de cations lourds polluants pour l'environnement* et la *caractérisation de la distribution des hydroxyles à la surface d'alumines*. Ces thèmes s'appuient sur deux interactions majeures qui interviennent lors de l'emploi de sondes moléculaires fluorescentes : d'une part l'interaction supramoléculaire entre la sonde fluorescente "hôte" et une espèce "invitée" (cation), et d'autre part l'interaction entre la sonde fluorescente et le support solide sur lequel elle est greffée.

1. Détection de cations lourds polluants pour l'environnement

Dans la première partie, les sondes étudiées sont destinées à la détection sensible et sélective de cations métalliques polluants pour l'environnement comme le mercure ou le plomb. Le choix de l'architecture moléculaire se porte ici sur des fluoroionophores multichromophoriques à base de calixarènes. Les fluoroionophores sont composés de deux entités liées de façon covalente, intégrées ou espacées : la première joue un rôle de reconnaissance ionique (calixarène fonctionnalisé) et la seconde, constituée de plusieurs fluorophores identiques, joue le rôle du transducteur optique.

Le premier chapitre constitue une étude bibliographique sur l'apport de la fluorescence pour la détection de cations. Les principes généraux concernant la conception des fluoroionophores, de l'architecture moléculaire aux différents effets photophysiques mis à profit, y sont rappelés ainsi que les sondes fluorescentes actuellement disponibles sélectives de cations lourds comme le mercure et le plomb.

Le deuxième chapitre décrit la synthèse et les propriétés photophysiques et complexantes d'une première série de fluoroionophores, composée de calix[4]arènes fonctionnalisés par plusieurs fluorophores dansylamides. Les propriétés de ces sondes et leurs performances pour la détection du

mercure et du plomb sont évaluées en termes de sensibilité et de sélectivité. Un essai de greffage d'un fluoroionophore analogue sur silice mésoporeuse constitue un pas vers l'application de ce type de molécule à la réalisation d'un capteur, c'est-à-dire un dispositif optique facilement utilisable dans le domaine du contrôle de la qualité de l'eau et de l'environnement. Cette dernière étude constitue également un exemple pour lequel les problématiques du système de détection se situent à l'interface entre la molécule et le matériau.

Le troisième chapitre traite de la conception de calixarènes multichromophoriques à base d'oxydes de phosphine fluorescents pour la détection du plomb. Ce type de molécule doit être capable, grâce aux propriétés de nouveaux fluorophores, d'offrir un seuil de sensibilité extrêmement faible. Ce chapitre présente la synthèse et les études photophysiques préliminaires de cette famille de composés.

2. Caractérisation de la distribution des hydroxyles à la surface d'alumines

La seconde partie de ce travail a été réalisée dans le cadre d'un contrat de recherche avec l'Institut Français du Pétrole. La sonde fluorescente est ici un dérivé du pyrène greffé de façon covalente à la surface au niveau des hydroxyles les plus réactifs, et dont la capacité à former des excimères est mise à profit pour décrire la distribution des hydroxyles à la surface d'alumines ayant des propriétés catalytiques différentes.

Le premier chapitre est consacré à la présentation des différents éléments qui composent le système étudié : le pyrène et le mécanisme de formation d'excimères, les alumines et leurs propriétés de surface, et enfin les diverses interactions attendues entre la sonde fluorescente et la surface du support solide.

Le second chapitre relate quant à lui les différentes étapes nécessaires à la caractérisation de la surface de deux types d'alumines. Il s'agit en effet d'élaborer la sonde moléculaire, la greffer en surface des alumines au niveau des groupes hydroxyles, pour enfin mener une étude par fluorescence. La comparaison des deux alumines et la corrélation de la fluorescence avec leurs propriétés de surface nécessitent la mise en place d'une méthode d'observation rigoureuse et reproductible, ainsi qu'une étude approfondie des diverses distributions mises en jeu (distribution des hydroxyles, distribution des sondes, distribution des constantes de temps de déclin par fluorimétrie résolue en temps...).

Première Partie :

**Conception et étude photophysique
de nouvelles sondes fluorescentes
pour la détection de métaux lourds**

Chapitre 1 : La détection de métaux lourds par fluorescence

INTRODUCTION	3
I. LES METAUX LOURDS POLLUANTS : Hg²⁺, Pb²⁺	4
<i>I.1. Toxicité des métaux lourds</i>	4
<i>I.2. Détection des métaux lourds</i>	8
II. LES SONDES FLUORESCENTES	11
<i>II.1. De la conception moléculaire à l'optode</i>	11
<i>II.2. Choix du type de sonde moléculaire : les fluoroionophores</i>	11
<i>II.3. Différentes fonctionnalités à ajuster</i>	12
III. UNE ENTITE COMPLEXANTE : L'IONOPHORE	14
<i>III.1. Complexation sélective de métaux</i>	14
<i>III.2. Les calixarènes substitués comme entités complexantes</i>	18
IV. UNE ENTITE FLUORESCENTE : LE FLUOROPHORE	22
<i>IV.1. Absorption de lumière et fluorescence</i>	22
<i>IV.2. Phénomènes photoinduits mis à profit</i>	23
V. FLUROIONOPHORES POUR LE MERCURE ET LE PLOMB	31
<i>V.1. Fluoroionophores pour la détection du mercure</i>	31
<i>V.2. Fluoroionophores pour la détection du plomb</i>	34
CONCLUSION	36
Références bibliographiques	37

Chapitre 1 : La détection de métaux lourds par fluorescence

INTRODUCTION

Seuls deux métaux parmi la vingtaine d'éléments minéraux considérés comme des éléments traces^[1] ont un caractère incontestablement essentiel pour l'organisme : il s'agit du manganèse et du molybdène. En revanche, beaucoup de ces métaux présentent, même à faible dose, une toxicité à long terme et les toxicologues sont amenés à définir des valeurs maximales de contamination de ces éléments dans les différents milieux où ils se trouvent. Le mercure, le plomb et le cadmium sont les métaux traces dont les effets délétères sont les mieux appréciés au plan expérimental ainsi qu'au plan de l'épidémiologie professionnelle et environnementale.^[2]

Une directive européenne votée en octobre 2000 prévoit l'adoption de mesures spécifiques au niveau communautaire contre la pollution des eaux.^[3] Elle établit une liste de substances prioritaires pour lesquelles les rejets devront être totalement supprimés dans un délai de 20 ans, parmi lesquelles figurent le mercure, le plomb et tous leurs dérivés.

Dans ce chapitre bibliographique, sont d'abord résumés les divers effets délétères des métaux lourds* pour l'organisme et le problème environnemental qu'ils génèrent. Parmi les méthodes analytiques classiques de détection de ces cations métalliques, les capteurs optiques basées sur la reconnaissance sélective et la fluorescence s'avèrent être une technique prometteuse en terme de performances, de coût et de souplesse d'utilisation. Au cœur de cette problématique, la conception des sondes fluorescentes pour aboutir à des molécules sensibles et sélectives d'un cation particulier est ensuite détaillée. Le principe des *fluoroionophores*, composés d'une entité fluorescente et d'une entité complexante, est abordé ainsi que les différents critères photophysiques et de chimie de coordination permettant d'obtenir les propriétés escomptées. Enfin, sont mentionnés les quelques exemples de fluoroionophores de métaux lourds déjà existants.

* Dans ce manuscrit, nous assimilons par convention les "métaux lourds" aux cations métalliques post-transition polluants pour l'environnement (mercure et plomb principalement).

I. LES METAUX LOURDS POLLUANTS : Hg²⁺, Pb²⁺

I.1. TOXICITE DES METAUX LOURDS

I.1.1. Effets nocifs sur la santé

Le mercure

Le mercure est responsable de plusieurs catastrophes écologiques. Il est à l'origine de la "maladie de Minamata" (entre 1950 et 1970 à Niigata, au Pakistan et au Guatemala) due à l'ingestion de poissons pollués par le méthylmercure. Il est également l'élément toxique qui fit 6530 victimes dont 460 morts en 1971-1972 en Irak. Les villageois s'étaient en effet nourris de blé destiné à l'ensemencement et qui avait été traité aux organomercurels.

Le mercure inorganique Hg²⁺ de l'eau ou des aliments est peu absorbé le long du tube digestif et n'entraîne pas de risque toxique aux doses habituellement ingérées. En revanche, le méthylmercure (MeHg⁺) et le diméthylmercure (Me₂Hg) ont un pouvoir toxique sans commune mesure : absorbés presque totalement dans l'intestin et largement véhiculés dans l'organisme, ils atteignent le foie, le rein et surtout le cerveau qui constitue le principal organe cible (Tableau 1-1). Les signes précoces et réversibles de neurotoxicité apparaissent à la suite de l'ingestion à long terme de 200 à 400 µg jour⁻¹ de méthylmercure chez l'adulte^[4] (dose équivalente : 2,8-5,7 µg jour⁻¹ kg⁻¹). Le fœtus est 10 fois plus sensible au mercure que l'adulte.^[5,6] Par conséquent, certains toxicologues proposent d'abaisser la dose ingérée tolérable à 0,1 µg jour⁻¹ kg⁻¹. Le taux de mercure dans le sang est généralement compris entre 5 et 10 µg L⁻¹. La valeur maximale admissible est de 100 µg L⁻¹.

Le plomb

Le plomb est un toxique cumulatif. Après une exposition à long terme de l'organisme au plomb, de multiples effets sont observés sur l'homme : troubles hématologiques, digestifs, neurologiques, rénaux, cardiaques, vasculaires et atteintes osseuses.^[7]

Le plomb est particulièrement dangereux pour les enfants, les nourrissons et les femmes enceintes. En effet, l'enfant présente une sensibilité particulière au plomb, même pour de très faibles doses, des troubles du développement neurocomportemental interviennent avec altération des facultés mentales (saturnisme infantile). Lorsque les niveaux d'exposition s'élèvent, les troubles neurologiques se multiplient, pouvant aller jusqu'à l'encéphalopathie aiguë (Tableau 1-1). La plombémie (taux de plomb dans le sang) est habituellement comprise entre 70 et 200 µg L⁻¹. Les valeurs maximales admissibles sont de 350 µg L⁻¹ pour l'adulte et 100 µg L⁻¹ pour l'enfant.

	Mercure ^[8]		Plomb ^[9]
	inorganique	organique	
Voie d'absorption	voie orale	voie orale	voie orale, inhalation
Taux d'absorption	10 %	95 %	30–40 % enfant, 5–15 % adulte
Organes cibles	reins, fœtus	S.N.C. *, reins, fœtus	S.N.C. *, sang, reins, foie, fœtus, squelette

* : système nerveux central.

Tableau 1-1 : Résumé comparatif des effets des métaux lourds sur l'organisme.

I.1.2. Localisation et spéciation

La *spéciation* des métaux (distinction des différentes espèces chimiques d'un même élément dans un milieu donné) est beaucoup plus informative que l'analyse élémentaire pour l'appréciation du risque par le toxicologue. La forme chimique de l'élément conditionne en effet largement sa biodisponibilité, sa répartition dans les organes cibles et son type de toxicité. En particulier, l'alkylation des métaux et leurs cycles sont difficiles à prévoir. En milieu aquatique, la biomasse (algues en particulier) peut profondément modifier le cycle biochimique de métaux comme le plomb et surtout le mercure.^[10] Les estuaires et les zones côtières sont en effet des sites privilégiés pour les alkylations, ce que l'on peut rapprocher du fait que, dans ces milieux marins, règne une intense productivité biologique.

Le mercure

Provenance : L'importante volatilité du mercure fait du dégazage de l'écorce terrestre, qui en rejette annuellement plusieurs milliers de tonnes, sa principale source dans l'environnement.^[8] L'activité volcanique constitue aussi une source naturelle de mercure importante. Les rejets attribuables à l'activité humaine sont principalement dus à l'exploitation des minerais (mines de plomb et de zinc), à la combustion de produits fossiles, aux rejets industriels (industries du chlore et de la soude) et à l'incinération de déchets. Les émissions naturelles sont évaluées à 3000 tonnes an⁻¹ et les émissions dues à l'homme à 4500 tonnes an⁻¹. Les eaux souterraines, les lacs, les rivières et les océans ne contiennent en général pas plus de 15 ng L⁻¹ de mercure, ce qui est largement en deçà des concentrations maximales autorisées (voir paragraphe I.1.3).

Denrées alimentaires : L'eau de consommation courante n'est généralement pas une source d'intoxication. En revanche, le vecteur essentiel de l'apport de mercure est constitué par le groupe des produits de la mer, et plus particulièrement par les poissons. Ces derniers apportent à eux seuls un tiers de l'ingéré, essentiellement sous forme de méthylmercure.

Spéciation du mercure : La spéciation du mercure est très importante pour comprendre le cycle du mercure. Toutes les formes de mercure sont toxiques, mais tout particulièrement les formes organiques.^[11] Les libérations naturelles et anthropogéniques de mercure dans les environnements aquatiques sont, dans un premiers temps, inorganiques. Le pourcentage de mercure organique croît

ensuite très rapidement dans les maillons supérieurs de la chaîne trophique. Dans les eaux contaminées, le mercure détecté chez les poissons (consommateurs terminaux) est presque entièrement sous la forme très toxique de méthylmercure (Tableau 1-2). A cause de sa grande liposolubilité, ses propriétés ioniques et son affinité importante pour les groupements soufrés des protéines, le méthylmercure est très facilement bioaccumulé par la chaîne alimentaire.^[12] La méthylation du mercure inorganique est principalement le fait de bactéries ou d'organismes aquatiques.

Forme alkylée du mercure :	< 3 %	dans les sédiments naturels ou pollués
	< 10 %	dans les eaux (rivières, océans...)
	15-50 %	dans les algues et les invertébrés
	80-99 %	dans les poissons

Tableau 1-2 : Quantité de mercure organique présent dans quelques milieux naturels.

Le plomb

Provenance : Les sources d'exposition environnementale au plomb sont : les eaux d'alimentation traversant des canalisations en plomb, les peintures au plomb dans l'habitat ancien, la pollution automobile, les denrées alimentaires et les émissions atmosphériques à proximité de certains sites industriels. Le risque saturnin dépend également du comportement individuel (consommation d'alcool ou de tabac) et de l'exposition professionnelle.

Eaux d'alimentation : En France, les canalisations en plomb sont encore courantes dans les vieilles habitations et les immeubles anciens, et la soudure au plomb a été beaucoup utilisée pour les canalisations en cuivre raccordant le réseau municipal à l'installation intérieure de distribution. Dans une moindre mesure, le plomb présent dans l'eau du robinet provient des raccords, robinetteries et brasures en alliage contenant des additions de plomb. Les eaux peu minéralisées (pauvres en calcium, magnésium) se caractérisent par un pH acide et sont très agressives en raison de la diminution importante de la concentration en carbonates : elles dissolvent excessivement les métaux des canalisations dont le plomb. Cela concerne environ 3,5 millions de français, vivant dans des hameaux ou petites communes.^[13] La communauté européenne oblige la France à procéder au remplacement progressif des canalisations en plomb pour satisfaire aux nouvelles exigences. Une mesure provisoire très utile consiste à maintenir le pH des eaux d'alimentation entre 8,0 et 8,5.^[14]

Peintures au plomb : Les peintures anciennes au plomb constituent la source principale d'intoxication des enfants dans un contexte d'habitat vétuste et insalubre, via les poussières et écailles de peintures contenant du plomb. Cette voie de contamination constitue donc une cible d'intervention prioritaire.

Pollution automobile et denrées alimentaires : Dans les pays d'Europe et d'Amérique du nord, on observe depuis le milieu des années 1980 une baisse considérable de l'apport de plomb ingéré, fortement corrélée à la réduction de l'émission de plomb par les véhicules automobiles (essence sans plomb). La diminution progressive de l'apport alimentaire a entraîné celle de la charge

corporelle de plomb dans l'organisme. Les aliments majoritairement contaminés demeurent les denrées d'origine végétale.^[15]

Spéciation du plomb : Le plomb se trouve dans les eaux sous formes inorganique (Pb^{2+}), mais le plomb organique existe également, à l'instar du mercure, dans les organismes vivants (Tableau 1-3). Ce dernier est plus facilement absorbé par l'organisme et donc extrêmement toxique.^[11] On estime qu'environ 15 % du plomb méthylé est produit par biométhylation (microorganismes...) tandis que 85 % l'est sans catalyse enzymatique.^[16]

Forme alkylée du plomb :	0,3-22 %	dans l'atmosphère
	< 1 %	dans les eaux
	10-90 %	dans les organismes vivants (poissons...)

Tableau 1-3 : *Quantité de plomb organique présent dans quelques milieux naturels.*

I.1.3. Valeurs officielles sanitaires et environnementales

Eaux d'alimentation : Deux types de valeurs sont à distinguer : les *valeurs-guides* émises par l'O.M.S. et les *normes réglementaires* en vigueur en France ou en Union Européenne. Les valeurs-guides de l'O.M.S. (qui émet des directives réactualisées en permanence) diffèrent parfois des valeurs fixées par l'Union Européenne. Ceci s'explique par le fait que les C.M.A. (concentrations maximales admissibles) européennes ne sont pas nécessairement des normes de santé publique, contrairement aux valeurs-guides de l'O.M.S. qui sont toujours élaborées sur la base de considérations sanitaires.^[13] Les concentrations maximales admissibles en mercure sont généralement respectées. La directive européenne de novembre 1998 relative aux eaux de boisson prévoit en revanche un renforcement de l'exigence de qualité en terme de pollution en plomb : la précédente valeur de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de plomb est fixée transitoirement à $25 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2003 pour atteindre $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de plomb en 2013 (Tableau 1-4). Cette valeur ne pourra certainement pas être respectée dans tous les cas, mais toutes les mesures recommandées pour réduire l'exposition totale au plomb devront être appliquées.

Denrées alimentaires : les doses hebdomadaires ingérées admissibles à titre provisoire (D.H.T.P.) sont issues d'un comité mixte de toxicologues.^[2] En France, des estimations sur les dix dernières années situent l'apport alimentaire en métaux toxiques (plomb, mercure et cadmium) à environ un tiers des D.H.T.P.

	Mercure	Plomb
C.M.A. en France ^[17]	1 µg L ⁻¹	25 µg L ⁻¹ depuis 2003
C.M.A. en U.E. ^[18]	1 µg L ⁻¹	10 µg L ⁻¹ pour 2013
Limite de détection exigée par l'U.E.	20 %	10 %
Valeur-guide de l'O.M.S. ^[14,19]	1 µg L ⁻¹	10 µg L ⁻¹
D.H.T.P.	300 µg semaine ⁻¹	1500 µg semaine ⁻¹
Dose équivalente	0,7 µg jour ⁻¹ kg ⁻¹	25 µg jour ⁻¹ kg ⁻¹

* C.M.A. : Concentrations maximales admissibles dans les eaux d'alimentation

** D.H.T.P. : Doses hebdomadaires ingérées admissibles à titre provisoire

Tableau 1-4 : Valeurs officielles sanitaires et environnementales pour le mercure et le plomb.

I.2. DETECTION DES METAUX LOURDS

I.2.1. Méthodes actuelles de détection

La diminution des valeurs officielles sanitaires et environnementales des concentrations admissibles en métaux toxiques s'est accompagnée ces dix dernières années d'une augmentation du nombre d'analyses (surtout pour le plomb et le mercure).^[13] Cependant, la quantification des éléments traces et ultra-traces, à des concentrations de l'ordre du µg L⁻¹ pour les eaux d'alimentation, ou du µg kg⁻¹ pour les denrées alimentaires, demeure complexe. Les techniques analytiques de routine ne permettent que l'analyse élémentaire et non la détermination des espèces chimiques inorganiques et organiques de l'élément (spéciation).

Les méthodes de spectrométrie atomique et de masse sont actuellement parmi les plus performantes pour la détection de métaux^[11] (coût approximatif pour une unique analyse en laboratoire : 100-300 €). Voici un aperçu rapide du coût et des performances de ces techniques analytiques :

① *Spectroscopie d'absorption atomique* (coût d'un appareil : 30 000 - 80 000 €).^[20]

- Atomisation par flamme (SAA-F) : méthode d'analyse monoélémentaire simple et peu coûteuse, mais également peu sensible (limite de détection de l'ordre de quelques centaines de µg L⁻¹).
- Atomisation électrothermique (SAA-E) : appareillage plus coûteux et plus sensible (limite de détection de l'ordre de quelques dizaines de µg L⁻¹).
- Atomisation par "vapeurs froides" (SAA-VF) : technique spécifiquement dédiée au dosage du mercure (limite de détection proche du µg L⁻¹).

② *Spectroscopie d'émission atomique* (coût d'un appareil : 70 000 - 100 000 €).^[21]

- Atomisation par torche à plasma (SEA-ICP) : technique multiélémentaire coûteuse mais puissante (limite de détection de l'ordre de 30 µg L⁻¹ pour Pb et 20 µg L⁻¹ pour Hg).

③ *Spectroscopie de masse* (coût d'un appareil : 150 000 - 200 000 €) .^[22,23]

- Atomisation par torche à plasma (SM-ICP) : c'est aujourd'hui la technique de pointe la plus sensible et la plus sélective (la limite de détection atteint facilement le ng L^{-1}) mais aussi la plus coûteuse.

L'introduction de procédures chromatographiques (HPLC) avec une détection de spectrométrie atomique a considérablement amélioré la sélectivité des études de spéciation. Cependant, il n'existe pas de méthodes normalisées pour le dosage des espèces organiques du plomb ou du mercure par exemple. Il est par ailleurs souvent nécessaire d'enrichir les échantillons très dilués afin de déterminer avec précision de très faibles concentrations. Le principal inconvénient de ces techniques reste leur coût de mise en œuvre.

I.2.2. Dispositifs de détection par fluorescence

D'autres méthodes d'analyse utilisant la spectrophotométrie, la fluorimétrie, la chimiluminescence ou l'électrochimie sont à l'heure actuelle encore très minoritaires. Les capteurs optiques chimiques basés sur la fluorescence moléculaire pour la reconnaissance des cations, en particulier ceux qui mettent à profit les fibres optiques pour le transport de l'information (optodes), possèdent pourtant des atouts indéniables :^[24-27] une haute sensibilité de détection, une sélectivité et une réponse du système adaptable *via* un travail d'ingénierie moléculaire,^[28] une mesure multi longueurs d'onde pour la détection simultanée de plusieurs analytes et l'autocalibration, une insensibilité aux interférences électriques, une résolution spatiale submicrométrique et une résolution temporelle submilliseconde. Contrairement aux méthodes électrochimiques, aucune référence n'est nécessaire. Cette technique est par ailleurs très peu coûteuse au regard des méthodes usuelles citées ci-dessus et l'intégration miniaturisée de l'ensemble des composants chimiques, optiques et électroniques doit permettre d'accéder à un dispositif portable capable de mesurer *in situ* la concentration en cations métalliques. Les optodes possèdent également quelques inconvénients comme le domaine limité de concentrations accessibles ou la stabilité photochimique souvent insuffisante à long terme.

La Figure 1-1 montre à titre d'exemple le schéma de principe d'une optode dite *active*, c'est-à-dire lorsque la molécule fluorescente de reconnaissance est séquestrée dans une matrice placée sur l'extrémité de la fibre optique — la molécule est incorporée dans film de polymère,^[25] d'hydrogel,^[29,30] de sol-gel^[31,32] ou encore greffée sur les billes de résines ou d'oxydes maintenues sur la fibre grâce à une membrane permettant la libre circulation du solvant et des analytes avec la solution extérieure.^[25,33] Cet exemple montre une optode *monofibre* : une unique fibre optique est employée pour conduire la lumière excitatrice (issue d'une diode laser ou électroluminescente) vers la matrice active et pour récupérer la fluorescence et transporter le signal optique vers une photodiode en vue de le convertir en signal électrique. Les différents éléments optiques (filtres) et électroniques (détection synchrone) qui permettent d'éliminer certains phénomènes parasites (diffusion, lumière ambiante) ne sont pas entièrement détaillés ici.

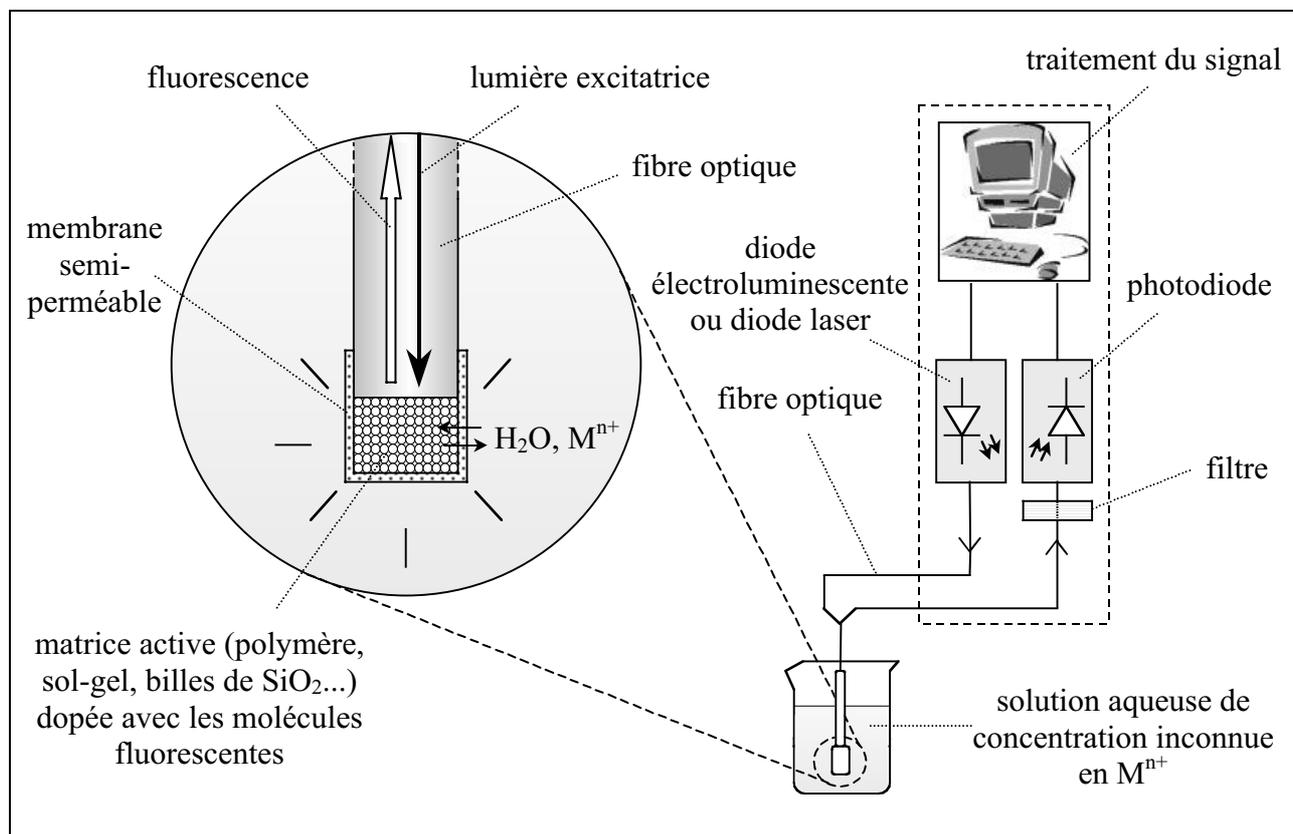


Figure 1-1 : Principe schématique d'une optode active monofibre pour la détection de cations.

II. LES SONDES FLUORESCENTES

II.1. DE LA CONCEPTION MOLECULAIRE A L'OPTODE

La réalisation d'une optode pour la détection sélective de cations est le fruit d'un travail multidisciplinaire qui allie la chimie organique, la chimie de coordination, la photophysique, la chimie des matériaux et enfin, l'optique et le traitement du signal. Les trois principaux domaines auxquels fait appel l'optode se situent au niveau de la *molécule fluorescente*, pour la reconnaissance sensible et sélective du cation métallique visé, du *matériau* dans lequel la molécule est incorporée et enfin du *dispositif* au sein duquel la matrice fonctionnalisée trouve sa place : une fibre optique et un banc de mesure capable de récupérer le signal lumineux et de le convertir en une information exploitable par l'utilisateur (concentration en cations, composition d'un milieu...).

Les étapes à franchir pour réaliser une optode sont résumées en Figure 1-2. Dans le cadre de notre travail, seules les deux premières étapes seront abordées : la molécule et le matériau fonctionnalisé.

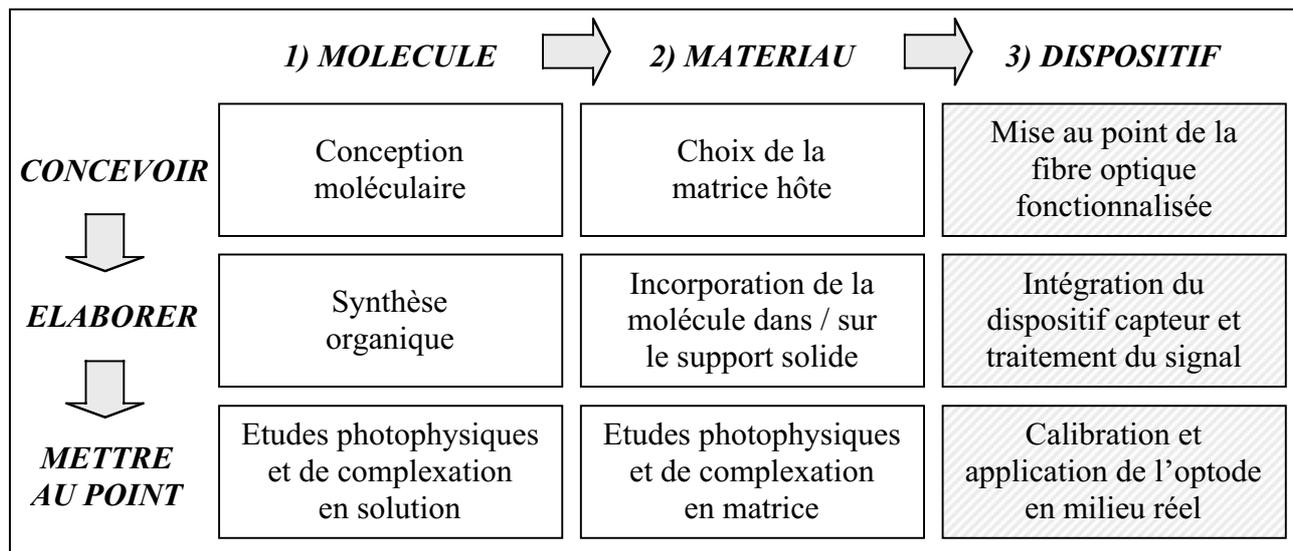


Figure 1-2 : Résumé des différentes étapes nécessaires à la réalisation d'une optode.

II.2. CHOIX DU TYPE DE SONDE MOLECULAIRE : LES FLUOROIONOPHORES

La détection d'un cation métallique donné fait ainsi appel à une unité moléculaire adaptée. Cette molécule doit répondre à deux attentes principales : *reconnaître* le cation et *signaler* cet événement de façon appropriée. Dans un premier temps, notre travail consiste à concevoir des molécules fluorescentes possédant cette double fonctionnalité. Plusieurs classes de molécules fluorescentes s'offrent à nous : i) les fluorophores qui subissent une extinction de fluorescence par collision avec certains analytes ; ii) les fluorophores capables de se coordonner de façon réversible à certains analytes ; iii) les fluorophores liés, via un espaceur ou non, à une unité de reconnaissance.^[34]

Nous opterons pour ce dernier type de molécules fluorescentes, appelées **fluoroionophores**, possédant une entité complexante (l'ionophore) liée de façon covalente à une entité fluorescente (le fluorophore) *via* un espaceur ou non. Elles possèdent une très grande richesse de structures et requièrent un soin particulier de conception pour remplir les critères de sensibilité et de sélectivité. Elles font ainsi appel à la chimie supramoléculaire.^[35-38] Les modifications photophysiques du fluorophore lors de la présence du cation dans l'entité de reconnaissance sont dues à une perturbation du fluorophore par un phénomène photoinduit (cf. partie IV.2 : déplacement de spectres et / ou variations du rendement quantique par transfert photoinduit d'électron, de charge ou d'énergie, formation ou disparition d'excimères...). Un schéma de principe des fluoroionophores, pour lequel une exaltation de fluorescence est par exemple observée lors de la complexation du cation, est présenté en Figure 1-3.

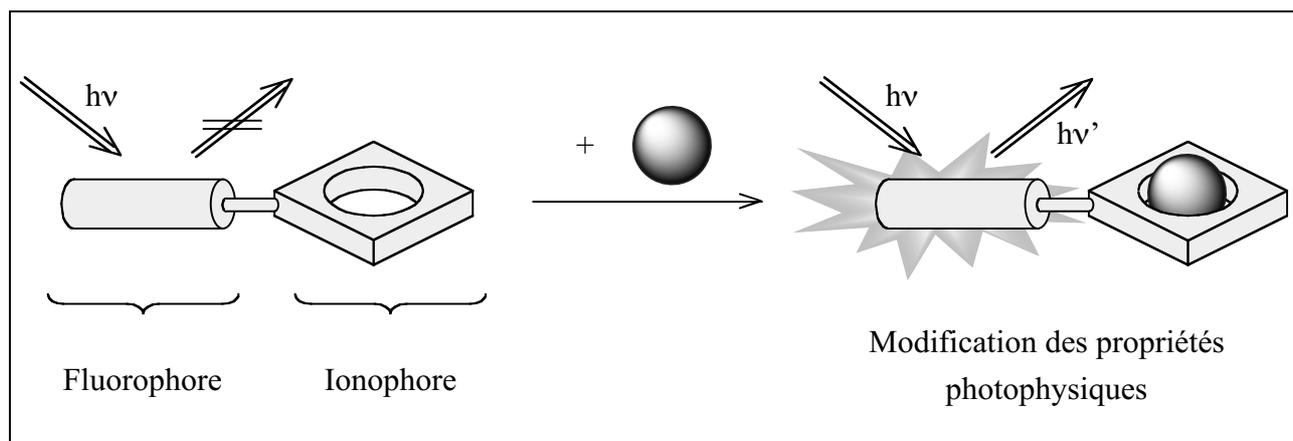


Figure 1-3 : Principe de la reconnaissance du cation et de la détection de cet événement par les fluoroionophores.

II.3. DIFFÉRENTES FONCTIONNALITÉS À AJUSTER

La conception des fluoroionophores doit permettre d'aboutir à une structure moléculaire *sensible* et *sélective* d'un cation métallique particulier. Ces qualités sont le résultat de la combinaison à la fois des propriétés du fluorophore et de l'ionophore. La composition de l'entité de reconnaissance comme le type d'atomes donneurs ou la géométrie du ligand influence considérablement ses propriétés de complexation. La nature du fluorophore ainsi que les phénomènes photoinduits qu'il est susceptible d'impliquer conditionnent les effets photophysiques associés à la complexation. Par ailleurs, le milieu dans lequel la reconnaissance a lieu joue un rôle capital : la nature du solvant (polarité, proticité...), le pH et la force ionique peuvent affecter l'efficacité de la complexation mais également les caractéristiques photophysiques du fluorophore. Enfin, les domaines de concentration visées et les cations compétitifs potentiellement interférents sont des contraintes communes à l'ionophore et au fluorophore.^[39]

Finalement, même si les fluoroionophores sont constitués de deux entités distinctes, ils doivent être considérés comme une unité à part entière. Leur sensibilité et leur sélectivité proviennent de la conjonction de propriétés spécifiques aussi bien de l'ionophore que du fluorophore. Les différentes

fonctionnalités des fluoroionophores et les principaux paramètres à ajuster pour leur optimisation sont résumés sur la Figure 1-4.

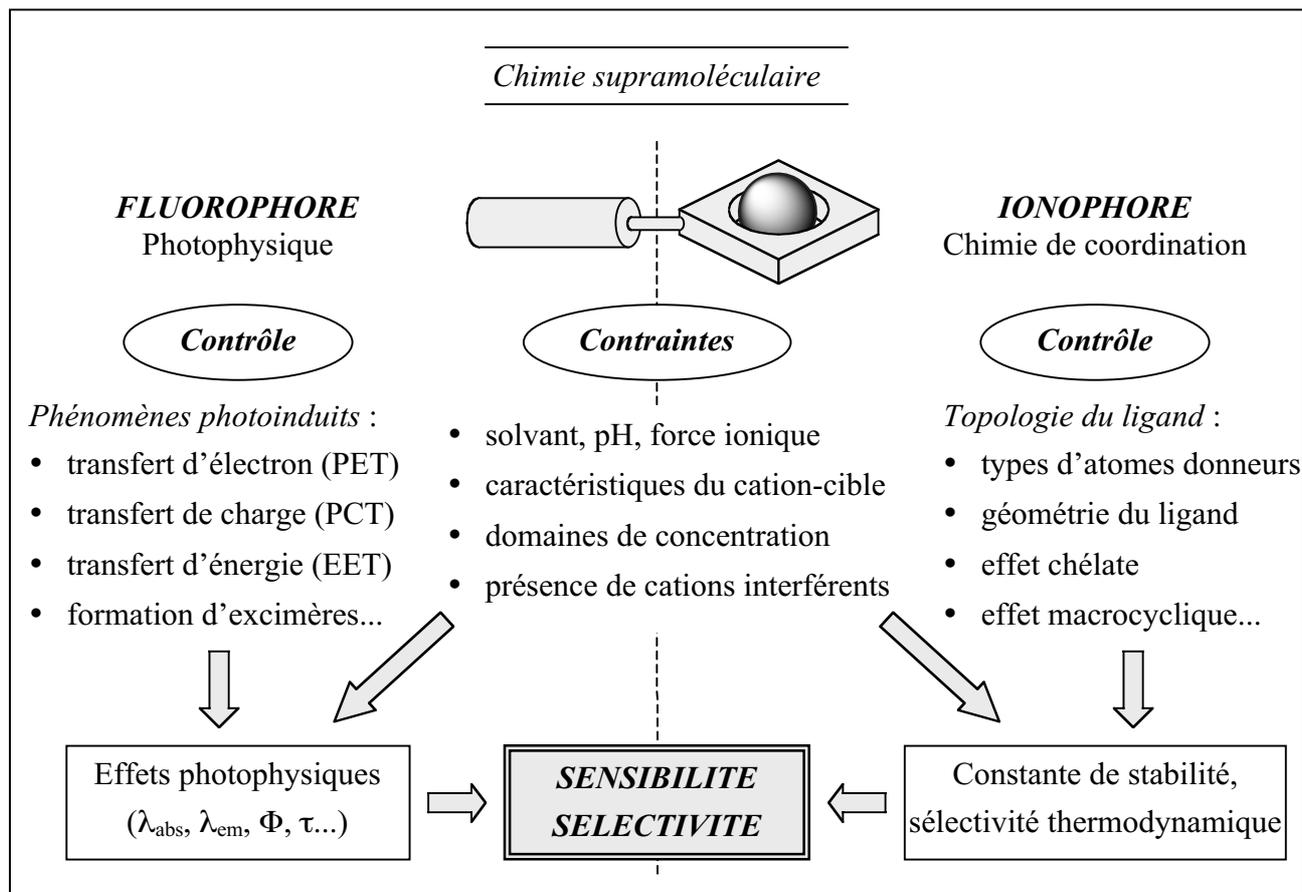


Figure 1-4 : Principaux aspects de l'ingénierie supramoléculaire des fluoroionophores.

III. UNE ENTITE COMPLEXANTE : L'IONOPHORE

III.1. COMPLEXATION SELECTIVE DE METAUX

La conception de ligands, macrocycliques ou non, en vue de la complexation sélective d'un cation particulier, relève de la chimie de coordination à plusieurs niveaux : selon les caractéristiques du cation métallique visé, la sélection des atomes donneurs qui participent à la complexation, mais également la géométrie et l'architecture du ligand sont autant de paramètres à considérer.

III.1.1. Choix des atomes donneurs

Classification de Pearson

Pour rendre compte de l'affinité de certains acides (cations métalliques) vis-à-vis de certaines bases (ligands), Pearson en a proposé une classification en terme de *dureté* et de *mollesse*.^[40] Comme le mentionne le Tableau 1-5, les acides durs sont de petits cations hautement chargés tandis qu'à l'inverse les acides mous sont gros, faiblement chargés, polarisables et possèdent souvent des orbitales *d* au moins à moitié remplies. De même, les bases dures sont faiblement polarisables, très électronégatives et difficiles à oxyder. Les bases molles ont des propriétés opposées. Le principe de Pearson, de nature phénoménologique, stipule que "les composés les plus stables résultent de l'association d'un acide mou avec une base molle ou inversement d'un acide dur avec une base dure".^[41] C'est un principe expérimental qui sous-tend plusieurs explications théoriques comme celles faisant appel aux liaisons- π (intervention des orbitales *d* du métal ou du ligand), ou aux orbitales frontières pour expliquer le caractère ionique des édifices de type "acide dur-base dure" et le caractère covalent des édifices de type "acide mou-base molle".^[42]

Acides		
Durs	Intermédiaires	Mous
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ Al ³⁺ , Sc ³⁺ , Ga ³⁺ , In ³⁺ , La ³⁺ Gd ³⁺ , Lu ³⁺ , Cr ³⁺ , Co ³⁺ , Fe ³⁺ , As ³⁺	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Sn ²⁺ Sb ³⁺ , Bi ³⁺	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Tl ⁺ , Hg ⁺ Pd ²⁺ , Cd ²⁺ , Pt ²⁺ , Hg ²⁺ , CH ₃ ⁺ Hg, Pt ⁴⁺ , Te ⁴⁺
Bases		
Dures	Intermédiaires	Molles
H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻ , CH ₃ CO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ , ROH, RO ⁻ , R ₂ O, NH ₃ , RNH ₂	C ₆ H ₅ NH ₂ , C ₅ H ₅ N, R ₃ PO, ^[43] N ₃ ⁻ , Br ⁻ , NO ₂ ⁻ , N ₂ , SO ₃ ²⁻	R ₂ S, RSH, RS ⁻ , I ⁻ , SCN, S ₂ O ₃ ²⁻ , R ₃ P, R ₃ As, (RO) ₃ P, CN ⁻ , RNC, CO, C ₂ H ₄ , H ⁻ , R ⁻

Tableau 1-5 : Classification des acides et des bases selon le principe de Pearson.^[40]

Ce principe est très simple pour avoir une première idée des atomes donneurs susceptibles de rendre un ligand sélectif d'un cation particulier. Il est néanmoins très peu précis, en dépit du concept plus récent de "dureté absolue",^[44] et pour parvenir à une sélectivité effective, il devient nécessaire d'affiner nos considérations.

Tendances empiriques pour le choix des atomes donneurs

Quelques tendances très générales se dégagent à partir des données expérimentales accessibles pour un grand nombre de ligands en solution aqueuse.^[45]

1) ***L'oxygène neutre*** est un atome donneur qui favorise la complexation avec les plus gros cations. Les fonctions suivantes sont classées par ordre de pouvoir donneur croissant : eau < alcool < éther < ester < aldéhyde < cétone < amide. L'ajout de nouvelles fonctions alcools dans l'architecture d'un ligand peut permettre par exemple de favoriser la complexation de Pb^{2+} face à Zn^{2+} .

2) ***L'oxygène négatif*** (alcoolate, acide carboxylique) complexe d'autant mieux un cation métallique que ce dernier possède une affinité élevée avec OH^- . L'ajout de telles fonctions dans un ligand déjà existant augmente donc la sélectivité vis-à-vis de cations tels que Al^{3+} ou Fe^{3+} .

3) ***L'azote neutre*** (amine) complexe d'autant mieux un cation métallique que ce dernier possède une constante de stabilité avec NH_3 élevée. Cette corrélation est pratique puisque les constantes de stabilité avec l'ammoniac sont tabulées. Ce type d'atome donneur favorise ainsi la complexation avec les métaux de transition, le mercure et le plomb. Le pouvoir donneur des amines varie dans le sens : $NH_3 < RNH_2 < R_2NH < R_3N$, à condition que l'effet stérique n'inverse pas la tendance.

4) ***L'azote insaturé*** (azoïque, imine, pyridine) est un très mauvais atome donneur en milieu aqueux. La protonation de ce type de composés est en revanche moins gênante que les azotes sp^3 .

5) ***Le soufre et le phosphore*** sont des atomes moins basiques que l'oxygène et l'azote. En effet, ils ne forment pas de liaisons hydrogènes avec le solvant et dispersent moins facilement la charge du cation. Ils complexent mal les petits cations très solvatés, au profit des métaux mous, gros et peu solvatés (Hg^{2+} , Ag^+ , Au^+ ...). En particulier, les thiols sont bien adaptés à la complexation du mercure.

III.1.2. Les ligands chélatants

L'effet chélate désigne l'augmentation de stabilité thermodynamique des complexes renfermant des ligands polydentates par rapport aux complexes possédant un nombre équivalent de ligands monodentates similaires. Cet effet a une origine essentiellement *entropique* : la première fonction associée au cation, la variation d'entropie associée à la complexation de la seconde fonction est proche de zéro puisque son mouvement est restreint dans un faible volume.

Le "***cycle de chélation***" est formé par le métal central et une portion bidentate du ligand. De façon très générale en chimie de coordination, une augmentation de la taille de ce cycle induit une torsion stérique défavorable et donc, par effet *enthalpique*, induit une chute de la stabilité du complexe. Cet effet est d'autant plus notable que le cation est gros (voir Figure 1-5), ce qui peut être

utilisé à des fins de sélectivité : un cycle de chélation à 6 atomes sera plutôt sélectif des petits cations tandis qu'un cycle à 5 atomes sera sélectif des plus gros cations. Ce type de considérations prévaut souvent largement face à d'autres effets.^[45]

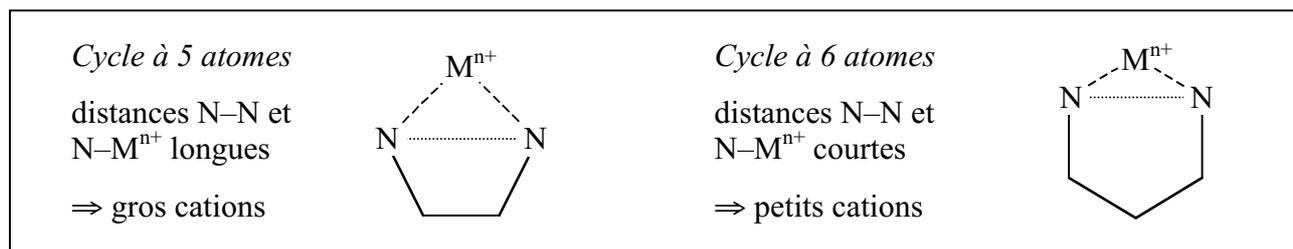


Figure 1-5 : Effet de la taille du cycle de chélation.

III.1.3. Les ligands macrocycliques

Il existe une grande variété de macrocycles, allant des éthers couronnes aux calixarènes en passant par les cryptands. *L'effet macrocyclique* désigne l'augmentation supplémentaire de stabilité du complexe cation–macrocycle par rapport au complexe équivalent cation–ligand multidentate. Cet effet est une observation expérimentale puisque ses origines sont diverses et mal rationnalisées. Le macrocycle est préorganisé, dans une conformation parfois très adaptée à la complexation, et le nombre de degrés de liberté est faible comparé à celui de la chaîne ouverte correspondante : le gain de stabilité provient souvent à la fois d'un effet *enthalpique* et *entropique*.

A partir de la taille approximative de la cavité du macrocycle, le *concept "hôte–invité"* doit permettre de prévoir les cations susceptibles d'être le mieux complexés. La détermination *a priori* du rayon de la cavité (et même du rayon du cation) est cependant difficile. D'abord, les macrocycles sont souvent flexibles, ils peuvent adopter plusieurs conformations qui ont des tailles et des stabilités différentes et peuvent facilement s'adapter à des cations métalliques que l'on croirait trop gros. Ensuite le rayon du cation lui-même dépend parfois de sa coordinence et de la géométrie du complexe formé. Les plus petits macrocycles tendent néanmoins à être suffisamment rigides pour favoriser une sélectivité en faveur des cations de petite taille. Mais de façon générale, le pouvoir de prédiction basé sur la taille de la cavité est faible.^[46]

Un premier moyen d'accroître la sélectivité d'un macrocycle consiste à augmenter son niveau de préorganisation. Les cryptands sont par exemple une classe de macrocycles très rigides, capables d'une réelle sélectivité si la correspondance entre la taille de la cavité et la taille du cation est respectée. Par ailleurs, la stabilité des complexes est très élevée, due à l'exclusion des molécules de solvant de la cavité. Il est malheureusement difficile d'obtenir des cryptands réellement adaptés aux gros cations. Une seconde difficulté réside dans le fait qu'une telle rigidité induit de très faibles constantes *cinétiques* de complexation. Or il apparaît que la complexation appliquée à la détection de cations métalliques nécessite des vitesses de complexation rapide.

Un bon compromis en terme de préorganisation et de vitesse de complexation est l'ajout de chaînes pendantes dotées de fonctions complexantes adaptées sur un simple macrocycle comme un éther couronne (éther lariat) ou un calixarène. Cela permet d'accroître notablement sa sélectivité en faveur d'un cation métallique donné. La fixation supplémentaire d'un groupe donneur adapté ou

d'une chaîne alkyle encombrante susceptible d'apporter un effet inductif aux atomes donneurs déjà présents ou d'encombrer le site de complexation sont autant d'options disponibles.

III.1.4. Le cas du mercure et du plomb

Le mercure est considéré selon Pearson comme un cation mou, tandis que le plomb est intermédiaire. Ce sont par ailleurs de gros cations, nettement plus volumineux que Mg^{2+} et la grande majorité des cations de transition, mais de taille comparable à Na^+ et Ca^{2+} . Leurs principales caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau 1-6 suivant :

	Configuration électronique	Diamètre ionique (Å)	Coordinences
Hg^{2+}	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10}$	2,04	2 (privilegiée) → 6
Pb^{2+}	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$	2,38	3 → 10...

Tableau 1-6 : Caractéristiques des cations divalents du mercure et du plomb.^[47-49]

Les atomes donneurs les plus adaptés à la complexation du mercure sont clairement les atomes de soufre et de phosphore.^[50,51] Hg^{2+} forme également des complexes linéaires avec les amines très stables.^[45] En revanche, le choix est beaucoup plus riche et contrasté dans le cas du plomb : plusieurs exemples de ligands dont la sélectivité vis-à-vis du plomb est raisonnable conjuguent simultanément des atomes d'oxygène neutres, d'azote, voire même de soufre.^[46] Il est donc difficile, dans ces conditions, d'en tirer des règles générales.^[49]

Il convient néanmoins de favoriser des ligands comportant des cycles de chélation à 5 atomes et des atomes d'oxygène neutres pour favoriser la sélectivité du mercure et du plomb face aux métaux de transition plus petits comme Cu^{2+} et Zn^{2+} .

Enfin, une propriété particulière au plomb peut être mise à profit afin d'accroître sa sélectivité. En effet, Pb^{2+} conserve encore deux électrons *s* sur sa couche externe. Cette "paire inerte d'électrons du plomb" constitue un doublet non engagé.^[47] Le cation Pb^{4+} , pour lequel les orbitales les plus externes sont vides, est déstabilisé par la forte répulsion interélectronique qui règne au sein du nuage d'électrons confiné dans un petit volume. Cette paire inerte est habituellement inactive (elle intervient peu dans la coordination du métal). Lorsqu'il y a au moins trois atomes d'azote coordinants, une *activation stéréochimique* de la paire inerte, dont la localisation est dirigée dans un certain volume spatial, est cependant possible : le plomb se comporte comme un cation Pb^{4+} de petite taille ($d = 1,55 \text{ \AA}$), les liaisons Pb-N à caractère covalent plus prononcé sont raccourcies et la stabilité du complexe augmente notablement (Figure 1-6).^[45] Cet effet est également responsable de discontinuités dans des séquences de stabilité comme celle mentionnée en Figure 1-7. L'ajout d'atomes d'azote en nombre suffisant pour la complexation du plomb est donc un paramètre intéressant pour parvenir à une sélectivité satisfaisante.

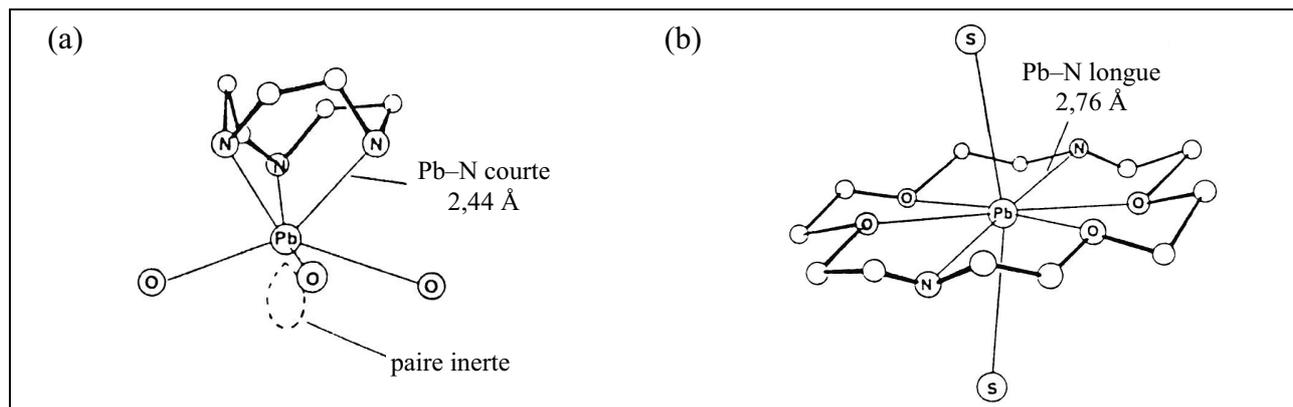


Figure 1-6 : Effet de l'activation de la paire inerte du plomb sur les longueurs de liaison et la géométrie. Selon la nature du ligand, la paire inerte est soit (a) activée stéréochimiquement avec des liaisons courtes Pb-N à caractère covalent soit (b) inactive avec des liaisons plus longues Pb-N (issu de la référence^[45]).

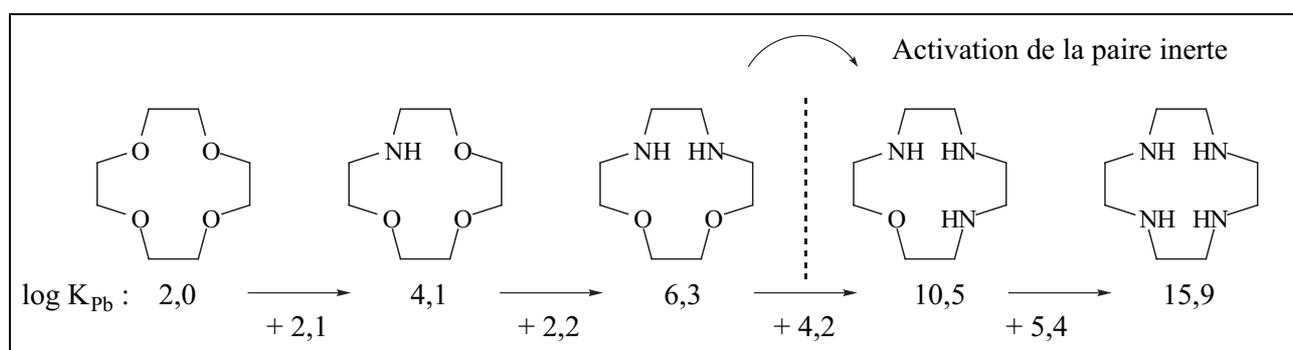


Figure 1-7 : Effet de l'activation de la paire inerte du plomb sur les constantes de stabilité dans l'eau.^[45]

III.2. LES CALIXARENES SUBSTITUES COMME ENTITES COMPLEXANTES

III.2.1. Présentation des calixarènes

Les calixarènes sont des métacyclophanes dont le nom, introduit par Gutsche,^[52] provient de “calix crater” en référence à leur allure en forme de vase grec. Ce sont des molécules macrocycliques obtenues par condensation du formaldéhyde sur des *p*-alkylphénols en milieu alcalin.^[53]

Parmi l'ensemble des ligands disponibles pour la conception et la synthèse de nouveaux fluoroionophores, les calixarènes possèdent de nombreux avantages. Tout d'abord, leur structure macrocyclique donne lieu à une grande stabilité des complexes. Ensuite, les calixarènes possèdent plusieurs conformations différentes ainsi que des tailles variées en fonction du nombre d'entités phénoliques que comprend le macrocycle (calix[4,5,6...]arènes). Ceci donne lieu à une diversité de natures et de tailles de cavité : ils sont suffisamment préorganisés et rigides pour obtenir la sélectivité de complexation souhaitée, et suffisamment flexibles pour conserver des constantes de stabilité élevées et de grandes vitesses de complexation. Enfin, les calixarènes sont facilement fonctionnalisables au niveau de la fonction phénol ou sur le cycle phényle. Les calixarènes substitués par des groupes coordinants adaptés sont ainsi d'excellents candidats pour la

complexation sélective de cations et une très grande variété d'ionophores peut être envisagée à partir de cette "plate-forme moléculaire".^[54]

Les calixarènes possèdent plusieurs conformations issues de la rotation des unités phénoliques selon deux voies possibles : soit par la fonction phénol substituée R_1 , soit par le substituant R_2 en position para. Les calix[4]arènes possèdent ainsi quatre conformations distinctes représentées sur la Figure 1-8 ci-dessous.

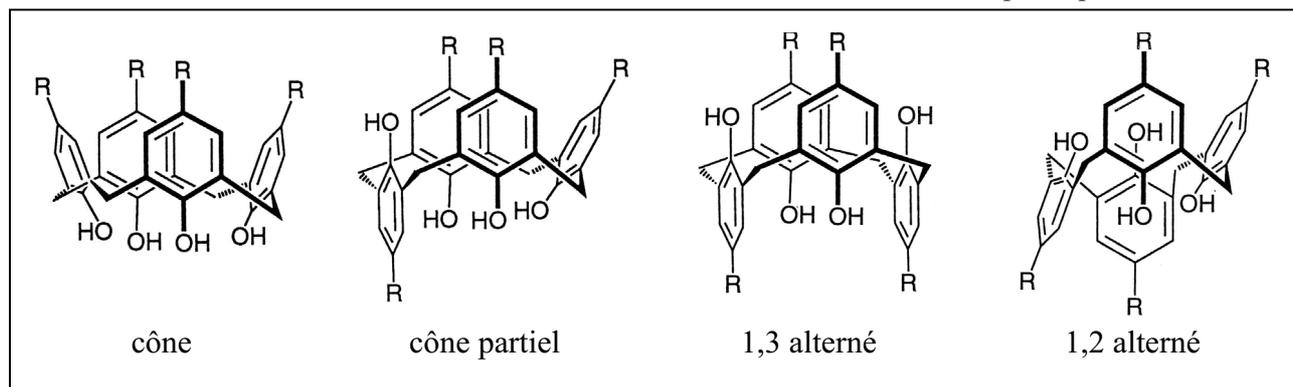
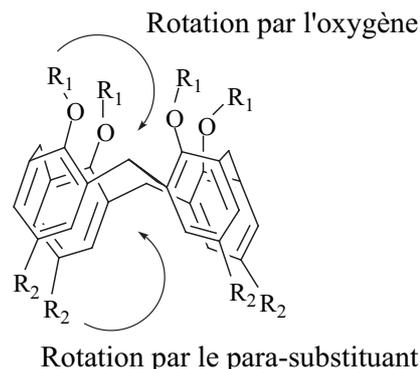


Figure 1-8 : Différentes conformations des calix[4]arènes (issues de la référence^[52]).

La conformation cône est souvent la plus stable parmi l'ensemble des conformations possibles, principalement pour des raisons enthalpiques lorsque $R = \textit{tert}$ -butyl. Sa symétrie C_{4v} en phase cristalline est souvent distordue en solution pour donner une symétrie C_{2v} . Certaines interactions comme les liaisons hydrogènes intramoléculaires sont responsables du maintien de cette conformation pour les espèces dont l'inversion reste néanmoins possible. Par ailleurs, le solvant joue un rôle essentiel quant à la barrière d'énergie nécessaire à l'interconversion et aux conformations majoritaires : un solvant polaire contribue à favoriser la conformation cône du calix[4]arène par exemple.^[55] Chaque conformation possède en effet un moment dipolaire différent.^[52] De la même manière, les calix[6]arènes peuvent donner lieu à 8 conformations distinctes : "cône", "cône partiel", "1,2-alterné", "1,3-alterné", "1,4-alterné", "1,2,3-alterné", "1,2,4-alterné" et "1,3,5-alterné".^[56]

Deux voies permettent de figer les conformations des calixarènes. La première consiste simplement à fonctionnaliser le calixarène par des substituants suffisamment encombrants pour empêcher la rotation des cycles phénoliques. Dans le cas du calix[4]arène, la substitution sur l'oxygène d'un groupe propyle est à lui seul capable de fixer une conformation. Le calix[6]arène est en revanche très difficile à figer : la fonctionnalisation par des groupes *tert*-butyles en para et par de larges fonctions éthers sur le phénol, quoique insuffisante pour figer réellement sa géométrie, permet de rendre la barrière d'interconversion assez énergétique pour favoriser l'une ou l'autre des conformations.^[52] Une seconde voie utilise la complexation de différents cations par le calixarène

pour fixer diverses conformations.^[55] Cette technique est également employée pour orienter les conformations lors des réactions de substitution en synthèse organique (*effet template*).^[53]

Enfin, la RMN est une technique très performante pour la détermination des différents conformères. Les protons des ponts méthylènes, non chimiquement équivalents pour des raisons stéréochimiques, sont entre autres très sensibles à la conformation du calixarène. Le Tableau 1-7 suivant donne l'allure générale des spectres RMN du calix[4]arène correspondants à chacune d'elles.

	ArH	RMN ¹ H			RMN ¹³ C		
		CH ₂	C(CH ₃) ₃	Ar	CH ₂	C(CH ₃) ₃	
Cône	1s	2d (J=12 Hz)	1s	4	1	1	1
Cône partiel	2s (2:2) + 2d (2:2) ou 4s (1:1:1:1)	2×2d (J=12 Hz) (2:2:2:2) ou 2d (J=12 Hz)+1s (4:2:2)	3s (1:2:1)	12	2	3	3
1,2-Alterné	2s (1:1)	1s + 2d (4:2:2)	1s	4	2	1	1
1,3-Alterné	1s	1s	1s	4	1	1	1

Tableau 1-7 : Allure des spectres RMN des conformères du p-tert-calix[4]arène.^[57]

III.2.2. Complexation de cations par les calixarènes

Les calixarènes sont largement employés pour la reconnaissance moléculaire ainsi que pour la complexation sélective de cations. Les interactions entre les calixarènes et les cations alcalins, alcalino-terreux et lanthanides ont été majoritairement étudiées dans la littérature.^[54,58] En effet, les calix[4]arènes substitués par des fonctions éthers,^[59] esters,^[60-63] cétones,^[64] acides carboxyliques^[65] et amides^[66-69] sont très sélectifs pour ces cations et leurs propriétés de complexation ont été largement étudiées. Quelques supermolécules, combinant les calixarènes dans de multiples conformations avec d'autres macrocycles pour former des structures très originales et variées, ont également été synthétisées : calix-éther-couronnes,^[70-73] calixsphérands,^[72,74,75] calixcryptands^[76] ou encore calix-base-de-Schiff.^[77]

La fixation de la conformation du calixarène substitué est parfois employée pour orienter la sélectivité de la complexation. En effet, si la conformation cône est privilégiée notamment pour la complexation avec Na⁺ où le cation est coordonné aux atomes d'oxygène donneurs, certains cations comme K⁺, Cs⁺ ou Ag⁺ possèdent en revanche une affinité particulière pour les conformations cône partiel, 1,2 alterné ou 1,3 alterné autorisant les interactions π avec un ou plusieurs cycles aromatiques du calix[4]arène.^[56,78-81] Ceci laisse envisager que le mercure, dont les propriétés sont souvent très proches de celles de l'argent,^[48] est également susceptible d'être complexé par des liaisons π de coordination.

Comparativement aux cations alcalins, alcalino-terreux et lanthanides, peu d'exemples de calixarènes sélectifs de cations lourds ont été développés. La plupart d'entre eux sont regroupés dans le Tableau 1-8. Les substituants impliqués comportent des atomes donneurs alternatifs aux

atomes d'oxygène plus usuels. Les fonctions soufrées ou à base de sélénium, comme les calixarènes **4** et **7**,^[82-84] **13**,^[85] **11**^[85,86] et **12**^[87-89] conduisent généralement à une sélectivité pour Hg^{2+} et Ag^+ vis-à-vis des cations alcalins ou de transition. Les calixarènes **1**,^[90] **2**^[91] et **8**^[92] montrent que les groupes insaturés comme les alcènes ou les fonctions azoïques en position para des calixarènes contribuent également à une sélectivité pour Hg^{2+} et Ag^+ . Enfin, les substituants à base de pyridine (calixarènes **14**^[93] et **15**^[94,95]) peuvent s'avérer intéressants pour la complexation de ces mêmes cations. Quelques exemples montrent par ailleurs une complexation en faveur de Pb^{2+} : le calixarène **3** en position 1,2 alterné est sélectif du plomb devant une large gamme d'autres cations^[96] tandis que les calixarènes **5**^[86,97] et **6**^[98] quoique complexant également Hg^{2+} et Ag^+ , semblent bien adaptés pour la détection du plomb. Il va de même pour le calixarène **9** substitué partiellement par des fonctions thiophosphoryles mais sa sélectivité vis-à-vis du plomb n'est pas entièrement démontrée.^[99]

Les deux derniers cas, à base de sulfonamides ionisables (calixarènes de type **16**^[100,101] sélectifs du mercure) et d'oxydes de phosphine (calixarènes **10**^[102,103] sélectifs du plomb) sont à l'origine du travail présenté dans les chapitres suivants (Chapitre 2 et Chapitre 3 respectivement).

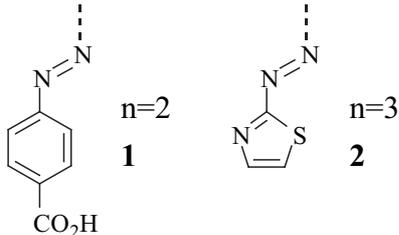
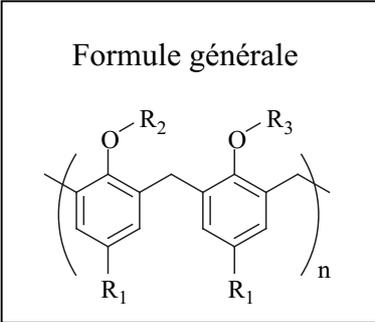
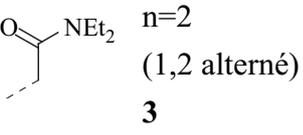
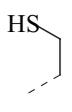
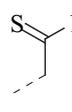
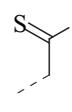
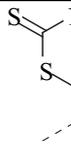
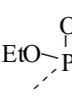
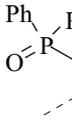
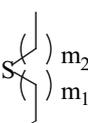
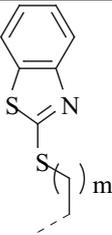
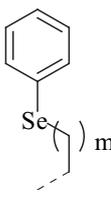
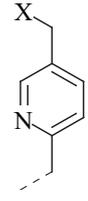
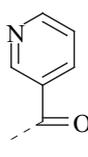
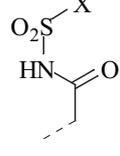
R ₁		R ₂ = R ₃		Formule générale			
 1 (n=2) 2 (n=3)		H					
Ph		 3 (n=2, 1,2 alterné)					
R ₁	R ₂ = R ₃						
tBu	 4 (n=2)	 5 (n=2)	 6 (n=2)	 7 (n=2)	 8 (n=2)	 9 (n=3)	 10 (n=2,3)
R ₁	R ₂	R ₃					
tBu	H	 m ₁ =3,5 m ₂ =0,3,5 11 (n=2)	 m=1,2,5 12	 m=1-3,5 13	 X=OH, PPh ₂ 14	 15	 R ₂ =Me X=CF ₃ , Me, Ph 16

Tableau 1-8 : Calixarènes substitués pour la détection de cations lourds.

IV. UNE ENTITE FLUORESCENTE : LE FLUOROPHORE

IV.1. ABSORPTION DE LUMIERE ET FLUORESCENCE

Le diagramme de Perrin-Jablonski, Figure 1-9,^[34] permet la visualisation de l'ensemble des processus possibles lors de l'excitation d'une molécule isolée — c'est-à-dire sans interaction avec d'autres molécules, excepté le solvant — à partir de son état fondamental électronique S_0 : absorption du photon d'excitation, conversion interne, relaxation vibrationnelle, fluorescence, croisement intersystème et phosphorescence.^[104] Les niveaux vibrationnels sont associés à chaque état électronique (états singulets $S_0, S_1, S_2...$ et états triplets $T_1, T_2...$).

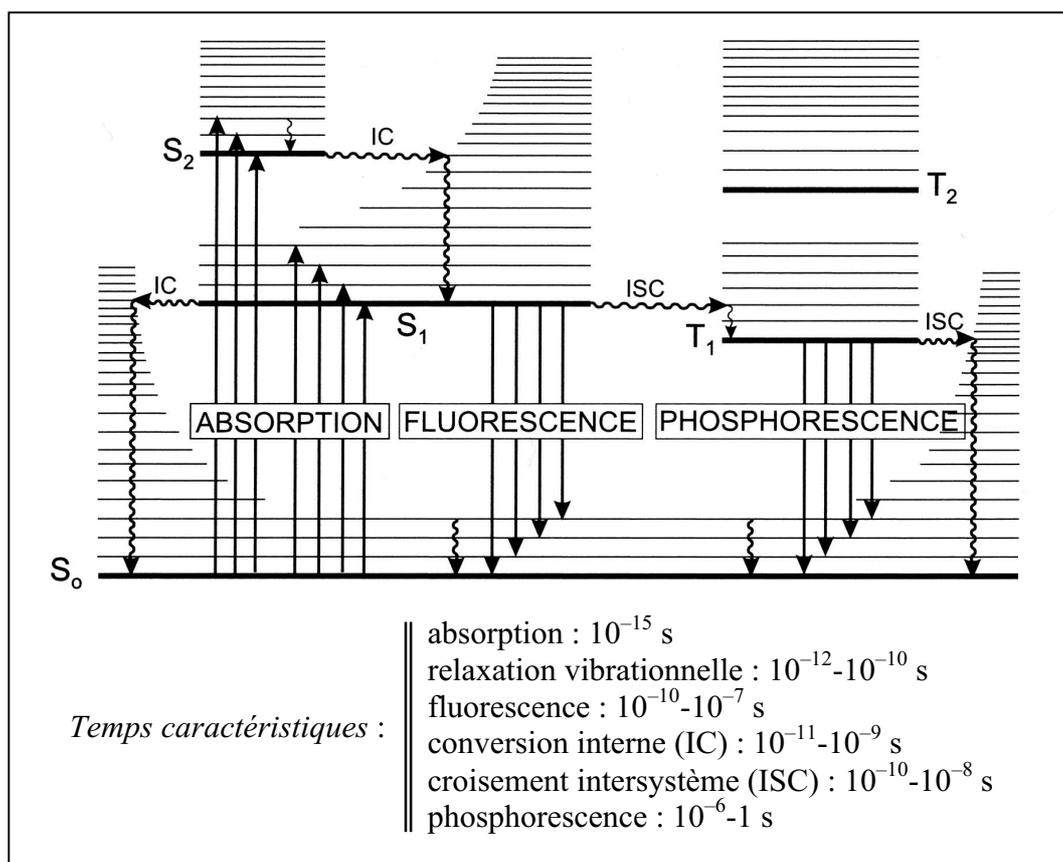


Figure 1-9 : Diagramme de Perrin-Jablonski (issu de la référence^[34]).

L'absorption est un phénomène très rapide au regard des autres processus de la Figure 1-9 : le principe de Franck-Condon stipule que ce laps de temps très court d'environ 10^{-15} s, pendant lequel les électrons sont redistribués, ne permet pas aux noyaux de se déplacer. En solution, l'absorption de la lumière se traduit par une décroissance exponentielle du faisceau incident, selon la loi de Beer-Lambert suivante :

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0}{I_t} = \ell \varepsilon(\lambda) C$$

eq. 1-1

où $A(\lambda)$ est l'absorbance à la longueur d'onde λ , I_0 l'intensité du faisceau incident, I_t l'intensité du faisceau transmis, ℓ le chemin optique, $\varepsilon(\lambda)$ le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde λ et C la concentration en chromophores.

La fluorescence, pour les espèces dont la liberté vibrationnelle est réduite, est un processus de désactivation radiative, en compétition avec la désactivation non radiative par conversion interne et relaxation vibrationnelle, qui intervient à partir du premier état excité singulet S_1 de la molécule. Par conséquent, ses caractéristiques ne dépendent pas de la longueur d'onde d'excitation. Le déplacement spectral de la fluorescence vers les plus grandes longueurs d'onde par rapport au spectre d'absorption est couramment appelé *déplacement de Stokes*. En solution très diluée, l'intensité de fluorescence I_F est proportionnelle à la concentration de la molécule :

$$I_F = k \ell I_0(\lambda_{\text{exc}}) \Phi_F \varepsilon(\lambda_{\text{exc}}) C \quad \text{eq. 1-2}$$

où k est une constante d'appareil, $I_0(\lambda_{\text{exc}})$ l'intensité incidente à la longueur d'onde d'excitation, Φ_F le rendement quantique de fluorescence de la molécule, $\varepsilon(\lambda_{\text{exc}})$ le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde d'excitation et C la concentration.

La *durée de vie* correspond au temps moyen de résidence des molécules à l'état excité. Dans le cas de nombreux composés, le déclin de fluorescence est monoexponentiel : si N_0 molécules sont portées à l'état excité par une impulsion lumineuse infiniment courte à l'instant $t = 0$, le nombre N de molécules à l'état excité à l'instant t est donné par la relation :

$$N(t) = N_0 \exp[-t/\tau] \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad \text{où} \quad k_{nr} = k_{ic} + k_{isc} \quad \text{eq. 1-3}$$

où k_r , k_{nr} , k_{ic} et k_{isc} sont respectivement les constantes de vitesse de désactivation radiative, de désactivation non radiative, de conversion interne et de croisement intersystème.

Le *rendement quantique* de fluorescence, défini comme le rapport du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés, permet de caractériser l'importance relative de l'émission de fluorescence par rapport aux autres processus de désactivation. Il est donné par :

$$\Phi_F = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = k_r \tau \quad \text{eq. 1-4}$$

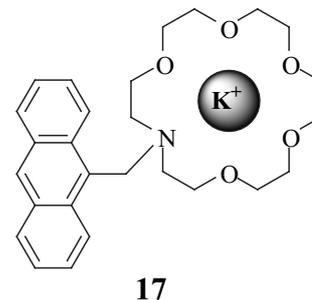
IV.2. PHENOMENES PHOTOINDUITS MIS A PROFIT

Les exemples de fluoroionophores, conçus et appliqués dans des domaines divers, sont très nombreux dans la littérature.^[34,39,105-112] L'ensemble de ces systèmes s'articulent cependant autour d'un nombre réduit de principes conceptuels.^[105] Les phénomènes photoinduits impliqués dans les architectures moléculaires faisant intervenir un ou plusieurs fluorophore(s) pour détecter la présence d'un cation au sein de l'entité de reconnaissance sont ainsi subdivisés en quatre grandes catégories : le transfert d'électron photoinduit, le transfert de charge photoinduit, le transfert d'énergie et la formation / disparition d'excimères.

IV.2.1. Transfert d'électron photoinduit

Transfert d'électron au sein même du ligand

Lorsque le fluorophore et l'ionophore sont séparés l'un de l'autre par un espaceur, leur propriétés redox respectives peuvent impliquer, dans certains cas, un transfert d'électron photoinduit.^[113,114] Les fluoroionophores de ce type se composent habituellement d'un fluorophore lié à une amine (donneur d'électron) par un pont méthylène.^[105] L'exemple le plus simple est le fluoroionophore **17** à base d'anthracène pour la détection de K^+ .^[115]



A l'état libre, le fluorophore est désactivé par ce processus dont le mécanisme est détaillé en Figure 1-10 : le transfert d'électron, thermodynamiquement autorisé à l'état excité et suivi d'une recombinaison de charges à l'état fondamental, conduit à la désexcitation non-radiative du fluorophore.^[116,117] En revanche, lorsque le cation est présent dans la cavité de l'ionophore, le doublet non-liant de l'atome d'azote participe à la complexation et n'est plus disponible pour le transfert d'électron. Ceci se traduit donc par une exaltation de la fluorescence avec la complexation du cation métallique, ce qui peut s'apparenter à un interrupteur moléculaire "OFF-ON".

Un autre moyen de tirer profit du transfert d'électron photoinduit au sein du ligand consiste à exploiter les modifications conformationnelles engendrées par la complexation avec le cation. Si la complexation tend à rapprocher ou à éloigner le donneur et l'accepteur d'électron, cela peut conduire respectivement à une augmentation ou une diminution du transfert d'électron à l'état excité.^[118,119]

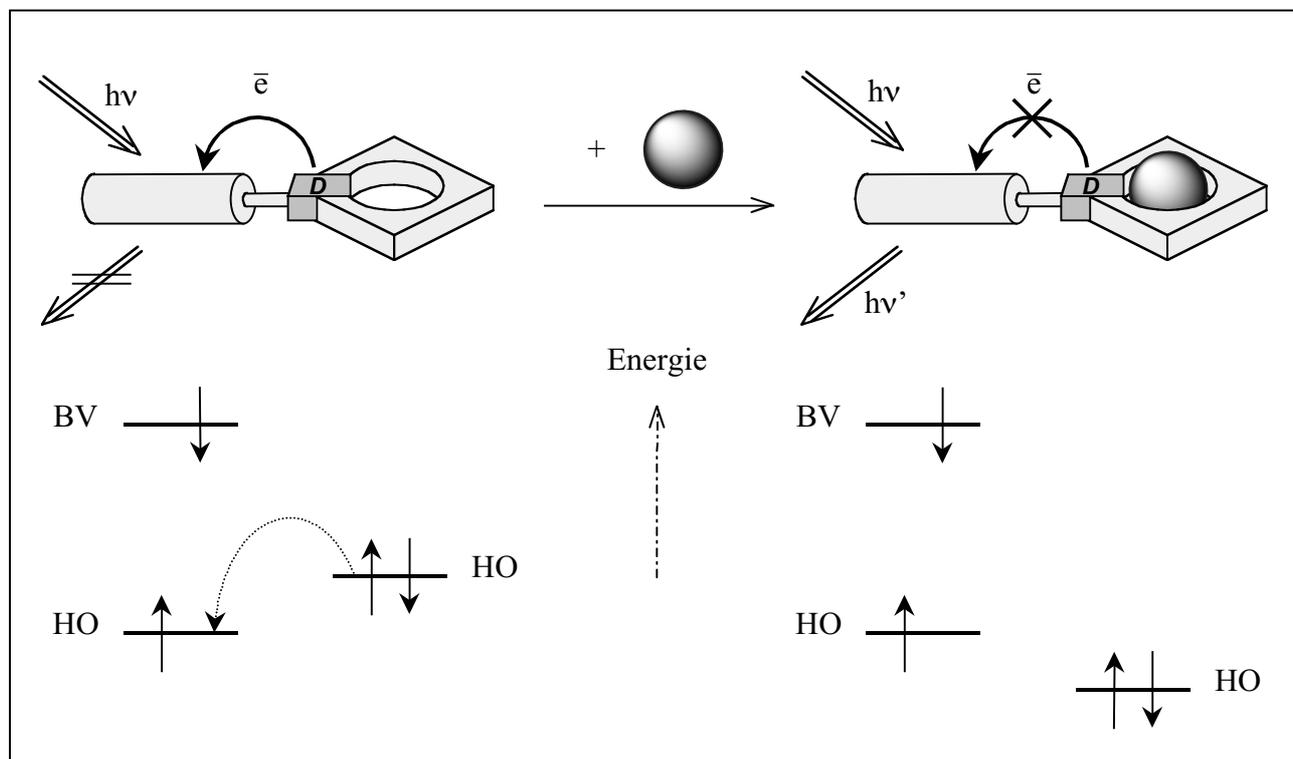


Figure 1-10 : Mécanisme du transfert d'électron photoinduit au sein du ligand.

Transfert d'électron entre le ligand et le cation

Lorsqu'un cation facilement oxydable ou réductible est complexé par le fluoroionophore (Cu^{2+} , Hg^{2+} ...), un transfert d'électron photoinduit est susceptible de se produire entre le ligand et le cation. Le fluorophore subit ainsi, contrairement au cas précédent, une extinction de fluorescence avec la complexation. Ce type de transfert d'électron est très fréquent lorsqu'un métal de transition est impliqué. Cette fois-ci, le transfert d'électron agit comme un interrupteur "ON-OFF".^[38,116,120-123]

Thermodynamique du transfert d'électron photoinduit

Le transfert d'électron photoinduit doit être thermodynamiquement autorisé. La variation d'enthalpie libre standard peut être exprimée à partir des potentiels rédox E° et de l'énergie d'excitation ΔE_{00} (différence d'énergie entre le premier niveau vibrationnel de l'état excité et de l'état fondamental). Les équations de Rehm-Weller, appliquées à des systèmes en solution, donnent l'équation eq. 1-5 suivante :^[34]

$$\Delta G^\circ = F \left[E^\circ(\text{D}^{\bullet+} / \text{D}) - E^\circ(\text{A} / \text{A}^{\bullet-}) - \Delta E_{00}(\text{D}) \right] - \Delta H_{\text{solv}} - w \quad \text{eq. 1-5}$$

où F est la constante de Faraday, $E^\circ(\text{D}^{\bullet+} / \text{D})$ et $E^\circ(\text{A} / \text{A}^{\bullet-})$ sont les potentiels standards d'oxydation du donneur et de réduction de l'accepteur en volts, ΔE_{00} est l'énergie de l'état excité fluorescent en eV (D pour un transfert d'électron oxydatif, A pour un transfert d'électron réductif), ΔH_{solv} est le terme enthalpique dû au réarrangement de la sphère de solvation et w est l'énergie coulombienne de la paire d'ion formée (négligée dans les solvants polaires) en J mol^{-1} .

Au-delà des propriétés intrinsèques du donneur et de l'accepteur, plusieurs paramètres sont donc susceptibles d'influencer l'efficacité du transfert d'électron : la distance entre le donneur et l'accepteur ainsi que la nature du solvant. En particulier, l'immobilisation des molécules de solvant dans un verre à basse température empêche la réorganisation du solvant nécessaire à la stabilisation de l'espèce à séparation de charge et interdit le processus de transfert d'électron.^[121]

IV.2.2. Transfert de charge photoinduit

Interaction du cation avec le donneur ou l'accepteur

Tandis que le paragraphe précédent traite des cas pour lesquels le donneur et l'accepteur sont séparés par un *espaceur*, d'autres fluorophores possèdent au contraire un groupe donneur d'électron (souvent un groupe amino) *conjugué* à un groupe accepteur d'électron. L'excitation lumineuse induit alors un transfert de charge interne du donneur vers l'accepteur qui se traduit par un changement de moment dipolaire à l'état excité. Ce phénomène est à l'origine du *solvatochromisme* de tels fluorophores : les solvants les plus polaires sont capables de stabiliser plus efficacement le fluorophore à l'état excité ce qui provoque généralement un déplacement vers le rouge des spectres dans ces solvants (cf. Chapitre 3). De façon équivalente, les cations en interaction directe avec la partie donneuse ou acceptrice du fluorophore sont ainsi capables de modifier ses propriétés photophysiques en affectant l'efficacité du transfert de charge photoinduit.^[39,106,110,124]

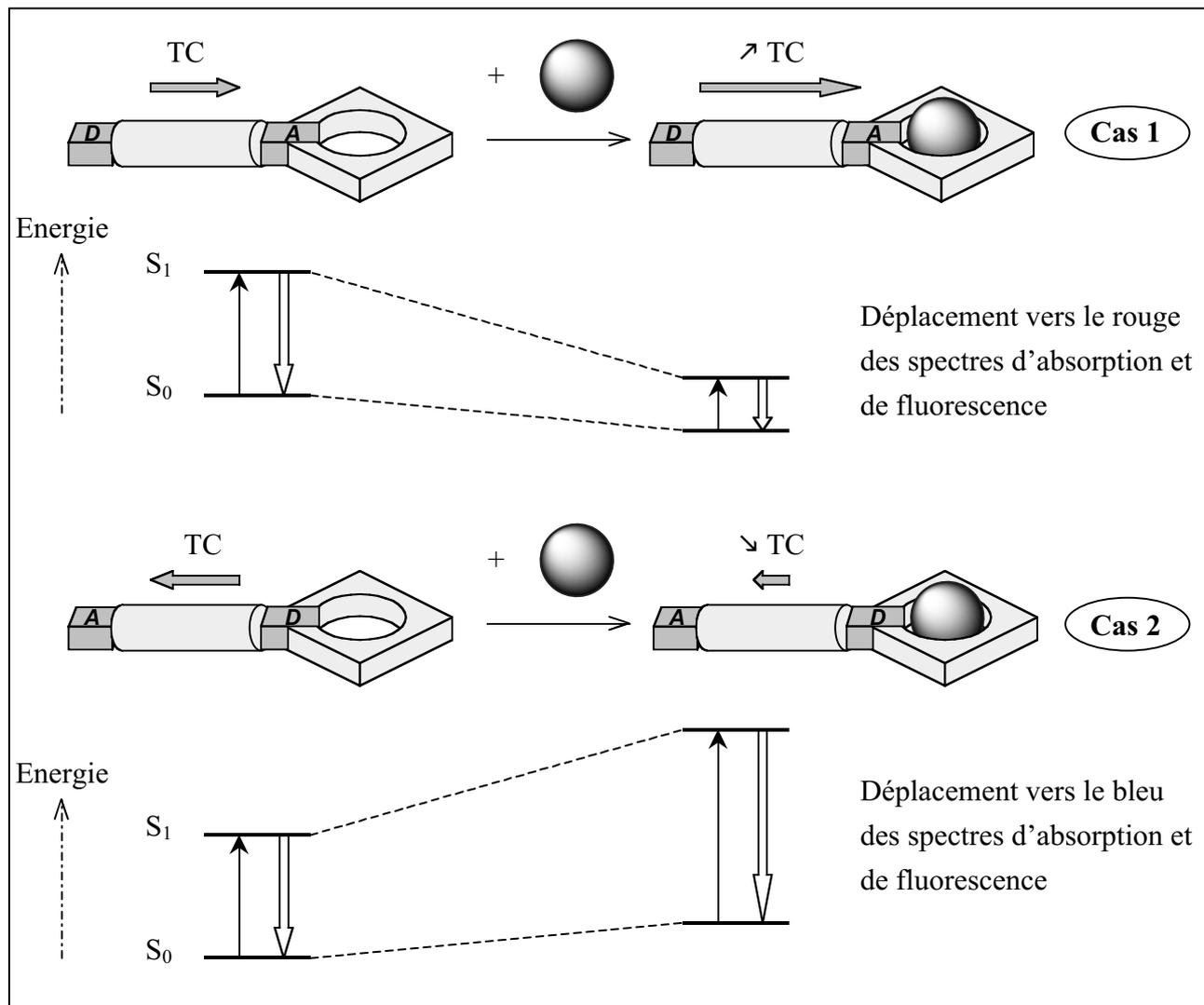
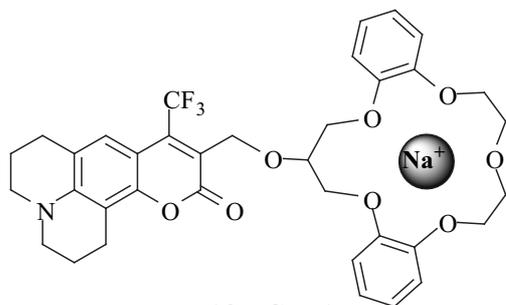
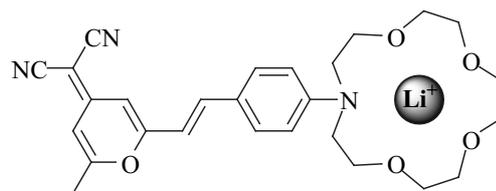


Figure 1-11 : Mécanisme du transfert de charge photoinduit (TC : Transfert de charge).



18 : Cas 1



19 : Cas 2

Lorsque le groupe accepteur d'électron interagit avec le cation, ce dernier accroît son caractère accepteur, ce qui conduit à une augmentation de la conjugaison et donc à un déplacement des spectres (absorption et fluorescence) vers le rouge et à une augmentation du coefficient d'absorption molaire (cas 1 de la Figure 1-11). Un exemple de ce type est le fluoroionophore **18** pour lequel la cation Na^+ est complexé par un éther couronne rigidifié et interagit avec le groupe carbonyle de la coumarine.^[125] L'inverse se produit lorsque le cation est en interaction avec le groupe donneur : le transfert de charge photoinduit est réduit et les spectres déplacés vers le bleu, comme c'est le cas du fluoroionophore **19** conçu pour la détection des cations alcalins et alcalino-terreux (cas 2 de la Figure 1-11).^[126] Dans ce cas, une photorupture de l'interaction entre le cation

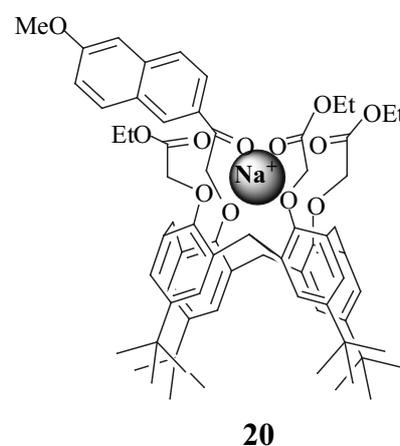
et le ligand est parfois observée^[31,127] (les spectres de fluorescence sont moins sensibles à la présence du cation), voire même une photoéjection du cation.^[128] Des modifications des durées de vie et du rendement quantique sont par ailleurs souvent associées aux évolutions spectrales.

Ces phénomènes peuvent être également décrits en terme d'interactions dipolaires. Le moment dipolaire est souvent plus intense à l'état excité qu'à l'état fondamental pour ces fluorophores à transfert de charge. Lorsque le cation interagit avec le groupe accepteur (resp. donneur), l'état excité est plus stabilisé (resp. déstabilisé) que l'état fondamental et un déplacement des spectres vers le rouge (resp. bleu) est attendu. La Figure 1-11 illustre le mécanisme de transfert de charge pour ces deux éventualités (cas 1 / 2 : interaction du cation avec l'accepteur / le donneur).

Contrairement au transfert d'électron photoinduit (paragraphe IV.2.1), le phénomène de transfert de charge ne se conduit pas comme un interrupteur "ON-OFF" ou "OFF-ON". La complexation du cation se traduit cette fois par un déplacement des spectres : l'émission "duale" du fluorophore permet des mesures ratiométriques de la fluorescence — rapport de l'intensité de fluorescence à deux longueurs d'onde d'émission distinctes par exemple — et de là une auto-calibration (cf. Chapitre 2 de la Première Partie). Les deux "états" du systèmes, avant et après complexation avec le cation, peuvent par ailleurs conserver un rendement quantique élevé. Ce comportement est très avantageux puisqu'il permet un gain certain en précision et rend toute référence inutile.

Interversion des états excités $n \rightarrow \pi^$ et $\pi \rightarrow \pi^*$*

En règle générale, les fluorophores à transfert de charge n'induisent qu'une modification modérée de l'intensité de fluorescence avec la complexation. Il existe néanmoins des composés pour lesquels l'état excité de plus basse énergie en l'absence de cation est l'état de type $n \rightarrow \pi^*$. Ceci conduit à une exaltation considérable de la fluorescence par interversion des niveaux $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ lors de l'interaction avec le cation. Ce mécanisme intervient par exemple pour le fluoroionophore à base de calixarène **20** dont le fluorophore possède un groupe carbonyle accepteur pour la détection du sodium.^[129]



IV.2.3. Transfert d'énergie

Le phénomène de transfert d'énergie

Le transfert non radiatif de l'énergie d'excitation nécessite une interaction entre un fluorophore donneur d'énergie et un fluorophore accepteur d'énergie. Il exige un recouvrement entre le spectre d'émission du premier et le spectre d'absorption du second afin que plusieurs transitions vibroniques du donneur aient pratiquement la même énergie que les transitions correspondantes de l'accepteur. Ces transitions, couplées, sont en résonance.

Il existe plusieurs phénomènes différents conduisant au transfert d'énergie non-radiatif entre fluorophores, suivant qu'ils impliquent une interaction Coulombienne (mécanisme de Förster, pour

des distances allant de 10 à 100 Å) ou un recouvrement orbitaire (théorie de Dexter, pour des distances inférieures à environ 6 – 8 Å) entre les fluorophores. Néanmoins, le transfert d'énergie de type *Förster* pour un couplage très faible est généralement largement prépondérant pour l'étude de molécules en solution à température ambiante et dont les transitions sont permises.^[34]

Dans ces conditions, la constante de vitesse k_T associée à ce processus de transfert d'énergie d'un donneur vers un accepteur est inversement proportionnelle à la puissance sixième de la distance R les séparant :

$$k_T = \frac{1}{\tau_D^0} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad \text{eq. 1-6}$$

$$\text{avec } R_0 = 0,2108 \left[\kappa^2 \Phi_D^0 n^{-4} \int_0^\infty I_D^{\text{norm}}(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \right]^{1/6} \quad \text{eq. 1-7}$$

où τ_D^0 , Φ_D^0 et $I_D^{\text{norm}}(\lambda)$ sont respectivement la durée de vie, le rendement quantique et le spectre de fluorescence normalisé du donneur en l'absence de transfert, R_0 le *rayon de Förster* (distance pour laquelle la probabilité de transfert est égale à la probabilité d'émission du donneur), κ^2 le facteur d'orientation, n l'indice du milieu et $\epsilon_A(\lambda)$ le coefficient d'absorption molaire de l'accepteur.

Transfert d'énergie entre plusieurs fluorophores

La possibilité de transfert d'énergie est intimement liée à la distance entre les fluorophores, ce qui explique que ce phénomène est largement exploité pour la détermination de distances à un niveau supramoléculaire.^[130] Dans le domaine de la reconnaissance de cations cependant, seuls quelques rares exemples tirent profit du transfert d'énergie : les changements géométriques du fluoroionophore avec la complexation sont susceptibles d'entraîner une modification des distances entre plusieurs fluorophores, et donc de l'efficacité du transfert d'énergie comme le montre la Figure 1-12.^[105]

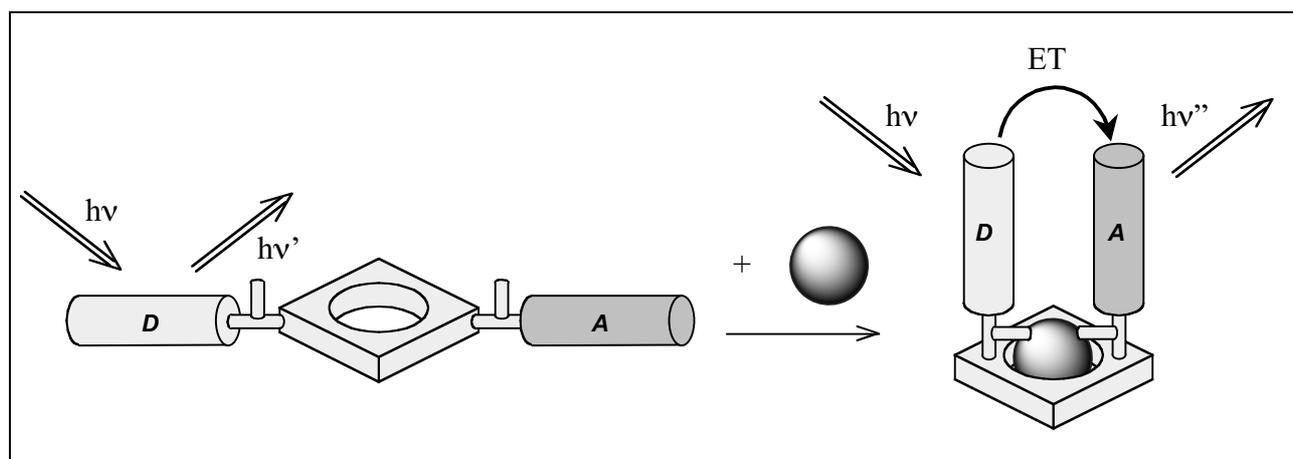
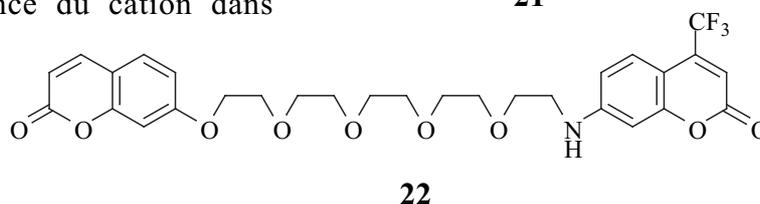
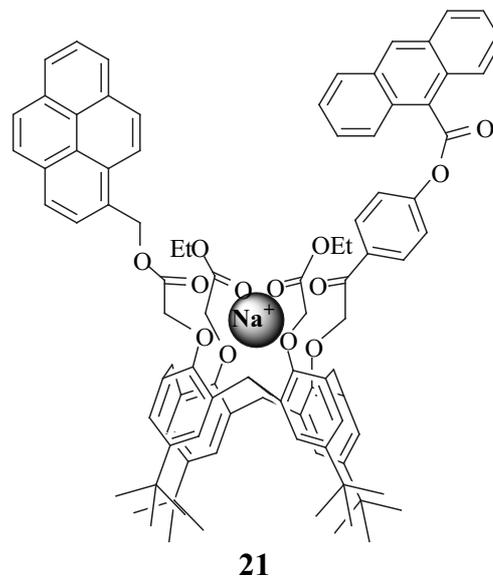


Figure 1-12 : Mécanisme du transfert d'énergie par modification conformationnelle.

Le calixarène **21** sélectif du sodium, substitué par un pyrène (donneur) et un anthracène (accepteur),^[131] et le fluoroionophore **22**, capable de complexer le plomb grâce au podand central terminé par deux coumarines,^[132] sont conçus pour accroître le transfert d'énergie entre les deux fluorophores avec la complexation et illustrent ce type de mécanisme. Les fluoroionophores basés sur ce principe présentent les mêmes avantages que les fluoroionophores à transfert de charge, puisqu'il est également envisageable d'effectuer une mesure ratiométrique de l'émission : le rapport de la fluorescence du donneur et de celle de l'accepteur est le principal renseignement de la présence du cation dans l'ionophore.



Transfert d'énergie entre un fluorophore et le cation

Les nombreux exemples de transfert d'énergie impliquant des cations luminescents^[107,133] (lanthanides, actinides) ne seront pas explicités ici. Pour certains cations de transition dont les orbitales *d* ne sont pas entièrement remplies, un transfert d'énergie du fluorophore vers les états d'énergie centrés sur le cation est parfois autorisé.^[111,122] Le cation se conduit dans ce cas comme un inhibiteur de la fluorescence. Sa présence est signalée par une extinction de la fluorescence et le fluoroionophore se comporte comme un interrupteur moléculaire "ON-OFF". Le transfert d'énergie est alors souvent en compétition avec un processus de désactivation par transfert d'électron (voir paragraphe IV.2.1).

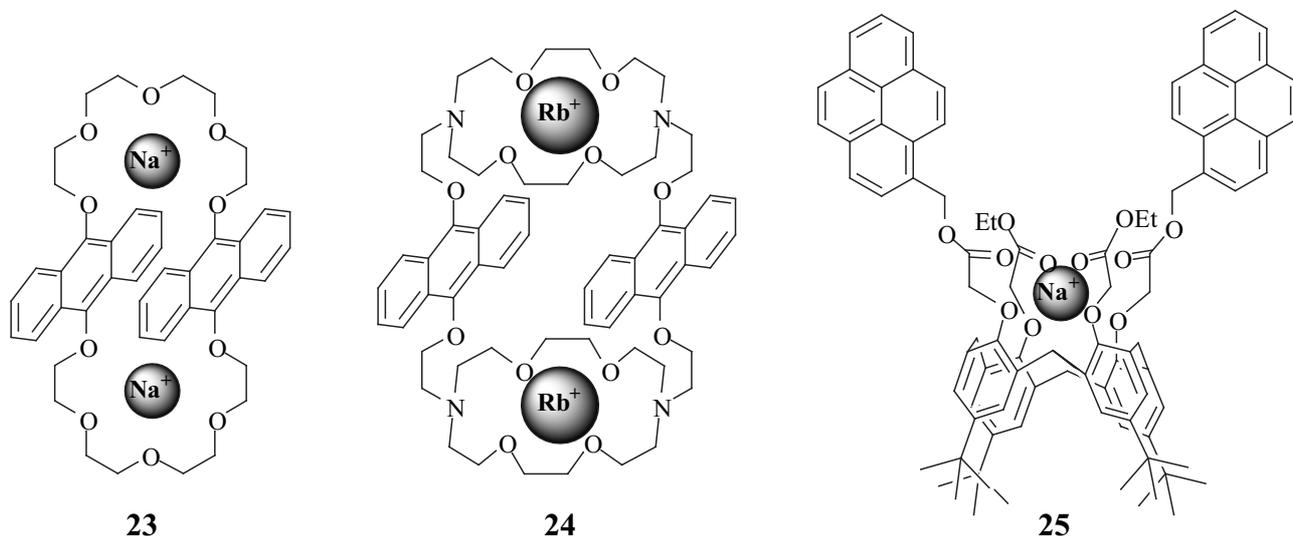
IV.2.4. Formation ou disparition d'excimères

Un dernier phénomène capable de mettre à profit les modifications conformationnelles du fluoroionophore avec la complexation du cation est la formation (ou la disparition) d'excimères. Les excimères sont des dimères de fluorophores à l'état excité, dont la fluorescence est décalée vers les grandes longueurs d'onde comparée à celle des monomères. Nous ne détaillerons pas ici les principes fondamentaux de ce phénomène puisqu'il sera traité en détail, dans un tout autre contexte, en Deuxième Partie de ce travail de thèse. Très simplement, la formation d'excimères est favorisée lorsque la distance entre les deux fluorophores est faible. Si la complexation avec le cation tend à raccourcir (resp. rallonger) la distance interchromophorique, le rapport de la fluorescence excimère / monomère sera augmenté (resp. diminué) d'autant.

Les excimères de l'anthracène ont en particulier été mis à profit dans plusieurs systèmes fluoroionophoriques.^[134,135] La complexation sélective de deux cations Na^+ par l'éther couronne

bis(anthracène) **23** exalte par exemple la fluorescence excimère de l'anthracène.^[136] Ce composé possède en outre des propriétés de coopérativité positive de complexation^[137] — le premier cation préorganise le second site de complexation —, et d'orientation photochimique^[138] — la photodimérisation du complexe M_2L conduit à un photoproduit distinct de celui obtenu à partir du ligand seul.^[139] Le récepteur macrotricyclique **24** est de la même façon capable de complexer deux cations Rb^+ ou le diammonium $^+H_3N-(CH_2)_7-NH_3^+$ dont la taille correspond à celle du fluoroionophore.^[140,141] Sont associées à ces complexes une augmentation (respectivement une disparition) de la bande de fluorescence attribuée à l'excimère de l'anthracène. Le calixarène **25** fonctionnalisé par deux pyrènes montre quant à lui une bande de fluorescence excimère intense.^[142] La complexation de Na^+ , qui implique les fonctions carbonyles, induit un pivotement des deux fonctions esters pour obtenir une conformation adaptée au cation, éloigne les deux fluorophores et s'accompagne alors d'une diminution importante de la bande excimère.

Ce type de fluoroionophore présente une nouvelle fois l'avantage de signaler la présence du cation par une dépendance en longueurs d'onde de la fluorescence plutôt qu'en intensité.



V. FLUROIONOPHORES POUR LE MERCURE ET LE PLOMB

Nombreux sont les fluoroionophores sélectifs de cations alcalins et alcalino-terreux (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ...) [39,105,106,124,143-145] ou de métaux de transition (Cu^{2+} , Zn^{2+} ...) [110,111,121,146] qui ont été développés dans une perspective d'application biologique ou biomédicale. Une fraction importante d'entre eux montre néanmoins une réponse lors de l'ajout de mercure ou de plomb : en effet, les métaux lourds favorisent le croisement intersystème des fluorophores à l'état excité grâce à l'important couplage spin-orbite qu'ils génèrent. Le mercure et le plomb sont donc, entre autres, des inhibiteurs réputés de la fluorescence. Le développement de fluoroionophores sélectifs du mercure et du plomb afin de mesurer leur concentration dans l'environnement est un domaine encore récent et peu exploité. Les molécules présentées ci-après représentent pratiquement les seuls exemples de fluoroionophores *réellement sélectifs* de ces cations dans la littérature.

V.1. FLUROIONOPHORES POUR LA DETECTION DU MERCURE

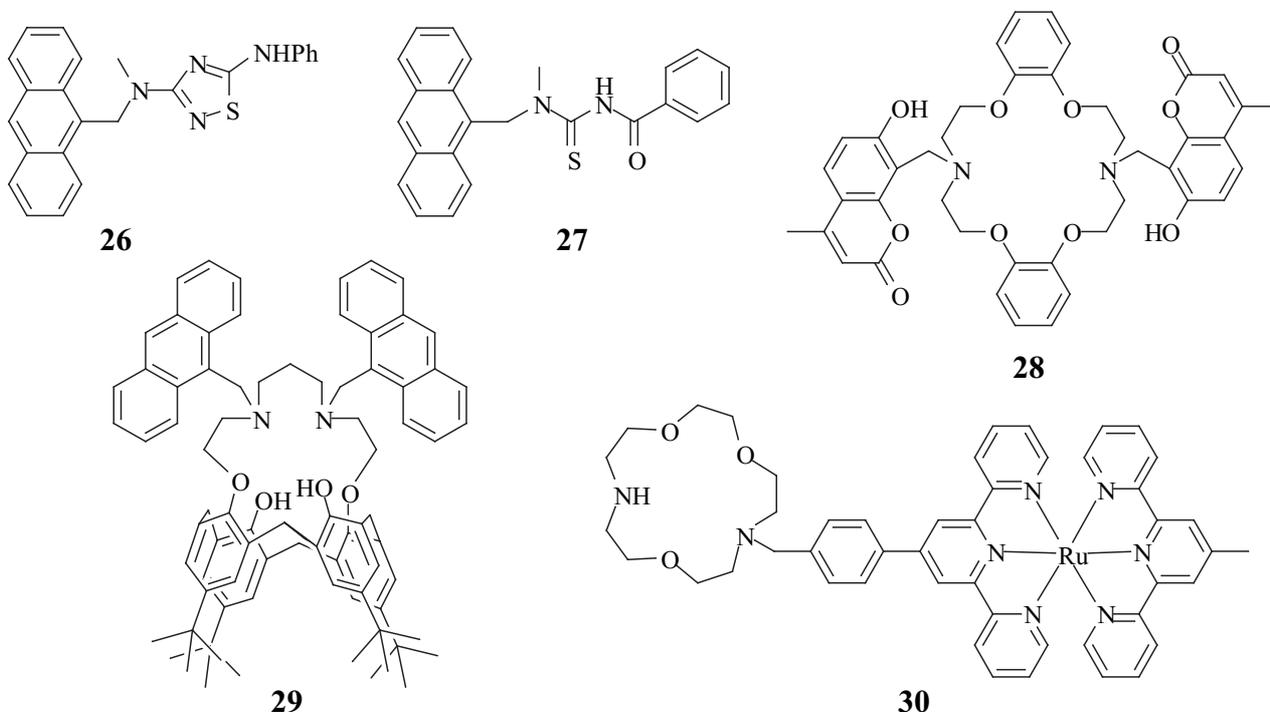
Transfert d'électron photoinduit

Les fluoroionophores **26** [147] et **27** [148] sont formés d'un anthracène séparé de l'unité de reconnaissance, possédant des atomes donneurs mous (N, S), par un pont méthylène. Le premier montre une exaltation de fluorescence lors de la complexation du mercure dans l'acétonitrile grâce à sa coordination au niveau de l'amine tertiaire. Il est sélectif face à une grande quantité de cations de transition et montre une limite de détection de l'ordre de 2 mg L^{-1} . Le second est utilisable dans un milieu $\text{MeOH} / \text{H}_2\text{O}$ 9:1 v/v. Le mercure se complexe au niveau du groupe thiocarbonyle, connu pour sa capacité à induire un transfert d'électron photoinduit vers l'anthracène. [149] L'exaltation de fluorescence qui en résulte permet de détecter le mercure jusqu'à la limite de $12 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Cette faible limite de détection s'accompagne d'une absence d'interférences pour la plupart des cations : seuls l'argent et le cuivre (I et II) montrent une exaltation de fluorescence comparable.

L'extraction sélective de Hg^{2+} en phase aqueuse ($\text{pH} < 3,5$) dans une phase organique de 1,2-dichloroéthane est rendue possible grâce au fluoroionophore **28**. [150] Le transfert de phase est accompagné d'une augmentation de la fluorescence, indiquant que la coordination du mercure avec les atomes d'azote empêche le transfert d'électron photoinduit des amines vers les coumarines. La remarquable sélectivité de l'ionophore est due à la fois à la rigidité de la cavité et au caractère "mou" des atomes d'oxygène conjugués avec les cycles aromatiques de la couronne.

Le calixarène **29**, formé d'une couronne azotée substituée par deux anthracènes, montre une exaltation de fluorescence avec le mercure dans un mélange MeOH / THF 9:1 v/v. [151] Le système est réversible et permet d'atteindre une limite de détection de 12 mg L^{-1} . Les cations divalents comme Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , ainsi que les cations alcalins et alcalino-terreux induisent une augmentation de fluorescence beaucoup plus modérée mais avec des constantes de stabilité plus élevées, ce qui rend la sélectivité discutable.

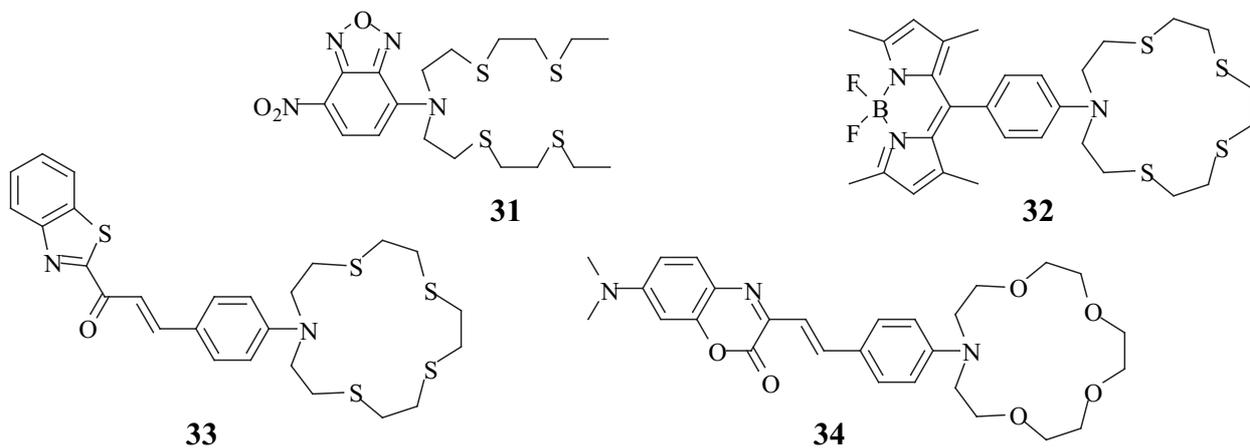
Enfin, le fluoroionophore **30** à l'état libre n'est pas fluorescent puisqu'il implique un transfert d'électron photoinduit de l'amine du macrocycle vers le fluorophore bis(terpyridyl)ruthénium(II).^[152] Le macrocycle, possédant des atomes donneurs O et N permet la complexation sélective des gros cations. Une exaltation de fluorescence est donc naturellement observée dans un solvant CH₃CN / H₂O 7:3 v/v avec l'ajout de mercure, préférentiellement au Pb²⁺, Cu²⁺ et Cd²⁺.



Transfert de charge photoinduit

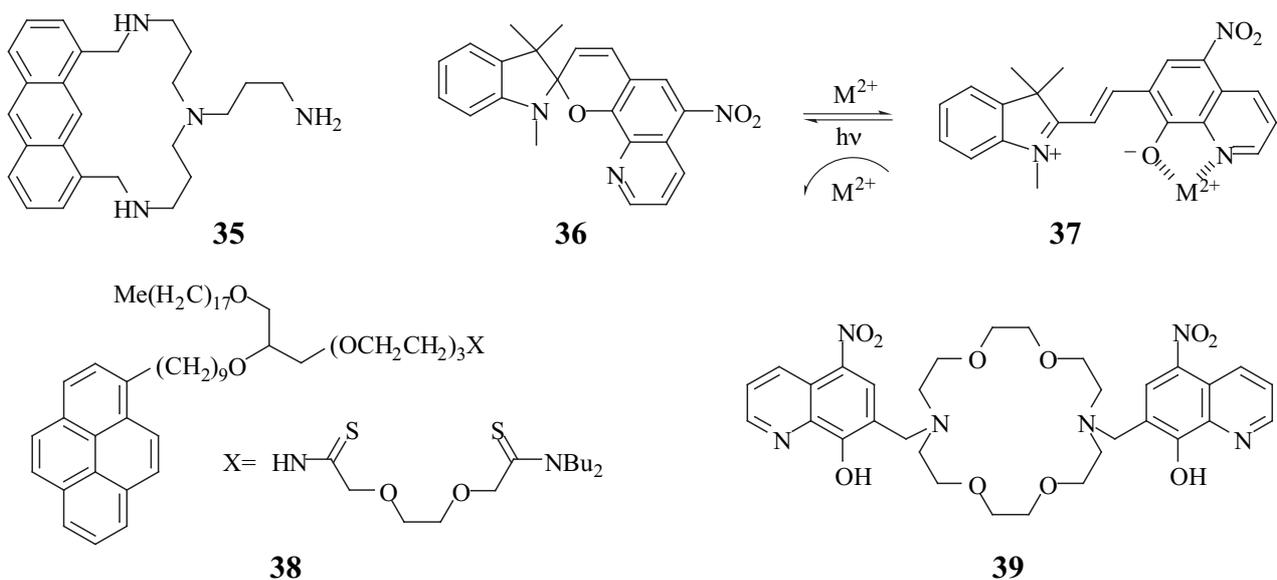
Les fluoroionophores **31**^[153], **32**^[154] et **33**^[155] mettent à profit des fonctions thioéthers pour complexer sélectivement le mercure. La molécule **31** est utilisable dans un milieu partiellement aqueux 1,4-dioxane / H₂O 6:4 v/v dans un domaine de pH allant de 1 à la neutralité. Hg²⁺ interagit avec l'amine donneuse ce qui induit un déplacement spectral vers le bleu et une exaltation de fluorescence, sans interférence avec une grande quantité de métaux de transition. Seul Ag⁺ forme un complexe plus stable, mais entraîne de moindres effets photophysiques. Les fluorophores **32** et **33** sont stables à la lumière, possèdent un rendement quantique élevé et sont excitables dans le visible. En revanche, seul un solvant organique comme l'acétonitrile est utilisable. La complexation de Hg²⁺, et dans une moindre mesure celle de Cu²⁺ et Ag⁺, défavorise la conjugaison entre le donneur et l'accepteur du fluorophore et exalte la fluorescence issue de l'état "localement excité". Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ et Pb²⁺ ne montrent aucun effet photophysique pour ces deux fluoroionophores.

Le fluoroionophore **34** est composé d'une benzoxazinone conjuguée à l'amine d'un ionophore macrocyclique.^[156] Le mercure et le plomb, coordonnés au groupe donneur du fluorophore à transfert de charge, induisent un déplacement vers le bleu des spectres d'absorption et de fluorescence.^[157] L'augmentation de la fluorescence est expliquée par la rigidification du ligand lors de la complexation. Le cadmium, les cations alcalins et alcalino-terreux possèdent des constantes de complexation et des effets photophysiques associés plus faibles que pour Hg²⁺ et Pb²⁺.



Autres types de fluoroionophores

Le composé **35** est un exemple de fluoroionophore mettant à profit l'effet "d'atome lourd" du mercure.^[158,159] Dans l'eau à pH = 7, le mercure est complexé par l'amine tertiaire et l'amine primaire terminale. Il forme également un complexe- π avec l'anthracène. Ainsi, plutôt que d'entraver le transfert d'électron photoinduit des amines secondaires vers l'anthracène, il amplifie l'extinction de la fluorescence par couplage spin-orbite. Aucun effet comparable n'est constaté avec tous les autres cations divalents et trivalents testés, excepté le Cu^{2+} .



Le fluoroionophore photochrome **36** a un comportement particulier : l'ajout de mercure dans le benzène donne lieu à une ouverture du cycle pour permettre la complexation du cation avec l'hydroxyquinoléine nitrée **37**.^[160] Le système est pleinement réversible, car l'excitation dans le visible conduit à l'éjection du métal pour retrouver la forme **36** initiale. Le zinc reste malgré tout un cation interférent important.

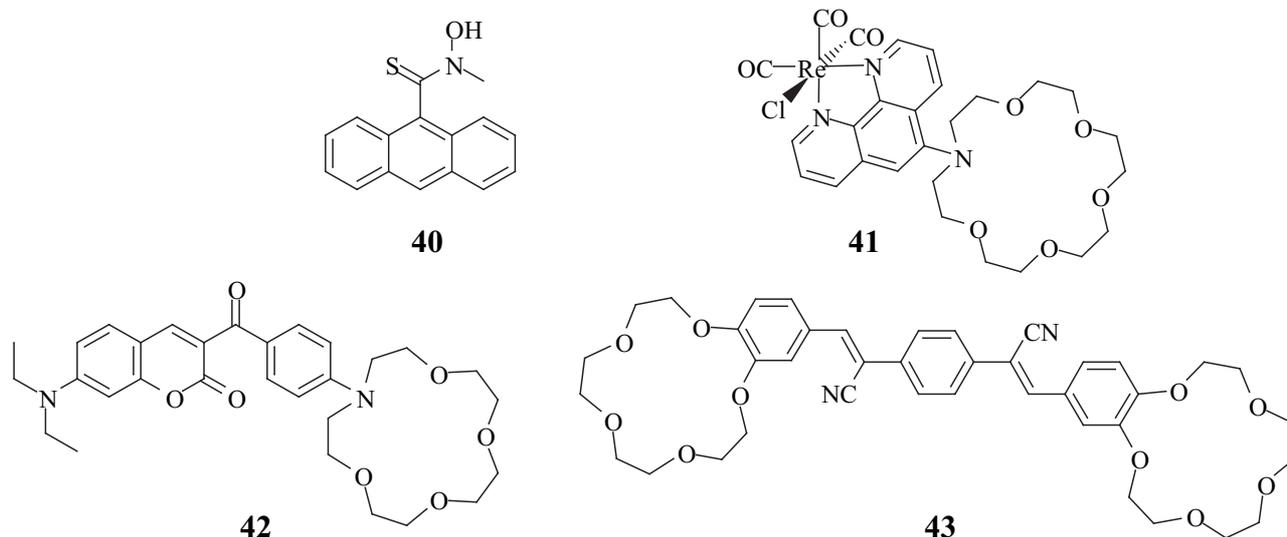
Le composé **38**, au niveau de la couche bilipidique de vésicules très stables en milieu aqueux, tend à s'aggréger et à former une grande quantité d'excimères. Le mercure, sélectivement complexé par les fonctions thioamides du podant terminal, induit une réorganisation de la double couche pour

minimiser la répulsion électrostatique et conduit à une diminution de la fluorescence des excimères au profit des monomères.^[161]

Le fluoroionophore **39** possède enfin, à l'instar du composé **37**, deux fluorophores hydroxyquinoléines nitrées pour la détection du mercure dans un mélange MeOH / H₂O 1:1 v/v.^[162] Les 8-hydroxyquinoléines ne sont pas fluorescentes à l'état neutre. La complexation avec le mercure permet d'exalter leur fluorescence mais ce fluoroionophore est cependant peu sélectif.

V.2. FLUOROIONOPHORES POUR LA DETECTION DU PLOMB

Comparativement aux sondes conçues pour la détection du mercure, très peu d'exemples de fluoroionophores sélectifs du plomb existent actuellement dans la littérature. Le composé **40** tire profit du transfert d'électron photoinduit de la fonction thioamide qui inhibe la fluorescence de l'anthracène.^[163] La complexation du plomb dans l'eau entrave ce transfert d'électron sans pour autant donner lieu à une dégradation chimique de la fonction thioamide, très fréquente en solvant aqueux.



La fluorescence du composé **41**, dont le fluorophore à base de rhénium émet dans le domaine visible, est exaltée en présence de plomb dans le méthanol.^[164] La sélectivité reste à déterminer avec précision, mais paraît satisfaisante face aux cations alcalino-terreux. Le fluoroionophore **42** emploie une cétoaminocoumarine, excitable à grandes longueurs d'onde, pour la détection sélective du plomb (face à quelques cations alcalino-terreux, lourds et de transition) dans l'acétonitrile grâce à un processus de transfert de charge photoinduit.^[165] Le déplacement modéré vers le rouge ainsi que l'augmentation de fluorescence conduisent à proposer la formation d'un complexe 2:2 (M₂L₂) "sandwich" où les cations Pb²⁺ interagissent simultanément avec l'amine donneuse du macrocycle et avec les fonctions carbonyles acceptrices de la coumarine. L'ajout d'eau dans le milieu atténue néanmoins l'efficacité de ce fluoroionophore ce qui constitue un inconvénient de taille. Un autre exemple basé sur le transfert de charge photoinduit consiste en un tetrapeptide fonctionnalisé, *via* un espaceur, par un fluorophore dansylamide.^[166] Le plomb modifie la polarité de son environnement et induit vraisemblablement une déprotonation de la fonction sulfonamide. Ce

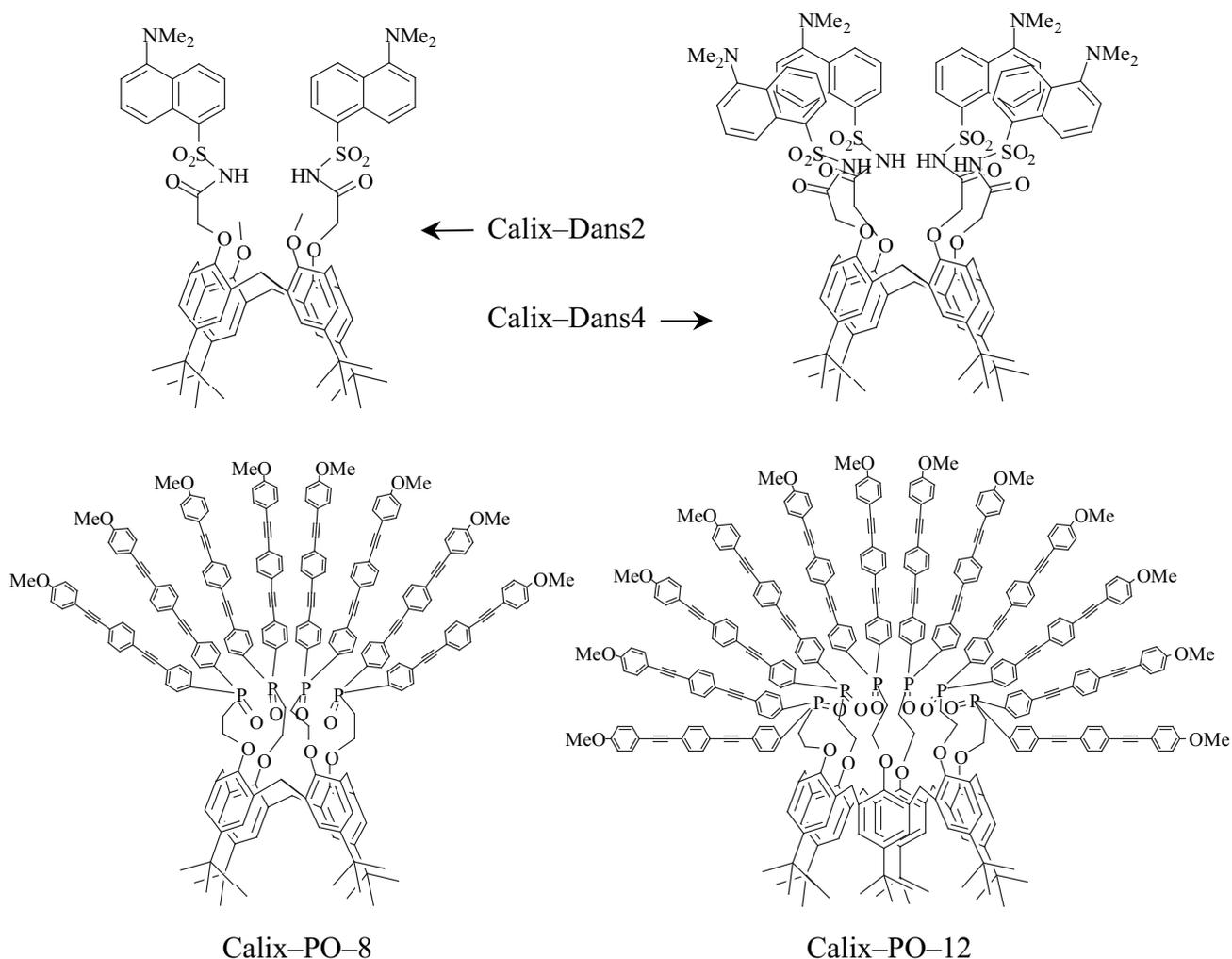
Le système est actif en milieu aqueux, réversible, sélectif vis-à-vis de Zn^{2+} , Ca^{2+} et Cd^{2+} , et permet une mesure ratiométrique de la fluorescence pour aboutir à une limite de détection du plomb proche de 10 mg L^{-1} .

Enfin, le fluoroionophore **43** est capable de détecter le plomb.^[167] Le complexe montre une “exaltation de fluorescence par autoassemblage” dont l’origine photophysique demande à être clarifiée. De même, la sélectivité du système n’est pas démontrée.

CONCLUSION

La recherche bibliographique montre qu'il existe finalement très peu d'exemples de fluoroionophores de métaux lourds opérationnels en milieu aqueux (ou partiellement aqueux) dont les propriétés de sélectivité s'accompagnent d'une sensibilité suffisante, c'est-à-dire avec une limite de détection inférieure à environ $25 \mu\text{g L}^{-1}$, et d'une bonne stabilité photochimique. Une excitation et une émission dans le domaine visible sont des qualités supplémentaires pour des applications pratiques. Par ailleurs, seuls deux exemples de fluoroionophores de métaux lourds utilisent les qualités complexantes des calixarènes. Enfin, si quelques fluoroionophores sélectifs du mercure ont été développés ces dernières années, rares sont les sondes fluorescentes capable de reconnaître le plomb. Concevoir et réaliser un fluoroionophore qui répond à toutes ces attentes est pour ces raisons une entreprise difficile qui représente encore un véritable défi.

A la suite de ce travail bibliographique, il est intéressant d'élaborer des fluoroionophores à base de calixarènes en choisissant des fonctions complexantes sulfonamides^[100,101,168] ou oxydes de phosphine^[102,103] comme substituants (cf. paragraphe III.2.2). C'est pourquoi nous avons conçu les molécules cibles ci-dessous. Elles sont susceptibles de montrer des propriétés photophysiques et complexantes adaptées à la détection du mercure et du plomb, et feront l'objet du travail présenté respectivement dans les Chapitres 2 et 3 de cette Première Partie :



Références bibliographiques

1. E.O. Uthus and C.D. Seaborn. *"Deliberations and evaluations of the approaches, endpoints and paradigms for dietary recommendations of the other trace elements"*, J. Nutr., **1996**, 126, 2452-2459.
2. M. Boisset. CNAM (Conservatoire National des Arts et Métiers). *"Contamination des denrées alimentaires par les métaux toxiques"*, **2000**, Paris.
3. Directive 2000/60/EC du Conseil du 23 Octobre 2000. *"Cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau"*, **2000**, L 327/1.
4. OMS (WHO: World Health Organization). *"Environmental health criteria 1: Mercury"*, **1976**, Genève.
5. G.E. Mc Keown-Eyssen, J. Ruedy and A. Neims. *"Methylmercury poisoning in northern Québec. II Neurologic findings in children"*, Am. J. Epidemiol., **1983**, 118, 470-479.
6. T. Kjellström, P. Kennedy, S. Wallis and C. Mantell. National Swedish Environment Research Board. *"Physical and mental development of children with prenatal exposure to mercury from fish. Stage 1. Preliminary tests at age 4"*, **1986**, Solna.
7. D.R. Juberg. American Council on Science and Health. *"Lead and Human Health: An Update. 2nd Edition"*, **2000**.
8. A. Pichard. INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques). *"Mercures et dérivés du mercure"*, **2000**, 1-43.
9. M. Falcy, A. Hesbert, D. Jargot, J.C. Protois, M. Reynier, O. Schneider and P. Serre. INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité). *"Plomb et composés minéraux"*, **1998**.
10. R. Pinel, M. Astruc and O. Donard. *"Les organométalliques en traces dans l'environnement aquatique"*, L'Actualité Chimique, **1990** (Mai-Juin), 110-116.
11. A.K. Das, M. de la Guardia and M.L. Cervera. *"Literature survey of on-line elemental speciation in aqueous solutions"*, Talanta, **2001**, 55, 1-28.
12. O. Errecalde, G. Maury and R. Pinel. *"Les phénomènes de biométhylation des métaux dans l'environnement"*, L'Actualité Chimique, **1995** (Avril-Mai), 35-39.
13. J.-L. Godet, D. Marchand and D. Tricard. Direction Générale de la Santé. *"Qualité des eaux d'alimentation 1993-1994-1995"*, **1998**, Paris.
14. OMS (WHO: World Health Organization). *"Directives de qualité pour l'eau de boisson. 2^{ème} Edition. Volume 1: Recommandations"*, **1994**, Genève, 144-157.
15. F. Declôître. *"La part des différents aliments dans l'exposition au plomb, au cadmium et au mercure en France"*, Cah. Nutr. Diet., **1998**, 33, 167-175.
16. F. Hubber, U. Schmidt and H. Kirchmann. *"Aqueous chemistry of organolead and organothallium compounds in the presence of microorganisms"*, in ACS Symposium n°82, F.E. Brinckman and J.M. Bellama (eds.), American Chemical Society: Washington D.C., **1978**.
17. Décret n°91-257 du 7 mars 1991. *"Décret relatif aux eaux destinées à la consommation humaine et à l'exclusion des eaux minérales naturelles"*, **1991**.
18. Directive 98/83/EC du Conseil du 3 Novembre 1998. *"The quality of water intended for human consumption"*, **1998**, L 330/32-54.
19. OMS (WHO: World Health Organization). *"Directives de qualité pour l'eau de boisson. 2^{ème} Edition. Volume 2: Critères d'hygiène et documents à l'appui"*, **1996**, Genève, 1016-1024.
20. J. Vandegans, A.-M. de Kersabiec and M. Hoenig. *"Spectrométrie d'absorption atomique"*, Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et Caractérisation (P 2825), 1-27.
21. M. Pinta. *"Spectrométrie d'émission de flamme"*, Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et Caractérisation (P 2815), 1-12.

22. R. Botter and G. Bouchoux. *"Spectrométrie de masse"*, Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et Caractérisation (P 2615), 1-39.
23. J.-M. Mermet and E. Poussel. *"Couplage plasma induit par haute fréquence - spectrométrie de masse"*, Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et Caractérisation (P 2720), 1-11.
24. O.S. Wolfbeis, ed. *"Fiber Optic and Chemical Sensors and Biosensors"*, Vol. 1 & 2, CRC Press: Boca Raton, Florida, **1991**.
25. O.S. Wolfbeis. *"Fiber optical fluorosensors in analytical and clinical chemistry"*, in *Molecular Luminescence Spectroscopy, Methods and Applications Part 2*, S.G. Schulman (ed.), Chemical Analysis Series, Vol. 77, John Wiley & Sons: New York, **1987**, pp. 129-281.
26. H. Hisamoto and K. Suzuki. *"Ion-selective optodes: current developments and future prospects"*, Trends Anal. Chem., **1999**, 18 (8), 513-524.
27. E. Bakker, P. Bühlmann and E. Pretsch. *"Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 1. General Characteristics"*, Chem. Rev., **1997**, 97 (8), 3083-3132.
28. P. Bühlmann, E. Pretsch and E. Bakker. *"Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 2. Ionophores for Potentiometric and Optical Sensors"*, Chem. Rev., **1998**, 98 (4), 1593-1687.
29. C. Krause, T. Werner, C. Huber and O.S. Wolfbeis. *"Emulsion-Based Fluorosensors for Potassium Featuring Improved Stability and Signal Change"*, Anal. Chem., **1999**, 71 (23), 5304-5308.
30. G. Liebsch, I. Klimant, C. Krause and O.S. Wolfbeis. *"Fluorescent Imaging of pH with Optical Sensors Using Time Domain Dual Lifetime Referencing"*, Anal. Chem., **2001**, 73 (17), 4354-4363.
31. B. Valeur, F. Badaoui, E. Bardez, J. Bourson, P. Boutin, A. Chatelain, I. Devol, B. Larrey, J.P. Lefèvre and A. Soulet. *"Cation-Responsive Fluorescent Sensors. Understanding of structural and environmental effects"*, in *Chemosensors of Ion and Molecule Recognition*, J.P. Desvergne and A.W. Czarnik (eds.), Kluwer Academic Publishers, **1997**, pp. 195-220.
32. A. Soulet. *"Mise au Point de Photocapteurs Chimiques à base de Sondes Fluorescentes Séquestrées dans des films "Sol-Gel""*, Ecole Normale Supérieure de Cachan, Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaire et Macromoléculaire, UMR 8531, Thèse Spécialité Chimie-Physique, **1999**.
33. M. Ahmad and R. Narayanaswamy. *"Optical fibre Al(III) sensor based on solid surface fluorescence measurement"*, Sens. Actuators, B, **2002**, 81, 259-266.
34. B. Valeur. *"Molecular Fluorescence. Principles and Applications"*, **2002**, Wiley-VCH: Weinheim.
35. J.-M. Lehn. *"Perspectives in Supramolecular Chemistry - From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization"*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **1990**, 29, 1304-1319.
36. J.-M. Lehn. *"La chimie supramoléculaire"*, La Recherche, **2000**, 331.
37. V. Balzani, A. Credi and M. Venturi. *"The Bottom-Up Approach to Molecular-Level Devices and Machines"*, Chem. Eur. J., **2002**, 8 (24), 5525-5532.
38. L. Fabbrizzi and A. Poggi. *"Sensors and Switches from Supramolecular Chemistry"*, Chem. Soc. Rev., **1995**, 197-202.
39. B. Valeur. *"Principles of Fluorescence Probe Design for Ion Recognition"*, in *Topics in Fluorescence Spectroscopy*, J.R. Lakowicz (ed.), Probe Design and Chemical Sensing, Vol. 4, Plenum Press: New York, **1994**, pp. 21-48.
40. R.G. Pearson. *"Hard and Soft Acids and Bases"*, J. Am. Chem. Soc., **1963**, 85 (22), 3533-3539.
41. R.G. Pearson. *"Hard and Soft Acids and Bases, HSAB, Part I. Fundamental principles"*, J. Chem. Educ., **1968**, 45 (9), 581-587.
42. R.G. Pearson. *"Hard and Soft Acids and Bases, HSAB, Part II. Underlying theories"*, J. Chem. Educ., **1968**, 45 (10), 643-648.

43. M. Baaden, F. Berny, C. Boehme, N. Muzet, R. Schurhammer and G. Wipff. *"Interaction of trivalent lanthanide cations with phosphoryl derivatives, amide, anisole, pyridine and triazine ligands: a quantum mechanics study"*, J. Alloys Compd., **2000**, 303-304, 104-111.
44. R.G. Pearson. *"Recent Advances in the Concept of Hard and Soft Acids and Bases"*, J. Chem. Educ., **1987**, 64 (7), 561-567.
45. R.D. Hancock and A.E. Martell. *"Ligand Design for Selective Complexation of Metal Ions in Aqueous Solution"*, Chem. Rev., **1989**, 89, 1875-1914.
46. R.M. Izatt, J.S. Bradshaw, S.A. Nielsen, J.D. Lamb and J.J. Christensen. *"Thermodynamic and Kinetic Data for Cation-Macrocyclic Interaction"*, Chem. Rev., **1985**, 85, 271-339.
47. N.N. Greenwood and A. Earnshaw. *"Chemistry of the Elements (Second Edition)"*, Butterworth-Heinemann ed, **1998**, Reed Educational and Professional Publishing Ltd: Oxford.
48. J.E. Huheey, E.A. Keiter and R.L. Keiter. *"Chimie Inorganique"*, **1996**, De Boeck & Larcier: Paris.
49. J. Parr. *"Some recent coordination chemistry of lead(II)"*, Polyhedron, **1997**, 16 (4), 551-566.
50. R.M. Izatt, K. Pawlak, J.S. Bradshaw and R.L. Bruening. *"Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocyclic Interaction with Cations, Anions, and Neutral Molecules"*, Chem. Rev., **1995**, 95 (7), 2529-2586.
51. M.L.P. Reddy and T. Francis. *"Recent advances in the solvent extraction of mercury(II) with calixarenes and crown ethers"*, Solvent Extr. Ion Exch., **2001**, 19 (5), 839-863.
52. C.D. Gutsche. *"Calixarenes Revisited"*, Monographs in Supramolecular Chemistry, ed. J.F. Stoddart, **1998**, The Royal Society of Chemistry: Cambridge.
53. V. Böhmer. *"Calixarenes, Macrocycles with (Almost) Unlimited Possibilities"*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **1995**, 34, 713-745.
54. Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield and J. Vicens, eds. *"Calixarenes 2001"*, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, **2001**.
55. S. Shinkai. *"Calixarenes - The Third Generation of Supramolecules"*, Tetrahedron, **1993**, 49 (40), 8933-8968.
56. A. Ikeda and S. Shinkai. *"Novel Cavity Design Using Calix[n]arene Skeletons: Toward Molecular Recognition and Metal Binding"*, Chem. Rev., **1997**, 97 (5), 1713-1734.
57. C.D. Gutsche, B. Dhawan, J.A. Levine, K. Hyun No and L.J. Bauer. *"Calixarenes 9. Conformational isomers of the ethers and esters of calix[4]arenes"*, Tetrahedron, **1983**, 39 (3), 409-426.
58. F. Arnaud-Neu. *"Solution Chemistry of Lanthanide Macrocyclic Complexes"*, Chem. Soc. Rev., **1994**, 23, 235-241.
59. V. Bocchi, D. Foina, A. Pochini, R. Ungaro and G.D. Andreotti. *"Synthesis, ¹H NMR, ¹³C NMR spectra and conformational preference of open chain ligands on lipophilic macrocycles"*, Tetrahedron, **1982**, 38 (3), 373-378.
60. M.A. McKervery, E.M. Seward, G. Ferguson, B.L. Ruhl and S.J. Harris. *"Synthesis, X-Ray Crystal Structures, and Cation Transfer Properties of Alkyl Calixaryl Acetates, a New Series of Molecular Receptors"*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1985**, 388-390.
61. F. Arnaud-Neu, E.M. Collins, M. Deasy, G. Ferguson, S.J. Harris, B. Kaitner, A.J. Lough, M.A. McKervery, E. Marques, B.L. Ruhl, M.-J. Schwing-Weill and E.M. Seward. *"Synthesis, X-ray Crystal Structures, and Cation-Binding Properties of Alkyl Calixaryl Esters and Ketones, a New Family of Macrocyclic Molecular Receptors"*, J. Am. Chem. Soc., **1989**, 111, 8681-8691.
62. F. Arnaud-Neu, G. Barrett, S. Cremin, M. Deasy, G. Ferguson, S.J. Harris, A.J. Lough, L. Guerra, M.A. McKervery, M.-J. Schwing-Weill and P. Schwinté. *"Selective Alkali-metal Cation Complexation by Chemically Modified Calixarenes. Part 4. Effects of Substituent Variation on the Na⁺/K⁺ Selectivity in the Ester Series and X-Ray Crystal Structure of the Trifluoroethyl Ester"*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, **1992**, 1119-1125.

63. A. Arduini, A. Pochini, S. Reverberi, R. Ungaro, G.D. Andreetti and F. Ugozzoli. *"The preparation and properties of a new lipophilic sodium selective ether ester ligand derived from p-t-butylcalix[4]arene"*, *Tetrahedron*, **1986**, 42 (7), 2089-2100.
64. G. Ferguson, B. Kaitner, M.A. McKerverey and E.M. Seward. *"Synthesis, X-Ray Crystal Structure, and Cation Transfer Properties of a Calix[4]arene Tetraketone, a New Versatile Molecular receptor"*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 584-585.
65. F. Arnaud-Neu, G. Barrett, S.J. Harris, M. Owens, M.A. McKerverey, M.-J. Schwing-Weill and P. Schwinté. *"Cation Complexation by Chemically Modified Calixarenes. 5. Protonation Constants for Calixarene Carboxylates and Stability Constants of Their Alkali and Alkaline-Earth Complexes"*, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 2644-2650.
66. F. Arnaud-Neu, M.-J. Schwing-Weill, K. Ziat, S. Cremin, S.J. Harris and M.A. McKerverey. *"Selective Alkali and Alkaline Earth Cation Complexation by Calixarene Amides"*, *New J. Chem.*, **1991**, 15, 33-37.
67. N. Muzet, G. Wipff, A. Casnati, L. Domiano, R. Ungaro and F. Ugozzoli. *"Alkaline earth and uranyl cation complexes of a calix[4]arene-tetraamide: MD and FEP simulations in aqueous and acetonitrile solutions and X-ray structure of its Sr(Picrate)₂ complex"*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1996**, 1065-1075.
68. G. Calestani, F. Ugozzoli, A. Arduini, E. Ghidini and R. Ungaro. *"Encapsulated Potassium Cation in a New Calix[4]arene Neutral Ligand: Synthesis and X-Ray Crystal Structure"*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 344-346.
69. S.-K. Chang, S.-K. Kwon and I. Cho. *"Calixarene-Based Amide Ionophores for Group IIA Metal Cations"*, *Chem. Lett.*, **1987**, 947-948.
70. E. Ghidini, F. Ugozzoli, R. Ungaro, S. Harkema, A. Abu El-Fadl and D.N. Reinhoudt. *"Complexation of Alkali etal Cations by Conformationally Rigid, Stereoisomeric Calix[4]arene Crown Ethers: A Quantitative Evaluation of Preorganization"*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112 (19), 6979-6985.
71. C. Alfieri, E. Dradi, A. Pochini, R. Ungaro and G.D. Andreetti. *"Synthesis, and X-Ray Crystal and Molecular Structure of a Novel Macro-bicyclic Ligand: Crowned p-t-Butyl-calix[4]arene"*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 1075-1077.
72. P.J. Dijkstra, J.A.J. Brunink, K.E. Bugge, D.N. Reinhoudt, S. Harkema, R. Ungaro, F. Ugozzoli and E. Ghidini. *"Kinetically Stable Complexes of Alkali Cations with Rigidified Calix[4]arenes: Synthesis, X-ray Structures, and Complexation of Calixcrowns and Calixspherand"*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111 (19), 7567-7575.
73. R. Ungaro, A. Casnati, F. Ugozzoli, A. Pochini, J.-F. Dozol, C. Hill and H. Rouquette. *"1,3-Dialkoxycalix[4]arenecrowns-6 in 1,3-Alternate Conformation: Cesium-Selective Ligands that Exploit Cation-Arene Interactions"*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33 (14), 1506-1509.
74. D.N. Reinhoudt, P.J. Dijkstra, P.J.A. in't Veld, K.E. Bugge, S. Harkema, R. Ungaro and E. Ghidini. *"Kinetically Stable Complexes of Alkali Cations with Rigidified Calix[4]arenes. X-ray Structure of a Calixspherand Sodium Picrate Complex"*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109 (15), 4761-4762.
75. W. Bakker, M. Haas, C. Khoo-Beattie, R. Ostaszewski, S.M. Franken, H.J. den Hertog, W. Verboom, D. de Zeeuw, S. Harkema and D.N. Reinhoudt. *"Kinetically Stable Complexes of Alkali Cations with Calixspherands: An Evaluation of Shielding"*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116 (1), 123-133.
76. V. Böhmer, G. Ferguson, J.F. Gallagher, A.J. Lough, M.A. McKerverey, E. Madigan, M.B. Moran, J. Phillips and G. Williams. *"Synthesis and X-Ray Molecular Structures of p-tert-Butylcalix[4]arenes with Diamide Bridges Spanning the 1,3-(Distal) Positions on the Lower Rim"*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1993**, 1521-1527.
77. R. Seangprasertkij, Z. Asfari, F. Arnaud-Neu, J. Weiss and J. Vicens. *"A Schiff Base p-tert-Butylcalix[4]arene. Synthesis and Metal Ion Complexation"*, *J. Inclusion Phenom.*, **1992**, 14, 141.
78. A. Ikeda and S. Shinkai. *"On the Origin of High Ionophoricity of 1,3-Alternate Calix[4]arenes: π -Donor Participation in Complexation of Cations and Evidence for Metal-Tunneling through the Calix[4]arene Cavity"*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116 (7), 3102-3110.

79. A. Ikeda, T. Tsudera and S. Shinkai. "Molecular Design of a "Molecular Syringe" Mimic for Metal Cations Using a 1,3-Alternate Calix[4]arene Cavity", *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 3568-3574.
80. K. Iwamoto and S. Shinkai. "Syntheses and Ion Selectivity of All Conformational Isomers of Tetrakis((ethoxycarbonyl)methoxy)calix[4]arene", *J. Org. Chem.*, **1992**, 57 (26), 7066-7073.
81. J. Guillon, J.-M. Léger, P. Sonnet, C. Jarry and M. Robba. "Synthesis of Cone, Partial-Cone, and 1,3-Alternate 25,27-Bis[1-(2-ethyl)hexyl]- and 25,27-Bis[1-(2-tert-butoxy)ethyl]calix[4]arene-crown-6 Conformers as Potential Selective Cesium Extractants", *J. Org. Chem.*, **2000**, 65 (24), 8283-8289.
82. A.T. Yordanov, B.R. Whittlesey and D.M. Roundhill. "Calixarenes Derivatized with Sulfur-Containing Functionalities as Selective Extractants for Heavy and Precious Metal Ions", *Inorg. Chem.*, **1998**, 37 (14), 3526-3531.
83. A.T. Yordanov and D.M. Roundhill. "Chemically modified calix[4]arenes as selective complexants for heavy metal ions: comparison with crowns and thiocrowns", *New J. Chem.*, **1996**, 20 (4), 447-451.
84. A.T. Yordanov, D.M. Roundhill and J.T. Mague. "Extraction selectivities of lower rim substituted calix[4]arene hosts induced by variations in the upper rim substituents", *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, 250, 295-302.
85. X. Zeng, X. Leng, L. Chen, H. Sun, F. Xu, Q. Li, X. He and Z.-Z. Zhang. "Novel bis(phenylselenoalkoxy)calix[4]arene molecular tweezer receptors as sensors for ion-selective electrodes", *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2002**, 796-801.
86. P.L.H.M. Cobben, R.J.M. Egberink, J.G. Bomer, P. Bergveld, W. Verboom and D.N. Reinhoudt. "Transduction of Selective Recognition of Heavy Metal Ions by Chemically Modified Field Effect Transistors (CHEMFETs)", *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114 (26), 10573-10582.
87. X. Zeng, L. Weng, L. Chen, X. Leng, Z. Zhang and X. He. "Improved silver ion-selective electrodes using novel 1,3-bis(2-benzothiazolyl)thioalkoxy-p-tert-butylcalix[4]arenes", *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 4917-4921.
88. X. Zeng, L. Weng, L. Chen, F. Xu, Q. Li, X. Leng, X. He and Z.-Z. Zhang. "The syntheses and Ag⁺-selective electrode properties of benzothiazolylthioalkoxy functionalized calix[4]arenes: an investigation of the structure-selectivity relationship in the ionophore-based ISEs", *Tetrahedron*, **2002**, 58, 2647-2658.
89. L. Chen, H. Ju, X. Zeng, X. He and Z. Zhang. "Silver ion-selective electrodes based on novel containing benzothiazolyl calix[4]arene", *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 437, 191-197.
90. J. Lu, R. Chen and X. He. "A lead ion-selective electrode based on a calixarene carboxyphenyl azo derivative", *J. Electr. Chem.*, **2002**, 528, 33-38.
91. J. Lu, X. Tong and X. He. "A mercury ion-selective electrode based on a calixarene derivative containing the thiazole azo group", *J. Electr. Chem.*, **2003**, 540, 111-117.
92. K. Kimura, K. Tatsumi, S. Yajima, S. Miyake, H. Sakamoto and M. Yokoyama. "Calix[4]arene Derivative Bearing π -Coordinate Substituents as Neutral Carrier for Silver Ion Sensors", *Chem. Lett.*, **1998**, 833-834.
93. L. Chen, X. Zeng, H. Ju, X. He and Z. Zhang. "Calixarene derivatives as the sensory molecules for silver ion-selective electrode", *Microchem. J.*, **2000**, 65, 129-135.
94. L. Chen, X. He, B. Zhao and Y. Liu. "Calixarene derivative as the neutral carrier in silver ion-selective electrode and liquid membrane transport", *Anal. Chim. Acta*, **2000**, 417, 51-56.
95. Y. Liu, B.-T. Zhao, L.-X. Chen and X.-W. He. "Liquid membrane transport and silver selective electrode based on novel bis(3-pyridinecarboxylate)calix[4]arene as ionophore", *Microchem. J.*, **2000**, 65, 75-79.
96. K.H. No, J.S. Kim, O.J. Shon, S.H. Yang, I.H. Suh, J.G. Kim, R.A. Bartsch and J.Y. Kim. "Synthesis of a Tetrahomodioxacalix[4]arene Tetraamide and the Crystal Structure of Its Lead Ion Complex", *J. Org. Chem.*, **2001**, 66 (18), 5976-5980.

97. A. Ceresa and E. Pretsch. "Determination of formal complex formation constants of various Pb^{2+} ionophores in the sensor membrane phase", *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 395, 41-52.
98. F. Arnaud-Neu, G. Barrett, D. Corry, S. Cremin, G. Ferguson, J.F. Gallagher, S.J. Harris, M.A. McKervey and M.-J. Schwing-Weill. "Cation complexation by chemically modified calixarenes. Part 10. Thioamide derivatives of *p*-tert-butylcalix[4]-, [5]- and [6]-arenes with selectivity for copper, silver, cadmium and lead. X-Ray molecular structures of calix[4]arene thioamide-lead(II) and calix[4]arene amide-copper(II) complexes", *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1997**, 575-579.
99. W. Wroblewski, Z. Brzozka, R.G. Janssen, W. Verboom and D.N. Reinhoudt. "Lead versus cadmium selectivity of ion selective electrodes based on thiophosphorylated calix[6]arene ionophores", *New J. Chem.*, **1996**, 20 (4), 419-426.
100. G.G. Talanova, H.-S. Hwang, V.S. Talanov and R.A. Bartsch. "Calix[4]arenes with a novel proton-ionizable group: synthesis and metal ion separations", *Chem. Commun.*, **1998**, 419-420.
101. G.G. Talanova, H.-S. Hwang, V.S. Talanov and R.A. Bartsch. "Calix[4]arenes with hard donor groups as efficient soft cation extractants. Remarkable extraction selectivity of calix[4]arene *N*-(*X*)sulfonylcarboxamides for Hg^{II} ", *Chem. Commun.*, **1998**, 1329-1330.
102. F. Arnaud-Neu, J.K. Browne, D. Byrne, D.J. Marrs, M.A. McKervey, P. O'Hagan, M.-J. Schwing-Weill and A. Walker. "Extraction and Complexation of Alkali, Alkaline Earth, and *F*-Element Cations by Calixaryl Phosphine Oxides", *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5 (1), 175-186.
103. F. Cadogan, P. Kane, M.A. McKervey and D. Diamond. "Lead-Selective Electrodes Based on Calixarene Phosphine Oxide Derivatives", *Anal. Chem.*, **1999**, 71, 5544-5550.
104. J.R. Lakowicz. "Principle of fluorescence spectroscopy", **1983**, Plenum Press: New York.
105. A.P. de Silva, H.Q.N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A.J.M. Huxley, C.P. McCoy, J.T. Rademacher and T.E. Rice. "Signaling Recognition Events with Fluorescent Sensors and Switches", *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 1515-1566.
106. B. Valeur and I. Leray. "Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition", *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 205, 3-40.
107. M.H. Keefe, K.D. Benkstein and J.T. Hupp. "Luminescent sensor molecules based on coordinated metals: a review of recent developments", *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 205, 201-228.
108. A.W. Czarnik, ed. "Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition", ACS Symposium Series 538, ed. M.J. Comstock, American Chemical Society: Washington, DC, **1993**.
109. J.P. Desvergne and A.W. Czarnik, eds. "Chemosensors of Ion and Molecule Recognition", NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, **1997**.
110. K. Rurack. "Flipping the light switch 'ON' - the design of sensor molecules that show cation-induced fluorescence enhancement with heavy and transition metal ions", *Spectrochim. Acta, Part A*, **2001**, 57, 2161-2195.
111. L. Prodi, F. Bolletta, M. Montalti and N. Zaccheroni. "Luminescent chemosensors for transition metal ions", *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 205, 59-83.
112. C. Bargossi, M.C. Fiorini, M. Montalti, L. Prodi and N. Zaccheroni. "Recent developments in transition metal ion detection by luminescent chemosensors", *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 208, 17-32.
113. R.A. Bissell, A.P. de Silva, H.Q.N. Gunaratne, P.L.M. Lynch, G.E.M. Maguire, C.P. McCoy and K.R.A.S. Sandanayake. "Fluorescent PET (Photoinduced Electron Transfer) Sensors", in *Topics in Current Chemistry*, J. Mattay, M.J.S. Dewar, J.D. Dunitz, K. Hafner, S. Itô, J.-M. Lehn, K.N. Raymond, C.W. Rees, J. Thiem and F. Vögtle (eds.), Photoinduced Electron Transfer V, Vol. 168, Springer-Verlag: Berlin, **1993**, pp. 223-264.
114. A.P. de Silva, T. Gunnlaugsson and T.E. Rice. "Recent Evolution of Luminescent Photoinduced Electron Transfer Sensors. A Review", *Analyst*, **1996**, 121, 1759-1762.
115. A.P. de Silva and S.A. de Silva. "Fluorescent Signalling Crown Ethers; 'Switching On' of Fluorescence by Alkali Metal Ion Recognition and Binding in situ", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1709-1710.

116. A.P. de Silva, H.Q.N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A.J.M. Huxley, C.P. McCoy, J.T. Rademacher and T.E. Rice. "Supramolecular Photoionic Devices: Photoinduced Electron Transfer (PET) Systems with Switchable Luminescence Output", in *Advances in Supramolecular Chemistry*, Vol. 4, JAI Press Inc., **1997**, pp. 1-53.
117. R.A. Bissell, A.P. de Silva, H.Q.N. Gunaratne, P.L.M. Lynch, C.P. McCoy, G.E.M. Maguire and K.R.A.S. Sandanayake. "Fluorescent Photoinduced Electron-Transfer Sensors. The Simple Logic and Its Extensions", in *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition*, A.W. Czarnik (ed.), ACS Symposium Series 538, American Chemical Society: Washington, DC, **1993**, pp. 45-58.
118. L. Fabbriizzi, M. Licchelli, L. Parodi, A. Poggi and A. Taglietti. "The Molecular Design of Fluorescent Sensors for Ionic Analytes", *J. Fluoresc.*, **1998**, 8 (3), 263-271.
119. I. Aoki, T. Sakaki and S. Shinkai. "A New Metal Sensory System Based on Intramolecular Fluorescence Quenching on the Ionophoric Calix[4]arene Ring", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 730-732.
120. F. Fages. "Fluorescent, siderophore-based hydroxamate chelators for the detection of transition-metal ions", in *Chemosensors of Ion and Molecule Recognition*, J.P. Desvergne and A.W. Czarnik (eds.), NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, **1997**, pp. 221-240.
121. L. Fabbriizzi, M. Licchelli, P. Pallavicini, A. Perotti, A. Taglietti and D. Sacchi. "Fluorescent Sensors for Transition Metals Based on Electron-Transfer and Energy-Transfer Mechanisms", *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2 (1), 75-82.
122. R. Bergonzi, L. Fabbriizzi, M. Licchelli and C. Mangano. "Molecular switches of fluorescence operating through metal centred redox couples", *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 170, 31-46.
123. L. Fabbriizzi, M. Licchelli, P. Pallavicini, D. Sacchi and A. Taglietti. "Sensing of Transition Metals Through Fluorescence Quenching or Enhancement. A Review", *Analyst*, **1996**, 121, 1763-1768.
124. B. Valeur and I. Leray. "PCT (Photoinduced Charge Transfer) Fluorescent Molecular Sensors for Cation Recognition", in *New Trends in Fluorescence Spectroscopy, Applications to Chemical and Life Sciences*, B. Valeur and J.-C. Brochon (eds.), Springer Series on Fluorescence, Springer-Verlag: Berlin, **2001**, pp. 187-207.
125. I. Leray, J.-L. Habib-Jiwan, C. Branger, J.-P. Soumillion and B. Valeur. "Ion-responsive fluorescent compounds VI. Coumarin 153 linked to rigid crowns for improvement of selectivity", *J. Photochem. Photobiol., A*, **2000**, 135, 163-169.
126. J. Bourson and B. Valeur. "Ion-Responsive Fluorescent Compounds. 2. Cation-Steered Intramolecular Charge Transfer in a Crowned Merocyanine", *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93 (9), 3871-3876.
127. F.Z. Badaoui. "Reconnaissance ou photolibération de cations métalliques par des fluoroionophores de type donneur-accepteur", Conservatoire National des Arts et Métiers, Laboratoire de Chimie Générale, Thèse Spécialité Analyse Organique et Biologique, **1996**.
128. P. Plaza, I. Leray, P. Changenet-Barret, M.M. Martin and B. Valeur. "Reversible Bulk Photorelease of Strontium Ion from a Crown Ether-Linked Merocyanine", *ChemPhysChem*, **2002**, 3, 668-674.
129. I. Leray, F. O'Reilly, J.-L. Habib-Jiwan, J.-P. Soumillion and B. Valeur. "A new calix[4]arene-based fluorescent sensor for sodium ion", *Chem. Commun.*, **1999**, 795-796.
130. B. Valeur. "Fluorescent Probes for Evaluation of Local Physical and Structural Parameters", in *Molecular Luminescence Spectroscopy, Methods and Applications Part. 3*, S.G. Schulman (ed.), Chemical Analysis Series, Vol. 77, John Wiley & Sons: New York, **1993**, pp. 25-84.
131. T. Jin. "A new Na⁺ sensor based on intramolecular fluorescence energy transfer derived from calix[4]arene", *Chem. Commun.*, **1999**, 24, 2491-2492.
132. B. Valeur, J. Bourson, J. Pouget, M. Kaschke and N.P. Ernstring. "Tuning of Photoinduced Energy Transfer in a Bichromophoric Coumarin Supermolecule by Cation Binding", *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96 (16), 6545-6549.
133. H. Maas, A. Currao and G. Calzaferri. "Encapsulated Lanthanides as Luminescent Materials", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2002**, 41 (14), 2495-2497.

134. H. Bouas-Laurent, J.-P. Desvergne, F. Fages and P. Marsau. "Anthraceno-Crown Ethers and Cryptands. Cation-Directed Photophysics and Photochemistry", in *Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry*, H.-J. Schneider and H. Dürr (eds.), VCH Verlag: Weinheim, **1991**, pp. 265-286.
135. J.-P. Desvergne, F. Fages, H. Bouas-Laurent and P. Marsau. "Tunable photoresponsive supramolecular systems", *Pure Appl. Chem.*, **1992**, 64 (9), 1231-1238.
136. H. Bouas-Laurent, A. Castellan, M. Daney, J.-P. Desvergne, G. Guinand, P. Marsau and M.-H. Riffaud. "Cation-Directed Photochemistry of an Anthraceno-Crown Ether", *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108 (2), 315-317.
137. D. Marquis and J.-P. Desvergne. "A cooperative effect in sodium cation complexation by a macrocyclic bis(9,10)anthraceno-crown ether in the ground state and in the excited state", *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 230, 131-136.
138. D. Marquis, J.-P. Desvergne and H. Bouas-Laurent. "Photoresponsive Supramolecular Systems: Synthesis and Photophysical and Photochemical Study of Bis-(9,10-anthracenediyl)coronands AAO_nO_n ", *J. Org. Chem.*, **1995**, 60 (24), 7984-7996.
139. H. Bouas-Laurent, A. Castellan, J.-P. Desvergne and R. Lapouyade. "Photodimerization of anthracenes in fluid solutions: (part 2) mechanistic aspects of the photocycloaddition and of the photochemical and thermal cleavage", *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, 30, 248-263.
140. F. Fages, J.-P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, J.-M. Lehn, J.P. Konopelski, P. Marsau and Y. Barrans. "Synthesis and Fluorescence Emission Properties of a Bis-anthracenyl Macrotricyclic Ditopic Receptor. Crystal Structure of its Dinuclear Rubidium Cryptate", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 655-658.
141. F. Fages, J.-P. Desvergne, K. Kampke, H. Bouas-Laurent, J.-M. Lehn, M. Meyer and A.-M. Albrecht-Gary. "Linear Molecular Recognition: Spectroscopic, Photophysical, and Complexation Studies on α,ω -Alkanediylammonium Ions Binding to a Bisanthracenyl Macrotricyclic Receptor", *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115 (9), 3658-3664.
142. T. Jin, K. Ichikawa and T. Komaya. "A Fluorescent Calix[4]arene as an Intramolecular Excimer-forming Na^+ Sensor in Nonaqueous Solution", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 499-501.
143. J.P. Desvergne, E. Perez-Inestrosa, H. Bouas-Laurent, G. Jonusauskas, J. Oberlé and C. Rullière. "Phototunable Metal Cation Binding Ability of Some Fluorescent Macrocyclic Ditopic Receptors", in *New Trends in Fluorescence Spectroscopy, Applications to Chemical and Life Sciences*, B. Valeur and J.-C. Brochon (eds.), Springer Series on Fluorescence, Springer-Verlag: Berlin, **2001**, pp. 157-169.
144. L. Prodi, F. Bolletta, N. Zaccheroni, C.I.F. Watt and N.J. Mooney. "A New Family of Luminescent Sensors for Alkaline Earth Metal Ions", *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4 (6), 1090-1094.
145. J.-P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, E. Perez-Inestrosa, P. Marsau and M. Cotrait. "Photoinduced control of cation binding ability of non-conjugated bichromophoric receptors", *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 185-186, 357-371.
146. L. Fabbrizzi, G. Francese, M. Licchelli, P. Pallavicini, A. Perotti, A. Poggi, D. Sacchi and A. Taglietti. "Fluorescent chemosensors which take profit from the metal-ligand interaction", in *Chemosensors of Ion and Molecule Recognition*, J.P. Desvergne and A.W. Czarnik (eds.), NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, **1997**, pp. 75-90.
147. G. Hennrich, H. Sonnenschein and U. Resch-Genger. "Redox Switchable Fluorescent Probe Selective for Either Hg(II) or Cd(II) and Zn(II)", *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5073-5074.
148. M. Sandor, F. Geistmann and M. Schuster. "An anthracene-substituted benzoylthiourea for the selective determination of Hg(II) in micellar media", *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 388, 19-26.
149. M.-Y. Chae and A.W. Czarnik. "Fluorimetric Chemodosimetry. Mercury(II) and Silver(I) Indication in Water via Enhanced Fluorescence Signaling", *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 9704-9705.
150. B. Vaidya, J. Zak, G.J. Bastiaans, M.D. Porter, J.L. Hallman, N.A.R. Nabulsi, M.D. Utterback, B. Strzelbicka and R.A. Bartsch. "Chromogenic and Fluorogenic Crown Ether Compounds for the Selective Extraction and Determination of Hg(II)", *Anal. Chem.*, **1995**, 67 (22), 4101-4111.

151. N.R. Cha, M.Y. Kim, Y.H. Kim, J.-I. Choe and S.-K. Chang. "New Hg^{2+} -selective fluoroionophores derived from *p*-tert-butylcalix[4]arene-azacrown ethers", J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, **2002**, 1193-1196.
152. M.E. Padilla-Tosta, J.M. Lloris, R. Martinez-Manez, M.D. Marcos, M.A. Miranda, T. Pardo, F. Sancenon and J. Soto. "Fluorescent Chemosensors for Heavy Metal Ions Based on Bis(terpyridyl) Ruthenium(II) Complexes Containing Aza-Oxa and Polyaza Macrocycles", Eur. J. Inorg. Chem., **2001**, 1475-1482.
153. H. Sakamoto, J. Ishikawa, S. Nakao and H. Wada. "Excellent mercury(II) ion selective fluoroionophore based on a 3,6,12,15-tetrathia-9-azaheptadecane derivative bearing a nitrobenzoxadiazolyl moiety", Chem. Commun., **2000**, 2395-2396.
154. K. Rurack, M. Kollmannsberger, U. Resch-Genger and J. Daub. "A Selective and Sensitive Fluoroionophore for Hg^{II} , Ag^I , and Cu^{II} with Virtually Decoupled Fluorophore and Receptor Units", J. Am. Chem. Soc., **2000**, 122, 968-969.
155. K. Rurack, J.L. Bricks, G. Reck, R. Radeaglia and U. Resch-Genger. "Chalcone-Analogue Dyes Emitting in the Near-Infrared (NIR): Influence of Donor-Acceptor Substitution and Cation Complexation on Their Spectroscopic Properties and X-ray Structure", J. Phys. Chem. A, **2000**, 104 (14), 3087-3109.
156. S. Fery-Forgues, M.-T. Le Bris, J.-P. Guetté and B. Valeur. "Ion-Responsive Fluorescent Compounds. I. Effect of Cation Binding on Photophysical Properties of a Benzoxazinone Derivative Linked to Monoaza-15-crown-5", J. Phys. Chem., **1988**, 92 (22), 6233-6237.
157. R.S. Addleman, J. Bennett, S.H. Tweedy, S. Elshani and C.M. Wai. "Response of a benzoxazinone derivative linked to monoaza-15-crown-5 with divalent heavy metals", Talanta, **1998**, 46, 573-581.
158. J. Yoon, N.E. Ohler, D.H. Vance, W.D. Aumiller and A.W. Czarnik. "A fluorescent chemosensor with selectivity for $Hg(II)$ ", in *Chemosensors of Ion and Molecule Recognition*, J.P. Desvergne and A.W. Czarnik (eds.), NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, **1997**, pp. 189-194.
159. J. Yoon, N.E. Ohler, D.H. Vance, W.D. Aumiller and A.W. Czarnik. "A Fluorescent Chemosensor Signalling Only $Hg(II)$ and $Cu(II)$ in Water", Tetrahedron Lett., **1997**, 38 (22), 3845-3848.
160. J.D. Winkler, C.M. Bowen and V. Michelet. "Photodynamic Fluorescent Metal Ion Sensors with Parts per Billion Sensitivity", J. Am. Chem. Soc., **1998**, 120 (13), 3237-3242.
161. D.Y. Sasaki and B.E. Padilla. "Dithioamide metal ion receptors on fluorescent lipid bilayers for the selective optical detection of mercuric ion", Chem. Commun., **1998**, 1581-1582.
162. L. Prodi, C. Bargossi, M. Montalti, N. Zaccheroni, N. Su, J.S. Bradshaw, R.M. Izatt and P.B. Savage. "An Effective Fluorescent Chemosensor for Mercury Ions", J. Am. Chem. Soc., **2000**, 122, 6769-6770.
163. A.W. Czarnik. "Chemical Communication in Water Using Fluorescent Chemosensors", Acc. Chem. Res., **1994**, 27 (10), 302-308.
164. Y. Shen and B.P. Sullivan. "A Versatile Preparative Route to 5-Substituted-1,10-Phenanthroline Ligands via 1,10-Phenanthroline 5,6-Epoxyde", Inorg. Chem., **1995**, 34 (25), 6235-6236.
165. C.-T. Chen and W.-P. Huang. "A Highly Selective Fluorescent Chemosensor for Lead Ions", J. Am. Chem. Soc., **2002**, 124 (22), 6246-6247.
166. S. Deo and H.A. Godwin. "A Selective, Ratiometric Fluorescent Sensor for Pb^{2+} ", J. Am. Chem. Soc., **2000**, 122 (1), 174-175.
167. W.-S. Xia, R.H. Schmehl, C.-J. Li, J.T. Mague, C.-P. Luo and D.M. Guldi. "Chemosensors for Lead(II) and Alkali Metal Ions Based on Self-Assembling Fluorescence Enhancement (SAFE)", J. Phys. Chem. B, **2002**, 106 (4), 833-843.
168. G.G. Talanova, N.S.A. Elkarim, V.S. Talanov and R.A. Bartsch. "A Calixarene-Based Fluorogenic Reagent for Selective Mercury(II) Recognition", Anal. Chem., **1999**, 71, 3106-3109.

Chapitre 2 : Calixarènes substitués par des fluorophores de type dansylamide

INTRODUCTION	46
I. CONCEPTION DES SYSTEMES ETUDIES	47
<i>I.1. Présentation des fluoroionophores</i>	47
<i>I.2. Synthèse</i>	50
II. ETUDES PRELIMINAIRES DES COMPOSES	53
<i>II.1. Photophysique du dansylamide</i>	53
<i>II.2. Etude préliminaire dans l'acétonitrile</i>	55
<i>II.3. Choix d'un nouveau solvant</i>	59
III. ETUDES DES SYSTEMES AVANT COMPLEXATION	61
<i>III.1. Caractéristiques et spéciation du mercure et du plomb</i>	61
<i>III.2. Etude des formes acido-basiques du composé modèle Dans1</i>	64
<i>III.3. Effet du pH sur les ligands libres Calix–Dans2 et Calix–Dans4</i>	71
<i>III.4. Transfert d'énergie entre fluorophores de Calix–Dans2 et Calix–Dans4</i>	80
IV. DETECTION DU MERCURE ET DU PLOMB EN MILIEU PARTIELLEMENT AQUEUX	89
<i>IV.1. Complexation du mercure par Dans1, Calix–Dans2 et Calix–Dans4</i>	89
<i>IV.2. Complexation du plomb par Calix–Dans2 et Calix–Dans4</i>	100
<i>IV.3. Sensibilité et sélectivité de la détection du mercure et du plomb</i>	110
V. GREFFAGE DE CALIX–DANS2 SUR SILICE MESOPOREUSE	122
<i>V.1. Introduction</i>	122
<i>V.2. Rappel sur les silices mésoporeuses</i>	123
<i>V.3. Synthèse</i>	124
<i>V.4. Réponse de la silice mésoporeuse greffée</i>	127
CONCLUSION	130
Références bibliographiques	132

Chapitre 2 : Calixarènes substitués par des fluorophores de type dansylamide

INTRODUCTION

Ce chapitre décrit la synthèse et l'étude d'une première série de fluoroionophores destinés à la détection de cations métalliques polluants pour l'environnement. Les deux métaux lourds visés sont ici le mercure et le plomb. Ces fluoroionophores sont constitués de calix[4]arènes substitués par plusieurs fluorophores de type dansylamide.

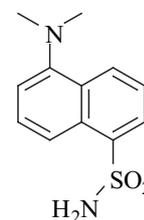
La présentation des systèmes et la synthèse des fluoroionophores est exposée dans la première partie du chapitre. La deuxième partie pose la problématique générale et met en lumière les difficultés à surmonter pour permettre de comprendre et de mettre en application de tels systèmes. Une étude complète des différentes caractéristiques chimiques et photophysiques des molécules avant complexation est présentée dans la troisième partie du chapitre. L'évaluation de leurs propriétés de complexation vis-à-vis du mercure et du plomb, ainsi que leur sensibilité et leur sélectivité, est l'objet de la quatrième partie. Enfin, la cinquième et dernière partie de ce chapitre concerne le greffage d'un fluoroionophore sur une matrice solide (silice mésoporeuse) en vue d'obtenir un matériau utilisable dans l'eau pour la réalisation d'un capteur optique de mercure.

I. CONCEPTION DES SYSTEMES ETUDIÉS

I.1. PRESENTATION DES FLUOROIONOPHORES

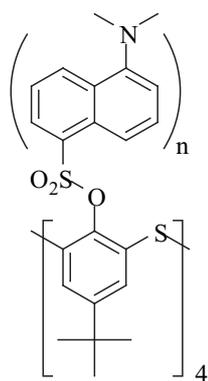
I.1.1. Le Dansylamide : un fluorophore à transfert de charge

Les fluorophores des composés étudiés dans ce chapitre sont des dérivés proches du dansylamide **44** dont les propriétés de transfert de charge à l'état excité sont connues et mises à profit dans de nombreux systèmes.^[1] Pour cette raison, le dansylamide constitue une excellente sonde de polarité de son milieu : le déplacement de Stokes est d'autant plus important que le milieu est polaire (cf. partie IV.2.2 du Chapitre 1 et partie III du Chapitre 3).

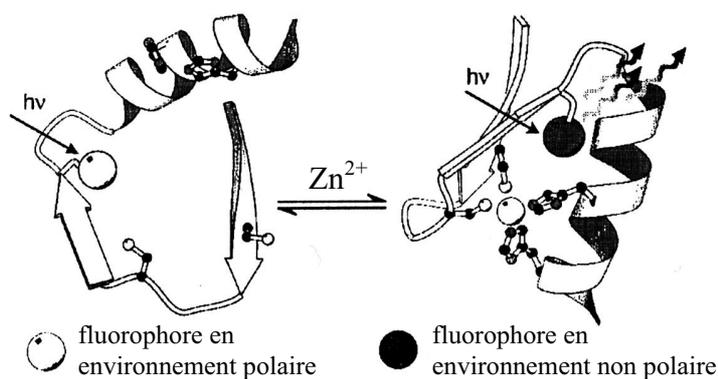


44 : Dansylamide

Par ailleurs, le dansylamide présente une absorption importante dans le proche ultraviolet et une intense fluorescence dans le domaine visible. Il est surtout utilisé dans le domaine de la biologie, pour l'étude et l'exploitation des propriétés des sites actifs de diverses protéines, comme par exemple l'anhydrase carbonique d'érythrocyte bovin.^[2-4] De nombreuses études menées par Ueno *et al.*^[5-8] ont en outre tiré profit de ce fluorophore comme sonde de polarité en l'incorporant à des systèmes de reconnaissance moléculaire comme les β -cyclodextrines en milieu aqueux, couplées ou non à une entité protéinique. Le principe repose sur l'affinité particulière du dansylamide pour la cavité hydrophobe de la cyclodextrine. Lorsque la molécule "invitée" amène le dansylamide à quitter cet environnement apolaire pour le solvant aqueux, le rendement quantique de fluorescence est généralement réduit et le spectre déplacé vers les plus grandes longueurs d'onde.^[9,10] Ce phénomène est également exploité pour la détection du cuivre par certaines cyclodextrines.^[11,12] Les fluoroionophores **45** à base de thiacalixarènes^[13,14] ou les ingénieux polypeptides **46** sélectifs du zinc^[15,16] suivent encore le même principe.



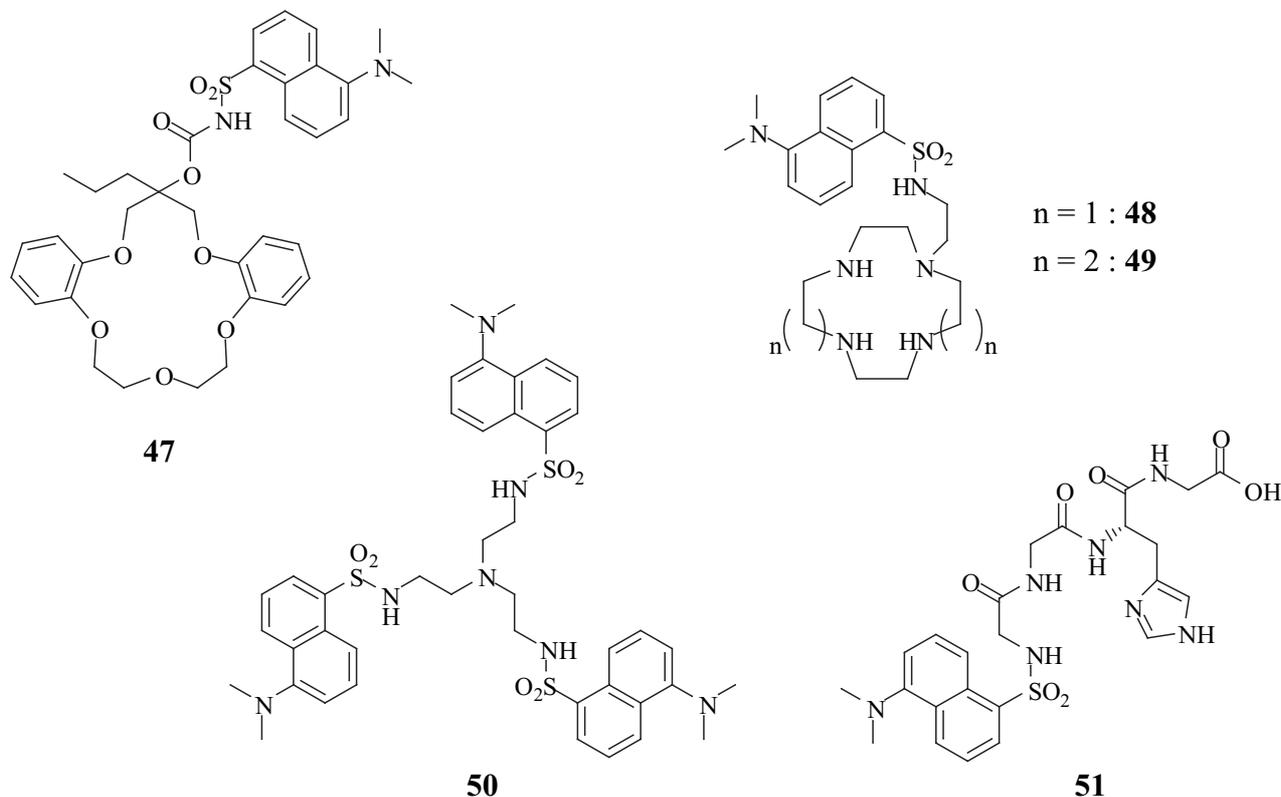
45



46

Toutefois, le principal inconvénient de cette méthode réside dans le déplacement spectral modéré observé. L'amplitude des effets photoinduits (déplacement spectral, extinction ou exaltation de fluorescence) est renforcée lorsque les cations entrent en *interaction directe* avec les fluorophores : de nombreux fluoroionophores récents à base de macrocycles comme les éthers couronnes ou les

cyclames sont ainsi capables de détecter de façon sélective le sodium (fluoroionophore **47**^[17]), et certains métaux de transition comme le zinc (fluoroionophore **48**^[18]), le nickel II (fluoroionophore **49**^[19]) ou le cuivre II^[20] (fluoroionophores analogues aux deux précédents). Les quelques chélatants fluorescents **50**^[21,22] et **51**^[23] emploient avec succès le dansylamide pour observer d'importants effets photophysiques associés à la complexation du cuivre II. Le fluorophore dansylamide présente par conséquent des propriétés intéressantes pour la détection de cations.



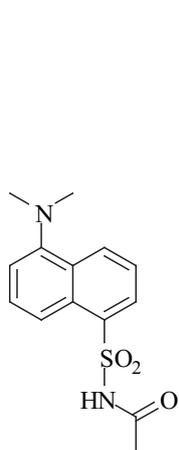
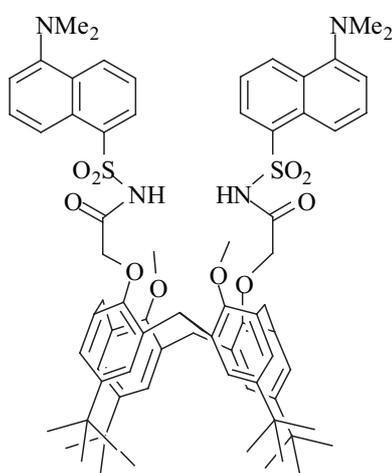
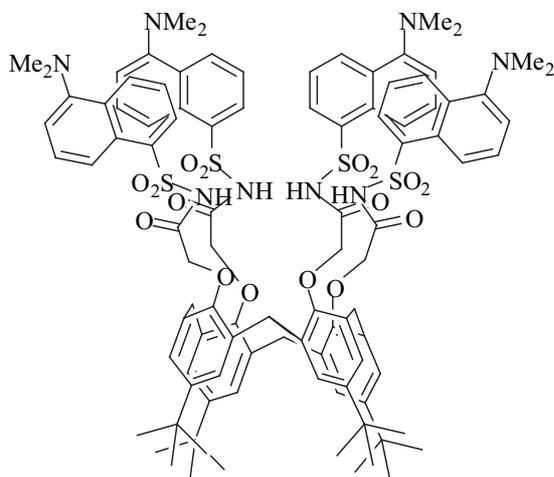
I.1.2. La détection de cations lourds en solution

Certains calixarènes, étudiés par Bartsch *et al.*, fonctionnalisés par des groupes sulfonamides facilement ionisables ont montré une faculté à complexer sélectivement des cations lourds comme le mercure ou le plomb.^[24,25] La synthèse du calix[4]arène substitué par deux fluorophores dansylamides (Calix–Dans2, ci-dessous) a de plus été récemment publiée en vue de l'extraction sélective du mercure associée à une extinction de fluorescence.^[26] Le travail présenté ici consiste donc à exploiter la sélectivité montrée par Bartsch de tels calixarènes pour les cations comme le mercure ou le plomb.

Il s'agit d'une part d'évaluer la possibilité d'adapter le composé Calix–Dans2 pour la détection de mercure en solvant aqueux. En effet, les conditions expérimentales employées par Bartsch sont très éloignées des contraintes de la détection de traces de mercure dans les eaux courantes : le pH de la phase aqueuse est faible (milieu HNO₃, pH < 2,5), le procédé d'extraction inadapté à la détection *in situ* (phase organique chloroforme) et la limite de détection beaucoup trop élevée (5 mM soit 0,8 g L⁻¹). Une étude approfondie des phénomènes photoinduits à l'origine des effets observés ainsi qu'une optimisation des conditions opératoires de mesure doit permettre d'atteindre cet objectif.

D'autre part, la substitution d'un calixarène par quatre fluorophores dansylamides est susceptible d'améliorer sa sensibilité et sa stabilité photochimique par l'ajout de deux fluorophores supplémentaires^[27] ainsi que sa sélectivité vis-à-vis du plomb. En effet, la présence de quatre fonctions sulfonamides peut engendrer une sélectivité de complexation accrue de l'ionophore en faveur du plomb : la complexation du plomb par des ligands possédant au moins trois atomes d'azote donneurs est souvent favorisée en chimie de coordination par un phénomène d'*activation de la paire inerte du plomb*^[28] (introduit au paragraphe III.1.4. du Chapitre 1).

Cette perspective implique la synthèse ainsi que l'étude des propriétés photophysiques et de complexation des trois composés suivants : un fluorophore modèle (Dans1) et deux calixarènes substitués respectivement par deux (Calix-Dans2) et quatre groupes dansylamides (Calix-Dans4). Les fonctions sulfonamides appartiennent à la fois à l'entité complexante constituée par le calixarène et aux fluorophores, ce qui permet d'envisager d'importants effets photophysiques associés à la complexation de cations métalliques.

**52 : Dans1****53 : Calix-Dans2****54 : Calix-Dans4**

I.2. SYNTHÈSE

I.2.1. Synthèse du composé modèle Dans1

Une première voie d'obtention du composé modèle Dans1 consiste à faire réagir le chlorure de dansyle avec l'acétamide,^[29] mais cette réaction n'a pas abouti par manque de réactivité de ce dernier. Le fluorophore Dans1 est obtenu grâce à l'addition nucléophile du dansylamide **44**, préalablement déprotoné par l'hydrure de potassium dans le THF, sur le chlorure d'acétyle à température ambiante.^[17] Le produit pur est obtenu avec un rendement de 45 % (Schéma 2-1).

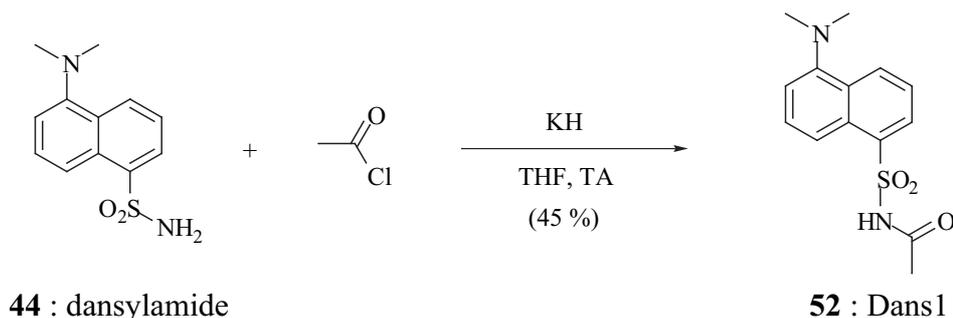


Schéma 2-1 : Synthèse du composé modèle Dans1.

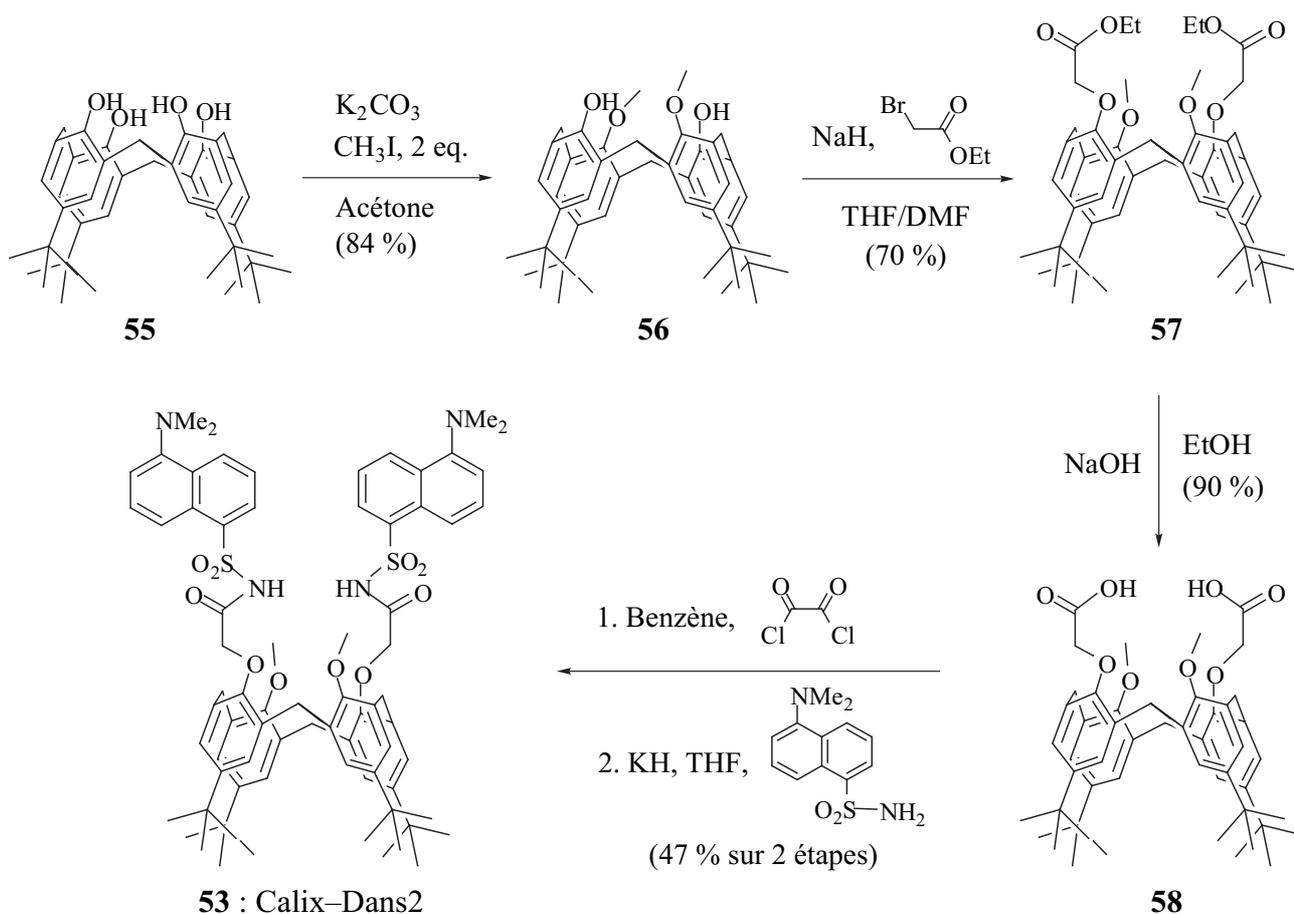


Schéma 2-2 : Synthèse du calixarène disubstitué Calix-Dans2.

I.2.2. Synthèse de Calix–Dans2

La voie de synthèse présentée sur le Schéma 2-2 suit la procédure décrite par Bartsch.^[26] La première étape, consistant à fonctionnaliser le calix[4]arène **55** par deux groupes méthyles est effectuée par la déprotonation de deux fonctions phénols du calixarène avec K_2CO_3 dans l'acétone.^[30] Le dianion formé réagit ensuite avec l'iodométhane selon une substitution nucléophile. Le calixarène **56**, obtenu avec un rendement de 84 %, est en conformation cône et substitué en positions 1,3 d'après la caractérisation RMN.

La synthèse du dérivé diester **57** est réalisée lors d'une deuxième étape par substitution nucléophile du dianion du composé **56**, obtenu en présence d'hydrure de sodium dans un mélange THF / DMF, sur le bromoacétate d'éthyle.^[31] Le produit pur est obtenu sous forme d'un mélange de conformères avec un rendement de 70 %.

La saponification du composé **57** est ensuite simplement réalisée dans l'éthanol avec de la soude aqueuse à 15 %.^[31] Le calix[4]arène **58** comportant deux fonctions acides carboxyliques est obtenu pur dans une conformation cône avec un rendement de 90 %.

Le calix[4]arène diacide **58** est traité avec le chlorure d'oxalyle dans le benzène sous argon pour former deux fonctions de type chlorure d'acyle. Le produit brut est immédiatement mis en contact avec l'anion du dansylamide, obtenu dans le THF avec de l'hydrure de potassium.^[26] Après réaction, le complexe de potassium Calix–Dans2• K^+ en conformation cône est lavé en milieu acide puis neutralisé pour éliminer tous les cations de l'entité complexante du calixarène. Le produit Calix–Dans2 pur est obtenu avec un rendement de 47 % sur les deux étapes. Le spectre RMN 1H dans le chloroforme montre que le produit Calix–Dans2 se présente sous la forme d'un mélange de plusieurs conformères. En effet, la conformation de Calix–Dans2 n'est pas fixée par les substituants du calixarènes : les deux groupes méthoxy sont peu encombrants et ne forment pas de liaisons hydrogène, ce qui favorise le passage aux conformations "cône partiel" et "1,3 alterné" (cf. Chapitre 1, partie III.2.1). La conformation effective des molécules de Calix–Dans2 dépend du solvant et de la complexation avec les cations.

I.2.3. Synthèse de Calix–Dans4

Dans une première étape, la déprotonation des quatre fonctions phénols du calix[4]arène par l'hydrure de sodium dans un solvant THF / DMF permet la réaction avec le bromoacétate d'éthyle. Le calix[4]arène substitué par quatre fonctions acétate d'éthyle est obtenu pur en conformation cône avec un rendement de 91 %.

Puis la saponification du composé **59** est réalisée dans l'éthanol avec de la soude aqueuse à 15 %. La RMN 1H du produit indique que le calix[4]arène **60** comportant quatre fonctions acides carboxyliques est obtenu en conformation cône dans le DMSO avec un rendement de 76 %.

Le calix[4]arène tétraacide **60** est enfin traité avec le chlorure d'oxalyle dans le benzène sous argon pour former quatre fonctions de type chlorure d'acyle. Sans autre purification, le produit est immédiatement mis en contact avec l'anion du dansylamide, obtenu dans le THF avec de l'hydrure de potassium. Un lavage en milieu acide est nécessaire pour éliminer le potassium de l'entité

complexante du calixarène. La purification du produit obtenu est délicate car la séparation des différents conformères ainsi que du dansylamide de départ en excès nécessite plusieurs colonnes chromatographiques et recristallisations. Le produit Calix–Dans4 **54**, partiellement soluble dans l'eau, est obtenu en conformation cône avec un rendement de 69 % sur les deux dernières étapes. Contrairement au composé Calix–Dans2, la conformation du calixarène est déterminée lors de la synthèse : les substituants sont trop volumineux pour permettre un changement conformationnel.

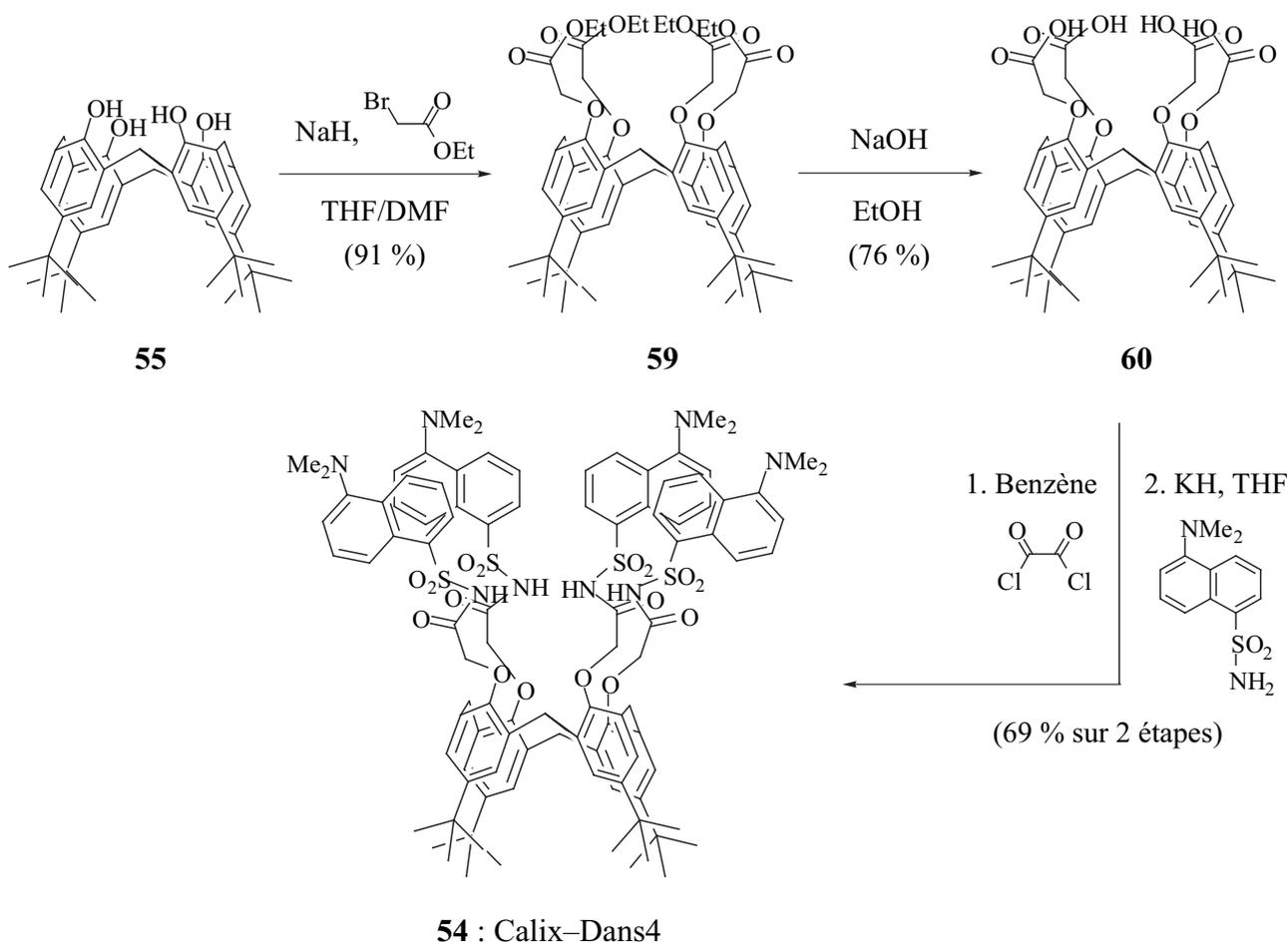


Schéma 2-3 : Synthèse du calixarène tétrasubstitué Calix–Dans4.

II. ETUDES PRELIMINAIRES DES COMPOSES

II.1. PHOTOPHYSIQUE DU DANSYLAMIDE

II.1.1. Les états excités du Dansylamide

L'étude des propriétés photophysiques du dansylamide en fonction de la polarité du solvant montre que la position de son spectre d'absorption n'est guère sensible à la polarité, tandis que son spectre de fluorescence est nettement déplacé vers les grandes longueurs d'onde dans les solvants les plus polaires.^[1] Ce phénomène particulier de transfert de charge s'explique par une augmentation du moment dipolaire à l'état excité lequel est donc plus stabilisé que l'état fondamental dans un milieu polaire. Mataga suggère que, dans le cas du dansylamide, cette exaltation du moment dipolaire est principalement due à un changement de configuration du groupe amino d'une géométrie tétraédrique (sp^3) pour l'état fondamental à une symétrie trigonale (sp^2) pour l'état excité à l'équilibre.^[32]

En 1949, Platt a nommé 1L_a et 1L_b les deux premiers états excités $\pi \rightarrow \pi^*$ singulets du naphthalène.^[33] L'état 1L_b du naphthalène est de plus basse énergie que l'état 1L_a d'environ 3400 cm^{-1} , avec un moment de transition selon le grand axe \vec{b} de la molécule comme illustré sur la Figure 2-1 ci-dessous. Dans le cas du dansylamide, la substitution d'un groupe amino (donneur) et d'un groupe sulfonamide (accepteur) modifie considérablement la configuration électronique du naphthalène.^[34] Néanmoins, les états d'énergie du dansylamide peuvent être attribués à des états "modifiés" 1L_a et 1L_b . Le groupe diméthylamino du dansylamide, du fait de sa substitution en position 1 du naphthalène, intervient préférentiellement dans l'état 1L_a et donne lieu à un état à fort transfert de charge — mélange de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des cycles aromatiques avec un état $\ell \rightarrow \pi^*$ issu de la promotion d'un électron du doublet libre du groupe amino dans une orbitale π^* antiliante du naphthalène. A l'inverse, l'état 1L_b possède un faible caractère de transfert de charge et reste essentiellement une transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Finalement, le dansylamide possède deux états excités de basses énergies :^[1]

- L'état 1L_b : cet état excité est *non polaire* (N), avec un moment de transition selon l'axe \vec{b}
- L'état 1L_a : cet état excité est *très polaire* (P), à fort caractère de transfert de charge selon l'axe \vec{a}

L'interaction à transfert de charge faisant principalement intervenir l'état 1L_a , ce dernier est stabilisé de façon conséquente, jusqu'à se rapprocher nettement de l'état 1L_b . La Figure 2-1 montre que dans les solvants apolaires, l'état 1L_b reste l'état excité de plus basse énergie, mais seuls quelques 1400 cm^{-1} le séparent de l'état 1L_a . Dans les solvants polaires toutefois, l'état 1L_a est fortement stabilisé et si l'interaction polaire est suffisante, cet état peut facilement avoir une énergie inférieure à celle de l'état 1L_b .

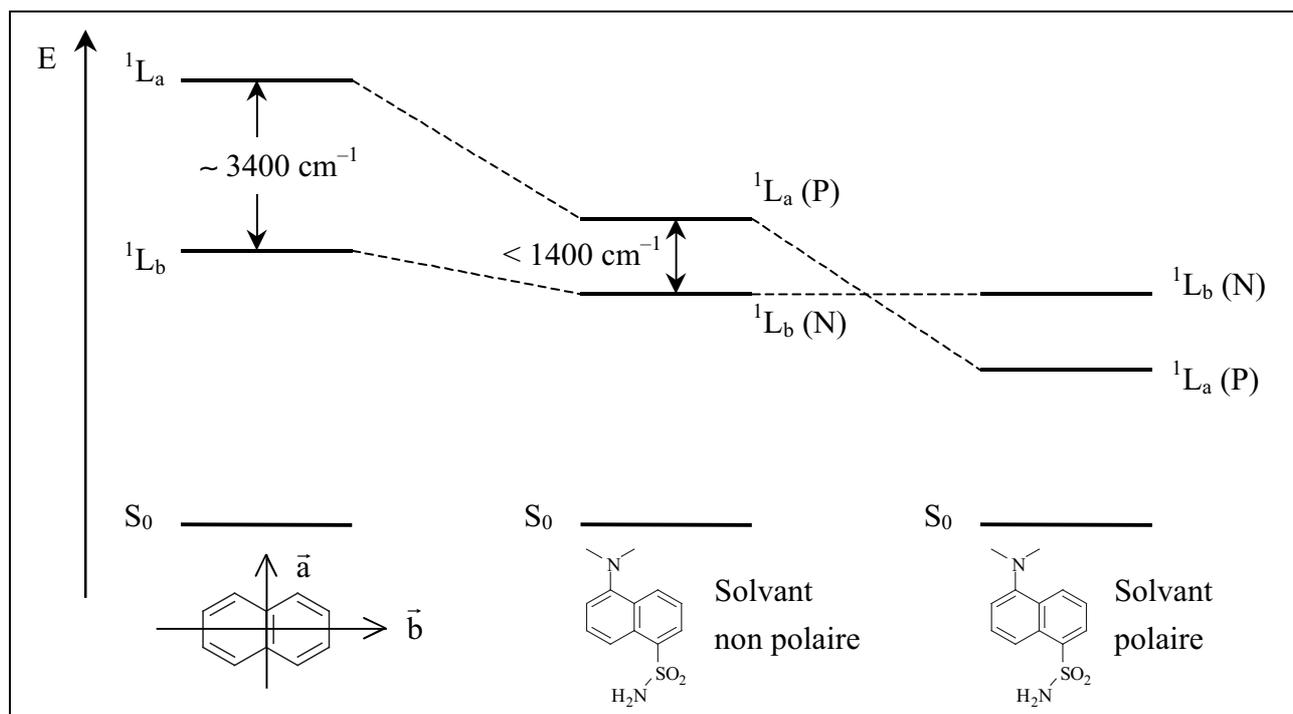


Figure 2-1 : Effet du solvant sur les niveaux d'énergie excités 1L_a et 1L_b du dansylamide.

Ainsi, l'état singulet excité de plus basse énergie en absorption est fréquemment l'état 1L_b non polaire, ce qui explique la faible sensibilité des spectres d'absorption à la polarité.^[32] En revanche, la polarité gouverne la nature de l'état émissif : l'état 1L_b dans les milieux apolaire, l'état 1L_a dans les milieux très polaires. Dans des domaines de polarité intermédiaire, l'émission caractéristique observée est un mélange de celles de chacun de ces deux états.^[1]

II.1.2. Propriétés photophysiques dans l'acétonitrile et l'eau

L'acétonitrile et l'eau seront les solvants employés dans la suite de cette étude. Dans ces deux cas, l'état émissif du dansylamide est l'état 1L_a , très sensible à la polarité du milieu. Les valeurs du rendement quantique, de la durée de vie et de la constante de vitesse radiative (Tableau 2-1) sont globalement plus faibles dans l'eau que dans la plupart des autres solvants.

	Rendement quantique	Durée de vie	Constantes de vitesse	
	Φ_F	τ (ns)	radiative k_r (s^{-1})	non radiative k_{nr} (s^{-1})
CH ₃ CN	0,37	14,6	$2,53 \times 10^7$	$4,32 \times 10^7$
H ₂ O	0,05	3,3	$1,52 \times 10^7$	$2,88 \times 10^8$

Tableau 2-1 : Paramètres caractéristiques de l'émission du Dansylamide dans CH₃CN et H₂O.^[1]

Le croisement intersystème vers l'état triplet 3L_a du dansylamide, en l'absence de couplage spin-orbite externe par effet d'atome lourd, est très peu efficace :^[35] l'état triplet ne joue aucun rôle significatif à l'état excité et aucune phosphorescence n'est détectée jusqu'à 77 K.^[1,36] Les

caractéristiques de l'eau sont donc plutôt dues à une relaxation vibrationnelle soluté-solvant : les modes de vibration O–H de l'eau conduisent à une constante de vitesse non-radiative globale élevée. En outre, les interactions spécifiques (liaisons hydrogène entre autres) jouent un rôle majeur quant aux propriétés particulières du dansylamide dans l'eau et sont très certainement à l'origine du déplacement hypsochrome de son spectre d'absorption dans ce solvant.^[37]

II.2. ETUDE PRELIMINAIRE DANS L'ACETONITRILE

II.2.1. Propriétés photophysiques des composés

Les trois composés Dans1, Calix–Dans2 et Calix–Dans4 sont étudiés dans un premier temps dans l'acétonitrile. Ce solvant présente l'avantage de solubiliser aisément les composés et de posséder une constante diélectrique ϵ suffisante pour permettre de tester leur complexation avec différents cations de façon satisfaisante.

L'acétonitrile présente néanmoins d'emblée un problème de reproductibilité majeur pour l'étude de ces trois composés : en excitation à 350 nm, un épaulement aux courtes longueurs d'onde apparaît sur les spectres de fluorescence lorsque la solution est conservée plusieurs jours, et les déclin de fluorescence sont multiexponentiels. Une explication possible repose sur la présence incontrôlée d'eau dans l'acétonitrile, à l'origine d'une déprotonation partielle des fonctions sulfonamides des fluorophores. La fluorescence de la forme déprotonée des fluorophores est en effet déplacée vers le bleu d'après la littérature,^[17,18] ce que nous confirmerons par ailleurs dans la suite de cette étude. Afin d'obtenir des premiers résultats fiables et exploitables, les solutions sont renouvelées chaque jour et les composés sont excités sélectivement à 395 nm, sur le bord rouge de la bande d'absorption, pour minimiser la part de fluorescence due aux fluorophores déprotonés résiduels.

Dans ces conditions, la Figure 2-2 montre les spectres d'absorption (courbes des coefficients d'absorption molaire par fluorophore) et de fluorescence de ces trois composés ainsi que du dansylamide. Le Tableau 2-2 résume les valeurs des paramètres photophysiques associés. Ces résultats restent approximatifs pour les raisons mentionnées ci-dessus.

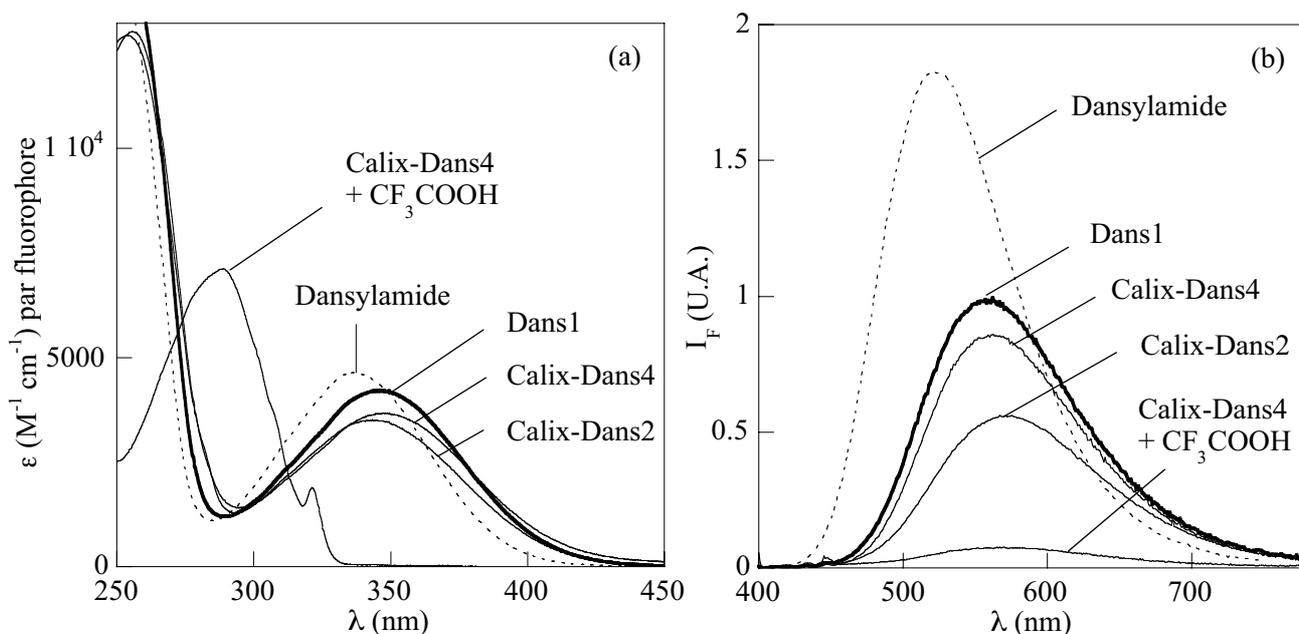


Figure 2-2 : (a) Spectres d'absorption et (b) spectres de fluorescence ($\lambda_{exc} = 395 \text{ nm}$) des composés Dansylamide, Dans1, Calix-Dans2 et Calix-Dans4 (en présence ou non d'acide trifluoroacétique CF_3COOH) dans CH_3CN .

	Dansylamide	Dans1	Calix-Dans2	Calix-Dans4
$\lambda_{\max} \text{ abs (nm)}$	337 ± 1	347 ± 1	347 ± 1	349 ± 1
$\epsilon \text{ (M}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{)}$	4650 ± 100	4200 ± 100	6950 ± 150	14700 ± 300
$\lambda_{\max} \text{ em (nm)}$	520 ± 2	558 ± 2	570 ± 2	563 ± 2
Φ_F	$0,37 \pm 0,04$	$0,23 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,02$

Tableau 2-2 : Paramètres photophysiques des composés Dansylamide, Dans1, Calix-Dans2 et Calix-Dans4 dans CH_3CN .

Les spectres d'absorption et de fluorescence du composé modèle Dans1 sont déplacés vers le rouge comparativement au dansylamide. La présence d'une fonction carbonyle en position α du groupe sulfonamide offre la possibilité d'une conjugaison supplémentaire et réduit donc la différence d'énergie entre l'état fondamental et le premier état excité.

Ensuite, de façon générale, on remarque que les caractéristiques des composés Calix-Dans2 et Calix-Dans4 ne correspondent pas parfaitement à celles du fluorophore modèle Dans1, avec de plus faibles rendements quantiques et coefficients d'absorption molaires par fluorophore, en particulier pour Calix-Dans2. A ce stade de notre étude, il n'est pas possible de trancher entre plusieurs hypothèses : existe-t-il des interactions entre fluorophores, confinés au sein des calixarènes fonctionnalisés ? Est-ce au contraire la structure même du calixarène qui est à l'origine de comportements différents du fluorophore libre ? Enfin, une probable protonation ou déprotonation des fluorophores non maîtrisée est-elle susceptible d'engendrer ces variations ?

II.2.2. Complexation de Calix–Dans4 avec divers cations

Calix–Dans4 en présence de cations dans CH₃CN

Le seconde phase de cette étude préliminaire consiste à tester la complexation de quelques cations métalliques (Pb²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺, K⁺ et Na⁺) avec le ligand Calix–Dans4 dans l'acétonitrile. Pour avoir une première idée des effets photophysiques induits par la complexation, les spectres d'absorption et de fluorescence de Calix–Dans4 sont enregistrés avec un excès de 15 équivalents de ces divers cations métalliques. La superposition de ces spectres est présentée en Figure 2-3 :

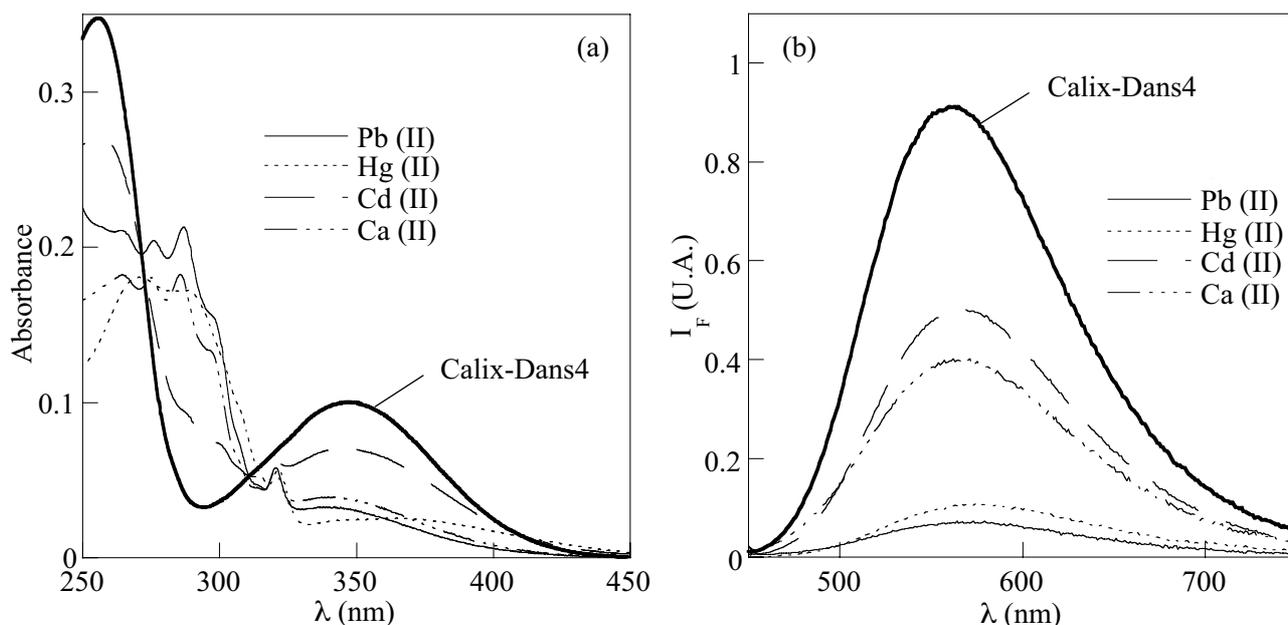


Figure 2-3 : (a) Spectres d'absorption et (b) spectres de fluorescence ($\lambda_{exc} = 395 \text{ nm}$) de Calix–Dans4 ($[\text{Calix–Dans4}] = 4,5 \times 10^{-6} \text{ M}$) en présence d'un excès de quelques cations métalliques compétitifs ($[\text{Métal}] = 6,8 \times 10^{-5} \text{ M}$) dans CH₃CN.

Les cations alcalins (Na⁺ et K⁺) ainsi que le zinc ne montrent aucune modification notable de l'absorption et de la fluorescence avec la complexation. En revanche, Pb²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺ et Ca²⁺ présentent des effets similaires, quoiqu'à des degrés divers : une diminution de la bande d'absorption centrée sur 350 nm au profit d'une bande localisée vers 280 nm, et une extinction de la fluorescence associée à un très léger déplacement de bande. Ces effets sont, de manière inattendue, comparables aux spectres d'absorption et de fluorescence du composé Calix–Dans4 en milieu acide (CF₃COOH) en Figure 2-2, c'est-à-dire lorsque les fonctions diméthylamines des fluorophores sont protonées. L'allure des bandes d'absorption situées aux alentours de 280 nm, de structure vibrationnelle toutefois variable suivant les cations considérés, est globalement conservée.

Par ailleurs, la superposition des spectres d'absorption et de fluorescence de Calix–Dans4 avec des ajouts croissants de cations (Hg²⁺, Pb²⁺, non figurée ici) montre des jeux variables de points isobestiques et isoémissifs : ceci démontre une évolution très complexe et extrêmement difficile à analyser, avec l'apparition et la disparition de multiples espèces en cours de complexation.

Discussion et interprétation

Les quelques résultats exposés ci-dessus donnent lieu à plusieurs interrogations : comment expliquer les effets photophysiques observés, proches de ceux du ligand seul en milieu très acide ? Pourquoi l'évolution des spectres avec la complexation est-elle aussi complexe ? Pour tenter de répondre à ces questions, deux hypothèses peuvent être avancées :

① Complexation au niveau des fonctions amines périphériques ?

La complexation des cations métalliques au niveau des groupes diméthylamino des fluorophores de type dansylamide est envisageable (Schéma 2-4). Dans ce cas de figure, la complexation défavorise le transfert de charge, et les propriétés spectrales du complexe sont susceptibles de se rapprocher de celles des fluorophores protonés. Dans ce cas cependant, la complexation ne tire pas partie de l'entité complexante multidentate du calixarène fonctionnalisé au profit d'amines tertiaires monodentates. Une telle explication, pourtant avancée par Ossowski *et al.* [38,39] dans le cas d'éthers couronnes fonctionnalisés par des fluorophores dansylamides, paraît donc peu satisfaisante.

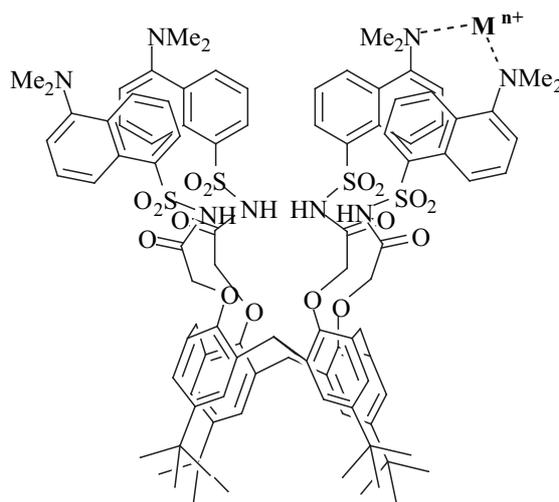


Schéma 2-4 : Illustration de la première hypothèse.

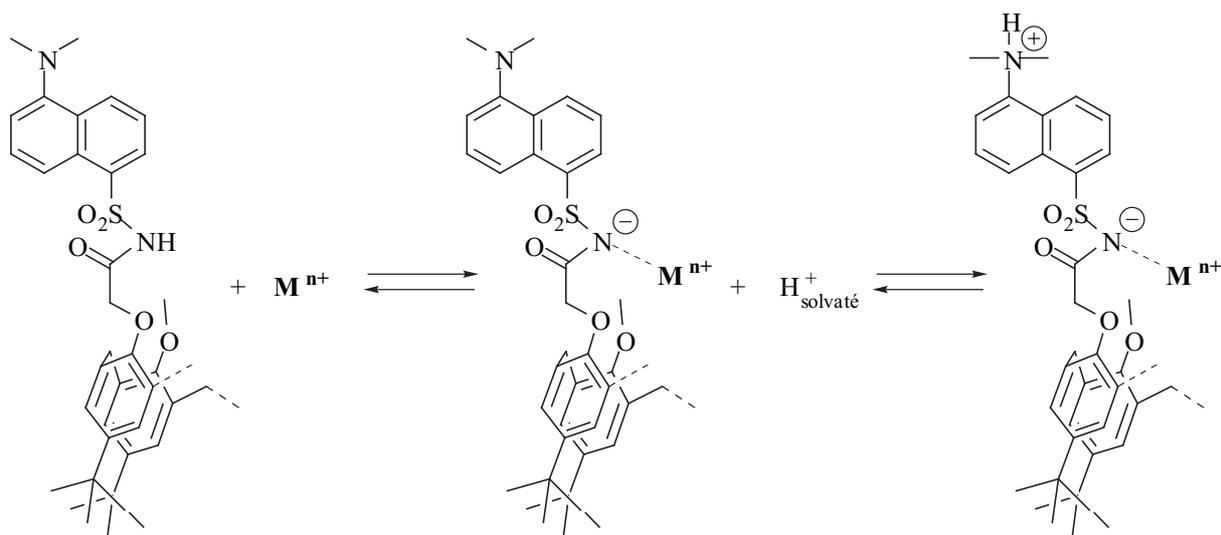
② Protonation des fonctions amines périphériques induite par la complexation ?

Schéma 2-5 : Illustration de la seconde hypothèse.

Parmi les fluoroionophores contenant des groupes dansylamides, nombreux sont ceux pour lesquels la fonction sulfonamide se déprotonne lors de la complexation avec les cations métalliques. [17-19,21,22,40] Comme le montre le Schéma 2-5, la complexation au niveau des fonctions sulfonamides

est vraisemblablement à l'origine d'une acidification de la solution, ce qui implique la protonation ultérieure des fonctions diméthylamines en périphérie de la molécule lorsque l'acidité devient suffisante. Cette explication paraît plus pertinente que la précédente. En effet, le site de complexation est plus réaliste et cela permet de comprendre la complexité de l'évolution des spectres d'absorption et de fluorescence : le phénomène de complexation intervient dans un premier temps puis, lorsque l'acidité du milieu s'approche d'un certain seuil, un phénomène de protonation se superpose au premier. Les spectres obtenus finalement sont alors caractéristiques de chaque complexe protoné (ou partiellement protoné), ce qui justifie les différences observées d'un cation à l'autre, en particulier en ce qui concerne la structure vibrationnelle des spectres d'absorption.

Nécessité de découpler les phénomènes acido-basiques et de complexation

Dans le but d'étudier avec précision et rigueur la complexation des composés Calix–Dans2 et Calix–Dans4, il est nécessaire d'éviter les interférences avec tout phénomène acido-basique susceptible de masquer les propriétés recherchées, et donc de fixer l'acidité du milieu. Un solvant organique comme l'acétonitrile se révèle alors peu adapté pour ce type d'étude. Un *milieu partiellement aqueux* présente de nombreux avantages : le solvant se rapproche du milieu idéal visé (à savoir l'eau) et permet un bon contrôle de l'acidité grâce à l'utilisation de solutions tampon traditionnelles. La mesure du pH est relativement facile d'accès grâce aux électrodes combinées usuelles (voir Partie Expérimentale).

II.3. CHOIX D'UN NOUVEAU SOLVANT

Ajout d'une fraction d'eau dans l'acétonitrile

Un solvant partiellement aqueux CH₃CN / H₂O paraît un compromis satisfaisant pour permettre simultanément une solubilité suffisante des composés organiques fluorescents et un contrôle du pH de la solution. L'ajout de petites quantités d'eau dans l'acétonitrile induit comme attendu un déplacement du spectre d'absorption vers les courtes longueurs d'onde du spectre d'absorption, ainsi qu'un léger déplacement vers le rouge de la fluorescence et une diminution du rendement quantique des composés (voir Tableau 2-1).^[1]

Les composés Dans1 et Calix–Dans4 restent solubles dans des milieux CH₃CN / H₂O contenant une large proportion d'eau. Ils sont encore dissous en quantité suffisante pour tracer leurs spectres d'absorption et de fluorescence dans l'eau pure. En revanche, Calix–Dans2 est soluble en quantité appréciable uniquement jusqu'à un rapport CH₃CN / H₂O 6:4 v/v. Par conséquent, ce milieu sera choisi pour l'ensemble du travail qui va suivre dans ce chapitre.

Propriétés générales du solvant CH₃CN / H₂O 6:4 v/v

Chacun des deux solvants H₂O et CH₃CN sont des solvants amphiprotiques : ils possèdent à la fois un caractère acide et basique. Ils sont donc l'objet d'une autosolvolyse, dont les constantes sont $pK_{H_2O} = 14,0$ et $pK_{CH_3CN} = 19,6$.^[41,42] Pour remédier à la difficulté de mesurer un pH dans un solvant non-aqueux, et de le comparer à celui obtenu en solution aqueuse, la fonction $R(H^+)$ définie

ci-dessous est une estimation expérimentale de la position du niveau d'acidité de la solution non-aqueuse sur l'échelle de pH des solutions aqueuses :^[43]

$$R(H^+) = pH^S + R^\circ(H^+)^S \quad \text{eq. 2-1}$$

où pH^S est le pH réel de la solution non-aqueuse S et $R^\circ(H^+)^S$ est le potentiel de l'électrode normale à hydrogène dans le solvant S considéré par rapport à une électrode de référence Ferricinium / Ferrocène dont le potentiel normal ne dépend pas du solvant.

L'échelle de pH ainsi définie a une signification thermodynamique qui rend possible l'obtention de valeurs situées hors de l'intervalle [0 ; 14] qui est celui des solutions aqueuses réelles. Dans ces conditions, l'acétonitrile, qui est un solvant peu basique et très peu acide par rapport à l'eau, donne lieu à un domaine de pH accessible assez large [-3,7 ; 15,8]. A partir des données fournies par la littérature,^[43] il est possible d'accéder au diagramme du niveau d'acidité des mélanges CH_3CN / H_2O présenté en Figure 2-4.

Dans le cas d'un solvant mixte où les deux constituants sont amphiprotiques, le plus acide des deux cède H^+ au plus basique des deux : dans le cas d'un mélange CH_3CN / H_2O , c'est l'eau qui subit seule l'autodissociation. L'acétonitrile cesse d'être inerte du point de vue de l'autosolvolyse quand sa teneur approche 100 % (Figure 2-4).

Le solvant CH_3CN / H_2O 6:4 v/v se comporte donc de façon *similaire à l'eau* : en supposant la structure de l'eau inchangée, la solvation de H^+ varie peu, le domaine de pH accessible est environ $pH^S \in [0 ; 14,9]$ et la solvation des cations et des anions a lieu principalement par l'eau.^[44]

Seul le pK_A des couples acido-basiques de type AH / A^- est susceptible de diminuer comparé à l'eau seule.

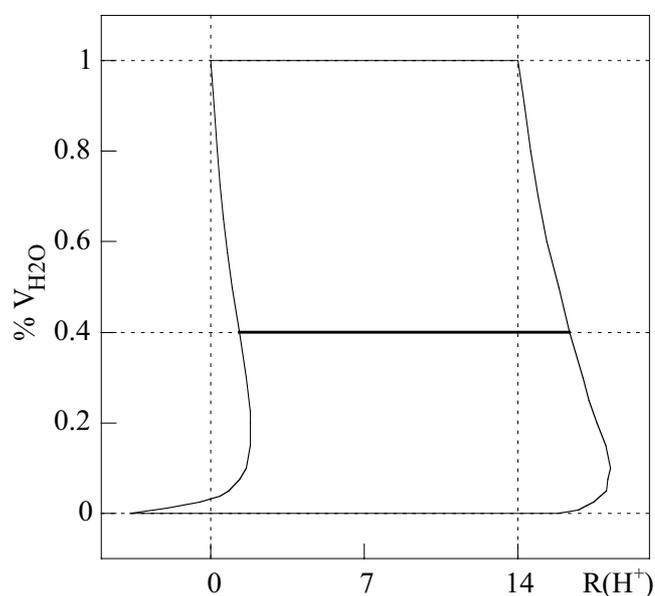


Figure 2-4 : Diagramme de correspondance du niveau d'acidité relative des mélanges CH_3CN / H_2O sur l'échelle $R(H^+)$.

III. ETUDES DES SYSTEMES AVANT COMPLEXATION

Avant l'étude de la complexation des trois composés Dans1, Calix–Dans2 et Calix–Dans4 avec le mercure ou le plomb dans ce nouveau solvant mixte (CH₃CN / H₂O 6:4 v/v), il faut dans un premier temps déterminer les conditions opératoires pour une détection optimale. Un premier facteur important est le pH de la solution, comme nous l'avons vu dans la partie précédente. En effet, le pH a un impact à la fois sur la forme chimique du métal et sur celle du ligand (diverses formes acido-basiques du fluorophore) en solution. Par conséquent, plusieurs paramètres doivent converger afin d'obtenir le meilleur compromis possible et de fixer définitivement le pH de la solution pour nos études ultérieures :

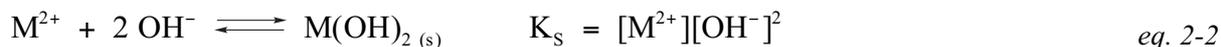
- La précipitation des cations n'est pas souhaitable, puisqu'elle limite considérablement toute étude quantitative de la complexation. La complexation compétitive des cations avec les ions hydroxydes présents dans les solutions les plus basiques entrave la complexation par les ligands fluorescents et doit être évitée dans la limite du possible.
- Les ligands fluorescents peuvent adopter plusieurs formes acido-basiques en fonction du pH. Certaines d'entre elles peuvent s'avérer très défavorables à une détection efficace des cations.

III.1. CARACTERISTIQUES ET SPECIATION DU MERCURE ET DU PLOMB

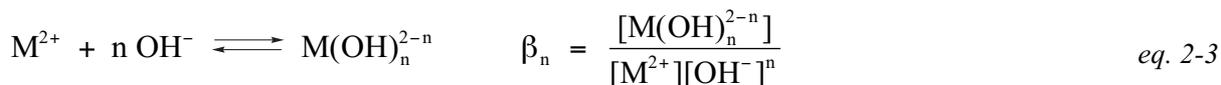
Tout d'abord, l'étude des formes chimiques du mercure et du plomb en fonction du pH en solution (aussi appelée "spéciation") doit être menée à partir des constantes thermodynamiques en solution aqueuse disponibles dans la littérature. Les informations obtenues seront étendues au solvant CH₃CN / H₂O 6:4 v/v dont les propriétés sont très proches de celles de l'eau (paragraphe II.3).

III.1.1. Equilibres de précipitation, de complexation et de réduction des cations en solution aqueuse

Les cations métalliques comme le plomb et le mercure peuvent précipiter en solution aqueuse selon l'équilibre général :



où K_s est la constante de solubilité du précipité. Ils sont également capables de former des complexes avec n ions OH^{-} selon l'équilibre suivant :



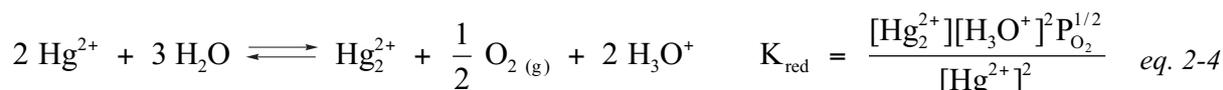
où β_n est la constante globale de formation des complexes hydroxydes. Les constantes de solubilité K_s et les constantes de formation β_n correspondant à ces équilibres pour le mercure et le plomb sont les suivantes :^[45]

Cation	$-\log(K_s)^*$	$\log(\beta_1)^{**}$	$\log(\beta_2)^{**}$	$\log(\beta_3)^{**}$
Hg^{2+}	25,4	10,3	21,7	–
Hg_2^{2+}	23,7	9,0	–	–
Pb^{2+}	16,09	6,2	10,3	13,3

* : I ~ 0 M / ** : I ~ 0,5 M (Force ionique)

Tableau 2-3 : Constantes solubilité K_s et de formation des complexes hydroxydes β_n du mercure et du plomb.

Le mercure possède par ailleurs deux degrés d'oxydation aisément accessibles en solution. Introduit sous la forme d'un sel de mercure II (Hg^{2+}), il peut subir une réduction partielle par l'eau :



$$\text{où } K_{\text{red}} = \exp\left[-\frac{2F}{RT}\left(E^0(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}) - E^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+})\right)\right] = 10^{-10,8} \quad \text{eq. 2-5}$$

avec $E^0(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$, $E^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,92 \text{ V}$ et $T = 298 \text{ K}$.

III.1.2. Spéciation du mercure et du plomb en solution aqueuse

Calcul de la spéciation du mercure et du plomb

Lorsqu'il est introduit sous forme d'ion M^{2+} , le cation métallique (mercure ou plomb) peut ainsi prendre en solution aqueuse de multiples formes complexées ou précipitées d'après les constantes du Tableau 2-3. En négligeant dans un premier temps la précipitation, la concentration totale en cations métalliques C_M est par conservation de la matière la somme des différentes espèces qui peuvent apparaître en solution selon la valeur du pH observé. Ainsi :

$$C_{\text{Hg}} = [\text{Hg}^{2+}] \left(1 + \frac{\beta_1 K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{\beta_2 K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}\right) + [\text{Hg}_2^{2+}]^2 \frac{2 K_{\text{red}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 P_{\text{O}_2}^{1/2}} \left(1 + \frac{\beta'_1 K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right) \quad \text{eq. 2-6}$$

$$C_{\text{Pb}} = [\text{Pb}^{2+}] \left(1 + \frac{\beta_1 K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{\beta_2 K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} + \frac{\beta_3 K_e^3}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}\right) \quad \text{eq. 2-7}$$

Pour chaque valeur du pH et de C_M , une résolution numérique de ces équations respectivement du second et du premier degré en $[\text{M}^{2+}]$ permet de déduire les concentrations de toutes les espèces présentes en solution à partir de celle de M^{2+} .

Nous avons jusqu'ici négligé la formation des précipités. Or il existe, pour chaque pH, des concentrations limites $[\text{Hg}^{2+}]_{\text{lim}}$, $[\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{lim}}$ et $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{lim}}$ pour lesquelles la précipitation a lieu :

$$\log [\text{M}^{2+}]_{\text{lim}} = \log K_s - 2 \log K_e - 2 \text{pH} \quad \text{eq. 2-8}$$

Pour chaque valeur du pH et de C_M , il est possible de savoir s'il y a formation ou non des solides $\text{HgO}_{(s)}$, $\text{Hg}_2\text{O}_{(s)}$ ou $\text{Pb}(\text{OH})_{2(s)}$ en comparant les valeurs calculées précédemment des concentrations en M^{2+} avec les valeurs limites $[\text{M}^{2+}]_{\text{lim}}$. Une concentration calculée supérieure à la valeur limite implique la formation du précipité correspondant.

Diagrammes de spéciation et domaines de précipitation du mercure et du plomb

A partir des calculs précédents (eq. 2-6 à eq. 2-8), les diagrammes de spéciation ainsi que les domaines de précipitation du mercure et du plomb dans l'eau sont tracés :

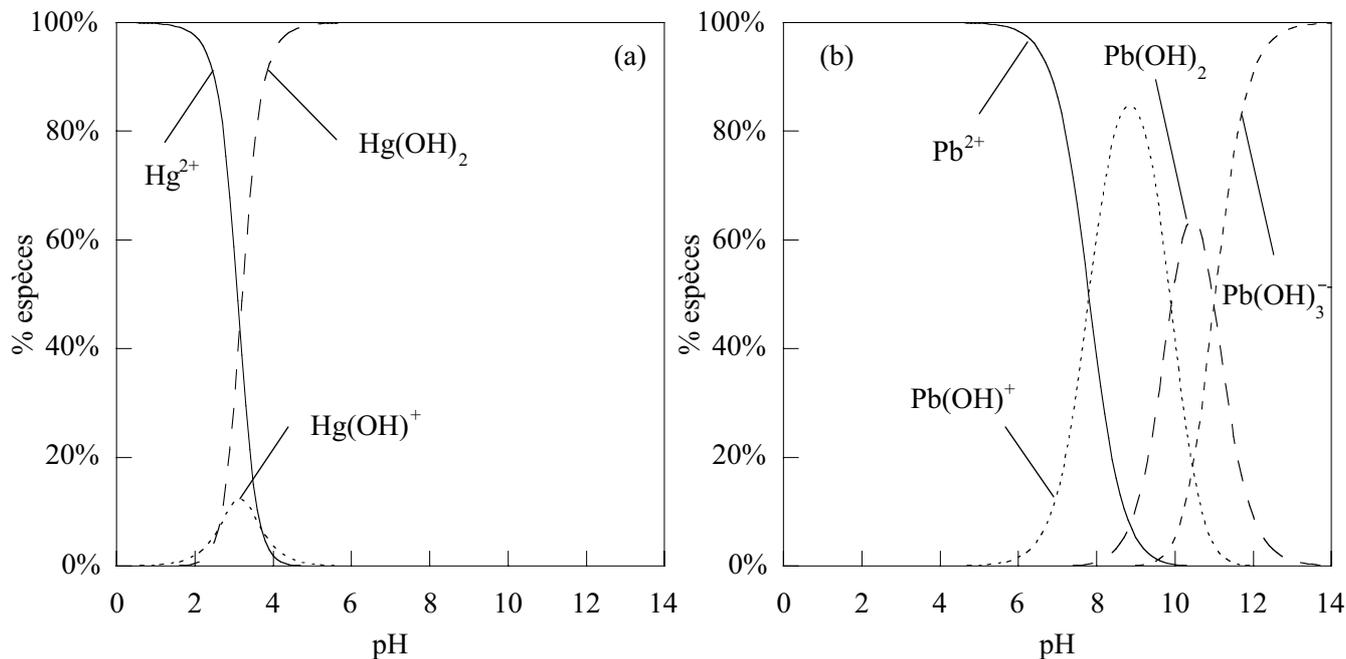


Figure 2-5 : Diagrammes de prédominance dans l'eau calculés pour $C_{\text{cation}} = 10^{-5} \text{ M}$
(a) du mercure et (b) du plomb.

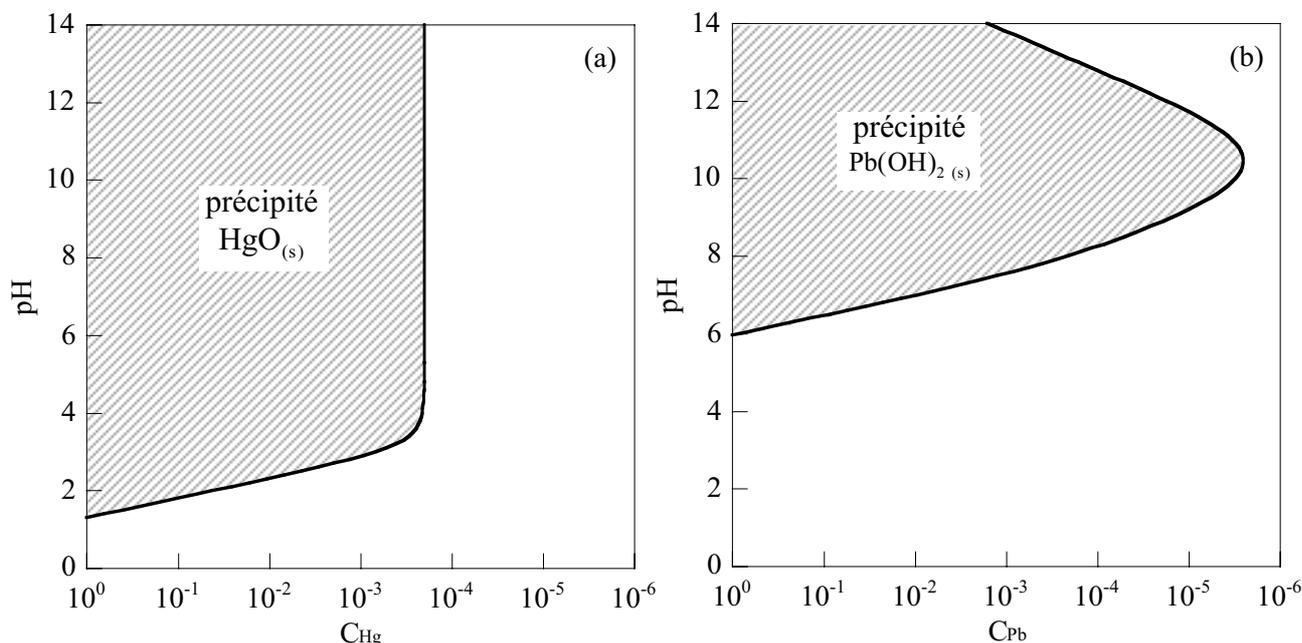


Figure 2-6 : Domaines de précipitation dans l'eau (a) du mercure et (b) du plomb.

Les Figure 2-5 et Figure 2-6 ci-dessus permettent de dégager quelques informations sur le comportement chimique du mercure et du plomb en solution aqueuse. D'abord, le mercure reste majoritairement dans son degré d'oxydation II, le mercure I est présent en quantité négligeable quel que soit le pH. Ensuite, si le plomb est sous forme de cation libre Pb^{2+} jusqu'à un pH = 6, le mercure est sous forme hydroxylée dès un pH = 2. Enfin, le mercure précipite aisément même en

milieu acide lorsque $C_{\text{Hg}} > 10^{-4}$ M, tandis que les pH basiques ($\text{pH} > 8$) sont à éviter pour le plomb où la précipitation intervient dès $C_{\text{pb}} > 3 \times 10^{-6}$ M.

A partir de ces informations, deux domaines de pH sont envisageables pour effectuer la complexation du mercure et du plomb par les composés Dans1, Calix–Dans2 et Calix–Dans4 en solution partiellement aqueuse :

- $0 < \text{pH} < 2$: Ce domaine de pH suffisamment acide présente l'avantage d'éviter toute forme hydroxylée ou précipitée du mercure et du plomb. Une solution très acide risque cependant d'être défavorable en ce qui concerne les formes acido-basiques du fluorophore comme nous le verrons dans la partie suivante.
- $4 < \text{pH} < 6$: Une plage de pH légèrement acide est intéressante puisque le mercure et le plomb sont sous une unique forme chimique : $\text{Hg}(\text{OH})_2$ et Pb^{2+} . Même si le mercure est sous une forme complexée par les ions hydroxydes, ce qui a pour conséquence de réduire sa réactivité face à d'autres ligands, ce domaine d'acidité est plus proche des solutions usuelles. D'autre part, le plomb ne précipite pas sur cette gamme de pH. Il faudra veiller en revanche à la précipitation du mercure, qui est exclue uniquement pour les très faibles concentrations.

III.2. ETUDE DES FORMES ACIDO-BASIQUES DU COMPOSE MODELE DANS1

III.2.1. Etude par fluorimétrie stationnaire

Après avoir analysé le comportement du mercure et du plomb en solution aqueuse, il convient d'étudier en détail les propriétés acido-basiques du fluorophore modèle Dans1 afin d'en déduire les conditions d'acidité adaptées à des mesures fluorimétriques de la complexation du mercure et du plomb. Il s'agit de mesurer les constantes d'acidité thermodynamiques K_A ainsi que de connaître les caractéristiques photophysiques des diverses formes de Dans1.

Pour cela, les spectres d'absorption et de fluorescence du composé modèle Dans1 dans un solvant $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ 6:4 v/v de force ionique $I \sim 0,05$ M sont enregistrés à différents pH à l'aide d'ajouts croissants de solutions d'acide perchlorique HClO_4 ou de soude NaOH . La concentration en fluorophores est maintenue constante ($[\text{Dans1}] = 2,2 \times 10^{-5}$ M) et le pH est mesuré à l'aide d'une électrode de verre combinée étalonnée (la mesure d'un pH dans le milieu $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ 6:4 v/v et l'étalonnage de l'électrode sont décrits en Partie Expérimentale). La superposition de ces spectres est présentée sur la Figure 2-7.

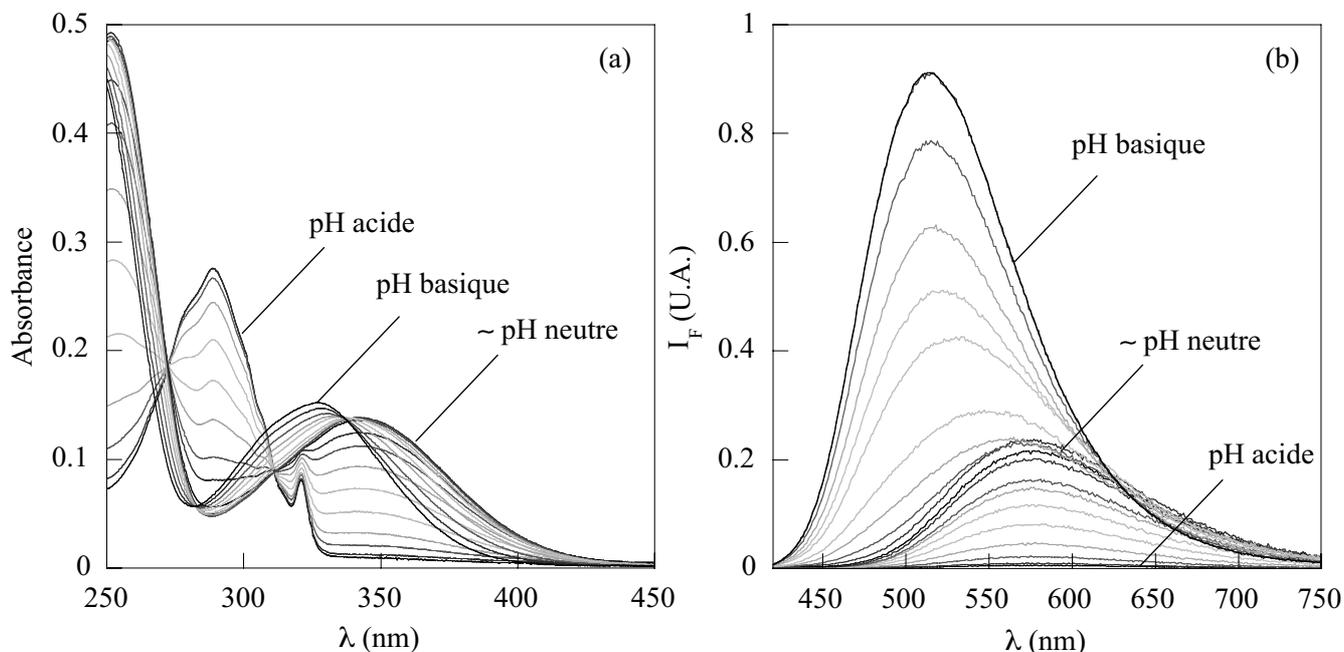


Figure 2-7 : Spectres (a) d'absorption et (b) de fluorescence non corrigés de l'absorbance ($\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$) du composé modèle Dans1 pour des pH allant de 1 à 13. $[Dans1] = 2,2 \times 10^{-5} \text{ M}$.

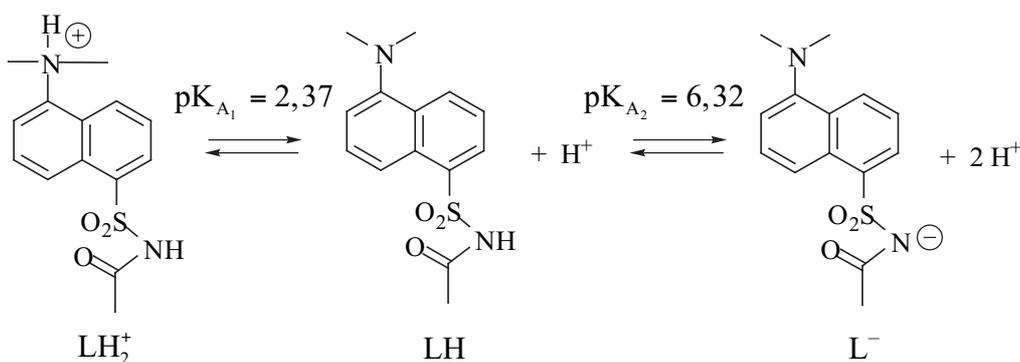


Schéma 2-6 : Diverses formes acido-basiques du fluorophore modèle Dans1.

Les faisceaux de courbes obtenus sont traités avec le logiciel *SPECFITTM* Global Analysis System V3.0 32-bit pour Windows. Ce logiciel, dont le fonctionnement est décrit en Partie Expérimentale, effectue un ajustement numérique de ces spectres afin d'extraire les constantes thermodynamiques du système (ici, les constantes d'acidité K_A) ainsi que les spectres de chacune des espèces présentes (ici, les différentes formes acido-basiques du composé modèle Dans1). Le même logiciel sera employé par la suite pour la mesure des constantes de complexation. Le principal avantage de ce logiciel face à un ajustement aux moindres carrés de l'évolution non linéaire du paramètre photophysique à une longueur d'onde donnée^[46,47] tient surtout au fait qu'il prend en compte la totalité du spectre. Cela réduit la possibilité d'écarter une espèce dont la présence est révélée à une autre longueur d'onde et confère une robustesse d'autant plus importante à cette méthode d'ajustement. Les résultats des ajustements numériques sont présentés en Figure 2-8 et fournissent ainsi les deux constantes d'acidité du composé modèle Dans1 (Schéma 2-6) : $pK_{A_1} = 2,37 \pm 0,05$ et $pK_{A_2} = 6,32 \pm 0,05$.

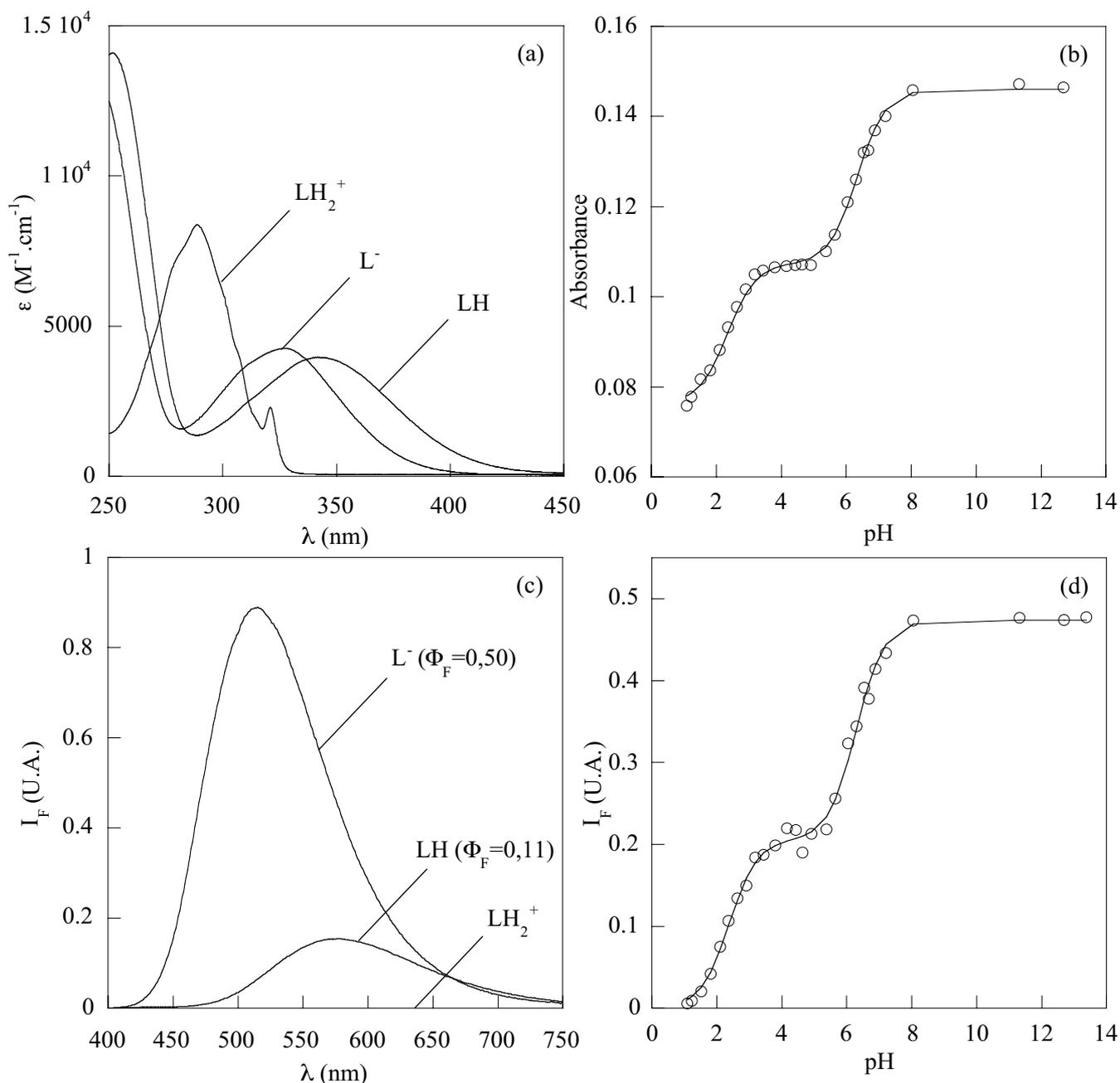
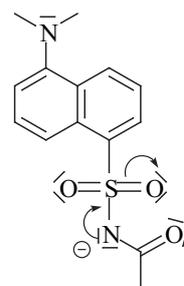


Figure 2-8 : Résultats des ajustements numériques par SPECFIT™ : (a) les courbes des coefficients d'absorption molaire des 3 formes acido-basiques de Dans1 et (b) la visualisation de l'ajustement en absorption à 320 nm, (c) les spectres de fluorescence des trois formes acido-basiques de Dans1 ($\lambda_{exc} = 350$ nm) et (d) la visualisation de l'ajustement en fluorescence à $\lambda_{em} = 570$ nm.

Les acidités du groupe diméthylamino et surtout de la fonction sulfonamide sont sensiblement plus fortes que celles du dansylamide en solution aqueuse^[18] ($\text{pK}_{A_1} = 3,8 \pm 0,1$ et $\text{pK}_{A_2} = 9,9 \pm 0,1$) ou de fluoroionophores à base de dansylamide dans l'eau^[18,40] (pK_{A_1} de l'ordre de 3,5 et pK_{A_2} supérieur à 10,5). La fonction carbonyle située en α du groupe sulfonamide du fluorophore Dans1 favorise notamment sa déprotonation.^[25,48] Ce caractère joue un rôle essentiel dans le processus de complexation-déprotonation mis en évidence dans la partie II.2.2 précédente.

Par ailleurs, la déprotonation de la fonction sulfonamide accroît la densité électronique au niveau du groupe sulfonyle SO_2 ce qui a pour conséquence d'affaiblir son caractère accepteur — autrement

dit, les propriétés acceptrices du groupe sulfonyle SO_2 sont modulées par la forme acido-basique du “donneur annexe” NH de la fonction sulfonamide. L'état excité à fort caractère de transfert de charge $^1\text{L}_a$ et dans une moindre mesure l'état excité $^1\text{L}_b$ du fluorophore sont ainsi déstabilisés, entraînant un faible déplacement vers le bleu du spectre d'absorption (état $^1\text{L}_b$) et un déplacement important du spectre de fluorescence (état $^1\text{L}_a$) de l'espèce L^- .^[21] D'un autre côté, la protonation du groupe donneur diméthylamino interdit toute possibilité de transfert de charge ce qui explique une allure radicalement différente et un très large déplacement hypsochrome des spectres correspondants à l'espèce LH_2^+ . En particulier, le spectre d'absorption, Figure 2-8 (a), de la forme protonée LH_2^+ est très proche de celui du simple naphthalène : la bande située à 321 nm correspondant à l'état $^1\text{L}_b$ est distincte de celle centrée à 288 nm (deuxième état excité $^1\text{L}_a$).



Il convient de souligner un aspect de l'expérience décrite ci-dessus : les spectres de fluorescence ont été enregistrés à la longueur d'onde d'excitation $\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm. Cette longueur d'onde est en effet adaptée pour l'excitation des fluorophores LH et L^- , mais le composé modèle sous sa forme acide LH_2^+ possède un coefficient d'absorption molaire presque nul à 350 nm (Figure 2-8 (a)). Ceci explique l'absence de fluorescence pour LH_2^+ en Figure 2-8 (c).

Afin de caractériser complètement le composé modèle Dans1 sous sa forme acide, un spectre de fluorescence du fluorophore à $\text{pH} = 0,8$ avec une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{\text{exc}} = 260$ nm est présenté sur la Figure 2-9. La fluorescence caractéristique de la forme acide LH_2^+ apparaît aux courtes longueurs d'onde (entre 300 et 400 nm), tandis qu'une intensité de fluorescence correspondant à la forme neutre est visible entre 450 et 800 nm. Celle-ci correspond à environ 80 % du rendement quantique de fluorescence du composé neutre LH seul. Ceci est à première vue surprenant puisque d'après la constante $\text{pK}_{\text{A}_1} = 2,37$, la forme neutre ne doit être présente qu'à 3 % au maximum.

Il paraît toutefois envisageable que la déprotonation de la forme acide LH_2^+ soit plus efficace à l'état excité qu'à l'état fondamental puisque, d'après la prédiction par le “cycle de Förster”, le pK_{A}^* est nettement faible que le pK_{A} lorsque la fluorescence de la forme neutre est décalée vers les plus grandes longueurs d'onde par rapport à celle de la forme acide. Une description du transfert de proton à l'état excité pour la forme neutre du composé 1-amino-5-naphtalènesulfonate montre la possibilité de photorupture de la liaison N-H .^[49]

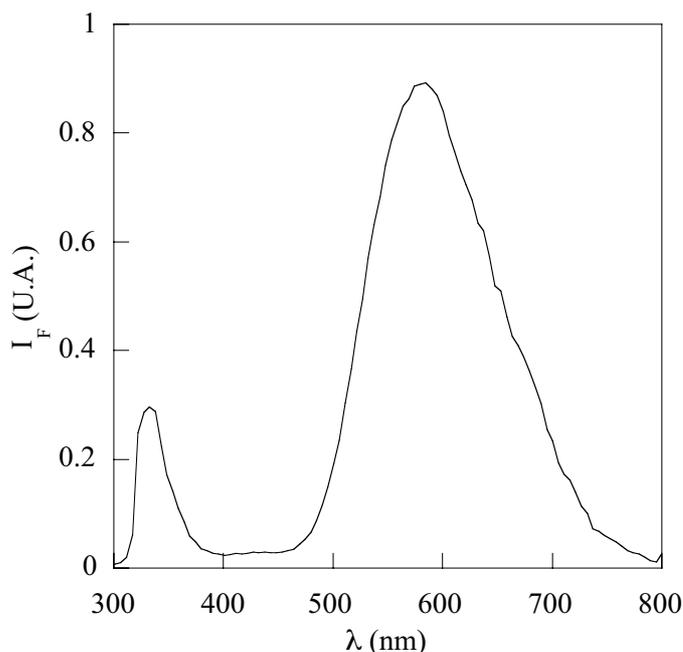


Figure 2-9 : Spectre de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 260$ nm) de Dans1 à $\text{pH} = 0,8$ avec HClO_4 .
 $[\text{Dans1}] = 3,2 \times 10^{-5}$ M. Solvant $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ 6:4 v/v.

La possibilité d'un transfert de proton faisant intervenir le dansylamide protoné au niveau de la fonction diméthylamino a seulement été suggérée dans le cas de cyclodextrines fonctionnalisées par le dansylamide^[50] ce qui peut conforter cette hypothèse. Un tel phénomène est néanmoins absent des systèmes nanométriques (dendrimères et silices) fonctionnalisés par des groupements dansylamides étudiés en milieux acides par Balzani, Vögtle et Prodi,^[51,52] probablement parce qu'un solvant CH₃CN / CH₂Cl₂ 5:1 v/v est peu propice au transfert de proton photoinduit.

III.2.2. Etude par fluorimétrie résolue en temps

Les déclin de fluorescence du composé modèle Dans1 ont été réalisés à trois pH différents et à des longueurs d'onde d'excitation et d'émission permettant de caractériser les trois formes acido-basiques LH₂⁺, LH et L⁻ (Figure 2-10). Les déclin sont ensuite analysés de manière globale (les pH neutres et basiques d'une part, le pH acide sur deux domaines de longueurs d'onde d'autre part) par une somme d'exponentielles discrètes grâce au logiciel *Globals* (voir la Partie Expérimentale). Les résultats de ces analyses sont présentés dans le Tableau 2-4.

Les deux pH acides (pH = 0,8 et 4,0) sont fixés avec l'acide perchlorique HClO₄, tandis que le pH le plus basique (pH = 8,2) est obtenu avec une quantité suffisante de 2,6-lutidine. Les pH sont sélectionnés de telle sorte que chacune des trois formes acido-basiques soit tour à tour majoritaire dans le milieu : l'espèce L⁻ à pH = 8,2, LH à pH = 4,0 et LH₂⁺ à pH = 0,8. La forme basique possède une durée de vie longue (16,5 ± 0,3 ns) et la forme neutre une durée de vie plus courte (4,57 ± 0,09 ns).

<i>Dans1</i>		α_i	τ_i (ns)	χ^2_R	χ^2_R global
pH = 8,2*	$\lambda_{em} > 375$ nm	–	16,5 ± 0,3	1,11	1,13
	117 ps canal ⁻¹				
pH = 4,0*	$\lambda_{em} > 375$ nm	0,015 ± 0,003	16,5 ± 4,8	1,14	
	44 ps canal ⁻¹	0,985 ± 0,003	4,57 ± 0,09		
pH = 0,8**	$\lambda_{em} = 330$ –370 nm	0,015 ± 0,003	3,01 ± 0,60	1,01	1,26
	9,8 ps canal ⁻¹	0,985 ± 0,003	0,183 ± 0,009		
	$\lambda_{em} > 400$ nm	1,13 ± 0,35	3,01 ± 0,03	1,44	
	9,8 ps canal ⁻¹	-1,00 ± 0,35	0,183 ± 0,027		

* $\lambda_{exc} = 330$ nm ; ** $\lambda_{exc} = 286$ nm

Tableau 2-4 : Résultats des ajustements numériques des déclin de fluorescence du composé modèle Dans1 à différents pH dans un solvant CH₃CN / H₂O 6:4 v/v.

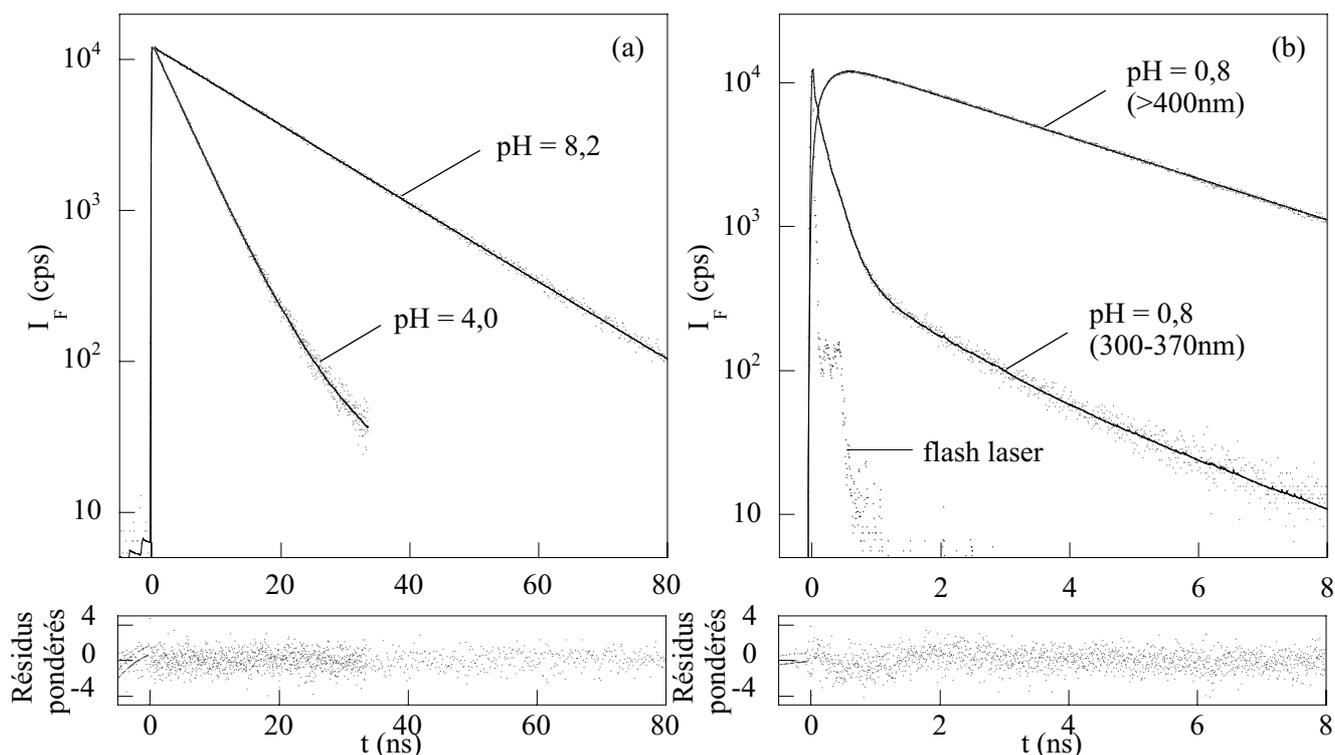


Figure 2-10 : Déclins de fluorescence de Dans1 (a) à pH = 8,2 et pH = 4,0 ($\lambda_{exc} = 330$ nm, $\lambda_{em} > 375$ nm) et (b) à pH = 0,8 ($\lambda_{exc} = 286$ nm, $\lambda_{em} = 300-370$ nm et $\lambda_{em} > 400$ nm).

Le déclin du composé protoné LH_2^+ est quant à lui ajusté par une somme ou une différence de deux exponentielles suivant le domaine de longueurs d'onde d'émission (voir la fluorescence stationnaire correspondante Figure 2-9). Ceci reflète le transfert de proton à l'état excité de l'espèce LH_2^+ , avec un temps de montée aux longueurs d'onde les plus élevées caractéristiques de la formation de formes neutres LH à l'état excité. Ce comportement est tout à fait compatible avec les équations cinétiques générales pour un transfert de proton :

$$i_{LH_2^+}(t) = \frac{k_r[LH_2^{+*}]_0}{\omega_1 - \omega_2} \left\{ (X - \omega_2) \exp[-\omega_1 t] + (\omega_1 - X) \exp[-\omega_2 t] \right\} \quad eq. 2-9$$

$$i_{LH}(t) = \frac{k'_r k_1 [LH_2^{+*}]_0}{\omega_1 - \omega_2} \left\{ \exp[-\omega_2 t] - \exp[-\omega_1 t] \right\} \quad eq. 2-10$$

où k_r et k'_r sont respectivement les constantes de vitesse radiatives des formes LH_2^+ et LH, et où ω_1 et ω_2 sont donnés par :

$$\omega_{2,1} = \frac{1}{2} \left\{ X + Y \pm \sqrt{(Y - X)^2 + 4k_1 k_{-1} [H_3O^+]} \right\} \quad eq. 2-11$$

avec $X = k_1 + 1/\tau_0$ et $Y = k_{-1}[H_3O^+] + 1/\tau'_0$, où k_1 , k_{-1} , τ_0 et τ'_0 sont respectivement les constantes de vitesse de déprotonation et de reprotonation, et les durées de vie des formes LH_2^+ et LH.

Les deux constantes de temps $1/\omega_1$ et $1/\omega_2$ sont évaluées à 183 ± 9 ps et $3,01 \pm 0,03$ ns (Tableau 2-4). La constante de temps la plus courte est très nettement majoritaire (> 98 %) dans les longueurs d'onde caractéristiques de la forme acide LH_2^+ . Par ailleurs, la constante de temps la plus longue reste peu éloignée de la durée de vie de la forme neutre LH ($4,57 \pm 0,09$ ns). Tous ces éléments

sont révélateurs d'une reprotonation faible devant la déprotonation à l'état excité ($k_{-1}[\text{H}_3\text{O}^+] < k_1$) à $\text{pH} = 0,8$. Ceci confirme qu'une très faible valeur du pK_A^* est hautement probable.

A partir des spectres d'absorption et de fluorescence issus de la partie III.2.1 ainsi que des durées de vie déterminées ci-dessus, les constantes de vitesse radiatives et non-radiatives expérimentales sont calculées et comparées à la constante k_r théorique d'après la relation de Strickler-Berg :

$$k_r = 2,88 \times 10^{-9} \text{ n}^2 \frac{\int F(\lambda) d\lambda}{\int \lambda^3 F(\lambda) d\lambda} \int \frac{\varepsilon(\lambda) d\lambda}{\lambda} \quad \text{eq. 2-12}$$

où n est l'indice de réfraction, $\varepsilon(\lambda)$ le coefficient d'absorption molaire et $F(\lambda)$ l'émission de fluorescence telle que $\int_0^\infty F(\lambda)d\lambda = \Phi_F$.

Les paramètres photophysiques mentionnés dans cette partie (fluorimétrie stationnaire et résolue en temps du composé modèle Dans1) sont regroupés dans le Tableau 2-5.

Forme A/B	LH ₂ ⁺	LH	L ⁻
$\lambda_{\text{max}} \text{ abs (nm)}$	288 ± 1	342 ± 1	327 ± 1
$\varepsilon (\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$	8350 ± 150	3960 ± 80	4360 ± 90
$\lambda_{\text{max}} \text{ em (nm)}$	330 ± 2	574 ± 2	514 ± 2
Φ_F	–	$0,11 \pm 0,01$	$0,50 \pm 0,05$
$\tau \text{ (ns)}$	–	$4,57 \pm 0,09$	$16,5 \pm 0,3$
$k_r \text{ théorique (s}^{-1}\text{)}$ (Strickler-Berg)	–	$2,13 \times 10^7$	$2,76 \times 10^7$
$k_r \text{ exp. (s}^{-1}\text{)}$	–	$2,33 \pm 0,27 \times 10^7$	$3,00 \pm 0,35 \times 10^7$
$k_{\text{nr}} \text{ exp. (s}^{-1}\text{)}$	–	$1,94 \pm 0,02 \times 10^8$	$3,06 \pm 0,24 \times 10^7$

Tableau 2-5 : Récapitulatif des données thermodynamiques et photophysiques déterminées pour le composé modèle Dans1 dans un solvant $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ 6:4 v/v.

La mesure des constantes de vitesse expérimentales est tout à fait compatible avec les valeurs théoriques attendues. Par ailleurs, les paramètres photophysiques (Φ_F , τ , k_r et k_{nr}) du composé modèle sous sa forme neutre LH dans un milieu $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ 6:4 v/v sont plus proches de ceux du dansylamide dans l'eau que dans l'acétonitrile (Tableau 2-1). Ceci est la preuve d'une solvation préférentielle de Dans1 par l'eau (cf. partie II.3) et donc d'interactions spécifiques avec ce solvant qui joue un rôle à l'état excité. Néanmoins, le rendement quantique reste plus élevé et la durée de vie plus longue comparés au dansylamide dans l'eau.

III.3. EFFET DU pH SUR LES LIGANDS LIBRES CALIX–DANS2 ET CALIX–DANS4

III.3.1. Tentative de détermination des pK_A

Une étude en fonction du pH similaire à celle du composé modèle Dans1 a été entreprise pour les composés Calix–Dans2 et Calix–Dans4 sans succès. En effet, la détermination des pK_A est plus délicate puisqu'il y a respectivement 2 et 4 fluorophores possédant chacun deux pK_A , soit au moins 5 et 9 espèces acido-basiques différentes pour ces deux composés, dont les domaines de prédominance se chevauchent certainement. La tâche est d'autant plus difficile que Calix–Dans2 et Calix–Dans4 complexent Na^+ . La soude et, par précaution, la plupart des sels métalliques ne doivent pas être employés pour atteindre les pH basiques. L'ammoniac et les bases azotées comme la triéthylamine se sont avérées également perturbantes. La 2,6–lutidine est la seule base utilisable à notre connaissance jusqu'à des concentrations de l'ordre de 10^{-2} M, mais présente l'inconvénient d'absorber la lumière dans l'ultraviolet ($\lambda < 300$ nm), et des concentrations variables en lutidine sont trop gênantes pour une étude spectrophotométrique et même fluorimétrique.

En conséquence, une étude analogue des composés Calix–Dans2 et Calix–Dans4 en fonction du pH n'est pas réalisable. Les propriétés des différentes formes acido-basiques du composé modèle Dans1 sont toutefois suffisantes pour avoir une idée approximative de celles des composés Calix–Dans2 et Calix–Dans4.

III.3.2. Choix du pH pour la complexation

A partir de l'ensemble des résultats des parties III.1 et III.2, certains domaines de pH s'avèrent intéressants pour une détection du mercure et du plomb la plus efficace possible. De manière générale :

① La forme acide LH_2^+ est peu avantageuse : une courte longueur d'onde d'excitation est nécessaire et un phénomène gênant de transfert de proton photoinduit risque d'engendrer des fluctuations du rendement quantique et de la constante de temps de déclin en fonction du pH de la solution. Nous éviterons en conséquence, dans toute la suite de notre étude, de protoner les fluorophores. Le pH sera choisi de préférence supérieur à 4,0 environ (correspondant à 2 % de formes acides).

② Au-delà d'un certain pH, les cations comme le mercure et le plomb sont susceptibles de précipiter ou d'être sous forme complexée avec les ions hydroxydes. Nous avons vu au paragraphe III.1.2 qu'un pH supérieur à 6 est très défavorable pour ces raisons.

③ Entre $pH = 3,5$ et $pH = 6$, les formes neutre LH et basique L^- des fluorophores sont nettement plus intéressantes. Les deux formes n'ont toutefois pas les mêmes avantages. D'après le schéma présenté en Figure 2-11 (a), d'importants effets photophysiques sont attendus lorsque les fluorophores sont initialement sous forme neutre : la déprotonation de la fonction sulfonamide lors

de la complexation^[17,18,40] (cf. partie II.2.2) conduit les fluorophores à adopter des caractéristiques photophysiques proches de celles de la forme basique une fois complexés. En revanche, la forme initialement basique des fluorophores est quant à elle susceptible de présenter des constantes de complexation intéressantes puisque la complexation ne nécessite plus la déprotonation des fluorophores (Figure 2-11 (b)). Mais les effets photophysiques associés risquent d'être faibles.

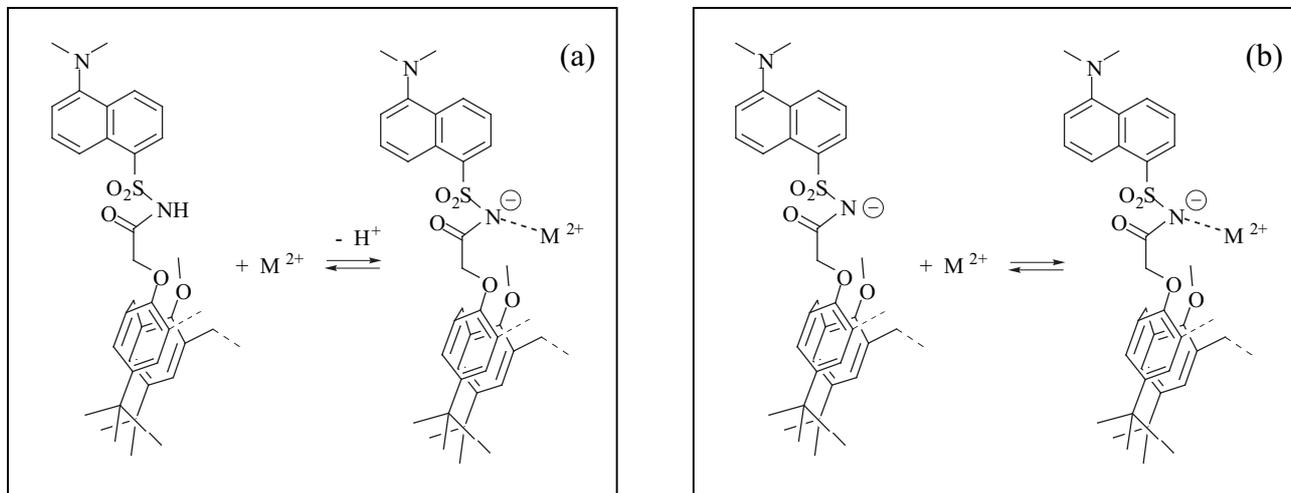


Figure 2-11 : Schéma de la complexation des composés Calix-Dans2 et Calix-Dans4 à pH fixé lorsque les fluorophores sont initialement sous forme (a) neutre ou (b) basique.

Un pH proche de 4,0 semble être un compromis favorable : le mercure et le plomb sont principalement sous forme $\text{Hg}(\text{OH})_2$ et Pb^{2+} , tandis que l'espèce neutre LH des fluorophores est majoritaire. Il faut cependant vérifier si ce pH convient expérimentalement pour la complexation du mercure et du plomb avec les composés Calix-Dans2 et Calix-Dans4, dont on ne connaît pas exactement les pK_A . Un pH de 4,0 est propice à une complexation efficace avec les composés Dans1 et Calix-Dans2, comme nous le verrons en détails dans la partie IV de ce chapitre. Ce pH n'est toutefois pas véritablement adapté à la complexation avec Calix-Dans4 car le complexe formé se protone notablement dans ces conditions. Un pH de travail plus élevé s'impose pour le composé Calix-Dans4 et un pH de 5,2 donne expérimentalement des résultats intéressants.

Finalement, les pH de complexation que nous utiliserons par la suite seront :

① **pH = 4,0 pour Dans1 et Calix-Dans2** : l'acide perchlorique HClO_4 suffit pour stabiliser le pH à cette valeur dans un solvant $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ 6:4 v/v, sans évolution de l'acidité au fur et à mesure de la complexation.

② **pH = 5,2 pour Calix-Dans4** : l'acide perchlorique ne suffit plus pour stabiliser le pH, mais une solution tampon lutidine / lutidinium adéquate est nécessaire. Il est vérifié expérimentalement par spectrophotométrie que la 2,6-lutidine, dont l'atome d'azote est encombré par deux fonctions méthyles, ne complexe ni le mercure ni le plomb dans ces conditions. L'ion lutidinium n'est pas non plus complexé par Calix-Dans4, et n'a aucun impact sur ses propriétés photophysiques.

III.3.3. Spectres de fluorescence à plusieurs pH

Nous avons vu au paragraphe III.3.1 que la détermination des pK_A des composés Calix–Dans2 et Calix–Dans4 n'est pas réalisable. Quelques informations générales peuvent néanmoins être obtenues si l'on enregistre les spectres d'absorption et de fluorescence des composés Calix–Dans2 et Calix–Dans4 à quelques pH choisis : pH = 0,8, pH = 4,0, pH = 5,2 (Calix–Dans4 uniquement) et pH = 8,2 dans un solvant CH_3CN / H_2O 6:4 v/v. Les spectres correspondants sont présentés en Figure 2-12 et les paramètres photophysiques associés dans le Tableau 2-6 ci-dessous :

		Dans1	Calix–Dans2	Calix–Dans4
pH = 0,8 (HClO ₄)	λ_{max} abs (nm)	288 ± 1	283 ± 1	288 ± 1
	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	8350 ± 150	15380 ± 300	33000 ± 660
	λ_{max} em (nm)	330 ± 2	330 ± 2	330 ± 2
	Φ_F	7 ± 1 × 10 ⁻³ *	1,4 ± 0,1 × 10 ⁻³ *	3,5 ± 0,4 × 10 ⁻³ *
pH = 4,0 (HClO ₄)	λ_{max} abs (nm)	342 ± 1	342 ± 1	342 ± 1 / 338 ± 1 **
	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	3960 ± 80	6960 ± 140	15340 ± 300 / 16230 ± 320 **
	λ_{max} em (nm)	574 ± 2	574 ± 2	572 ± 2 / 566 ± 2 **
	Φ_F	0,11 ± 0,01	0,084 ± 0,008	0,11 ± 0,01 / 0,12 ± 0,01 **
pH = 8,2 (lutidine)	λ_{max} abs (nm)	328 ± 1	328 ± 1	330 ± 1
	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	4360 ± 90	8140 ± 160	17900 ± 360
	λ_{max} em (nm)	514 ± 2	514 ± 2	518 ± 2
	Φ_F	0,50 ± 0,05	0,44 ± 0,04	0,24 ± 0,02

* : $\lambda_{em} = 280-420$ nm ; ** : pH = 4,0 / 5,2 (tampon lutidine)

Tableau 2-6 : Paramètres photophysiques des composés Dans1, Calix–Dans2 et Calix–Dans4 à différents pH dans un solvant CH_3CN / H_2O 6:4 v/v.

① Discussion à pH acide (pH = 0,8)

Les spectres d'absorption et de fluorescence des composés Calix–Dans2 et Calix–Dans4 ne sont pas mentionnés en Figure 2-12 puisqu'ils sont similaires à ceux du composé modèle Dans1 dans les mêmes conditions. Les spectres d'émission présentent deux bandes distinctes. La première, de faible intensité et centrée aux alentours de 330 nm, correspond à l'émission de la forme acide des fluorophores. La seconde, située entre 500 et 750 nm, signifie qu'il existe un transfert de proton à l'état excité pour les fluorophores de Calix–Dans2 et Calix–Dans4, à l'image de ce qui a été observé pour le composé modèle Dans1.

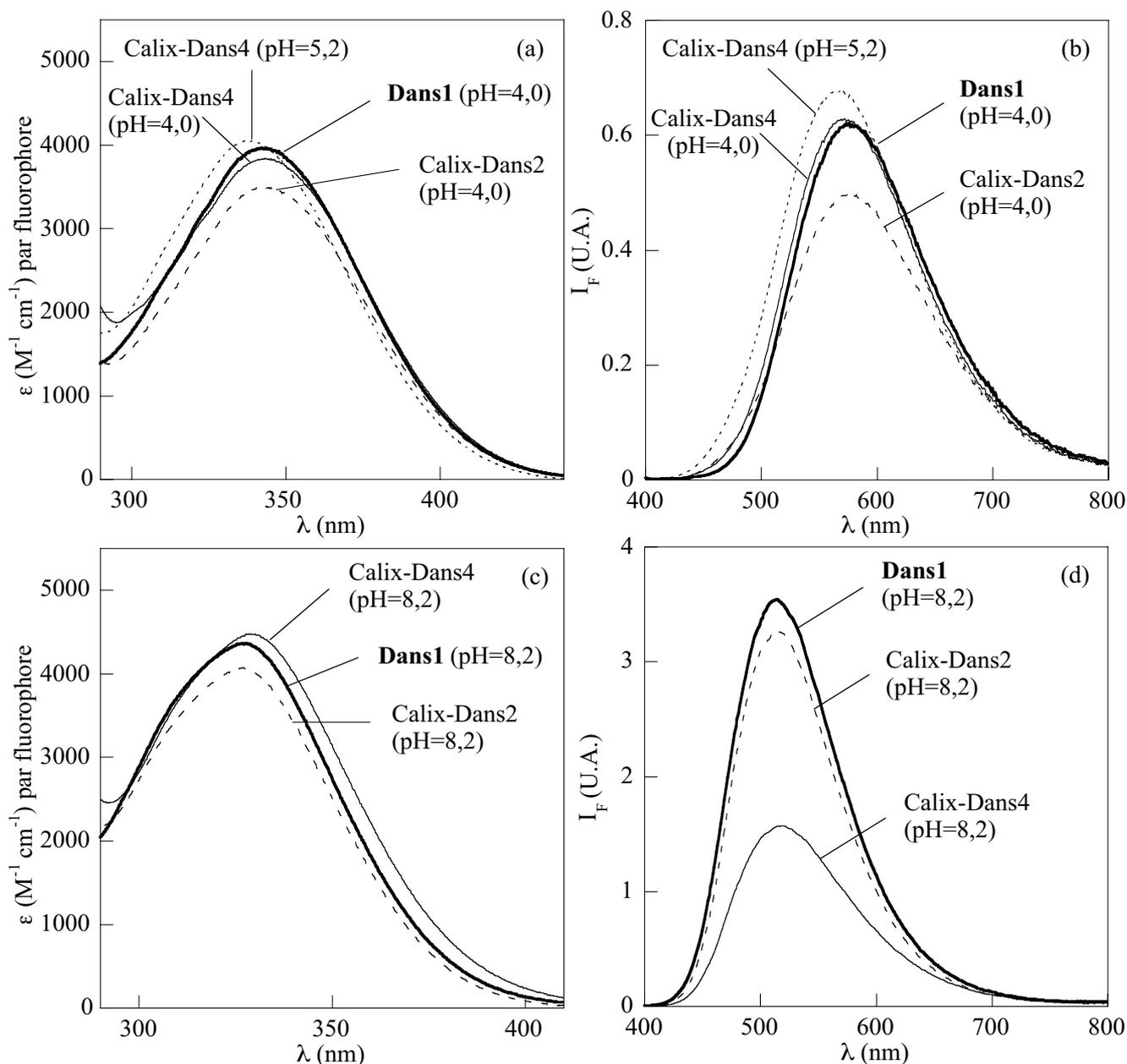


Figure 2-12 : Spectres des composés Dans1, Calix-Dans2 et Calix-Dans4 à différents pH :
Spectres d'absorption des composés (a) à pH = 4,0 et 5,2 et (c) à pH = 8,2
Spectres de fluorescence ($\lambda_{exc} = 350$ nm) (b) à pH = 4,0 et 5,2 et (d) à pH = 8,2.

② Discussion à pH ~ neutre (pH = 4,0 ou 5,2) : un effet de conformation

A pH = 4,0, Calix-Dans2 et Calix-Dans4 présentent de fortes similitudes avec le composé modèle Dans1 (Figure 2-12 (a) et (b)), ce qui signifie que les 2 fluorophores de Calix-Dans2, ou les 4 fluorophores de Calix-Dans4 sont majoritairement sous leur forme neutre. Ceci confirme qu'un tel pH est adapté à la détection de cations comme le mercure ou le plomb (voir paragraphe III.3.2).

En revanche, Calix-Dans2 montre un coefficient d'absorption molaire par fluorophore et un rendement quantique à pH = 4,0 légèrement inférieurs à ceux obtenus pour Dans1 et Calix-Dans4. Y a-t-il des interactions entre les fluorophores, au sein de systèmes moléculaires tels que Calix-Dans2 et Calix-Dans4 qui comportent plusieurs entités fluorescentes, capables d'expliquer ces écarts ? Le composé Calix-Dans4, qui regroupe pourtant quatre fluorophores dans un espace

restreint, ne semble pas sujet à des interactions suffisantes pour affecter les valeurs du coefficient d'absorption molaire par fluorophore et du rendement quantique ; ces paramètres sont sensiblement identiques à ceux du composé modèle Dans1. Les systèmes hautement multichromophoriques de Balzani, Vögtle^[36,53-55] et Prodi^[21,52] montrent également l'absence d'interactions entre les fluorophores dansylamides. Nous considérerons donc, à partir de ces éléments, que *les différences observées ne sont pas dues à des interactions entre fluorophores* (agrégats, dimères...).

On peut alors plutôt penser que *la flexibilité de Calix–Dans2 est à l'origine de sa singularité* : Calix–Dans2 est le seul capable, de par sa structure moléculaire flexible, d'adopter diverses conformations. Le spectre RMN ¹H de Calix–Dans2 dans un milieu CD₃CN / D₂O 6:4 v/v (pD = 4,0 ajusté avec DCIO₄) montre en effet des signaux coalescents correspondant aux protons des méthylènes de pont du calixarène, ce qui est caractéristique d'une interconversion rapide entre plusieurs conformères. La conformation "cône partiel" ou "1,3 alternée" de CalixDans2, avec le retournement d'un ou deux cycles phénoliques, est sans doute à même de modifier légèrement la polarité du microenvironnement des fluorophores et d'influencer ses propriétés photophysiques.

Nous avons vu au paragraphe III.3.2 qu'un pH = 5,2 paraissait plus adéquat pour la complexation avec Calix–Dans4. Les spectres de Calix–Dans4 à ce pH sont légèrement décalés vers les courtes longueurs d'onde, ce qui signifie qu'une faible fraction de fluorophores peut être déprotonée. Nous tenterons de déterminer précisément cette proportion dans les paragraphes suivants.

③ *Discussion à pH basique (pH = 8,2)*

En milieu basique, les spectres de Calix–Dans2 ont une allure très proche de ceux du composé modèle Dans1 ce qui semble indiquer que les deux fluorophores sont déprotonés. Ils dénotent cependant, à l'instar du pH neutre, l'existence de conformations qui induisent de plus faibles coefficients d'absorption molaires par fluorophore et de plus faibles rendements quantiques que Dans1, quoique de façon moins marquée qu'en milieu neutre.

Le composé Calix–Dans4 s'écarte quant à lui notablement des spectres du fluorophore modèle Dans1 au même pH : son spectre d'absorption est décalé vers le rouge (Figure 2-12 (c)), tandis que son rendement quantique est moitié moindre que celui de Dans1 (Tableau 2-6 et Figure 2-12 (d)). Ici, la coexistence de plusieurs formes acido-basiques des fluorophores à ce pH paraît satisfaisante pour expliquer ces disparités. Seuls les résultats de fluorimétrie résolue en temps seront toutefois à même de confirmer cette hypothèse.

III.3.4. Déclins de fluorescence à plusieurs pH

Résultats obtenus pour le composé Calix–Dans2

Les déclins de fluorescence du composé Calix–Dans2 sont réalisés à deux pH (pH = 4,0 et pH = 8,2) dans un solvant CH₃CN / H₂O 6:4 v/v. Plusieurs déclins sont enregistrés à pH = 4,0 pour plusieurs domaines de longueurs d'onde d'émission, puis analysés de manière globale par une somme d'exponentielles discrètes. Le Tableau 2-7 regroupe les résultats de ces analyses.

<i>Calix–Dans2</i>		α_i	τ_i (ns)	χ_R^2	χ_R^2 global
pH = 8,2	$\lambda_{em} > 375$ nm	1,00	$15,9 \pm 0,3$	1,11	–
	117 ps canal ⁻¹				
pH = 4,0	$\lambda_{em} > 375$ nm	$0,08 \pm 0,02$	$14,4 \pm 1,0$	1,08	1,12
	44 ps canal ⁻¹	$0,92 \pm 0,02$	$3,70 \pm 0,09$		
	$\lambda_{em} > 585$ nm	$0,02 \pm 0,01$	$14,4 \pm 1,2$	1,20	
	44 ps canal ⁻¹	$0,98 \pm 0,01$	$3,70 \pm 0,06$		
	$\lambda_{em} = 575\text{--}585$ nm	$0,04 \pm 0,02$	$14,4 \pm 1,2$	1,16	
	44 ps canal ⁻¹	$0,96 \pm 0,02$	$3,70 \pm 0,06$		
$\lambda_{em} = 375\text{--}570$ nm	$0,20 \pm 0,03$	$14,4 \pm 0,6$	0,96		
44 ps canal ⁻¹	$0,80 \pm 0,03$	$3,70 \pm 0,15$			

Tableau 2-7 : Résultats des ajustements numériques des déclin de fluorescence ($\lambda_{exc} = 330$ nm) de Calix–Dans2 à différents pH et pour différentes longueurs d’onde d’émission.

En première approche, les déclin de fluorescence du composé Calix–Dans2 montrent 3 constantes de temps différentes suivant le pH et en proportion variable suivant la longueur d’onde d’émission : deux constantes de temps longues ($15,9 \pm 0,3$ ns et $14,4 \pm 0,6$ ns) et une constante de temps plus courte ($3,70 \pm 0,06$ ns). Cette constatation est à première vue déroutante, puisque aucune de ces constantes de temps ne correspond exactement aux durées de vie du fluorophore modèle Dans1 ($16,5 \pm 0,3$ ns et $4,57 \pm 0,09$ ns). Les deux constantes de temps longues s’apparentent toutefois à la durée de vie de la forme basique de Dans1, de même que la constante de temps plus courte n’est pas beaucoup éloignée de la durée de vie de la forme neutre de Dans1.

A pH = 8,2 tous les fluorophores sont déprotonés (voir paragraphe précédent III.3.3 en fluorimétrie stationnaire) : l’unique constante de temps à 15,9 ns correspond à la durée de vie de la forme basique des fluorophores dans Calix–Dans2. Celle-ci, légèrement inférieure à la durée de vie de la forme basique du composé modèle Dans1, est certainement due à une conformation particulière du calixarène dans ce cas-là. Ceci confirme les observations en fluorimétrie stationnaire.

A pH = 4,0 la constante de temps majoritaire est de 3,70 ns. D’après les spectres de fluorescence stationnaire (Figure 2-12 (b)), les fluorophores sont très majoritairement sous forme neutre LH. La durée de vie des fluorophores de Calix–Dans2 est plus courte que celle du fluorophore modèle Dans1, ce qui conforte encore une fois les hypothèses issues des observations de fluorimétrie stationnaire : l’environnement des fluorophores est modifié par une conformation de type “cône partiel” ou “1,3 alternée” du calixarène dans Calix–Dans2, ce qui a pour conséquence de perturber légèrement les propriétés photophysiques des fluorophores, avec une diminution du rendement quantique et un raccourcissement de la durée de vie.

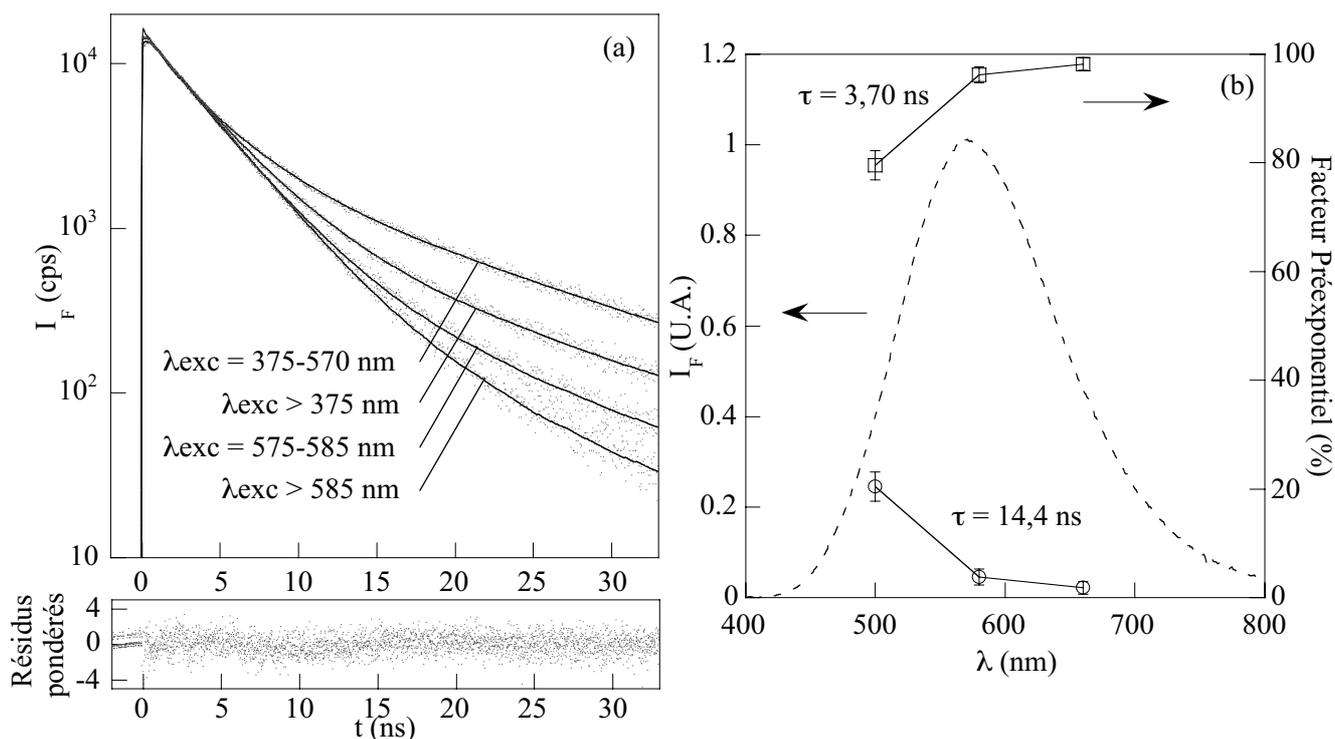


Figure 2-13 : (a) Superposition des déclin de fluorescence de Calix-Dans2 à pH = 4,0 et à diverses longueurs d'onde d'émission et (b) superposition du spectre de fluorescence stationnaire de Calix-Dans2 à pH = 4,0 et des facteurs préexponentiels des deux constantes de temps en fonction de la longueur d'onde d'émission.

Par ailleurs, une seconde constante de temps de 14,4 ns intervient de manière minoritaire à pH = 4,0. La Figure 2-13 (a) montre la superposition des déclin de fluorescence à ce pH pour diverses longueurs d'onde d'émission, tandis que la Figure 2-13 (b) présente la proportion relative des deux constantes de temps en fonction de la longueur d'onde d'émission. Cette figure fait clairement apparaître que la constante de temps de 14,4 ns est présente principalement aux courtes longueurs d'onde. Elle est donc attribuée à une forme basique L^- des fluorophores. Une interrogation subsiste néanmoins : à pH = 8,2 cette durée de vie est de 15,9 ns et non pas de 14,4 ns. Cette différence est faible, mais au vu des erreurs estimées, ces deux constantes de temps sont bien distinctes.

Pour éviter toute confusion, une remarque s'impose. A pH = 8,2 tous les fluorophores sont déprotonés, ce qui signifie que chaque molécule de Calix-Dans2 possède deux fluorophores sous forme basique L^- . En revanche, à pH = 4,0 une minorité de fluorophores est déprotonée (< 10 %). Dans ce cas, il existe une population majoritaire de molécules de Calix-Dans2 comportant deux fluorophores neutres LH, et une faible proportion de molécules de Calix-Dans2 pour lesquelles un seul des deux fluorophores est déprotoné. Aussi, contrairement à pH = 8,2, les fluorophores déprotonés jouxtent des fluorophores neutres.

L'éventualité d'un transfert d'énergie, susceptible d'avoir lieu à pH = 4,0 ($L^- \rightarrow LH$) avec un raccourcissement de la durée de vie du fluorophore donneur, à savoir la forme déprotonée L^- , peut expliquer que la constante de temps longue observée à pH = 4,0 (14,4 ns) est plus courte que celle observée à pH = 8,2 (15,9 ns). Un tel transfert d'énergie sera discuté en détail dans la partie III.4.

Résultats obtenus pour le composé Calix–Dans4

Les déclin de fluorescence ont été enregistrés à pH = 8,2 ainsi qu'à pH = 5,2 pour divers domaines de longueurs d'onde d'émission (solvant CH₃CN / H₂O 6:4 v/v). Les résultats des analyses globales de ces déclin par une somme d'exponentielles discrètes sont présentés dans le Tableau 2-8.

Plusieurs constantes de temps se dégagent de ces analyses : 16,5 ns, 12,6 ns, 8,09 ns et 4,60 ns. Deux d'entre elles (16,5 ns et 4,60 ns) correspondent exactement aux durées de vie du composé modèle Dans1 sous ses formes basique L⁻ et neutre LH. Cette similitude signifie que, le calixarène de Calix–Dans4 étant (contrairement à Calix–Dans2) figé en conformation "cône", l'environnement de chacun des fluorophores est quasi identique à celui d'un fluorophore isolé comme Dans1. Cette constatation rejoint les observations issues des spectres de fluorescence stationnaire (partie III.3.3).

Deux autres constantes de temps intermédiaires, 12,6 ns et 8,09 ns, apparaissent également aux pH considérés. De même que précédemment, il convient d'énumérer plusieurs cas de figures possibles pour Calix–Dans4 : les molécules de Calix–Dans4 peuvent posséder quatre fluorophores neutres LH, ou quatre fluorophores déprotonés L⁻, ou encore comporter à la fois des fluorophores neutres et basiques en proportion variable. L'existence de ces multiples espèces de Calix–Dans4 est intimement liée au pH de la solution. Lorsque le pH est suffisamment basique, les quatre fluorophores de Calix–Dans4 sont déprotonés, aucun transfert d'énergie n'est envisageable et la durée de vie observée est de 16,5 ns. Lorsque le pH est proche de 4,0 les quatre fluorophores sont sous forme neutre et l'unique constante de temps doit être de 4,60 ns.

<i>Calix–Dans4</i>		α_i	τ_i (ns)	χ_R^2	χ_R^2 global
pH = 8,2	$\lambda_{em} > 375$ nm 117 ps canal ⁻¹	0,12 ± 0,03	16,5 ± 1,4	1,09	–
		0,56 ± 0,07	12,6 ± 0,3		
		0,32 ± 0,07	4,60 ± 0,58		
pH = 5,2	$\lambda_{em} > 375$ nm 59 ps canal ⁻¹	0,45 ± 0,03	8,09 ± 0,18	1,11	1,10
		0,55 ± 0,03	4,60 ± 0,14		
	$\lambda_{em} > 585$ nm 44 ps canal ⁻¹	0,43 ± 0,03	8,09 ± 0,22	1,03	
		0,57 ± 0,03	4,60 ± 0,12		
	$\lambda_{em} = 575$ –585 nm 44 ps canal ⁻¹	0,56 ± 0,03	8,09 ± 0,14	1,02	
$\lambda_{em} = 375$ –570 nm 44 ps canal ⁻¹	1,00	8,09 ± 0,12	1,24		

Tableau 2-8 : Résultats des ajustements numériques des déclin de fluorescence ($\lambda_{exc} = 330$ nm) de Calix–Dans4 à différents pH et pour différentes longueurs d'onde d'émission.

A pH = 5,2 les quatre fluorophores ne sont manifestement pas sous une unique forme acido-basique au sein de Calix–Dans4 puisqu’une constante de temps de 8,09 ns accompagne la durée de vie attendue de 4,60 ns. La Figure 2-14 fait apparaître la proportion de chacune de ces deux constantes de temps en fonction du domaine de longueurs d’onde d’émission. La constante de temps de 8,09 ns est en proportion très majoritaire sur le bord bleu du spectre, tandis que les proportions s’inversent sur le bord rouge. Elle correspond donc naturellement à la forme déprotonée des fluorophores. Un transfert d’énergie suffisamment efficace est susceptible de raccourcir la durée de vie de la forme basique des fluorophores (donneurs) de 16,5 ns à 8,09 ns, tout en laissant la durée de vie de la forme neutre des fluorophores (accepteurs) inchangée à 4,60 ns.

Le système est plus complexe à pH = 8,2 puisque trois constantes de temps sont nécessaires pour aboutir à un ajustement numérique satisfaisant : 16,5 ns, 12,6 ns et 4,60 ns. La durée de vie à 16,5 ns indique qu’il existe une population de Calix–Dans4 avec la totalité de ses quatre fluorophores déprotonés. La durée de vie à 4,60 ns met en évidence d’autres populations de Calix–Dans4 dont l’un au moins des fluorophores est encore sous forme neutre LH : un pH de 8,2 n’est pas suffisamment élevé pour que toutes les molécules de Calix–Dans4 soient entièrement déprotonées. Enfin, une constante de temps de 12,6 ns suggère ici, encore une fois, l’existence d’un transfert d’énergie au sein des molécules de Calix–Dans4 qui possèdent encore des fluorophores neutres. Elle est plus longue que celle observée à pH = 5,2 (8,09 ns) : il est évident que plus la fraction de fluorophores neutres accepteurs LH diminue, moins le transfert d’énergie est efficace. Cette constante de temps de 12,6 ns est sans doute même une “durée de vie moyenne” de toutes celles correspondant à des fluorophores déprotonés donneurs dont le transfert d’énergie est plus ou moins efficace en fonction de la configuration des molécules de Calix–Dans4.

Puisqu’un phénomène de transfert d’énergie entre les fluorophores neutres et basiques au sein des molécules Calix–Dans2 et Calix–Dans4 semble désormais admis de façon qualitative, il est nécessaire de se pencher plus en détail sur ses implications. La partie III.4 suivante tentera d’en extraire quelques informations utiles pour la suite de notre étude.

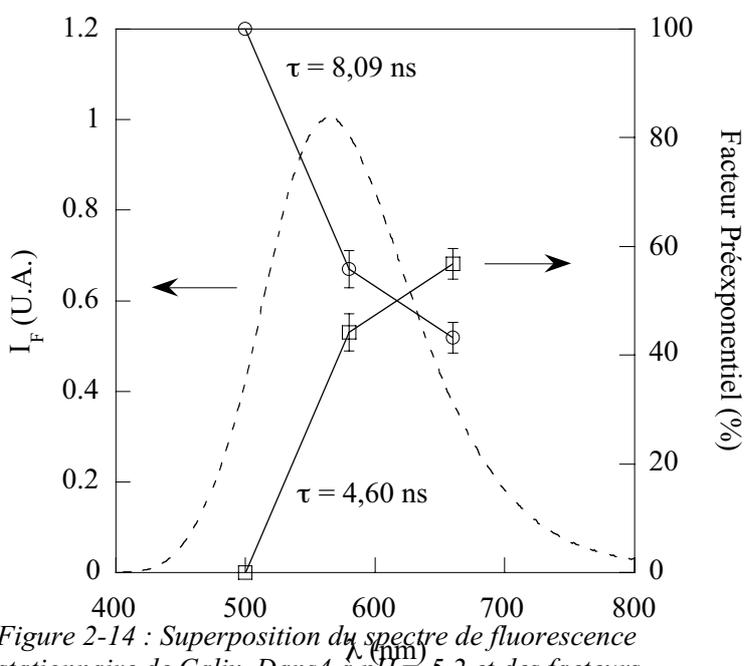


Figure 2-14 : Superposition du spectre de fluorescence stationnaire de Calix–Dans4 à pH = 5,2 et des facteurs préexponentiels des deux constantes de temps en fonction de la longueur d’onde d’émission.

III.4. TRANSFERT D'ÉNERGIE ENTRE FLUOROPHORES DE CALIX-DANS2 ET CALIX-DANS4

III.4.1. Probabilité de transfert d'énergie entre fluorophores

Seul un transfert d'énergie non-radiatif selon le mécanisme de Förster* sera envisagé ici. Le transfert d'énergie étant un processus résonant entre une molécule excitée et un accepteur d'énergie, il implique un recouvrement entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur (cf. partie IV.2.3 du Chapitre 1). L'efficacité du transfert d'énergie de type Förster dépend également de l'orientation relative des moments de transition du donneur et de l'accepteur ainsi que de la distance les séparant. La Figure 2-15 superpose les spectres d'absorption et de fluorescence des trois formes acido-basiques du fluorophore modèle Dans1.

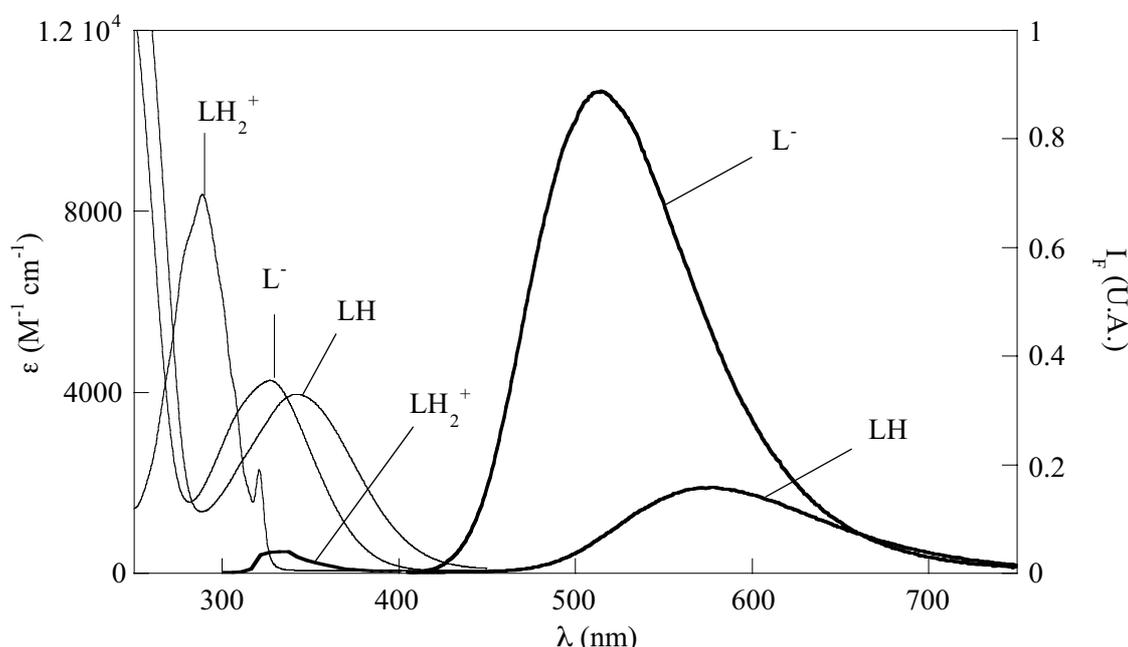


Figure 2-15 : Superposition des spectres d'absorption et de fluorescence des différentes espèces acido-basiques du fluorophore modèle Dans1. Solvant : CH_3CN / H_2O 6:4 v/v.

L'observation des spectres de la Figure 2-15 montre qu'il n'existe aucun recouvrement possible avec l'émission de la forme LH. Par ailleurs, l'émission de la forme L^- ne recouvre pas l'absorption de cette même forme. Ainsi, les seuls transferts d'énergie envisageables sont les suivants :

- ① **Homotransfert** : L'unique espèce de Dans1 capable d'un homotransfert est LH_2^+ .
- ② **Hétérotransfert** : Seuls trois transferts entre formes acido-basiques différentes de Dans1 sont possibles : $L^- \rightarrow LH$, $LH_2^+ \rightarrow LH$ et $LH_2^+ \rightarrow L^-$.

* Il a été montré que l'interaction Coulombienne, avec un mécanisme de transfert d'énergie de type Förster, est très largement majoritaire face aux mécanismes faisant intervenir des interactions de courte distance (Dexter...) dans le cas de transitions permises du naphthalène jusqu'à des distances interchromophoriques de l'ordre de 4 Å (Scholes and Ghiggino, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98 (17), 4580-4590 ; Berberan-Santos et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122 (48), 11876-11886). Par ailleurs, l'approximation du dipôle ponctuel pour des distances donneur-accepteur proches de la taille des fluorophores conduit tout au plus à une erreur de 20 % sur l'estimation du rayon de Förster.

Trois des quatre possibilités recensées font intervenir l'espèce LH_2^+ comme fluorophore donneur.^[51,52] Il existe cependant un phénomène photoinduit compétitif à ces transferts, puisque nous avons mis en évidence au paragraphe précédent III.2.2 un transfert de proton très efficace à l'état excité pour LH_2^+ , jusqu'à des pH très acides. Ses propriétés photophysiques dépendent fortement de l'acidité du milieu et les transferts d'énergie correspondants, difficilement quantifiables, risquent d'être très peu efficaces aux pH supérieurs à 1,0.

En revanche, le transfert $\text{L}^- \rightarrow \text{LH}$ ne souffre pas d'une telle compétition. Afin d'évaluer l'efficacité de ce transfert, le rayon de Förster est calculé à partir des différentes propriétés photophysiques du composé modèle Dans1 (Tableau 2-5 et Figure 2-15) :

$$R_0 = 0,2108 \left[\left(\frac{2}{3} \right)^2 \Phi_{\text{L}^-}^0 n^{-4} \int_0^\infty I_{\text{L}^-}^{\text{norm}}(\lambda) \varepsilon_{\text{LH}}(\lambda) \lambda^4 d\lambda \right]^{1/6} \quad \text{eq. 2-13}$$

Une valeur de 10 Å est obtenue. Celle-ci est à considérer avec précaution puisque le recouvrement spectral entre l'émission de L^- et l'absorption de LH est faible et induit une erreur non négligeable sur le calcul de l'intégrale de R_0 (eq. 2-13). Le facteur κ^2 est par ailleurs fixé à 2/3 pour une moyenne isotrope de l'orientation des fluorophores.

La Figure 2-16 résume l'ensemble des phénomènes susceptibles de se produire entre les fluorophores des composés Calix–Dans2 et Calix–Dans4.

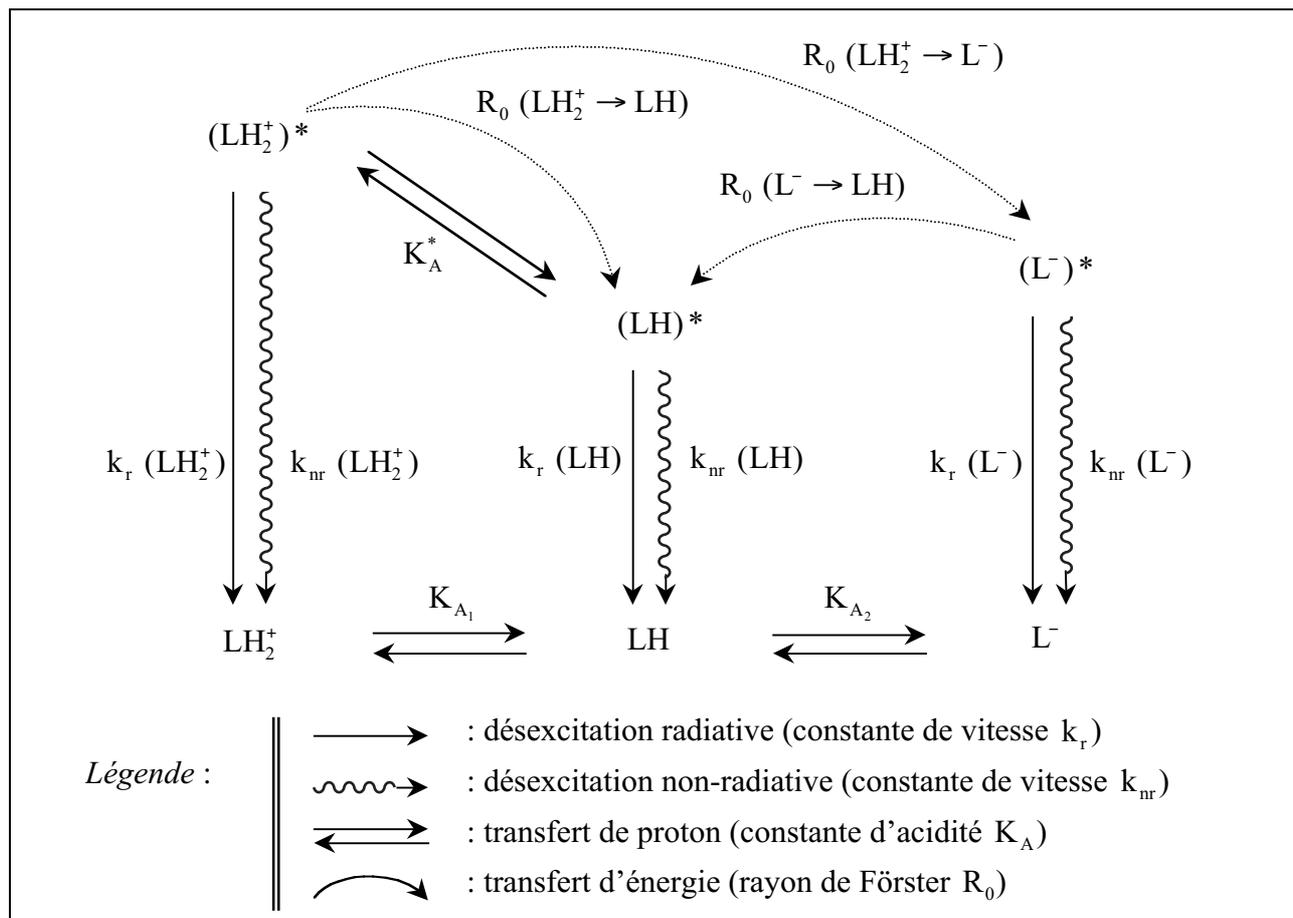


Figure 2-16 : Interactions entre les différentes formes des fluorophores.

III.4.2. Calculs théoriques du transfert d'énergie $L^- \rightarrow LH$

Notations

Pour plus de lisibilité, les notations explicitées ci-dessous seront valables à la fois pour les calculs concernant Calix–Dans2 et Calix–Dans4.

① Fluorophore Donneur (forme basique L^-) :

$[D^*]_0$: Concentration en fluorophores donneurs à l'état excité lors de l'impulsion

$[D^*]$: Concentration en fluorophores donneurs à l'état excité à l'instant t

$\varepsilon_D(\lambda_{exc})$: Coefficient d'absorption molaire du donneur à la longueur d'onde d'excitation

Φ_D^0 : Rendement quantique du donneur en l'absence de transfert d'énergie

Φ_D : Rendement quantique du donneur lors du transfert d'énergie

$\tau_D^0 = 1/k_D$ avec $k_D = k_r + k_{nr}$: Durée de vie du donneur en l'absence de transfert d'énergie

$\tau_D = 1/(k_D + k_T)$: Durée de vie du donneur lors du transfert d'énergie

② Fluorophore Accepteur (forme neutre LH) :

$[A^*]_0$: Concentration en fluorophores accepteurs à l'état excité lors de l'impulsion

$[A^*]$: Concentration en fluorophores accepteurs à l'état excité à l'instant t

$\varepsilon_A(\lambda_{exc})$: Coefficient d'absorption molaire de l'accepteur à la longueur d'onde d'excitation

Φ_A^0 : Rendement quantique de l'accepteur

$\tau_A^0 = 1/k_A$ avec $k_A = k'_r + k'_{nr}$: Durée de vie de l'accepteur

③ Transfert d'énergie dans les composés :

Φ_T : Rendement de transfert

k_T : Constante de vitesse de transfert

C : Concentration de Calix-Dans2 (ou 4)

x_D et x_A : Proportions de donneurs et d'accepteurs dans la molécule de Calix–Dans2 (ou 4).

I_D et I_A : Intensités de fluorescence stationnaire des donneurs et accepteurs

X_D et X_A : Parts d'intensité de donneurs et d'accepteurs dans la fluorescence stationnaire de Calix–Dans2 (ou 4)

$I_D(t)$ et $I_A(t)$: Intensités de fluorescence des donneurs et accepteurs en fonction de t

$I_F(t)$: Intensité de fluorescence totale en fonction de t

ρ_D et ρ_A : Efficacités quantiques du photomultiplicateur pour les photons collectés à la longueur d'onde du donneur et de l'accepteur. Ces paramètres tiennent également compte de la transmission du filtre placé en émission.

C_D et C_A : Coefficients préexponentiels normalisés des constantes de temps τ_D et τ_A^0 du déclin de fluorescence total

α_i : Diverses constantes

Equations cinétiques de base

La résolution des équations cinétiques différentielles lorsque l'on excite simultanément des donneurs et des accepteurs conduit à :

$$[D^*] = [D^*]_0 \exp[-t/\tau_D] \quad \text{eq. 2-14}$$

$$[A^*] = \left(\frac{[D^*]_0 k_T}{1/\tau_A^0 - 1/\tau_D} \right) \exp[-t/\tau_D] + \left([A^*]_0 - \frac{[D^*]_0 k_T}{1/\tau_A^0 - 1/\tau_D} \right) \exp[-t/\tau_A^0] \quad \text{eq. 2-15}$$

avec :

$$[D^*]_0 = \alpha_1 \varepsilon_D(\lambda_{exc}) X_D \quad \text{eq. 2-16}$$

$$[A^*]_0 = \alpha_1 \varepsilon_A(\lambda_{exc}) X_A \quad \text{eq. 2-17}$$

où α_1 est une constante égale à $2,3 \ell I_0(\lambda_{exc}) C$.

Fluorimétrie stationnaire

Par intégration des deux équations précédentes, on obtient :

$$I_D = \alpha_2 \Phi_D^0 \left[\varepsilon_D(\lambda_{exc}) X_D (1 - \Phi_T) \right] \quad \text{eq. 2-18}$$

$$I_A = \alpha_2 \Phi_A^0 \left[\varepsilon_D(\lambda_{exc}) X_D \Phi_T + \varepsilon_A(\lambda_{exc}) X_A \right] \quad \text{eq. 2-19}$$

où α_2 est une constante : $\alpha_2 = \alpha_1 \times$ fonction d'appareil. Cette fonction d'appareil est identique pour le donneur et l'accepteur si les spectres de fluorescence sont convenablement corrigés.

A partir de ces relations, les parts d'intensité X_D et X_A du donneur et de l'accepteur dans le spectre de fluorescence stationnaire final de Calix–Dans2 (ou 4) sont obtenues ($I_{D/A} \propto \Phi_{D/A}^0 X_{D/A}$) :

$$X_D = \alpha_3 \varepsilon_D(\lambda_{exc}) X_D (1 - \Phi_T) \quad \text{eq. 2-20}$$

$$X_A = \alpha_3 \left(\varepsilon_D(\lambda_{exc}) X_D \Phi_T + \varepsilon_A(\lambda_{exc}) X_A \right) \quad \text{eq. 2-21}$$

où α_3 est une constante.

D'où finalement :

$$X_D = \left[1 - \frac{\varepsilon_D(\lambda_{exc})}{\varepsilon_A(\lambda_{exc})} \left(\Phi_T - (1 - \Phi_T) \frac{X_A}{X_D} \right) \right]^{-1} \quad \text{eq. 2-22}$$

La connaissance des parts d'intensité X_D et X_A du donneur et de l'accepteur dans le spectre de fluorescence stationnaire permet ainsi, à partir du rendement de transfert Φ_T , d'accéder à x_D et x_A la proportion de fluorophores basiques et neutres au sein de la molécule de Calix–Dans2 (ou 4).

Fluorimétrie résolue en temps

D'après les équations eq. 2-14 et eq. 2-15 :

$$I_D(t) = \alpha_4 \rho_D k_r [D^*]_0 \exp[-t/\tau_D] \quad \text{eq. 2-23}$$

$$I_A(t) = \alpha_4 \rho_A k'_r \left(\frac{[D^*]_0 k_T}{1/\tau_A^0 - 1/\tau_D} \right) \exp[-t/\tau_D] \\ + \alpha_4 \rho_A k'_r \left([A^*]_0 - \frac{[D^*]_0 k_T}{1/\tau_A^0 - 1/\tau_D} \right) \exp[-t/\tau_A^0] \quad \text{eq. 2-24}$$

où α_4 est une constante instrumentale identique pour le donneur et l'accepteur.

L'intensité de fluorescence totale observée $I_F(t) = I_D(t) + I_A(t)$ s'exprime alors :

$$I_F(t) \propto \varepsilon_D(\lambda_{exc}) x_D \left(\rho_D k_r + \frac{\rho_A k'_r k_T}{1/\tau_A^0 - 1/\tau_D} \right) \exp[-t/\tau_D] \\ + \rho_A k'_r \left(\varepsilon_A(\lambda_{exc}) x_A - \frac{\varepsilon_D(\lambda_{exc}) x_D k_T}{1/\tau_A^0 - 1/\tau_D} \right) \exp[-t/\tau_A^0] \quad \text{eq. 2-25}$$

Les coefficients préexponentiels normalisés sont définis par :

$$I_F(t) = C_D \exp[-t/\tau_D] + C_A \exp[-t/\tau_A^0] \quad \text{eq. 2-26}$$

avec $C_D + C_A = 1$.

En conséquence, à partir des deux relations précédentes eq. 2-25 et eq. 2-26, on obtient :

$$x_D = \left[1 + \frac{\varepsilon_D(\lambda_{exc})}{\varepsilon_A(\lambda_{exc}) C_D} \left(\frac{\rho_D k_r}{\rho_A k'_r} (1 - C_D) + \frac{k_T}{1/\tau_A^0 - 1/\tau_D} \right) \right]^{-1} \quad \text{eq. 2-27}$$

A l'image de la fluorimétrie stationnaire, la connaissance des coefficients préexponentiels C_D et C_A fournit les valeurs de x_D et x_A (relation eq. 2-27).

III.4.3. Résultats obtenus pour Calix–Dans2 et Calix–Dans4**Démarche adoptée pour l'analyse des résultats**

Nous porterons notre attention sur les deux composés Calix–Dans2 et Calix–Dans4, respectivement à pH = 4,0 et pH = 5,2, puisqu'ils correspondent aux pH les plus adaptés pour étudier leur complexation avec le mercure et le plomb (paragraphe III.3.2).

La méthodologie qui nous permettra de connaître la fraction de fluorophores de chacune des deux formes acido-basiques sera la suivante :

- Calcul du rayon de Förster : A partir des spectres d'absorption et de fluorescence stationnaire des fluorophores des molécules considérées, ainsi que de leurs paramètres photophysiques, le rayon de Förster sera calculé afin d'évaluer la possibilité d'un transfert d'énergie entre les fluorophores d'une même entité moléculaire (une valeur de κ^2 fixé à 2/3 pour une moyenne isotrope de l'orientation des fluorophores sera discutée ultérieurement).

- Calcul des paramètres de transfert : Connaissant la durée de vie des fluorophores déprotonés (donneurs) et par comparaison avec la valeur de cette même durée de vie en absence de transfert, le rendement de transfert et la constante de vitesse de transfert sont accessibles d'après les relations eq. 2-28 et eq. 2-29 :

$$k_T = 1/\tau_D - 1/\tau_D^0 = \frac{1}{\tau_D^0} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad \text{eq. 2-28}$$

$$\Phi_T = \frac{k_T}{1/\tau_D^0 + k_T} = \tau_D k_T = \frac{1}{1 + (R/R_0)^6} \quad \text{eq. 2-29}$$

- Calcul de la distance moyenne entre donneurs et accepteurs : A partir des mêmes équations eq. 2-28 et eq. 2-29 il est possible d'obtenir la distance R attendue entre les fluorophores dans les molécules de Calix–Dans2 et Calix–Dans4. Cette distance doit être réaliste, au vu des dimensions des édifices moléculaires.
- Calcul de x_D et x_A par fluorimétrie stationnaire : Les spectres de fluorescence stationnaire permettent d'estimer X_D et X_A , les parts d'intensité des formes basique et neutre dans le spectre total. D'après ces valeurs, du rendement de transfert et de l'équation eq. 2-22, un premier calcul fournit les proportions de fluorophores x_D et x_A des deux formes dans les molécules de Calix–Dans2 et Calix–Dans4.
- Calcul de x_D et x_A par fluorimétrie résolue en temps : Un second calcul de x_D et x_A est susceptible de confirmer les valeurs précédentes, à partir des coefficients préexponentiels normalisés C_D et C_A issus de l'analyse des déclins de fluorescence sur l'ensemble du spectre.

Cette démarche sera suivie pour les ligands libres Calix–Dans2 à pH = 4,0 et Calix–Dans4 à pH = 5,2.

Résultats des calculs

Les calculs du rayon de Förster et des paramètres de transfert ont été effectués grâce au composé modèle Dans1. L'ensemble des paramètres photophysiques nécessaires sont donc issus du Tableau 2-5 ou de la Figure 2-8. Ceci convient parfaitement à Calix–Dans4 pour lequel les fluorophores avaient les mêmes propriétés que celles du composé modèle Dans1 (parties III.3.3 et III.3.4). C'est plus discutable pour Calix–Dans2 qui s'écarte légèrement du comportement du fluorophore modèle de par sa conformation particulière : même si les spectres conservent une allure strictement similaire, son rendement quantique, son coefficient d'absorption molaire ainsi que la durée de vie des formes neutre et basique de ses fluorophores sont plus faibles. Les valeurs utilisées dans les calculs concernant Calix–Dans2 seront donc ces dernières (Tableau 2-6, Tableau 2-7 et Figure 2-12), en lieu et place de celles du composé modèle Dans1.

La Figure 2-17 montre les spectres de fluorescence des composés Calix–Dans2 à pH = 4,0 et Calix–Dans4 à pH = 5,2. Les paramètres X_D et X_A , parts d'intensité du donneur et de l'accepteur dans le spectre de fluorescence stationnaire total, sont obtenus par ajustement numérique sur l'ensemble du spectre selon la relation suivante :

$$I_{\text{tot}}(\lambda) \propto X_D F_D(\lambda) + X_A F_A(\lambda) \quad \text{eq. 2-30}$$

où $F_{D/A}(\lambda)$ est l'émission de fluorescence du donneur ou de l'accepteur telle que

$$\int_0^{\infty} F_{D/A}(\lambda) d\lambda = \Phi_{D/A}^0.$$

La décomposition des spectres en une part de fluorescence issue des fluorophores basiques (donneurs) et neutres (accepteurs) est également présentée sur la Figure 2-17. Le résultat de l'ensemble des calculs est donné dans le Tableau 2-9.

		Calix-Dans2 / pH = 4,0	Calix-Dans4 / pH = 5,2
Rayon de Förster	R_0 (Å)	10 ± 1	10 ± 1
Paramètres de transfert	Φ_T	$0,10 \pm 0,05$	$0,51 \pm 0,02$
	k_T (s^{-1})	$6,7 \pm 4,1 \times 10^6$	$6,3 \pm 0,3 \times 10^7$
Distance entre fluorophores	R (Å)	15 ± 2	10 ± 1
Résultats par fluorimétrie stationnaire	X_D	$0,02 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$
	X_A	$0,98 \pm 0,01$	$0,93 \pm 0,01$
	x_D	$0,03 \pm 0,01$	$0,22 \pm 0,03$
	x_A	$0,97 \pm 0,01$	$0,78 \pm 0,03$
Résultats par fluorimétrie résolue en temps	C_D	$0,08 \pm 0,02$	$0,45 \pm 0,03$
	C_A	$0,92 \pm 0,02$	$0,55 \pm 0,03$
	x_D	$0,04 \pm 0,02$	$0,20 \pm 0,05$
	x_A	$0,96 \pm 0,02$	$0,80 \pm 0,05$

Constantes pour les calculs : $n = 1,33$ / $\rho_D = 0,0945$ / $\rho_A = 0,0667$

Tableau 2-9 : Résultats des calculs sur le transfert d'énergie.

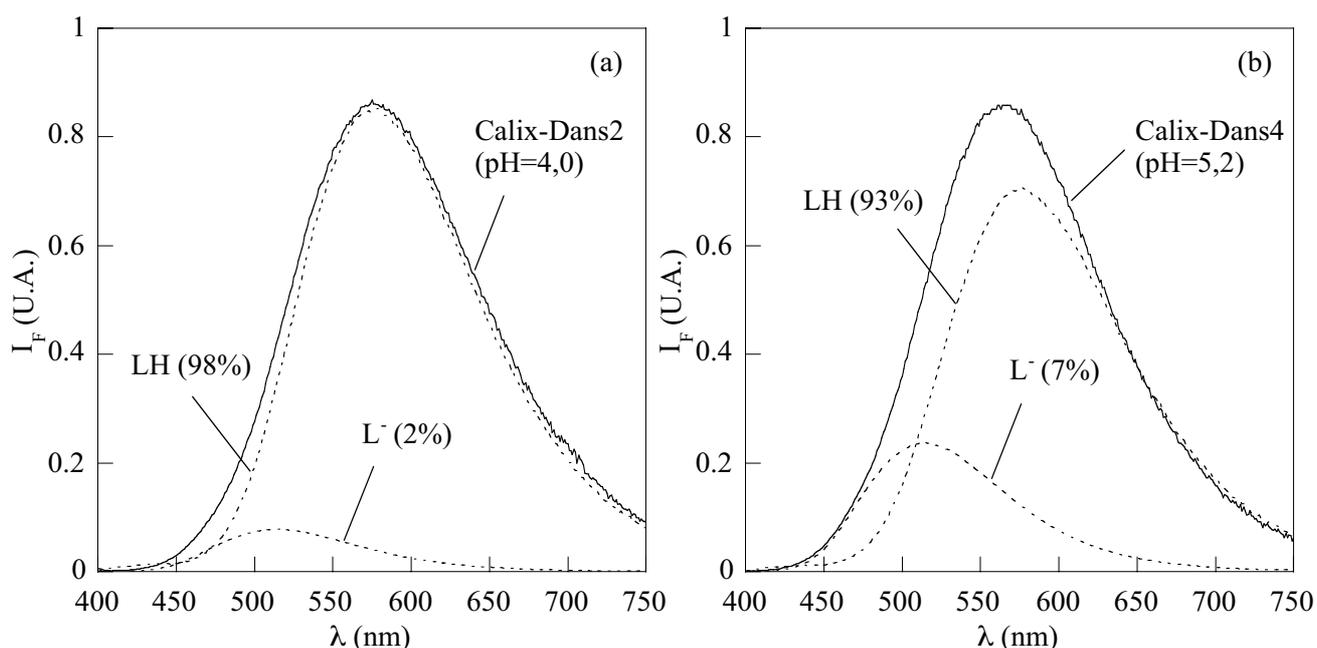


Figure 2-17 : Spectres de fluorescence des composés (a) Calix-Dans2 et (b) Calix-Dans4, avec leurs décompositions en formes neutre et basique des fluorophores (en pointillés).

Les valeurs issues de l'analyse par fluorimétrie stationnaire sont tout à fait compatibles avec celles provenant des déclinés de fluorescence. Par ailleurs, la distance entre fluorophores nécessaire pour corroborer ces résultats (entre 10 et 15 Å) est raisonnable. La modélisation moléculaire du paragraphe suivant permettra de compléter ces informations. Les paramètres x_D et x_A du Tableau 2-9 paraissent donc tout à fait exploitables.

De ces résultats, il vient qu'une très faible proportion de fluorophores, inférieure à 5 %, sont sous forme déprotonée pour Calix-Dans2 à pH = 4,0. Calix-Dans2 se présente donc à au moins 90 % comme un calixarène possédant 2 fluorophores neutres LH, tandis qu'une population d'au plus 10 % comporte un fluorophore neutre LH et un fluorophore déprotoné L^- . Pour Calix-Dans4 à pH = 5,2 environ un quart des fluorophores est déprotoné, ce qui signifie qu'à ce pH la population largement majoritaire de Calix-Dans4 présente 3 fluorophores neutres LH pour un seul fluorophore basique L^- .

Les différentes espèces acido-basiques de Calix-Dans2 et Calix-Dans4 à ces pH ainsi que le processus de transfert d'énergie entre fluorophores sont schématisés sur la Figure 2-18.

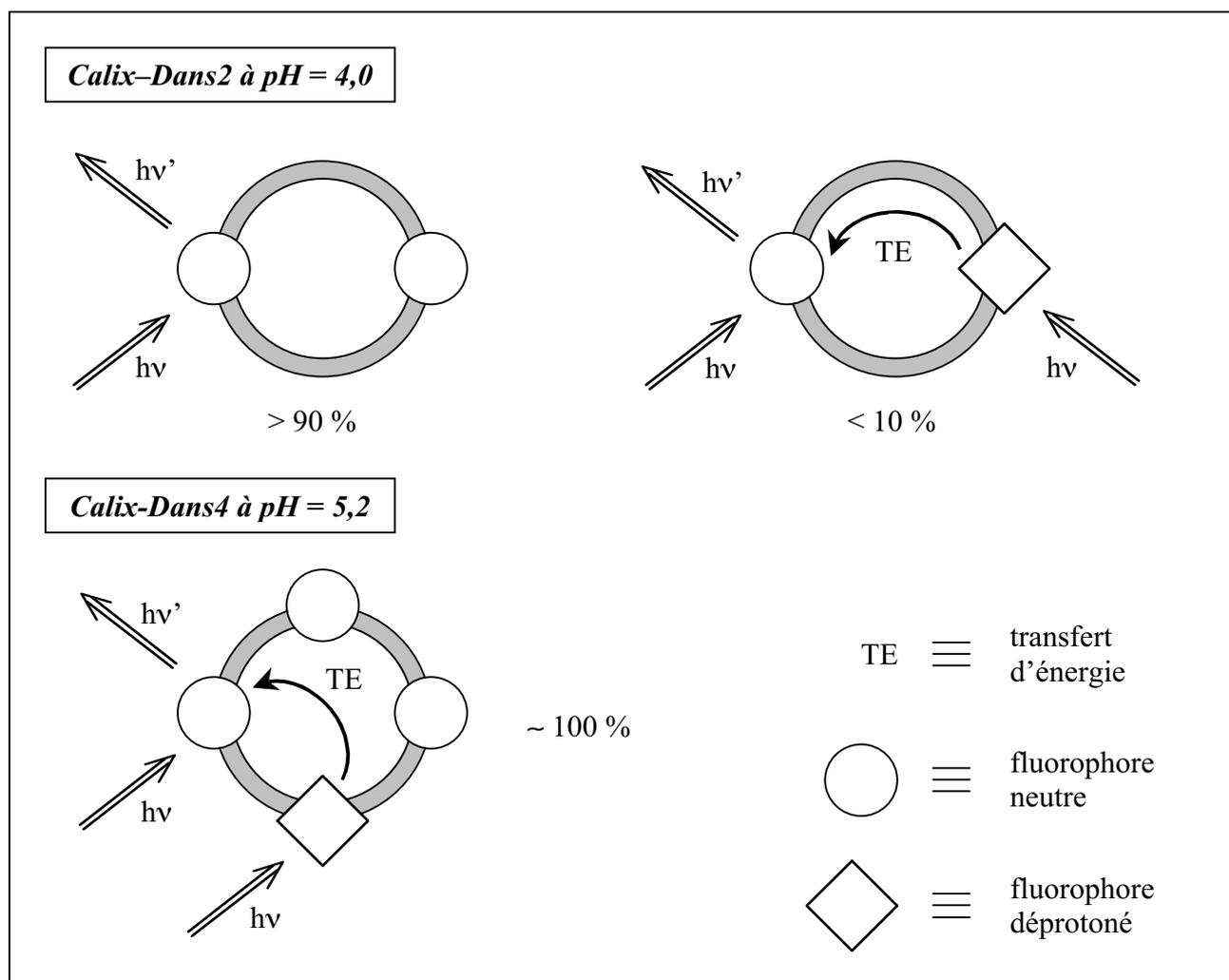


Figure 2-18 : Schéma du transfert d'énergie entre les fluorophores de Calix-Dans2 et Calix-Dans4.

Confirmation des distances inter fluorophores par modélisation moléculaire

Les ligands Calix–Dans2 et Calix–Dans4 sont modélisés par le logiciel *Hyperchem*TM 6.03 pour Windows de Hypercube, Inc. La minimisation de la géométrie des composés utilise une méthode de mécanique moléculaire dont les résultats restent approximatifs. Cependant, la méthode est utilisable pour avoir accès à l'ordre de grandeur des distances séparant les fluorophores afin de confirmer (ou d'infirmer) les résultats obtenus ci-dessus. Arbitrairement, le composé Calix–Dans2 est modélisé en conformation cône.

La Figure 2-19 montre la très grande liberté de mouvement des fluorophores au sein des systèmes multichromophoriques Calix–Dans2 et Calix–Dans4. Cet élément conforte le choix effectué de $\kappa^2 = 2/3$, correspondant à une moyenne isotrope de l'orientation des fluorophores, lors du calcul des rayons de Förster (Tableau 2-9). D'autre part, la distance moyenne entre fluorophores est évaluée à 12 Å pour Calix–Dans2 et 10 Å pour Calix–Dans4 à partir de l'exemple de conformation présenté en Figure 2-19 pour chacun des deux composés. Ces valeurs sont cohérentes avec la distance entre fluorophores calculée à partir du transfert d'énergie. Malgré l'imprécision inhérente à la méthode employée, cette modélisation moléculaire confirme les résultats expérimentaux de façon satisfaisante. La validité de l'hypothèse d'un transfert d'énergie entre fluorophores de natures acido-basiques différentes est, de ce fait, renforcée.

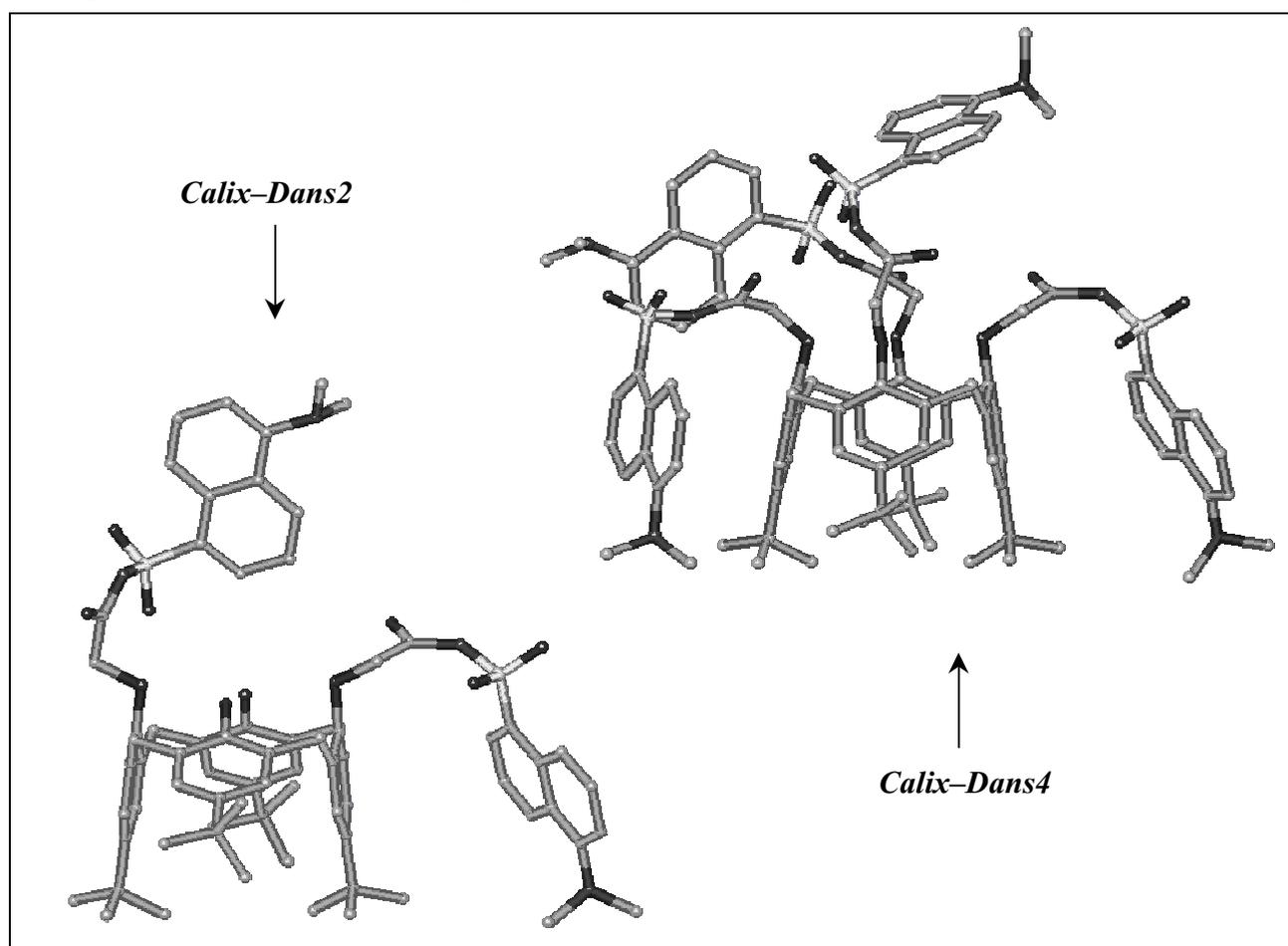


Figure 2-19 : Modélisation moléculaire de Calix–Dans2 et Calix–Dans4 (*Hyperchem*TM 6.03, minimisation des géométries par la méthode MM+). Remarque : ce ne sont que deux exemples parmi beaucoup d'autres, correspondant à un minimum local d'énergie.

IV. DETECTION DU MERCURE ET DU PLOMB EN MILIEU PARTIELLEMENT AQUEUX

Parvenus à ce stade de notre travail, toutes les conditions expérimentales pour la détection du mercure et du plomb sont fixées et optimisées :

- Milieu : solvant CH₃CN / H₂O 6:4 v/v sans aucun sel pour fixer la force ionique
- pH de complexation : pH = 4,0 (HClO₄) pour Dans1 et Calix–Dans2 ; pH = 5,2 (tampon lutidine 5×10⁻³ M) pour Calix–Dans4

IV.1. COMPLEXATION DU MERCURE PAR DANS1, CALIX–DANS2 ET CALIX–DANS4

IV.1.1. Etude de la complexation du mercure par fluorimétrie stationnaire

La complexation de Dans1, Calix–Dans2 et Calix–Dans4 avec le mercure est étudiée simultanément par absorption et fluorescence stationnaire : les spectres d'absorption et de fluorescence des composés dans un solvant CH₃CN / H₂O 6:4 v/v sont enregistrés pour différentes concentrations en cations Hg²⁺ à l'aide d'ajouts croissants de perchlorate de mercure Hg(ClO₄)₂ en solution. La concentration en ligands est maintenue constante tout au long du dosage ([Dans1] = 3,1×10⁻⁵ M ; [Calix–Dans2] = 1,6×10⁻⁵ M ; [Calix–Dans4] = 1,0×10⁻⁵ M). Aucune variation significative du pH n'est observée avec l'ajout de mercure. Le contrôle temporel de la complexation de Hg²⁺ par les trois composés montre que la réaction, suffisamment rapide, a lieu dans le temps du mélange.

Complexation du mercure par Calix–Dans2

Les spectres d'absorption et de fluorescence du composé Calix–Dans2 en présence de quantités croissantes de mercure à pH = 4,0 fixé sont présentés en Figure 2-20 (a) et (b).

Le spectre d'absorption n'est pas déplacé avec la complexation, seule une légère augmentation du coefficient d'absorption molaire est détectée avec l'ajout de mercure. En revanche, une extinction de la fluorescence de 98 % est mise en évidence lors de la complexation avec le mercure, ce qui est comparable aux observations antérieures de Bartsch *et al.* obtenues après extraction au chloroforme.^[26] Cette diminution drastique du rendement quantique des fluorophores est accompagnée d'un décalage de la fluorescence d'environ 20 nm vers les plus courtes longueurs d'onde.

Les évolutions des spectres avec la complexation permettent d'accéder à la constante de stabilité du complexe formé.^[56] Les faisceaux de courbes sont traités avec le logiciel *SPECFITTM* et le résultat de l'ajustement numérique obtenu à partir des spectres de fluorescence est mentionné en Figure 2-20 (c) et (d).

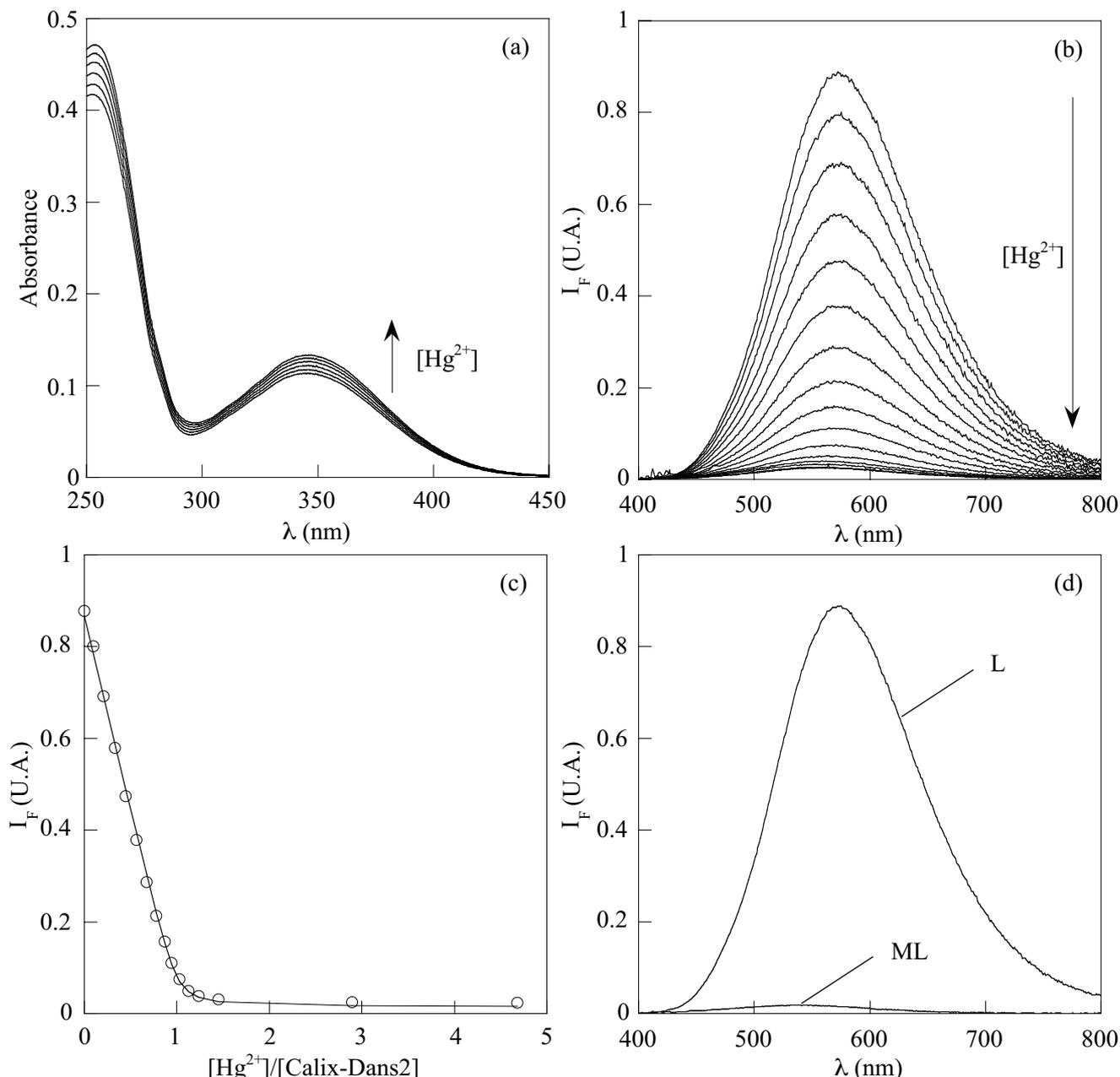


Figure 2-20 : Evolution (a) des spectres d'absorption et (b) des spectres de fluorescence ($\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$) de Calix-Dans2 avec des ajouts croissants de mercure. (c) Ajustement numérique de l'intensité de fluorescence à 575 nm et (d) spectres de fluorescence du ligand L et du complexe ML reconstruits par le logiciel SPECFITTM.

Cet ajustement fait apparaître la présence d'un unique complexe Calix-Dans2•Hg²⁺ de stœchiométrie 1:1 (ML) avec une constante de stabilité apparente : $\log K_{\text{apparente}} = 7,18 \pm 0,28$. En effet, le logiciel SPECFITTM ne tient pas compte des formes acido-basiques du ligand fluorescent ni de la forme chimique du métal. La constante de complexation estimée ne représente donc pas la réaction de complexation théorique mais correspond bien à l'équilibre apparent suivant :



où LH_2 est le ligand Calix–Dans2 possédant deux fluorophores sous forme neutre capables de déprotoner leurs fonctions sulfonamides avec la complexation,^[17-19,21,22,40] et $Hg(OH)_2$ est le mercure sous sa forme chimique la plus stable à pH = 4,0 d'après le paragraphe III.1.2.

Calix–Dans2 montre ainsi une complexation très efficace du mercure dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus, associée à des effets photophysiques considérables.

Complexation du mercure par Dans1 et Calix–Dans4

La complexation du mercure avec les composés Dans1 et Calix–Dans4 ne montre aucune évolution des spectres d'absorption. Une extinction partielle de la fluorescence est observée pour Dans1 (29 %) et Calix–Dans4 (87 %). Seul Calix–Dans4 présente un léger déplacement spectral d'environ 5 nm. L'analyse de l'évolution des spectres de fluorescence avec l'ajout de mercure révèle l'existence d'un unique complexe ML (1:1) pour ces deux composés, dont les constantes de complexation associées sont : $\log K_{\text{apparente}} = 4,96 \pm 0,04$ pour Dans1 et $\log K_{\text{apparente}} = 5,89 \pm 0,07$ pour Calix–Dans4. La Figure 2-21 montre les spectres de fluorescence correspondant à ces différentes espèces :

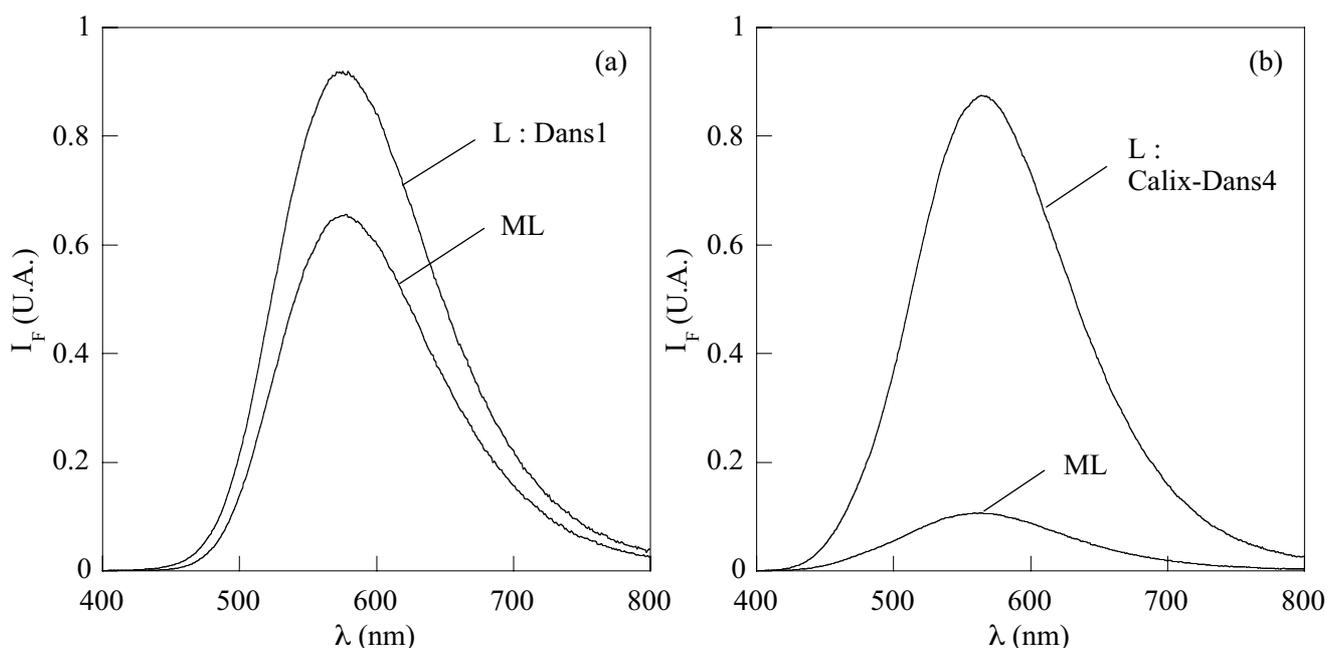


Figure 2-21 : Spectres de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$) du ligand L et du complexe de mercure ML (a) de Dans1 et (b) de Calix–Dans4 reconstruits par le logiciel SPECFIT™ à partir des faisceaux de courbes.

Récapitulatif des constantes de complexation

Les constantes de complexation mentionnées plus haut sont des constantes apparentes. Il est néanmoins possible, dans le cas du fluorophore modèle Dans1 pour lequel toutes les constantes d'acidité ont été précisément déterminées (cf. partie III.2.1), de calculer la constante de complexation réelle d'après les équations suivantes. L'équilibre apparent est, de façon similaire à celui mentionné pour Calix–Dans2 (eq. 2-31) :



où LH est le fluorophore modèle Dans1 sous forme neutre.

L'équilibre réel de complexation est le suivant :



Or, nous avons également :



Ce qui nous permet d'obtenir la relation entre les constantes de complexation réelle et apparente :

$$\log \beta = \log K_{apparente} + \log \beta_{2OH} - 2pK_e + pK_A + pH \quad eq. 2-36$$

avec $\log \beta_{2OH} = 21,7$ (cf. Tableau 2-3), $pK_e = 14,9$ dans un mélange CH_3CN / H_2O 6:4 v/v (cf. paragraphe II.3), $pK_A = 6,32$ (cf. paragraphe III.2.1) et $pH = 4,0$.

N'ayant connaissance ni des constantes d'acidité des fluorophores de Calix–Dans2 et Calix–Dans4, ni de la coordinence exacte du mercure au sein des structures (tous les fluorophores participent-ils à la complexation du mercure ?), ce calcul n'est pas envisageable pour ces deux composés. Finalement, le Tableau 2-10 suivant résume l'ensemble de ces constantes de complexation :

	Dans1*	Calix–Dans2**	Calix–Dans4*
$\log K_{apparente}$	$4,96 \pm 0,04$	$7,18 \pm 0,28$	$5,89 \pm 0,07$
$\log \beta$	$7,18 \pm 0,14$	–nc–	–nc–

* : fluorescence uniquement / ** : absorption et fluorescence / nc : non calculable

Tableau 2-10 : Constantes de complexation des trois composés avec le mercure déterminées en absorption et en fluorescence par le logiciel SPECFIT™.

IV.1.2. Evolution des déclins de fluorescence avec l'ajout de mercure

Résultats obtenus en fluorimétrie résolue en temps

Les déclins de fluorescence des deux composés Calix–Dans2 et Calix–Dans4 sont également réalisés pour différents ajouts de mercure dans un solvant CH_3CN / H_2O 6:4 v/v et sans variation de pH. Les concentrations en ligands employées sont identiques à celles du paragraphe précédent. Les déclins enregistrés pour Calix–Dans2 et Calix–Dans4 sont superposés en Figure 2-22 (a) et (b).

L'allure générale de ces déclins montre l'apparition d'une constante de temps très courte lors de la complexation avec le mercure. La fenêtre temporelle employée pour l'enregistrement des déclins, dont le choix est adéquat pour mesurer la plupart des constantes de temps et la totalité des coefficients préexponentiels, est cependant inadaptée pour évaluer cette constante de temps courte. C'est pourquoi deux déclins supplémentaires ont été enregistrés sur une très courte fenêtre temporelle expérimentale pour les deux composés Calix–Dans2 et Calix–Dans4 avec un excès de mercure, en Figure 2-22 (c) et (d) :

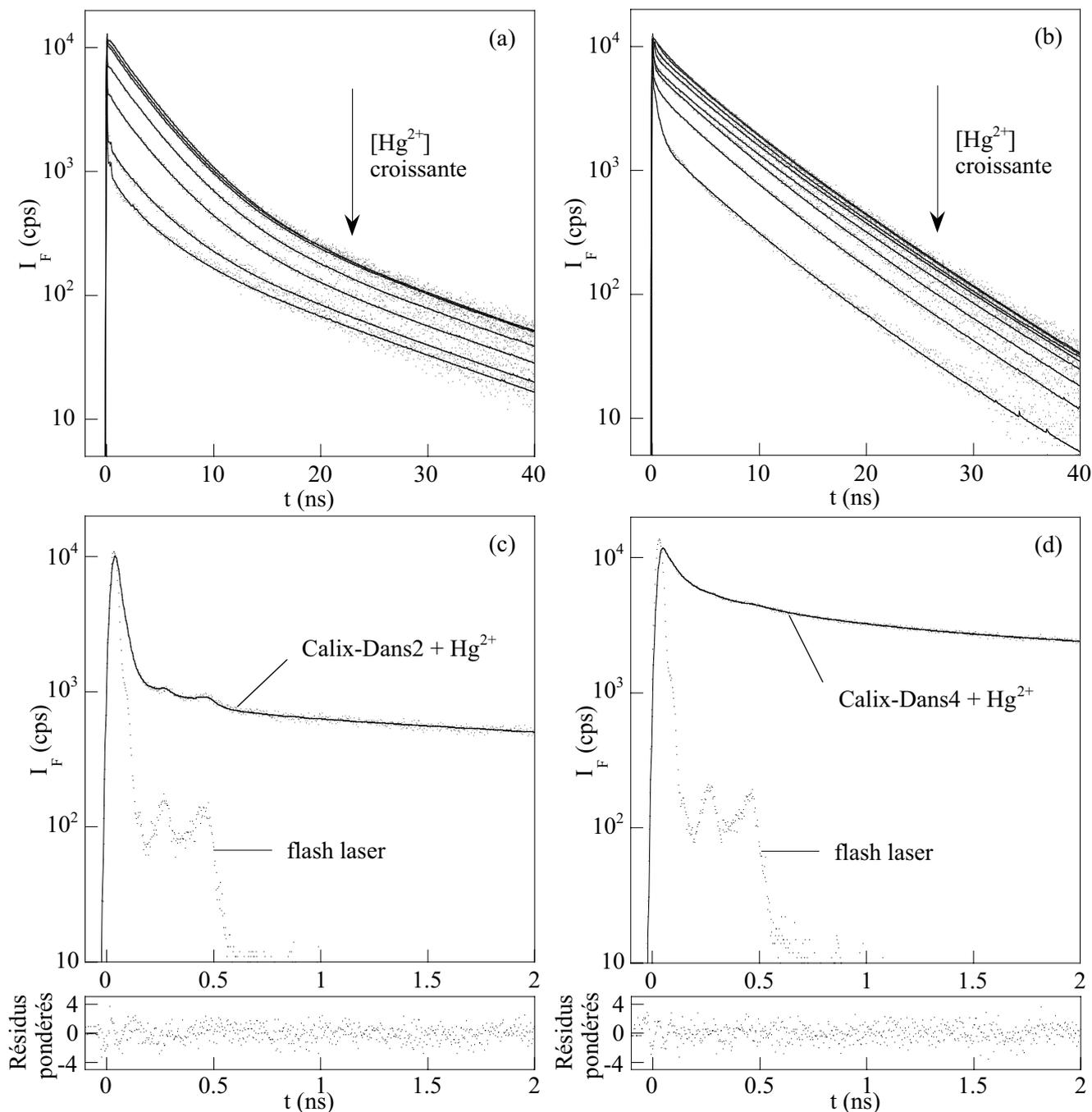


Figure 2-22 : Superposition des déclins de fluorescence (a) de Calix–Dans2 et (b) de Calix–Dans4 pour des ajouts croissants de mercure ($\lambda_{exc} = 330 \text{ nm}$, $\lambda_{em} > 375 \text{ nm}$). Déclins de fluorescence sur une courte fenêtre temporelle (c) de Calix–Dans2 et (d) de Calix–Dans4 pour un excès de mercure.

L'ajustement numérique de ces deux derniers déclins par une somme d'exponentielles discrètes, dont les résultats figurent dans le Tableau 2-11, montre la présence minoritaire des durées de vie longues caractéristiques des fluorophores non complexés d'après le paragraphe III.3.4 : 14,4 ns et 3,70 ns pour le composé Calix–Dans2, et 6,2 ns est une constante de temps intermédiaire des durées de vie (4,60 ns et 8,09 ns) de Calix–Dans4. Par ailleurs, l'ajustement met en évidence plusieurs constantes de temps courtes majoritaires pour les deux composés, allant d'une vingtaine de picosecondes à quelques centaines de picosecondes. Les constantes de temps les plus courtes étant à la limite inférieure de la résolution temporelle du dispositif expérimental à notre disposition, l'ensemble des constantes de temps courtes sont moyennées en intensité selon la relation :

$$\langle \tau_{\text{court}} \rangle = \frac{\sum_{\text{court}} \alpha_i \tau_i^2}{\sum_{\text{court}} \alpha_i \tau_i} \quad \text{eq. 2-37}$$

Cette durée de vie courte “moyenne” est de 50 ± 15 ps pour Calix–Dans2 et de 390 ± 90 ps pour Calix–Dans4.

	α_i	τ_i (ns)	$\langle \tau_{\text{court}} \rangle$ (ps)	χ_R^2
Calix–Dans2 + 2 eq. Hg²⁺	$0,005 \pm 0,001$	$14,4 \pm 0,5$	50 ± 15	1,02
$\lambda_{\text{exc}} = 330$ nm	$0,020 \pm 0,002$	$3,70 \pm 0,10$		
$\lambda_{\text{em}} > 375$ nm	$0,033 \pm 0,009$	$0,160 \pm 0,020$		
$3,2$ ps canal ⁻¹	$0,942 \pm 0,011$	$0,019 \pm 0,005$		
Calix–Dans4 + 4 eq. Hg²⁺	$0,140 \pm 0,003$	$6,2 \pm 0,4$	390 ± 90	1,20
$\lambda_{\text{exc}} = 330$ nm	$0,120 \pm 0,003$	$0,580 \pm 0,050$		
$\lambda_{\text{em}} > 375$ nm	$0,230 \pm 0,003$	$0,130 \pm 0,025$		
$3,2$ ps canal ⁻¹	$0,510 \pm 0,003$	$0,028 \pm 0,010$		

Tableau 2-11 : Résultats des ajustements numériques des déclins de fluorescence des composés Calix–Dans2 et Calix–Dans4 sur une courte fenêtre temporelle en présence d’un excès de mercure.

Analyse détaillée de l’évolution des déclins avec la complexation

Les déclins de fluorescence des composés Calix–Dans2 et Calix–Dans4 pour différents ajouts de mercure, mentionnés en Figure 2-22 (a) et (b), sont analysés de manière globale par une somme d’exponentielles discrètes.

Trois exponentielles sont nécessaires pour parvenir à ajuster de façon satisfaisante les déclins dont les constantes de temps n’évoluent pas avec l’ajout de mercure :

- Calix–Dans2 : $\tau_1 = 14,4 \pm 0,6$ ns ; $\tau_2 = 3,70 \pm 0,11$ ns ; $\tau_3 = 20\text{--}80$ ps
- Calix–Dans4 : $\tau_1 = 8,09 \pm 0,20$ ns ; $\tau_2 = 4,60 \pm 0,14$ ns ; $\tau_3 = 30\text{--}500$ ps

Les deux durées de vie longues (τ_1 et τ_2) correspondent à celles des fluorophores non complexés sous forme neutre ou basique pour chacun des deux composés. La durée de vie courte (τ_3) est comparable à la constante de temps courte moyenne déterminée sur une courte fenêtre temporelle dans le Tableau 2-11.

Les facteurs préexponentiels associés à chacune de ces durées de vie montrent quant à eux une évolution très importante présentée sur la Figure 2-23.

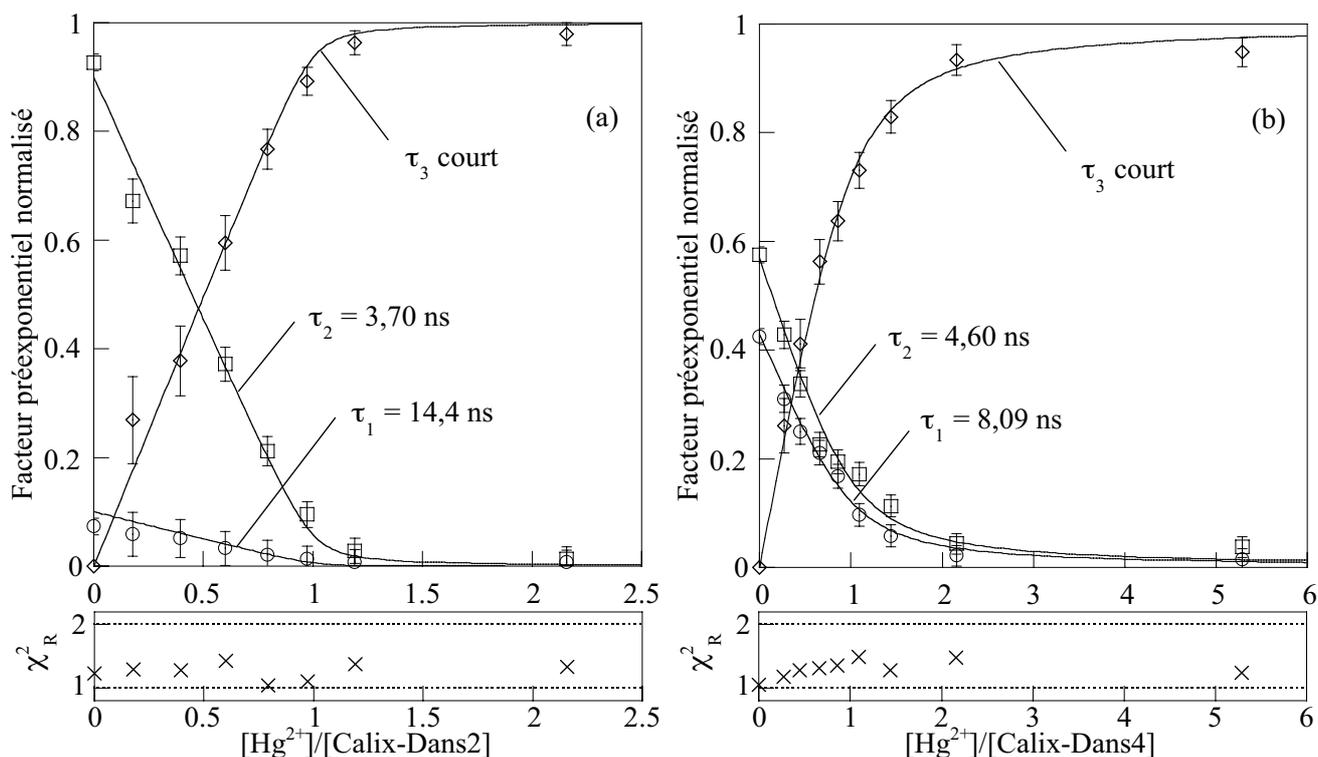


Figure 2-23 : Analyse globale des déclins de fluorescence (a) de Calix-Dans2 et (b) de Calix-Dans4, pour des ajouts croissants de mercure, par une somme d'exponentielles discrètes, et comparaison avec l'évolution attendue à partir des constantes de complexation déterminées précédemment (en trait continu). Le paramètre d'ajustement numérique χ_R^2 de chaque déclin est mentionné par une croix sous le graphique d'évolution.

Cette évolution est caractérisée par une disparition progressive des durées de vie longues τ_1 et τ_2 au profit de la durée de vie courte τ_3 initialement absente. Cette évolution est directement attribuée à la disparition des ligands libres, pour voir apparaître les propriétés photophysiques caractéristiques des fluorophores appartenant aux ligands complexés par le mercure. Cette interprétation devient évidente lorsque l'on trace l'évolution attendue de ces facteurs préexponentiels à partir des constantes de complexation apparentes avec le mercure déterminées précédemment par fluorimétrie stationnaire (en trait continu sur la Figure 2-23). Les résultats de fluorimétrie résolue en temps sont ainsi parfaitement compatibles avec l'étude thermodynamique effectuée en fluorimétrie stationnaire.

Discussion et interprétation

L'extinction de fluorescence observée pour les composés Calix-Dans2 (Figure 2-20 (b)) et Calix-Dans4 (Figure 2-21 (b)) lors de la complexation avec le mercure est donc expliquée par l'apparition d'une très courte durée de vie caractéristique du complexe. Les processus dynamiques ou collisionnels d'extinction de fluorescence sont évidemment écartés, puisqu'ils impliquent une diminution progressive de la constante de temps, et non l'apparition d'une constante de temps très courte.

Le phénomène à l'origine de cette extinction fait donc intervenir, selon toute probabilité, une voie de désexcitation non-radiative des fluorophores supplémentaire lorsqu'ils sont complexés avec

le mercure. Le mercure Hg^{2+} est un cation dont les orbitales d sont pleines, ce qui exclut un mécanisme d'extinction par transfert d'énergie des fluorophores vers le mercure. En revanche, un transfert d'électron est envisageable.

L'énergie du premier état excité singulet de la forme neutre des fluorophores est obtenue grâce à la moyenne de l'énergie du maximum de l'absorption et du maximum de l'émission de l'espèce LH de Dans1 : elle vaut $23\,300\text{ cm}^{-1}$ soit $2,89\text{ eV}$. Balzani estime par ailleurs que le dansylamide ainsi que de nombreux analogues du dansylamide peuvent subir un processus d'oxydation à un électron irréversible chimiquement à $E_{1/2} \approx 0,9\text{ V / ECS}$ et un processus de réduction à un électron, réversible uniquement à basse température, à $E_{1/2} \approx -2,02\text{ V / ECS}$ dans l'acétonitrile.^[53,57] Ces potentiels nous permettent d'évaluer les propriétés oxydantes et réductrices du fluorophore à l'état excité à partir des relations suivantes — le terme w du travail coulombien est négligeable dans les solvants polaires (cf. paragraphe IV.2.1 du Chapitre 1) :

$$E^\circ(\text{Dans}^{\bullet+} / \text{Dans}^*) = E^\circ(\text{Dans}^{\bullet+} / \text{Dans}) - \Delta E_{00}(\text{Dans}) \approx -2,0\text{ V / ECS} \quad \text{eq. 2-38}$$

$$E^\circ(\text{Dans}^* / \text{Dans}^{\bullet-}) = E^\circ(\text{Dans} / \text{Dans}^{\bullet-}) + \Delta E_{00}(\text{Dans}) \approx +0,9\text{ V / ECS} \quad \text{eq. 2-39}$$

où $\Delta E_{00}(\text{Dans})$ est l'énergie de l'état excité fluorescent des fluorophores de type dansylamide.

Il s'ensuit que l'état excité du fluorophore Dans1 est un faible oxydant ($E^\circ(\text{Dans}^* / \text{Dans}^{\bullet-}) \approx +0,9\text{ V / ECS}$) et un puissant réducteur ($E^\circ(\text{Dans}^{\bullet+} / \text{Dans}^*) \approx -2,0\text{ V / ECS}$) capable de réduire les cations métalliques facilement réductibles tels que Hg^{2+} ($E^\circ(\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}) = 0,68\text{ V / ECS}$).^[18] Le mécanisme d'extinction de fluorescence le plus probable est donc un processus de transfert d'électron oxydatif thermodynamiquement autorisé des fluorophores excités vers les cations Hg^{2+} complexés, schématisé sur la Figure 2-24 ci-dessous :

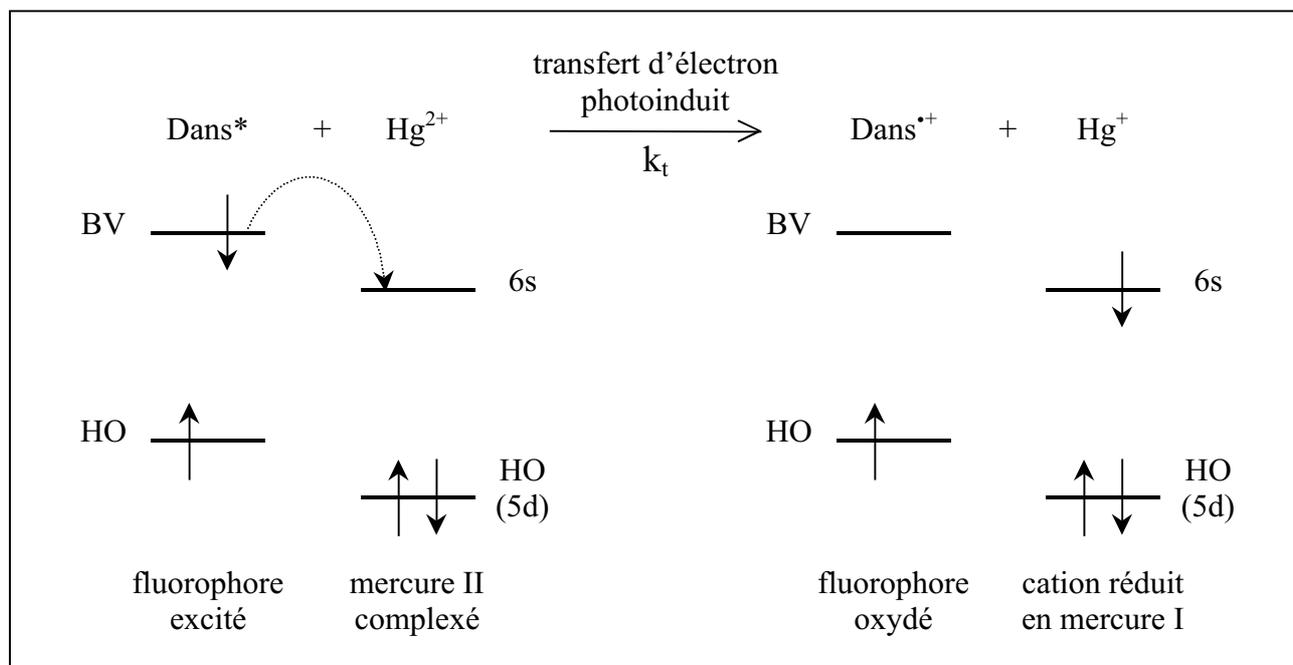


Figure 2-24 : Mécanisme de transfert d'électron photoinduit oxydatif (k_t : constante de vitesse de transfert d'électron).

Un effet d'atome lourd ne peut expliquer à lui seul l'évolution de la fluorescence, mais est néanmoins susceptible de contribuer en partie à l'extinction de fluorescence observée. Pour cette raison, seule la constante de vitesse globale d'extinction k_q ("quenching") est en toute rigueur accessible à partir des résultats obtenus en fluorimétrie stationnaire et résolue en temps :

$$k_q = \frac{r-1}{\tau^0} \text{ avec } r = \Phi^0 / \Phi \text{ (stationnaire) ou } r = \tau^0 / \tau \text{ (dynamique)} \quad \text{eq. 2-40}$$

où τ^0 et Φ^0 sont la durée de vie et le rendement quantique des fluorophores sans transfert d'électron, τ et Φ la durée de vie et le rendement quantique des fluorophores lorsqu'il y a transfert d'électron.

Les valeurs de la constante de vitesse de transfert d'électron sont ainsi calculées et rassemblées dans le Tableau 2-12 suivant :

	Calix–Dans2	Calix–Dans4
$r = \Phi^0 / \Phi$	$1,39 \pm 0,28 \times 10^{10}$	$1,61 \pm 0,39 \times 10^9$
$k_q \text{ (s}^{-1}\text{)}$ $r = \tau^0 / \tau$	$2,20 \pm 0,66 \times 10^{10}$	$2,52 \pm 0,70 \times 10^9$
moyenne	$1,80 \pm 0,47 \times 10^{10}$	$2,07 \pm 0,55 \times 10^9$

Tableau 2-12 : Calcul de la constante de vitesse de désactivation par transfert d'électron (et peut-être également par effet d'atome lourd) à partir des résultats de fluorimétrie stationnaire et résolue en temps.

Une désactivation non radiative rapide par transfert d'électron ($1/k_q \sim 60$ ps pour Calix–Dans2 et $1/k_q \sim 500$ ps pour Calix–Dans4), supportée ou non par un effet d'atome lourd, est finalement le phénomène qui, selon toute probabilité, conduit à une extinction de fluorescence au sein des complexes de mercure.

IV.1.3. Etude de la structure des complexes

Hypothèses émises à partir de la fluorescence résolue en temps

Dans le cas du composé Calix–Dans2, le transfert d'électron est rapide (~ 60 ps) et l'extinction très efficace (98 %). Puisque le transfert est d'autant plus efficace que les fluorophores sont proches du cation Hg^{2+} à réduire, ceci laisse supposer que les fluorophores sont dans une situation favorable au transfert et qu'ils participent tous deux à la complexation.

A l'opposé, un transfert d'électron "moyen" plus long dans le cas du composé Calix–Dans4, ainsi que la multiplicité des constantes de temps courtes (Tableau 2-11) suggèrent que les fluorophores n'ont pas tous la même aptitude à réduire le cation central. Pour Calix–Dans4, il est fort probable que la totalité des fluorophores ne participe pas à la complexation ce qui laisse envisager une distribution de distances entre les fluorophores et le mercure, avec des transferts d'électron plus ou moins efficaces — rappelons qu'il n'est pas nécessaire que le fluorophore participe à la complexation pour subir un transfert d'électron oxydatif : la distance le séparant du cation Hg^{2+} influence plutôt l'efficacité du transfert. L'extinction de fluorescence observée et

l'apparition d'une durée de vie courte "moyenne" recouvre sans doute une diversité de transferts d'électron. En particulier, une constante de temps plus longue que les autres — vers 580 ps dans le Tableau 2-11, suffisamment différente des constantes de temps courtes observées pour Calix–Dans2 — représente très approximativement 15 % du déclin court. Une hypothèse consiste donc à penser qu'au sein du complexe Calix–Dans4•Hg²⁺, trois fluorophores participent à la complexation avec le mercure, et le dernier reste libre. Un phénomène similaire est observé par Prodi *et al.* sur les systèmes tripodes lorsque le cuivre induit une extinction générale des fluorophores bien que coordonné par seulement deux d'entre eux.^[21,22]

Etude de la conformation du complexe Calix–Dans2•Hg²⁺ par RMN ¹H

Le spectre RMN ¹H du composé Calix–Dans2 dans un milieu CD₃CN / D₂O 6:4 v/v dont l'acidité est fixée à pD = 4,0 par de l'acide perchlorique deutérié DCIO₄ est réalisé, ainsi qu'un second spectre en présence d'un excès de mercure. L'étude comparée de ces deux spectres est présentée dans le Tableau 2-13.

Proton	<i>Calix–Dans2</i>			<i>Calix–Dans2 + Hg²⁺</i>		
	δ (ppm)	Mult. / J (Hz)	Intégr.	δ (ppm)	Mult. / J (Hz)	Intégr.
<i>t</i> Bu	0,99	s	18	0,76	s	18
	1,12	s	18	1,26	s	18
ArCH ₂ Ar	3,12–3,16	br m	4	3,20	d (12,9)	4
	3,99–4,10	br m	4	4,29	d (13,1)	4
OCH ₃	3,30–3,50	br s	6	3,76	s	6
OCH ₂	4,28–4,45	br s	4	4,58	s	4
ArH _{calix}	6,90	s	4	6,49	s	4
	7,09	s	4	7,19	s	4
ArH _{dansyl}	7,88	m	6	7,91	m	6
	8,43	d (8,8)	2	8,48	d (8,8)	2
	8,57	d (7,4)	2	8,66	d (7,4)	2
	8,83	d (8,8)	2	9,16	d (8,8)	2

Tableau 2-13 : Spectres RMN ¹H de Calix–Dans2 en l'absence et en présence de mercure. Milieu : CH₃CN / D₂O 6:4 v/v pD = 4,0 (DCIO₄). La mention "br" signifie que le signal est large et coalescent.

Les protons correspondant aux méthylènes de pont du calixarène ainsi qu'aux fonctions méthoxy et acétyles donnent des signaux coalescents en RMN ¹H pour le composé Calix–Dans2 en l'absence de mercure. Cette observation, déjà mentionnée dans la partie III.3.3, montre que le composé Calix–Dans2 libre subit une interconversion rapide entre la conformation "cône" et les conformation "cône partiel" et / ou "1,3 alterné".

En revanche, ces mêmes protons témoignent d'une conformation "cône" avec l'ajout d'un excès de mercure. Un déplacement général de la plupart des pics est observé, correspondant à une modification du blindage des protons avec la complexation. Ceci signifie que le mercure fixe la conformation "cône" de Calix–Dans2 en se coordonnant aux deux atomes d'oxygène des fonctions

méthoxy. Il n'y a donc pas d'interactions π entre le mercure et les noyaux aromatiques du calixarène.

Schéma récapitulatif final de la complexation avec Hg^{2+}

La complexation du mercure par les composés Calix-Dans2 et Calix-Dans4, ainsi que les effets photophysiques associés sont schématisés sur la Figure 2-25 suivante :

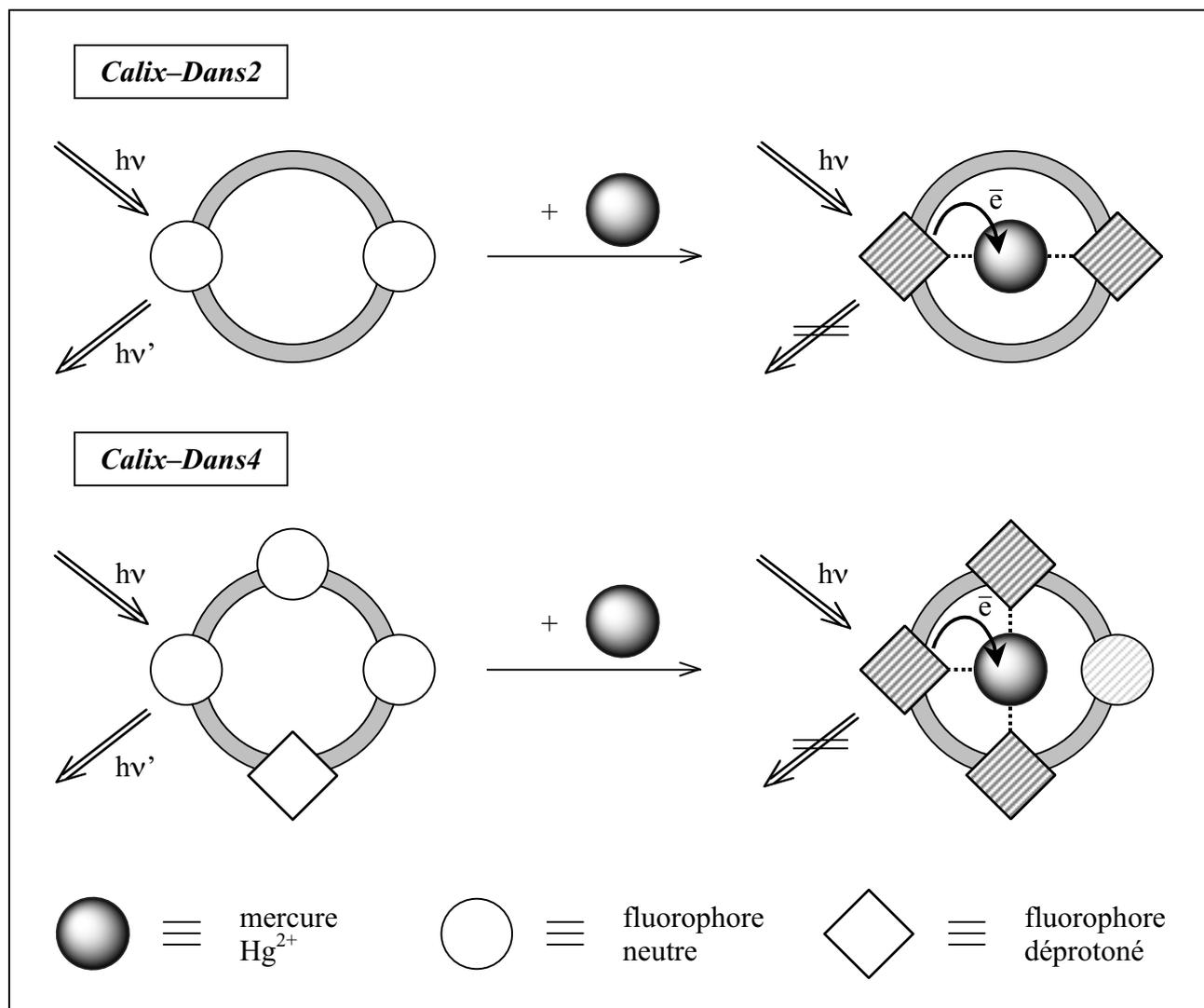


Figure 2-25 : Schéma récapitulatif de la complexation du mercure par Calix-Dans2 et Calix-Dans4.

IV.2. COMPLEXATION DU PLOMB PAR CALIX-DANS2 ET CALIX-DANS4

IV.2.1. Etude de la complexation du plomb par fluorimétrie stationnaire

De façon identique au mercure, la complexation de Calix-Dans2 et Calix-Dans4 avec le plomb (thiocyanate de plomb II $\text{Pb}(\text{SCN})_2$) est étudiée simultanément par absorption et fluorescence stationnaire dans un solvant $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ 6:4 v/v. La concentration en ligands est maintenue constante tout au long du dosage ($[\text{Calix-Dans2}] = 1,6 \times 10^{-5} \text{ M}$ et $\text{pH} = 4,0$; $[\text{Calix-Dans4}] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ et $\text{pH} = 5,2$) et aucune variation de pH n'est observée avec l'ajout de plomb. Le contrôle temporel de la complexation montre que la réaction est suffisamment rapide pour avoir lieu dans le temps du mélange.

Remarque : Le composé modèle Dans1 ne montre aucune évolution spectrale avec l'ajout d'un fort excès de plomb. Puisque d'importants effets photophysiques sont associés à la complexation du plomb pour Calix-Dans2 et Calix-Dans4 (voir ci-dessous), il est improbable qu'un complexe $\text{Dans1} \cdot \text{Pb}^{2+}$ n'induisse aucune modification des spectres. Le fluorophore Dans1 seul ne complexe donc pas le plomb dans les conditions de l'expérience.

Complexation du plomb par Calix-Dans2

Les faisceaux de courbes obtenues lors de la complexation de Calix-Dans2 avec le plomb sont traités avec le logiciel *SPECFITTM*. La Figure 2-26 (a) et (b) présente respectivement les spectres d'absorption et de fluorescence du ligand libre et du complexe $\text{Calix-Dans2} \cdot \text{Pb}^{2+}$ de stœchiométrie 1:1 (ML) issus de l'ajustement numérique. La constante de complexation apparente calculée dans les deux cas vaut : $\log K_{\text{apparente}} = 4,02 \pm 0,10$.

Les spectres d'absorption et de fluorescence du complexe de plomb sont déplacés vers les courtes longueurs d'onde de 12 nm et de 50 nm respectivement, tandis qu'une exaltation de fluorescence proche d'un facteur trois ($\Phi_{\text{F}}(\text{L}) = 0,084 \pm 0,008$; $\Phi_{\text{F}}(\text{ML}) = 0,244 \pm 0,024$) est observée. Ces effets s'expliquent par une déprotonation des fluorophores au niveau de la fonction sulfonamide lors de la complexation.^[17,18,40] Le rendement quantique du complexe s'avère être environ deux fois plus faible que celui de la forme basique du fluorophore modèle Dans1 ($\Phi_{\text{F}}(\text{L}^-) = 0,495 \pm 0,050$). L'effet d'atome lourd ne peut être invoqué puisque le rendement quantique associé au complexe de calcium est du même ordre de grandeur (voire plus faible). En revanche, ceci est très probablement dû à une réduction de la densité de charge de la fonction sulfonamide déprotonée du fait de l'interaction avec les cations métalliques Pb^{2+} .

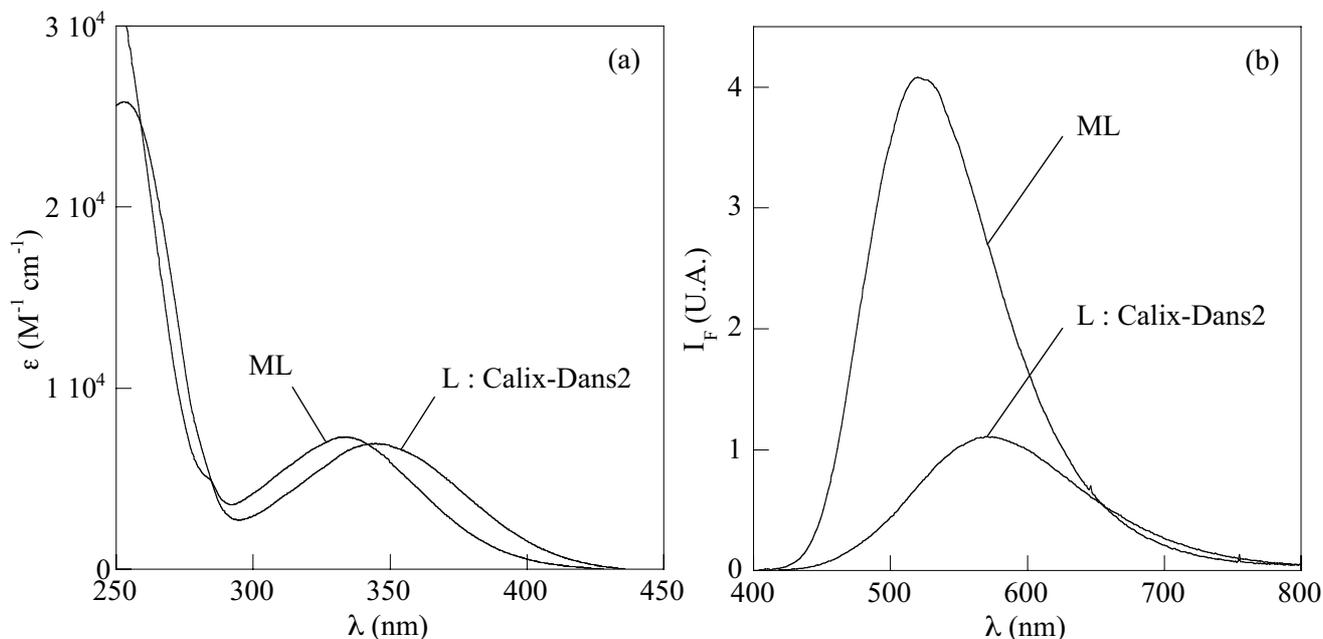


Figure 2-26 : (a) Spectres d'absorption et (b) spectres de fluorescence ($\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$) du ligand L et du complexe de plomb ML de Calix-Dans2 reconstruits par le logiciel SPECFITTM à partir des faisceaux de courbes.

Complexation du plomb par Calix-Dans4

La superposition des spectres d'absorption et de fluorescence du composé Calix-Dans4 avec l'ajout progressif de plomb est présentée en Figure 2-27 (a) et (b). Les effets de la complexation avec Pb^{2+} sont comparables à ceux mentionnés pour le composé Calix-Dans2 : les spectres sont déplacés vers les courtes longueurs d'onde (de 9 nm en absorption et de 52 nm en fluorescence) et la fluorescence est exaltée d'un facteur 1,4 ($\Phi_F(L) = 0,120 \pm 0,012$; $\Phi_F(ML) = 0,170 \pm 0,017$).

De plus, l'observation précise de l'évolution des spectres montre deux régimes distincts :

- de 0 à 0,65 eq. de Pb^{2+} ajouté : Ce premier régime montre la quasi-totalité de l'évolution spectrale. Un point isobestique en absorption et un point isoémissif en fluorescence (en encart de la Figure 2-27 (b)) sont clairement apparents, comme attendu lorsque le ligand et le complexe sont présents simultanément en proportions variables.
- de 0,65 à 1 eq. de Pb^{2+} ajouté : Ce second régime présente des modifications beaucoup plus modérées. Les spectres d'absorption n'évoluent presque plus. La fluorescence est légèrement exaltée et le point isoémissif disparaît (en encart de la Figure 2-27 (b)). Cette progression fine démontre l'existence d'une espèce chimique supplémentaire dans ce domaine de concentrations en plomb.

Plusieurs hypothèses peuvent être invoquées pour expliquer le comportement atypique du composé Calix-Dans4 avec l'ajout de plomb.

La première consiste à imaginer la présence simultanée de plusieurs espèces acido-basiques différentes du ligand Calix-Dans4 libre. L'une des deux espèces pourrait complexer le plomb de manière préférentielle aux faibles concentrations en plomb, tandis que la seconde n'interviendrait qu'aux concentrations plus élevées. Cette interprétation est rigoureuse dans le cas où la première espèce est suffisamment déprotonée pour que la constante de complexation apparente soit

supérieure à une seconde espèce dont les fluorophores sont encore protonés. Or ceci est incohérent avec l'évolution des spectres observée : le premier régime est selon toute vraisemblance associé à une déprotonation des fluorophores notablement plus importante qu'au second régime. D'autre part, l'étude précise des ligands libres effectuée dans la partie III.3 a démontré la présence d'une unique espèce acido-basique du composé Calix-Dans4, avec 3 fluorophores neutres pour un fluorophore déprotoné.

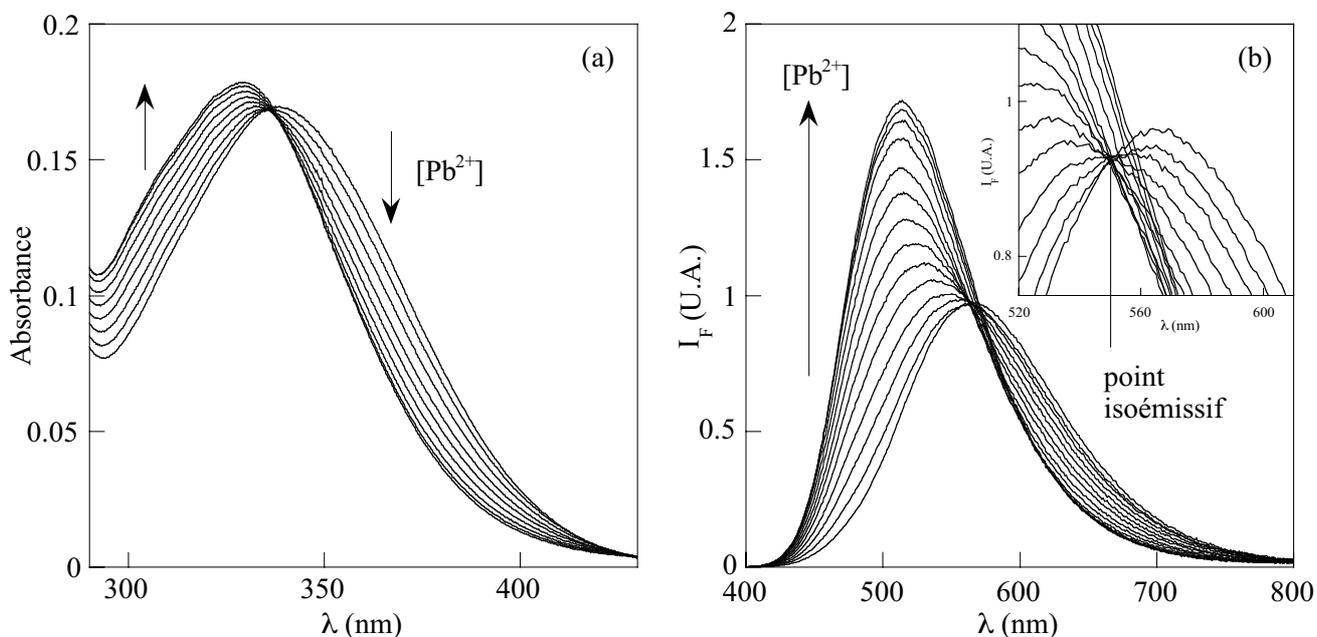


Figure 2-27 : Evolution (a) des spectres d'absorption et (b) des spectres de fluorescence ($\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$) de Calix-Dans4 avec des ajouts croissants de plomb. En encart : zoom sur l'évolution des spectres de fluorescence non corrigés de l'absorbance.

Une seconde hypothèse fait intervenir plusieurs stœchiométries de complexes possibles. Deux complexes successifs et suffisamment séparés l'un de l'autre sur l'échelle des concentrations en plomb (et donc possédant des constantes de complexation apparentes élevées) peuvent expliquer les deux régimes observés jusqu'à 1 équivalent de Pb^{2+} . Le point de rupture entre les deux évolutions se situant autour de 0,65 équivalent de Pb^{2+} , un complexe de stœchiométrie 2:3 (M_2L_3) suivi d'un complexe traditionnel 1:1 (ML) est envisageable.

Un ajustement numérique des faisceaux de courbes d'absorption et de fluorescence, effectué grâce au logiciel *SPECFITTM*, est tout à fait compatible avec l'apparition de deux complexes successifs de stœchiométries différentes. Les constantes de complexation apparentes issues de l'ajustement sont : $\log K_{apparente}(\text{M}_2\text{L}_3) = 33,5 \pm 1,5$ et $\log K_{apparente}(\text{ML}) = 10,0 \pm 0,5$. Ces constantes montrent une très grande stabilité des complexes de plomb qui est due, selon toute vraisemblance, à un effet d'activation de la paire inerte du plomb lorsqu'il est coordonné à plusieurs atomes d'azote donneurs.^[28] La Figure 2-28 (a) et (b) présente les spectres d'absorption et de fluorescence des trois espèces reconstruits par le logiciel. La visualisation de l'ajustement numérique en fluorescence est donnée pour deux longueurs d'onde d'émission différentes sur la Figure 2-28 (d). Le diagramme de spéciation calculé à partir des constantes d'équilibre thermodynamiques est présenté en Figure

2-28 (c) : les domaines d'existence des deux complexes M_2L_3 et ML sont effectivement suffisamment séparés pour que deux régimes distincts soient observables.

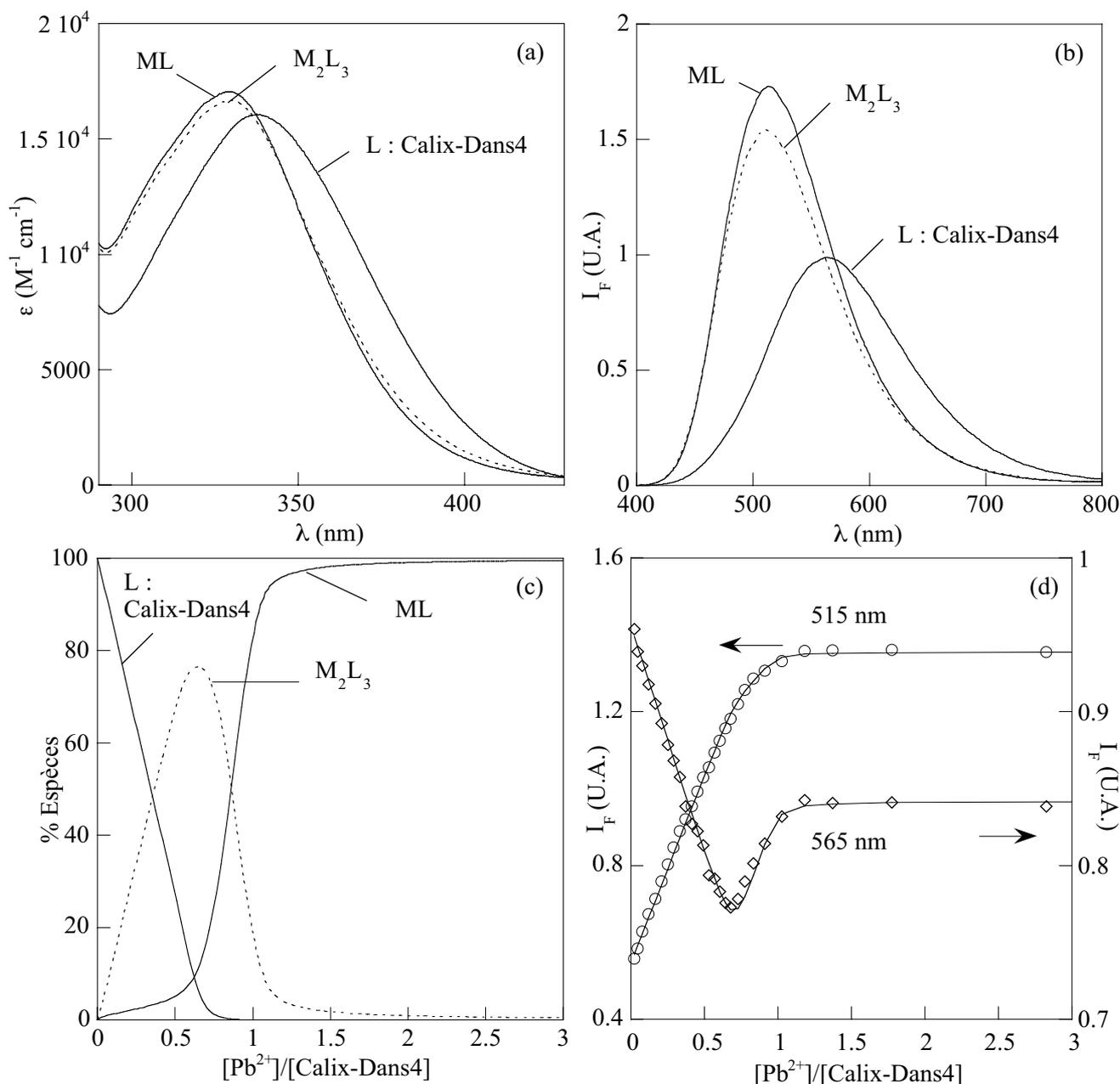


Figure 2-28 : Résultats des ajustements numériques par SPECFIT™ : (a) les courbes des coefficients d'absorption molaire et (b) les spectres de fluorescence ($\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$) du ligand L et des complexes de plomb M_2L_3 et ML de Calix-Dans4 ; (c) le diagramme de spéciation de Calix-Dans4 avec l'ajout de plomb et (d) la visualisation de l'ajustement numérique à deux longueurs d'onde d'émission différentes en fluorescence non corrigée de l'absorbance.

Le calcul des constantes de complexation réelles est rendu impossible par le manque de données concernant les composés (constantes d'acidité, coordinence du métal dans les complexes...). Finalement, le Tableau 2-14 ci-dessous rassemble les constantes de complexation apparentes de Calix-Dans2 et Calix-Dans4 avec le plomb :

	Calix–Dans2	Calix–Dans4
$\log K_{\text{apparente}} (\text{M}_2\text{L}_3)$	–	$33,5 \pm 1,5$
$\log K_{\text{apparente}} (\text{ML})$	$4,02 \pm 0,10$	$10,0 \pm 0,5$

Tableau 2-14 : Constantes de complexation des composés Calix–Dans2 et Calix–Dans4 avec le plomb déterminées en absorption et en fluorescence par le logiciel SPECFIT™.

IV.2.2. Evolution des déclin de fluorescence avec l'ajout de plomb

Résultats obtenus en fluorimétrie résolue en temps

Les déclin de fluorescence des composés Calix–Dans2 et Calix–Dans4 sont réalisés pour différents ajouts de plomb, dans les mêmes conditions expérimentales qu'au paragraphe précédent (solvant, pH, concentrations). Les déclin enregistrés pour Calix–Dans2 et Calix–Dans4 sont superposés en Figure 2-29 (a) et (b) respectivement.

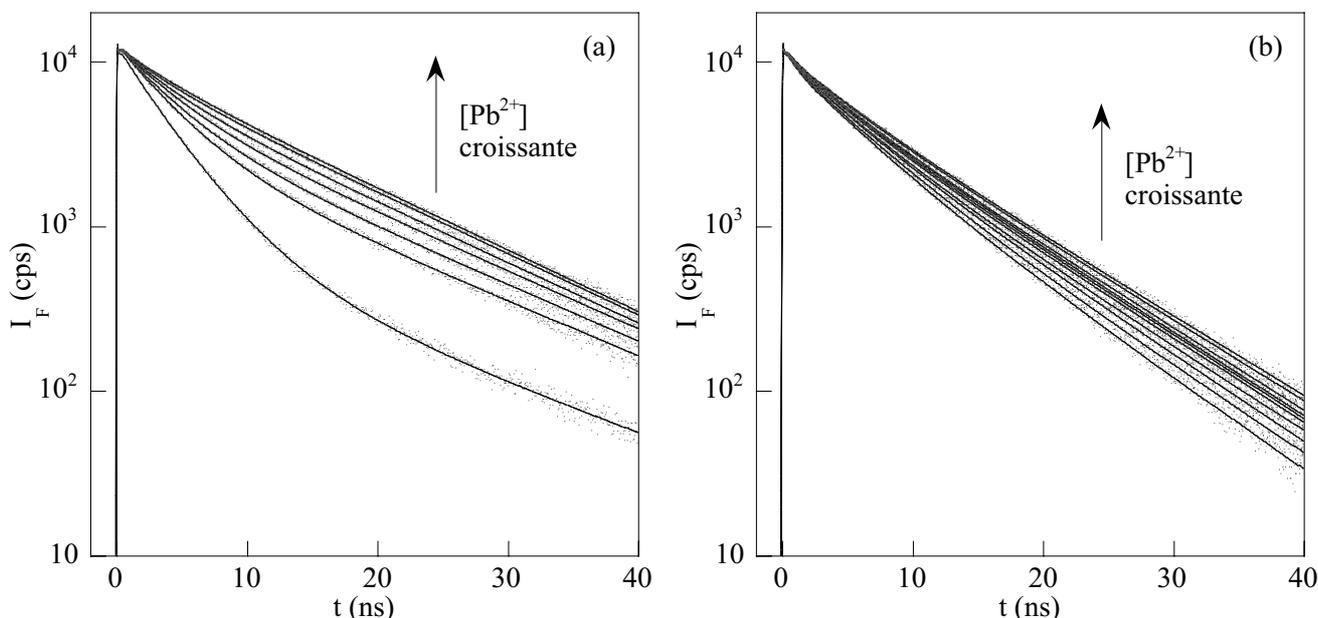


Figure 2-29 : Superposition des déclin de fluorescence (a) de Calix–Dans2 et (b) de Calix–Dans4 pour des ajouts croissants de plomb ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} > 375 \text{ nm}$).

Le déclin de fluorescence du ligand libre Calix–Dans2 est biexponentiel. D'après la partie III.3.4, les deux constantes de temps sont 3,70 ns à environ 90 % et 14,4 ns à 10 %, ce qui correspond à une très faible fraction de ligands Calix–Dans2 (< 5 %) dont l'un des deux fluorophores est déprotoné (paragraphe III.4.3). Avec l'ajout de plomb, les déclin de fluorescence évoluent jusqu'à paraître quasiment monoexponentiels.

Concernant le composé Calix–Dans4, aucun déclin n'est monoexponentiel. Le ligand libre présente deux constantes de temps de 8,09 ns (~ 45 %) et 4,60 ns (~ 55 %) d'après la partie III.3.4. La complexation de Calix–Dans4 avec le plomb modifie l'allure des déclin, sans pour autant parvenir à un simple déclin de fluorescence monoexponentiel. La compréhension rigoureuse de l'évolution de ces déclin nécessite donc une analyse précise.

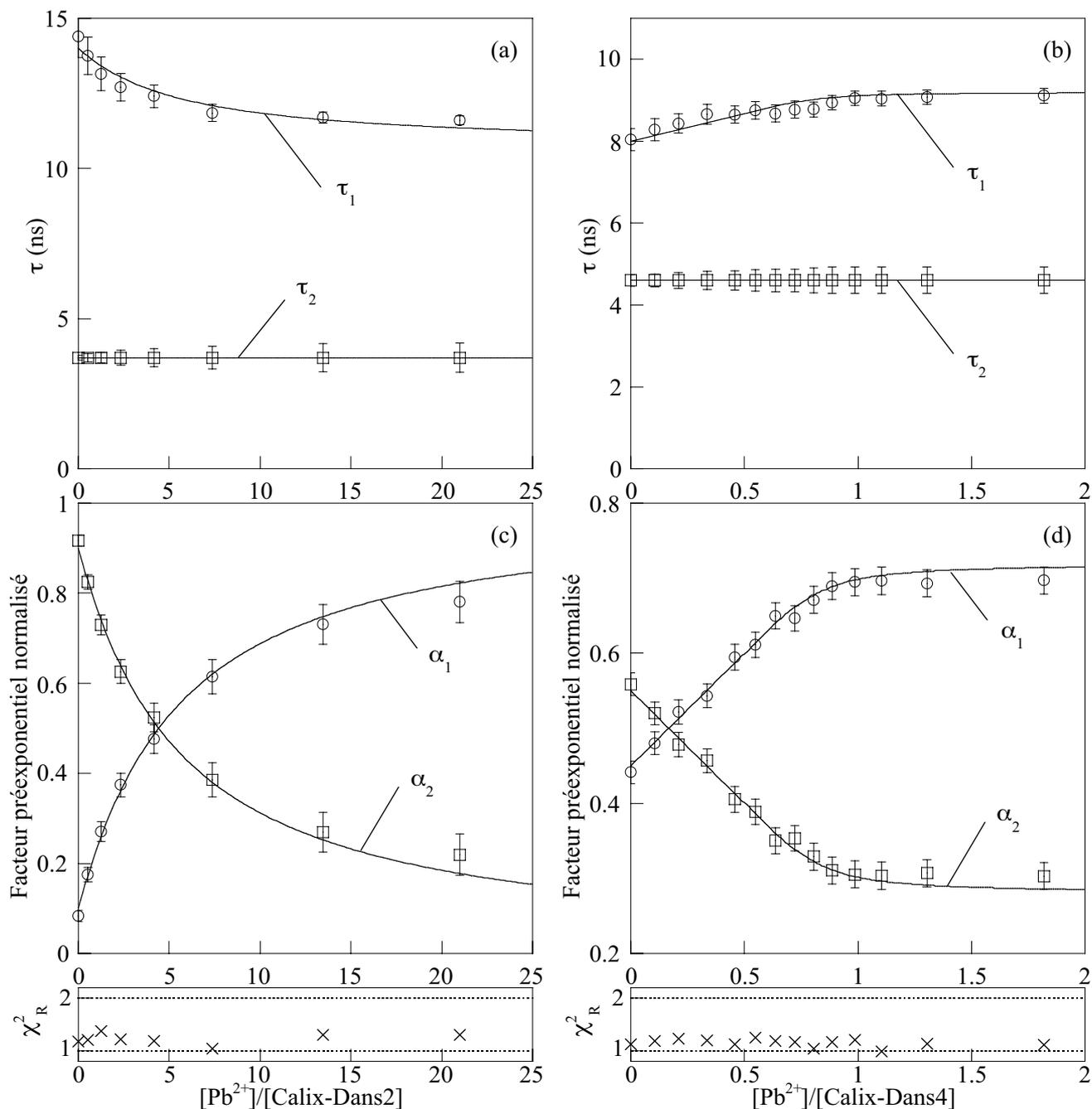
Analyse détaillée de l'évolution des déclins avec la complexation

Figure 2-30 : Analyse globale des déclins de fluorescence, pour des ajouts croissants de plomb, par une somme d'exponentielles discrètes, et comparaison avec l'évolution attendue à partir des constantes de complexation déterminées précédemment (en trait continu) : constantes de temps pour (a) Calix-Dans2 et (b) Calix-Dans4, facteurs préexponentiels pour (c) Calix-Dans2 et (d) Calix-Dans4. Le paramètre d'ajustement numérique χ^2_R de chaque déclin est mentionné par une croix sous le graphique d'évolution.

Les déclins de fluorescence des composés Calix-Dans2 et Calix-Dans4 pour différents ajouts de plomb sont analysés de manière globale par une somme d'exponentielles discrètes. L'évolution des constantes de temps et des coefficients préexponentiels issus de l'analyse de chacun des déclins pour Calix-Dans2 et Calix-Dans4 est présentée en Figure 2-30.

Une somme de deux exponentielles suffit pour ajuster convenablement les déclins quel que soit la concentration en plomb. En revanche, contrairement au cas du mercure au paragraphe IV.1.2, la

valeur des constantes de temps évolue conjointement avec celle des coefficients préexponentiels comme suit :

- **Calix–Dans2** : τ_1 varie de 14,4 ns à 11,6 ns et $\tau_2 = 3,70$ ns n'évolue pas
- **Calix–Dans4** : τ_1 varie de 8,09 ns à 9,11 ns et $\tau_2 = 4,60$ ns n'évolue pas

La durée de vie la plus courte (τ_2) correspond aux fluorophores non complexés sous forme neutre des deux composés. La durée de vie la plus longue (τ_1) correspond aux fluorophores non complexés sous forme déprotonée des deux composés — aux modifications dues au transfert d'énergie près, voir le paragraphe III.4. Elle est également due aux fluorophores déprotonés qui participent à la complexation. Aux concentrations en plomb intermédiaires, cette constante de temps longue est donc en réalité une durée de vie “moyenne” qui recouvre les fluorophores complexés et les fluorophores déprotonés qui ne sont pas encore complexés.

L'évolution des constantes de temps et des facteurs préexponentiels avec la concentration en plomb est ensuite ajustée à partir des constantes de complexation déterminées par fluorimétrie stationnaire (Tableau 2-14) afin d'accéder aux paramètres photophysiques de chaque complexe. L'ajustement suit les relations suivantes :

$$\tau_{1,2} = \sum_{\text{espèces } i} x_i \tau_i^{\#} \quad \text{et} \quad \alpha_{1,2} = \sum_{\text{espèces } i} x_i \alpha_i^{\#} \quad \text{eq. 2-41}$$

où $\tau_{1,2}$ et $\alpha_{1,2}$ sont les constantes de temps et les coefficients préexponentiels mesurés pour une concentration en plomb donnée, x_i est la proportion relative de l'espèce i (ligand ou complexes) pour une concentration en plomb donnée d'après le diagramme de spéciation, $\tau_i^{\#}$ et $\alpha_i^{\#}$ sont les constantes de temps et les coefficients préexponentiels propres à chaque espèce i .

L'ajustement de l'évolution de ces paramètres (τ , α), tracée continûment sur les Figure 2-30 (a-d), fournit finalement les valeurs de $\tau_i^{\#}$ et $\alpha_i^{\#}$ de chaque complexe dans le Tableau 2-15 suivant :

		$\alpha_i^{\#}$	$\tau_i^{\#}$ (ns)
Calix–Dans2	complexe ML	1,00	10,7
	complexe M ₂ L ₃	0,65	8,90
		0,35	4,60
Calix–Dans4	complexe ML	0,72	9,20
		0,28	4,60

Tableau 2-15 : Constantes de temps de déclin et coefficients préexponentiels des complexes de plomb des composés Calix–Dans2 et Calix–Dans4.

Discussion et interprétation pour le complexe Calix–Dans2•Pb²⁺

Le complexe de plomb du composé Calix–Dans2 possède une unique durée de vie de 10,7 ns. Ceci signifie clairement que les deux fluorophores participent à la complexation. Par ailleurs, la valeur de cette constante de temps est inférieure à celle des fluorophores déprotonés du Calix–Dans2 (15,9 ns). Ce résultat est cohérent avec la mesure du rendement quantique du complexe en

fluorimétrie stationnaire, moins élevé que celui des fluorophores sous forme basique (cf. paragraphe IV.2.1). En effet, la fonction sulfonamide déprotonée en interaction avec Pb^{2+} possède une moindre densité de charge et les propriétés photophysiques sont donc intermédiaires entre les formes neutre et basique des fluorophores.

Discussion et interprétation pour les complexes Calix–Dans4•Pb²⁺

Les complexes de plomb du composé Calix–Dans4 présentent en revanche deux constantes de temps distinctes. La plus longue vaut 8,90 ns et 9,20 ns respectivement pour les complexes M_2L_3 et ML et correspond aux fluorophores complexés avec le plomb, tandis que la plus courte, invariante à 4,60 ns, démontre qu'il existe encore quelques fluorophores neutres au sein des complexes Calix–Dans4• Pb^{2+} , et donc que la totalité des fluorophores ne participent pas à la complexation.

Une question subsiste avant de poursuivre la discussion concernant le composé Calix–Dans4 : existe-t-il une possibilité de transfert d'énergie au sein des complexes, puisqu'il existe des fluorophores participant à la complexation, et d'autres fluorophores neutres non complexés ? Il n'est pas possible d'apporter une réponse définitive à cette interrogation puisque, contrairement aux ligands libres, nous ne possédons pas de fluorophore "modèle" satisfaisant pour les complexes de plomb (le composé modèle Dans1 ne présente aucune propriété de complexation vis-à-vis du plomb). Il est donc délicat de calculer le rayon de Förster et les paramètres de transfert Φ_T et k_T .

Toutefois, une tentative d'évaluation du rayon de Förster est menée afin d'estimer l'impact du transfert d'énergie au sein des complexes de plomb de Calix–Dans4. Pour ce faire, un "composé modèle" approximatif est obtenu à partir des valeurs et des spectres du complexe de plomb de Calix–Dans2 dont nous avons démontré que les deux fluorophores participent à la complexation. Un calcul approché, similaire à celui de l'équation eq. 2-13 (partie III.4.1), fournit une valeur du rayon de Förster inférieure à 7 Å car le rendement quantique des fluorophores complexés est nettement plus faible que celui de la forme basique. Egalement, le rendement de transfert excède difficilement 12 % puisque les constantes de temps longues sont peu différentes entre les complexes de Calix–Dans2 et Calix–Dans4.

Finalement le transfert d'énergie, s'il existe, est difficilement quantifiable et a certainement un très faible impact, voire même négligeable dans les complexes de type Calix–Dans4• Pb^{2+} . C'est pourquoi nous négligerons la possibilité de transfert d'énergie au sein des différents complexes de plomb dans toute la suite.

IV.2.3. Etude de la structure des complexes

Hypothèses émises à partir de la fluorescence résolue en temps

Dans ces conditions, les facteurs préexponentiels qui figurent dans le Tableau 2-15 peuvent être directement reliés à la proportion de fluorophores déprotonés complexés et de fluorophores neutres non complexés. De là, environ 65 % des fluorophores du complexe M_2L_3 participent à la complexation soit 8 fluorophores sur 12, tandis que cette fraction est portée à environ 72 % dans le complexe ML ce qui correspond à 3 fluorophores sur 4. Ces proportions reposent sur l'hypothèse sus-décrite d'un transfert d'énergie négligeable entre les différentes formes de fluorophores.

Coordination du plomb avec les atomes d'azote ou d'oxygène de la fonction amide ?

La détermination exacte de la coordination du plomb n'est pas possible avec les techniques employées jusqu'ici. En particulier, le plomb peut être coordonné à l'atome d'azote chargé négativement, ou bien à l'atome d'oxygène également susceptible d'être chargé négativement, de la fonction amide. Seule la diffraction des rayons X du complexe doit être capable de discriminer les deux possibilités. La constante de stabilité remarquable des complexes Calix–Dans4• Pb^{2+} semble favorable à une coordination avec les atomes d'azote grâce à un effet de paire inerte, mais cela reste une hypothèse.

Schéma récapitulatif final de la complexation avec Pb^{2+}

La complexation du plomb par les composés Calix–Dans2 et Calix–Dans4, ainsi que les effets photophysiques associés sont schématisés sur la Figure 2-31 suivante.

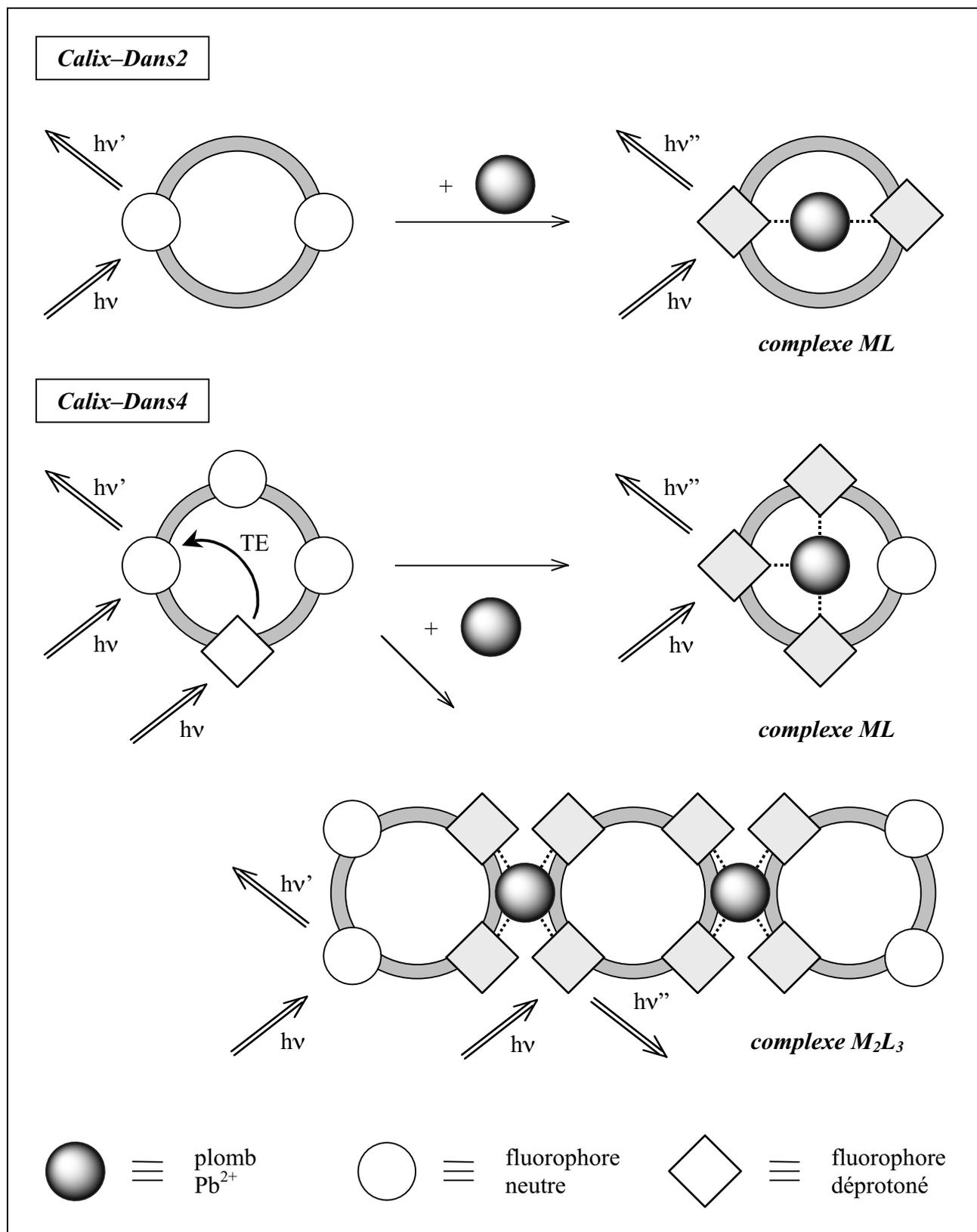


Figure 2-31 : Schéma récapitulatif de la complexation du plomb par Calix-Dans2 et Calix-Dans4 (TE ≡ transfert d'énergie).

IV.3. SENSIBILITE ET SELECTIVITE DE LA DETECTION DU MERCURE ET DU PLOMB

Après l'étude détaillée des mécanismes de complexation du mercure et du plomb par les ligands Calix-Dans2 et Calix-Dans4 et l'analyse des différents phénomènes photoinduits à l'origine des effets photophysiques observés, il s'agit d'évaluer les potentialités de tels systèmes pour la détection analytique de cations polluants pour l'environnement. La sensibilité et la sélectivité sont discutées ici.

IV.3.1. Généralités sur la sensibilité et la sélectivité de la détection

La sensibilité de la détection

La sensibilité quantifie la capacité d'un système chimique à détecter de très faibles quantités de cations en solution. Les grandeurs expérimentales fréquemment associées à la sensibilité sont la **limite de détection** et la **limite de quantification** du système, limites à partir desquelles la détection devient respectivement qualitative et quantitative. La performance de la détection doit également tenir compte de la **limite de linéarité** correspondant à la limite supérieure du domaine de concentrations en cations à partir de laquelle la réponse expérimentale n'est plus linéaire. Ces quantités sont mesurées et calculées à partir de la **droite de calibration** expérimentale dont un exemple est donné en Figure 2-32 : plus la pente de cette droite est élevée, plus les limites de détection et de quantification sont faibles pour une erreur constante sur la mesure.

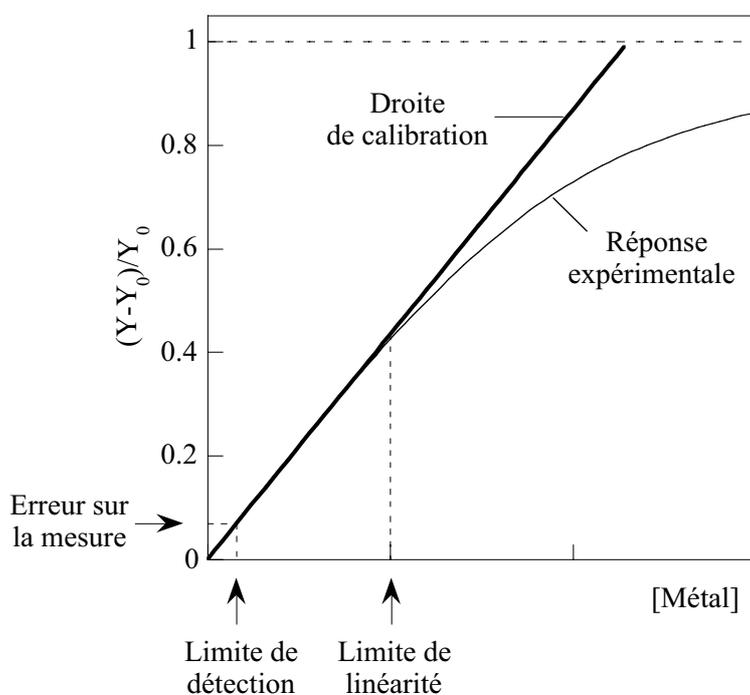


Figure 2-32 : Exploitation analytique des courbes expérimentales de dosage de cations par absorption ou fluorescence pour une concentration en ligands donnée. En ordonnée, $(Y-Y_0)/Y_0$ représente la réponse photophysique, lorsque le paramètre photophysique Y varie entre Y_0 et $2 Y_0$.

Dans le cas d'un système chimique coloré ou fluorescent, ces propriétés sont reliées à la fois à des paramètres thermodynamiques et photophysiques intrinsèques au système donné, et à des paramètres expérimentaux :

① Les paramètres expérimentaux capables d'influencer la performance d'un système analytique de détection sont les suivants :

- La nature du solvant ainsi que le pH de la solution jouent un rôle essentiel sur la valeur de la constante de complexation apparente du système complexant (voir par exemple la relation eq. 2-36 du paragraphe IV.1.1). Le pH détermine en effet la forme chimique des espèces acido-basiques présentes comme les cations métalliques et les ligands.
- la concentration totale en ligands a un impact majeur sur l'allure de la réponse expérimentale d'après la Figure 2-33 (a) et a donc un impact notable sur les caractéristiques de la droite de calibration ainsi que sur la limite de détection et la limite de linéarité comme indiqué sur la Figure 2-33 (b). Une dilution du ligand diminue la limite de linéarité mais augmente également la pente de la droite de calibration ce qui permet d'abaisser les limites de détection et de quantification. Les courbes de la Figure 2-33 sont tracées à partir de l'équation eq. 2-42 suivante établie pour la formation d'un complexe de stœchiométrie 1:1 :

$$Y = Y_0 + \frac{Y_{\text{lim}} - Y_0}{2} \left\{ 1 + \frac{C_M}{C_L} + \frac{1}{K C_L} - \left[\left(1 + \frac{C_M}{C_L} + \frac{1}{K C_L} \right)^2 - 4 \frac{C_M}{C_L} \right]^{1/2} \right\} \quad \text{eq. 2-42}$$

où Y est le paramètre photophysique observé (absorbance, fluorescence, rapport d'intensités de fluorescence...) variant avec la complexation entre Y_0 et Y_{lim} , C_M la concentration totale en cations métalliques, C_L la concentration totale en ligands et K la constante de stabilité apparente.

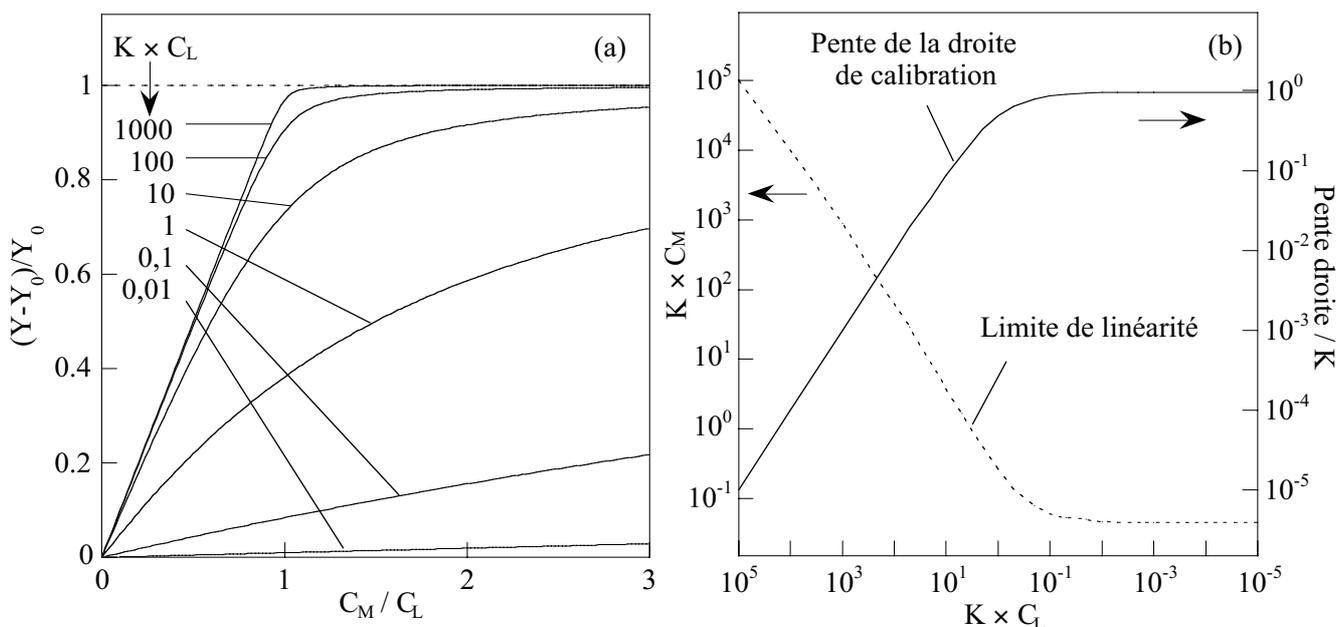


Figure 2-33 : Effets de la constante de complexation et de la concentration en ligand sur la sensibilité de la méthode : (a) courbes de dosage par absorption ou fluorescence pour un complexe ML 1:1, (b) caractéristiques de la courbe de calibration en fonction du produit $K \times C_L$.

② Le paramètre thermodynamique déterminant pour obtenir une sensibilité efficace est la constante apparente relative à l'équilibre de complexation du ligand avec le cation métallique considéré. Cette constante joue, au même titre que la concentration, sur l'allure de la réponse expérimentale (Figure 2-33 (a)) et par conséquent sur les caractéristiques de la droite de calibration. Une constante de stabilité très élevée permettra de conserver une complexation quantitative même dans des conditions de haute dilution. La Figure 2-33 (b) montre en outre que la pente maximale de la droite de calibration, obtenue aux faibles concentrations, est proche de K : une constante de stabilité élevée implique nécessairement une pente et donc une sensibilité élevée.

③ Enfin, plusieurs paramètres photophysiques influencent la sensibilité de la détection :

- La sélection de la variable Y attribuée comme la réponse photophysique du système doit être discutée car ce choix détermine la sensibilité de la réponse à une perturbation externe, l'amplitude de variation de la réponse et par conséquent l'erreur sur la mesure, ce qui est directement répercuté au niveau des limites de détection et de quantification. Une intensité de fluorescence "brute" est par exemple sujette à une erreur de mesure plus élevée qu'un rapport d'intensités à deux longueurs d'onde d'émission convenablement choisies, pour lequel la concentration en espèces fluorescentes ne joue aucun rôle.
- Le coefficient d'absorption molaire des chromophores et le rendement quantique des fluorophores sont importants car une valeur élevée de ces paramètres signifie que le signal émis par les molécules fluorescentes est intense ce qui minimise l'erreur de mesure. En particulier, les systèmes chimiques multichromophoriques permettent d'amplifier considérablement le signal (un unique cation "éteint" ou "allume" plusieurs chromophores ou fluorophores simultanément).

La sélectivité de la détection

La sélectivité caractérise l'aptitude d'un système chimique à détecter un cation métallique donné tout en minimisant les interférences possibles avec d'autres cations susceptibles d'être également reconnus. Cette notion est délicate à appréhender.

En effet, dans le cas d'un système chimique coloré ou fluorescent, il s'agit de distinguer la ***sélectivité thermodynamique*** et la ***sélectivité photophysique***, la ***sélectivité effective*** du système combinant les deux précédentes.

① La sélectivité thermodynamique pour un cation métallique donné M_1 par rapport à un cation interférent M_2 est couramment exprimée comme le rapport des constantes de stabilité relatives à ces deux cations $\beta(M_1) / \beta(M_2)$. Un rapport élevé signifie que si les deux cations sont simultanément mis en contact avec le ligand, ce dernier complexera préférentiellement le cation M_1 . Un excès de ligand risque néanmoins de complexer à la fois le cation M_1 et le cation M_2 . Ce calcul n'a évidemment aucune signification pour des complexes de stœchiométries différentes. Il est possible de jouer sur les paramètres expérimentaux et thermodynamiques cités ci-dessus pour accroître la sélectivité d'un système.

② La sélectivité photophysique concerne quant à elle les caractéristiques photophysiques de chacune des espèces (ligand et complexes) indépendamment de leurs stabilité. En effet, si plusieurs cations sont complexés par le ligand, les complexes résultant peuvent présenter des différences plus ou moins marquées par rapport à ce dernier. Un cation dont le complexe est très stable n'induit finalement aucune réponse du système si ses propriétés photophysiques sont trop proches de celles du ligand. Au contraire, un cation faiblement complexé peut donner lieu à une réponse très importante si les effets photophysiques sont notables. Les paramètres photophysiques cités ci-dessus sont également capable de modifier considérablement la sélectivité photophysique du système.

③ La sélectivité effective reflète à la fois la sélectivité thermodynamique et la sélectivité photophysique. Il est toutefois difficile de trouver un paramètre capable de quantifier rigoureusement la sélectivité effective. Un moyen expérimental d'évaluer cette sélectivité est de tester la réponse du système à un excès donné de plusieurs cations différents, puis d'y ajouter le même excès du cation M_1 à détecter. La comparaison de ces réponses à celle obtenue pour un seul excès de cation M_1 permet de connaître l'ordre de grandeur des interférences positives ou négatives dues aux autres cations dans les conditions expérimentales de la mesure.

IV.3.2. Détection du mercure avec Calix–Dans2

Sensibilité de la détection du mercure par Calix–Dans2

L'ajout de mercure induit une extinction presque complète de la fluorescence de Calix–Dans2 d'après la partie IV.1.1. La droite de calibration est alors tracée sur la Figure 2-34 en portant la concentration en mercure en abscisse et l'intensité de fluorescence émise à 575 nm en ordonnée, correspondant au maximum d'émission du ligand libre Calix–Dans2.

L'erreur expérimentale de *répétabilité* — à distinguer de la *reproductibilité* analytique — commise sur la réponse du système "blanc" est évaluée en mesurant l'intensité de fluorescence émise à 575 nm de dix solutions contenant le ligand libre Calix–Dans2 dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus. Par conséquent, cette valeur tient compte de l'erreur de manipulation et de l'erreur de mesure. A partir de la pente de la droite de calibration et de l'erreur expérimentale, l'écart type de la mesure de la concentration en mercure vaut : $\sigma_{\text{blanc}} = 1,01 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Il s'ensuit les valeurs de la limite de détection et de quantification, pour un intervalle de confiance fixé ici à 90 % compilées dans le Tableau 2-16.

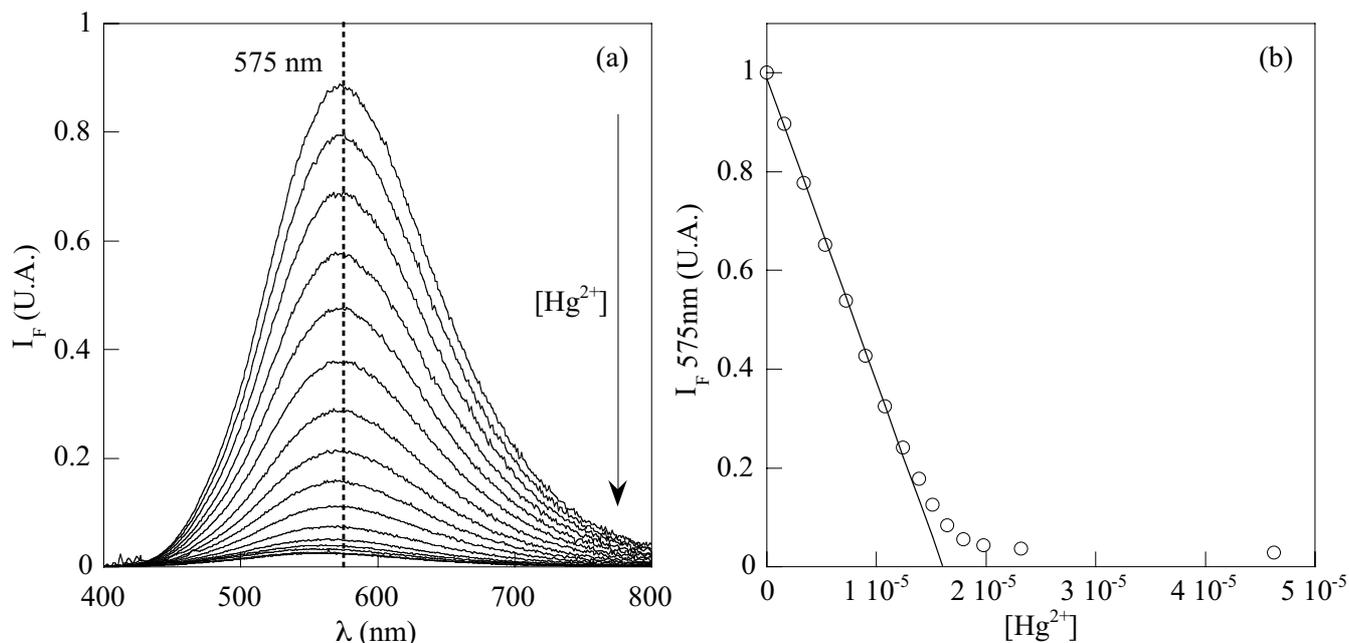


Figure 2-34 : (a) Extinction de fluorescence associée à la complexation de mercure et (b) droite de calibration du composé Calix-Dans2 pour la détection du mercure par fluorimétrie stationnaire ($[Calix-Dans2] = 1,6 \times 10^{-5} M$) dans un solvant CH_3CN / H_2O 6:4 v/v à pH = 4,0 ($HClO_4$).

Détection de Hg^{2+} avec Calix-Dans2	
Ecart type de la mesure (σ_{blanc})	$1,01 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$
Limite de détection ($3 \times \sigma_{\text{blanc}}$)	$3,02 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} = 60,5 \mu\text{g L}^{-1}$
Limite de quantification ($5 \times \sigma_{\text{blanc}}$)	$5,03 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} = 100,8 \mu\text{g L}^{-1}$
Limite de linéarité	$1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} = 2,4 \text{ mg L}^{-1}$
Norme en vigueur en France	$1 \mu\text{g L}^{-1}$

Tableau 2-16 : Sensibilité de la détection du mercure par Calix-Dans2.

La limite de détection du mercure par Calix-Dans2, quoique supérieure à la norme en vigueur en France, reste néanmoins satisfaisante pour la détection du mercure dans les zones de pollution industrielle par exemple, où la concentration en mercure inorganique est élevée. D'autre part, cette limite de détection n'est pas optimisée et il serait envisageable d'améliorer les conditions opératoires pour réduire notablement la limite de détection. En particulier, la dilution du ligand (cf. Figure 2-33 (b)) doit permettre d'accéder à une valeur nettement plus proche de la concentration maximale admissible en mercure en France ($1 \mu\text{g L}^{-1}$).

Quoiqu'il en soit, les performances affichées dans le Tableau 2-16 sont parfaitement adaptées à un domaine de concentrations comprises approximativement entre $100 \mu\text{g L}^{-1}$ et $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ ce qui est près de 10 000 fois plus faible que la limite de détection avancée par Bartsch *et al.* pour le même fluoroionophore.^[26] Dans ces conditions, le composé Calix-Dans2 est même capable de rivaliser avec d'autres fluoroionophores dont la limite de détection est pour la plupart au-dessus de 2 mg L^{-1} .^[58,59]

Sélectivité de la détection du mercure par Calix-Dans2

Pour accéder à la sélectivité du système vis-à-vis du mercure, il est nécessaire de connaître les constantes de complexation de différents cations avec Calix-Dans2 ainsi que les effets photophysiques associés à chacun des complexes. Pour cela, une série de dosage a été effectuée en absorption et en fluorescence, puis les faisceaux de courbes ont été ajustés numériquement grâce au logiciel *SPECFITTM*. Les huit cations suivants ont été testés :

- Na^+ , K^+ et Ca^{2+} sont présents en quantité importante dans les eaux de boissons et sont pour cette raison des cations interférents potentiels.
- Cu^{2+} et Zn^{2+} sont facilement complexés par les ligands contenant des fluorophores de type dansylamide et associés respectivement à une extinction et une exaltation de fluorescence.^[11,15,18,21-23]
- Cd^{2+} , Hg^{2+} et Pb^{2+} sont des cations lourds toxiques et polluants pour l'environnement dont la détection efficace fait l'objet d'une importante demande à l'heure actuelle.

Les constantes de stabilité ainsi que les spectres d'absorption et de fluorescence des complexes correspondant à chacun de ces cations sont présentés dans le Tableau 2-17 et la Figure 2-35.

Aucune complexation n'est détectée avec les cations K^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} dans les conditions opératoires de notre étude. Par ailleurs, le rapport $K(\text{Hg}^{2+}) / K(\text{M}^{n+})$ est supérieure à 600 pour les cations Na^+ et Pb^{2+} . La capacité de Calix-Dans2 à complexer ces deux derniers cations n'est pas signalée par les études de Bartsch *et al.* lors de l'extraction sélective du mercure.^[26] La sélectivité thermodynamique de Calix-Dans2 vis-à-vis du mercure reste néanmoins tout à fait satisfaisante.

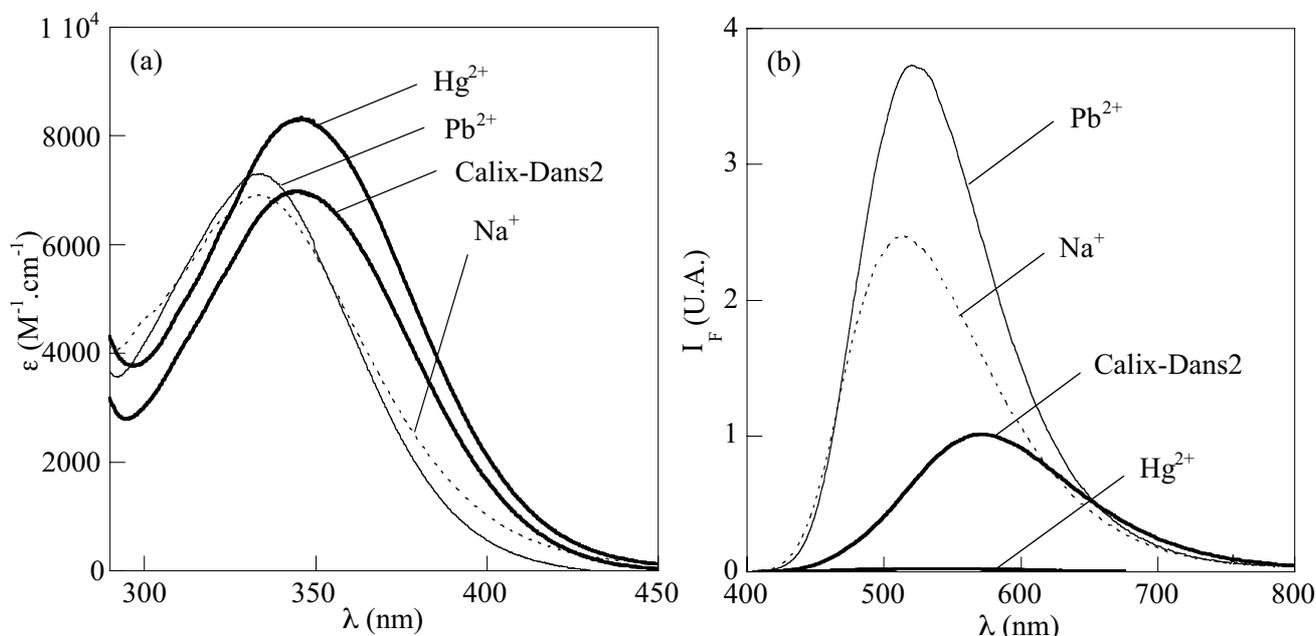


Figure 2-35 : (a) Courbes des coefficients d'absorption molaire et (b) spectres de fluorescence corrigés de l'absorbance ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$) du ligand L et de différents complexes métalliques ML de Calix-Dans2 reconstruits par le logiciel *SPECFITTM* à partir des faisceaux de courbes obtenus dans un solvant $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ 6:4 v/v à $\text{pH} = 4,0$ (HClO_4).

Une importante exaltation de fluorescence et un déplacement spectral sont associés à la complexation de Na^+ et Pb^{2+} . Ces effets sont révélateurs du processus de complexation-déprotonation de la fonction sulfonamide, sans extinction de la fluorescence. Le mercure montre un déplacement de spectres négligeable comparé au sodium et au plomb : le caractère covalent de la liaison N–Hg est certainement plus prononcé. Les effets dus à Na^+ et Pb^{2+} sont ainsi suffisamment importants pour que l'intensité de fluorescence à 575 nm risque d'être perturbée par une interférence négative (effet photophysique inverse à celui du mercure).

Afin d'évaluer la sélectivité effective dans des conditions expérimentales permettant la mesure de très faibles quantités de mercure, un diagramme de sélectivité est effectué pour une concentration en ligand égale à la limite de détection ($[\text{Calix-Dans2}] = 3,0 \times 10^{-7} \text{ M}$). Ce diagramme présente le facteur d'extinction de l'intensité de fluorescence à 575 nm, I_F / I_0 (575 nm), avec une quantité équivalente des sept cations potentiellement interférents, puis lors de l'ajout supplémentaire d'une même quantité de Hg^{2+} . Ces réponses sont comparées avec l'extinction de fluorescence obtenue et avec l'ajout d'un équivalent de mercure pour Calix-Dans2 seul, en première colonne du diagramme de la Figure 2-36.

	<i>Calix-Dans2</i>		<i>Calix-Dans4</i>	
	log $K_{\text{apparente}}$ (ML)	Sélectivité ^(a) $K(\text{Hg}^{2+}) / K(\text{M}^{n+})$	log $K_{\text{apparente}}$ (ML)	Sélectivité ^(a, b) $K(\text{Pb}^{2+}) / K(\text{M}^{n+})$
Pb^{2+}	$4,02 \pm 0,10$ ^(c)	2050	$33,5 \pm 1,5 / 10,0 \pm 0,5$ ^(c, d)	–
Hg^{2+}	$7,18 \pm 0,28$ ^(c)	–	$5,89 \pm 0,07$ ^(e)	$2,6 \times 10^4$
Cd^{2+}	–	–	$7,24 \pm 0,08$ ^(f)	1150
Cu^{2+}	–	–	$4,83 \pm 0,09$ ^(c)	$3,1 \times 10^5$
Zn^{2+}	–	–	–	–
Ca^{2+}	–	–	$7,40 \pm 0,28$ ^(c)	1250
K^+	–	–	$3,69 \pm 0,05$ ^(f)	$3,9 \times 10^6$
Na^+	$4,49 \pm 0,05$ ^(c)	650	$4,88 \pm 0,04$ ^(f)	$2,5 \times 10^5$

Notes : (a) calcul de sélectivité moyenne compte tenu des erreurs sur les constantes de stabilité, (b) calcul de sélectivité avec $\log K(\text{Pb}^{2+}) = 10,0 \pm 0,5$, (c) détermination de log K par spectroscopies d'absorption et de fluorescence, (d) valeurs de log K pour un complexe M_2L_3 et ML, (e) détermination de log K par spectroscopie de fluorescence uniquement, (f) détermination de log K par spectroscopie d'absorption uniquement.

Tableau 2-17 : Constantes de complexation des composés Calix-Dans2 et Calix-Dans4 avec quelques cations compétitifs déterminées en absorption et / ou en fluorescence par le logiciel SPECFITTM dans un solvant $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ 6:4 v/v.

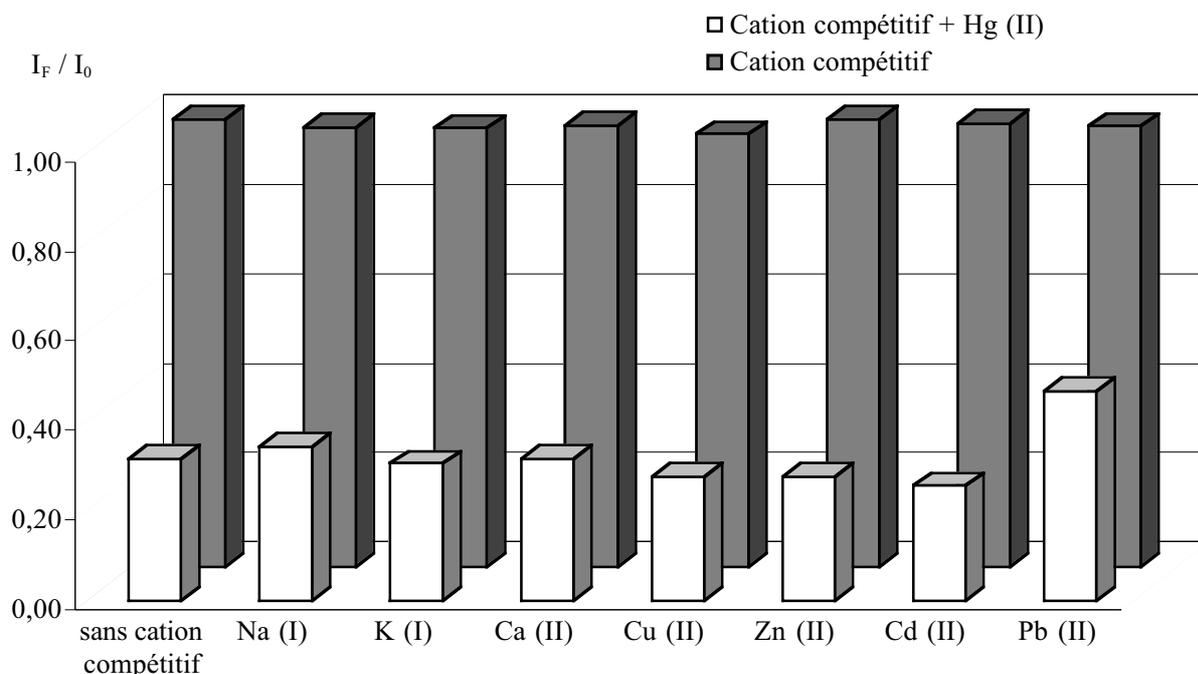


Figure 2-36 : Réponse de l'intensité de fluorescence ($\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 575 \text{ nm}$) de Calix-Dans2 ($[\text{Calix-Dans2}] = 3,0 \times 10^{-7} \text{ M}$) en présence de quelques cations métalliques compétitifs ($[\text{Métal}] = 3,0 \times 10^{-7} \text{ M}$) dans un solvant $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ 6:4 v/v à $\text{pH} = 4,0$ (HClO_4).

Ce diagramme montre que dans ces conditions de dilution, le ligand Calix-Dans2 présente une sélectivité effective très satisfaisante vis-à-vis du mercure. Seul le plomb montre une légère interférence positive. Les autres cations n'induisent aucune modification notable de l'intensité de fluorescence à 575 nm et le ligand est capable de détecter le mercure en présence d'autres cations sans autre interférence.

IV.3.3. Détection du plomb avec Calix-Dans4

Sensibilité de la détection du plomb par Calix-Dans4

L'ajout de plomb induit un important déplacement spectral de la fluorescence de Calix-Dans4 comme le rappelle la Figure 2-37 (a). La réponse photophysique la plus adaptée à ce type d'effet est une mesure ratiométrique de la fluorescence à deux longueurs d'onde d'émission caractérisant le déplacement de spectre. En effet, ce type de réponse présente l'avantage d'être indépendante de l'intensité globale de fluorescence, des variations de la source excitatrice, de la sensibilité de l'appareil, du photoblanchiment et des effets de filtre interne.^[3,37] Les deux longueurs d'onde sont choisies aux maxima des spectres de fluorescence du ligand libre et des complexes, c'est-à-dire 515 nm et 565 nm. La droite de calibration est finalement tracée sur la Figure 2-37 (b) en portant le rapport $I_F(515 \text{ nm}) / I_F(565 \text{ nm})$ en fonction de la concentration en plomb.

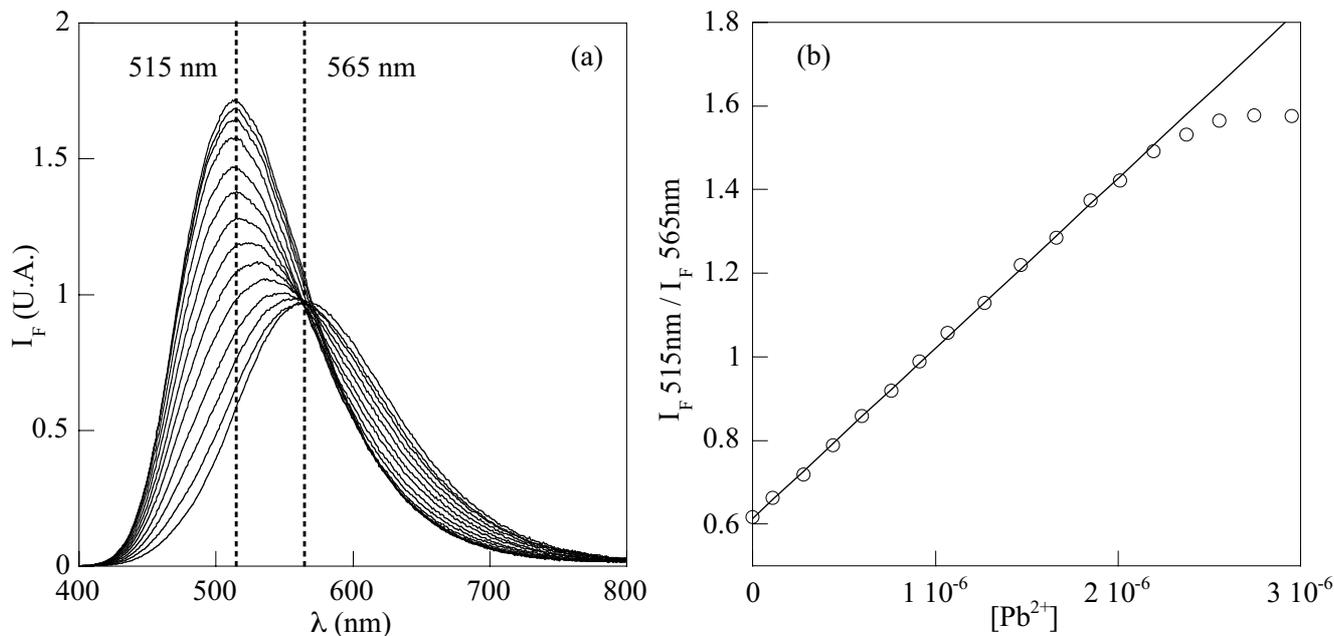


Figure 2-37 : (a) Réponse ratiométrique de l'intensité de fluorescence et (b) droite de calibration du composé Calix–Dans4 pour la détection du plomb par fluorimétrie stationnaire ($[Calix-Dans4] = 3,6 \times 10^{-6}$ M) dans un solvant CH_3CN / H_2O 6:4 v/v à $pH = 5,2$ (tampon lutidine).

L'erreur expérimentale de répétabilité commise sur la réponse du système "blanc" est évaluée de façon analogue au mercure : le rapport $I_F(515 \text{ nm}) / I_F(565 \text{ nm})$ est mesuré pour dix solutions identiques contenant seulement le ligand libre Calix–Dans4 dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus. A partir de la pente de cette droite de calibration et de l'erreur expérimentale, l'écart type de la mesure de la concentration en plomb vaut : $\sigma_{\text{blanc}} = 6,70 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. Pour un intervalle de confiance à 90 %, les limites de détection et de quantification sont réunies dans le Tableau 2-18.

Détection de Pb^{2+} avec Calix–Dans4	
Ecart type de la mesure (σ_{blanc})	$6,70 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$
Limite de détection ($3 \times \sigma_{\text{blanc}}$)	$2,01 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} = 4,2 \mu\text{g L}^{-1}$
Limite de quantification ($5 \times \sigma_{\text{blanc}}$)	$3,35 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} = 6,9 \mu\text{g L}^{-1}$
Limite de linéarité	$2,1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} = 440 \mu\text{g L}^{-1}$
Norme en vigueur en France	$25 \mu\text{g L}^{-1}$ ($10 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2013)

Tableau 2-18 : Sensibilité de la détection du plomb par Calix–Dans4.

La sensibilité de la détection du plomb par Calix–Dans4 est ainsi particulièrement intéressante, puisque la limite de détection atteinte par la méthode est largement inférieure aux concentrations maximales admissibles en plomb dans les eaux de boisson actuelle et future en France. Cette limite de détection est de plusieurs ordres de grandeur plus faible que pour tous les autres fluoroionophores répertoriés dans la littérature pour le plomb.^[60,61] La linéarité de la droite de

calibration jusqu'aux deux tiers de la concentration en ligands correspond exactement à la formation du complexe M_2L_3 et révèle sa très grande stabilité, puisque la complexation est quantitative et quantifiable jusqu'à des concentrations de l'ordre de 30 nM. L'efficacité de la détection du plomb par Calix-Dans4 est principalement due à deux facteurs. D'une part le système multichromophorique avec un complexe M_2L_3 possède la particularité d'induire un déplacement spectral simultané de 4 fluorophores par cation métallique complexé (cf. Figure 2-31 du paragraphe IV.2.3), ce qui amplifie considérablement le signal. D'autre part, la mesure ratiométrique de la fluorescence élimine toutes les erreurs expérimentales liées à une fluctuation de l'intensité globale de la fluorescence et permet une réduction des erreurs de mesure.^[37]

Sélectivité de la détection du plomb par Calix-Dans4

L'accès à la sélectivité de Calix-Dans4 vis-à-vis du plomb nécessite, à l'instar de Calix-Dans2 pour le mercure, de connaître l'ensemble des constantes de stabilité de Calix-Dans4 avec les sept autres cations considérés, ainsi que les effets photophysiques associés aux complexes correspondants. Par conséquent, une série de dosage a été effectuée en absorption et / ou fluorescence, dont les faisceaux de courbes ont été ajustés numériquement grâce au logiciel *SPECFIT*TM. Les constantes de stabilité ainsi que les spectres d'absorption et de fluorescence correspondant à chacun de ces complexes sont présentés dans le Tableau 2-17 (au-dessus) et la Figure 2-38.

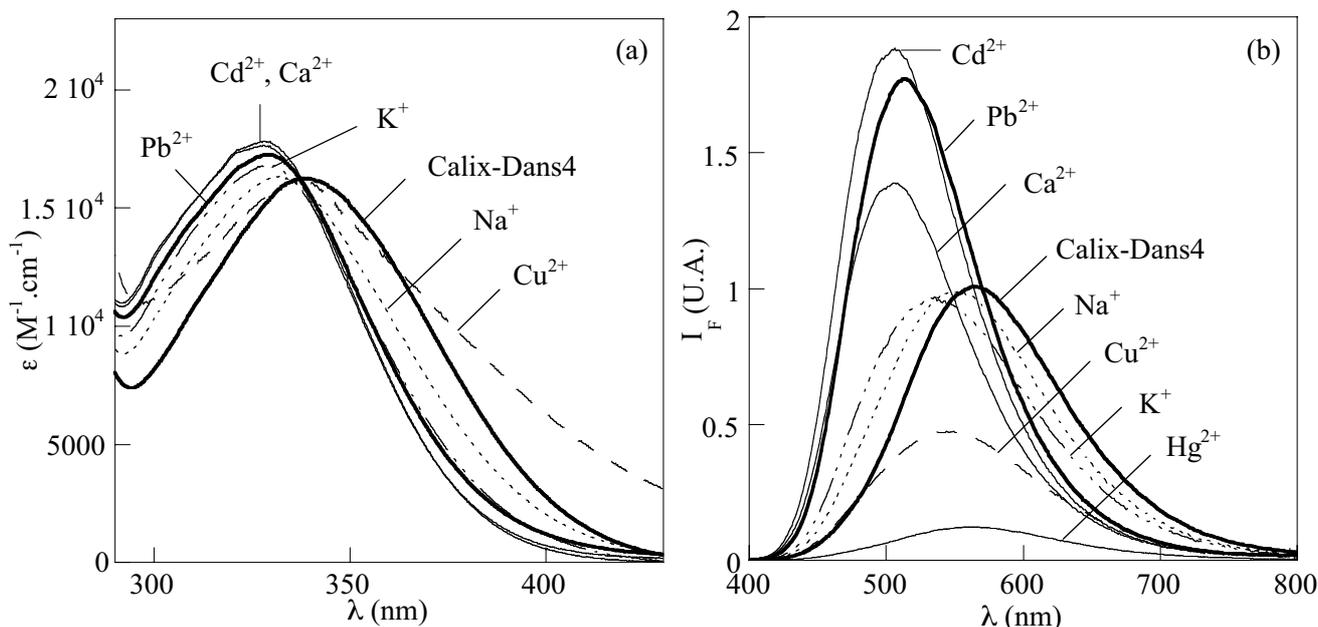


Figure 2-38 : (a) Courbes des coefficients d'absorption molaire et (b) spectres de fluorescence corrigés de l'absorbance ($\lambda_{exc} = 350$ nm) du ligand L et de différents complexes métalliques ML de Calix-Dans4 reconstruits par le logiciel *SPECFIT*TM à partir des faisceaux de courbes obtenus dans un solvant CH_3CN / H_2O 6:4 v/v à pH = 5,2 (tampon lutidine).

La sélectivité thermodynamique vis-à-vis du plomb est supérieure à 1000 pour Ca^{2+} , Cd^{2+} et Hg^{2+} , voire même supérieure à 10^5 pour Na^+ , K^+ et Cu^{2+} . Seul Zn^{2+} ne présente aucune propriété de complexation. Il faut considérer ces valeurs comme une borne largement inférieure à la réalité puisqu'elles ne tiennent pas compte du complexe M_2L_3 extrêmement stable que Calix-Dans4 forme

avec le plomb (un rapport de constante de stabilité pour plusieurs stœchiométries de complexes est sans signification).

L'ajout de cuivre Cu^{2+} provoque une extinction modérée de la fluorescence et un faible déplacement spectral. Un transfert d'énergie et / ou un transfert d'électron des fluorophores vers le cuivre II sont susceptibles d'engendrer de tels effets photophysiques.^[20-22] Seul un léger déplacement de spectre est observé pour Na^+ et K^+ , révélateur d'une très faible interaction de ces cations avec Calix-Dans4. Il est probable que la majorité des fluorophores ne participe pas à la complexation dans ce cas-là. Enfin, Ca^{2+} et Cd^{2+} induisent des effets comparables à ceux du plomb. En particulier, le déplacement spectral est très prononcé, l'exaltation est du même ordre de grandeur que celle induite par Pb^{2+} . Ces deux cations représentent donc la principale interférence vis-à-vis du plomb.

Il devient donc évident, au vu des constantes de stabilité apparentes du Tableau 2-17 et des effets photophysiques associés aux différents complexes en Figure 2-38, que la sélectivité effective de CalixDans4 vis-à-vis du plomb n'existe pas dans ces conditions, en présence d'un excès de calcium ou de cadmium. En effet, bien que la constante de stabilité du plomb soit très supérieure à celle du calcium, la constante de complexation apparente de Calix-Dans4 avec le calcium reste très élevée en valeur absolue avec une réponse comparable à celle du plomb. Ceci signifie qu'en présence de calcium seul, la complexation reste très efficace et les effets photophysiques notables. La détection du plomb dans des eaux contenant un excès de calcium paraît donc difficilement envisageable. Si les conditions expérimentales employées pour Calix-Dans4 sont adaptées à une étude rigoureuse et exhaustive des phénomènes qui interviennent au sein du système (Partie IV), elles ne correspondent pas à une optimisation en terme de sélectivité et ne tirent pas véritablement profit de l'importante stabilité des complexes de plomb.

Afin d'améliorer la sélectivité effective de Calix-Dans4 pour le plomb, une alternative consiste donc à modifier légèrement les conditions expérimentales telles que la concentration en ligand (loi de dilution d'Ostwald) et le pH de la solution (diminution de l'ensemble des constantes de stabilité apparentes). Comme l'indique la Figure 2-33 (a), une dilution du ligand diminue la réponse du système, tandis qu'un abaissement du pH est susceptible de neutraliser le quatrième fluorophore laissé déprotoné au sein des molécules de Calix-Dans4 à $\text{pH} = 5,2$. Un diagramme de sélectivité est donc présenté en Figure 2-39 pour une concentration en ligand égale à la limite de détection calculée précédemment ($[\text{Calix-Dans4}] = 2,0 \times 10^{-8} \text{ M}$) et à $\text{pH} = 4,0$ (HClO_4). Ce diagramme montre le rapport $I_F(515 \text{ nm}) / I_F(565 \text{ nm})$ de Calix-Dans4 en présence des 7 cations potentiellement interférents, et lors de l'ajout d'une même quantité de Pb^{2+} . Ces réponses peuvent être comparées, sur la première colonne, au rapport $I_F(515 \text{ nm}) / I_F(565 \text{ nm})$ obtenu pour Calix-Dans4 seul et avec un équivalent de plomb.

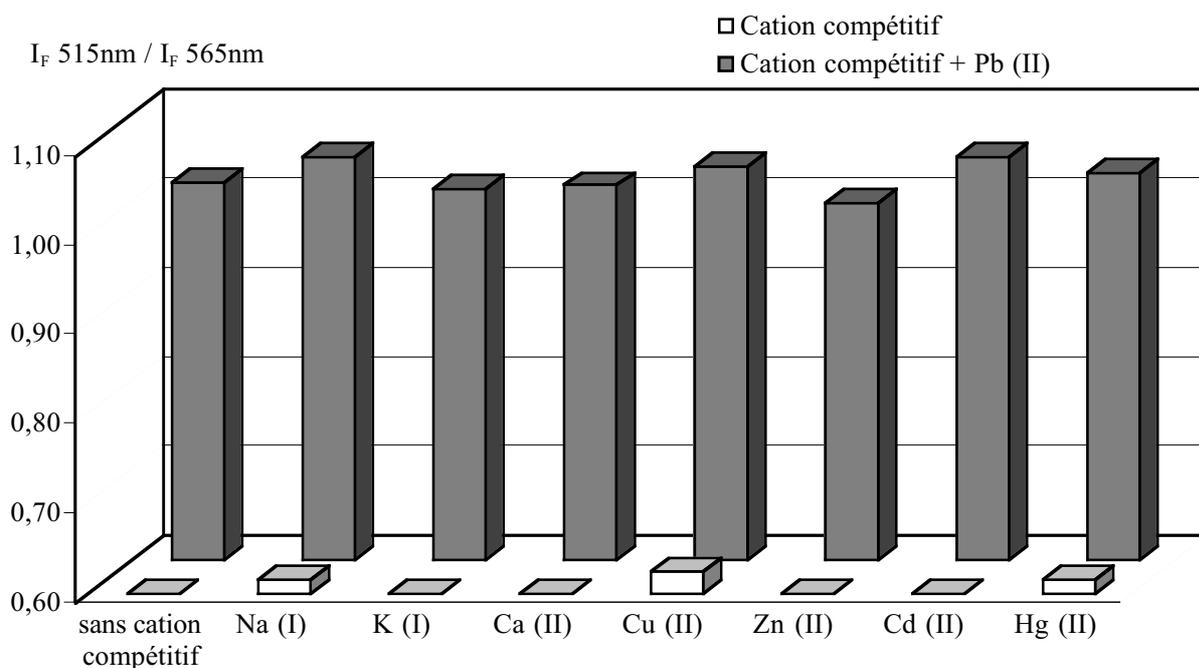


Figure 2-39 : Réponse du rapport d'intensités de fluorescence $I_F 515\text{nm} / I_F 565\text{nm}$ ($\lambda_{exc} = 350\text{ nm}$) de Calix-Dans4 ($[\text{Calix-Dans4}] = 2,0 \times 10^{-8}\text{ M}$) en présence de quelques cations métalliques compétitifs ($[\text{Métal}] = 2,0 \times 10^{-8}\text{ M}$) dans un solvant $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ 6:4 v/v à $\text{pH} = 4,0$ (HClO_4).

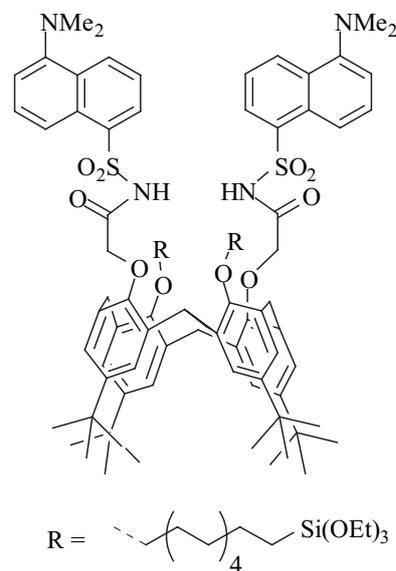
Finalement, les conditions expérimentales décrites ci-dessus s'avèrent être parfaitement adaptées à une sélectivité effective de Calix-Dans4 vis-à-vis du plomb : pour une dilution extrême et un pH légèrement acidifié, aucune interférence notable n'est observée avec l'ensemble des cations testés. Calix-Dans4 montre dans ces conditions des caractéristiques de détection particulièrement performantes en terme de sensibilité et de sélectivité, compatibles avec des mesures de l'ordre de quelques microgrammes de plomb par litre et en présence de cations alcalins ou alcalino-terreux comme le sodium, le potassium et le calcium.^[62]

V. GREFFAGE DE CALIX-DANS2 SUR SILICE MÉSOPOREUSE

V.1. INTRODUCTION

En vue de réaliser un capteur optique pour la détection de mercure, il est nécessaire de fixer les fluoroionophores étudiés dans ce chapitre sur un support solide (cf. Chapitre 1). Parmi les diverses matrices et les différentes techniques d'incorporation capables de fournir un matériau fonctionnalisé pour la détection de cations, nous avons choisi le greffage sur une silice mésostructurée. Ce choix est motivé par plusieurs éléments :

- les oxydes calcinés comme les silices sont avantageux car le support est déjà entièrement caractérisé, n'évolue pas (ou très peu) avec le temps et autorise leur utilisation dans l'eau,
- l'incorporation sur silice mésoporeuse permet de tirer profit de la structure à porosité contrôlée de ce type de matériau,^[63]
- le greffage covalent à la surface, selon une technique comparable à l'étude de surfaces d'alumines (Seconde Partie de ce travail), est un excellent moyen pour maintenir les sondes au sein du matériau dans un arrangement stable.^[52,64-68]



61: Calix-Dans2-TEOS2

Cette démarche nécessite cependant la synthèse d'une sonde fluorescente greffable analogue du fluoroionophore Calix-Dans2 : le composé **61** Calix-Dans2-TEOS2 est constitué d'une structure à base de calixarène substitué par deux fluorophores dansylamides, ainsi que de deux longues chaînes carbonées fonctionnalisées par un groupe triéthoxysilane permettant son greffage sur les hydroxyles de surface de la silice mésoporeuse.

La dernière partie de ce chapitre présente donc la synthèse, le greffage sur silice mésoporeuse et les premières études du composé Calix-Dans2-TEOS2, afin de tester ce type de matériau fonctionnalisé pour une application à la détection par fluorescence du mercure dans l'eau.

V.2. RAPPEL SUR LES SILICES MESOPOREUSES

V.2.1. Avantages des matériaux mésostructurés

Les matériaux à texture contrôlée présentent un intérêt majeur pour des applications en catalyse, en séparation et en reconnaissance moléculaire.^[69,70] Les mésopores ($2 \text{ nm} < \varnothing < 50 \text{ nm}$) procurent une sélectivité de taille pour les molécules hôtes et améliorent l'efficacité des processus de diffusion dans le matériau. L'architecture de ces matériaux organisés est particulièrement recherchée pour l'incorporation de molécules optiquement actives^[63,71-75] pour deux raisons essentielles :

- le contrôle de leur texture homogène doit permettre une bonne reproductibilité de la méthode,^[72]
- leur grande surface spécifique permet d'incorporer une grande quantité de sondes fluorescentes tout en minimisant les interactions entre sondes.^[71]

V.2.2. Principe de la synthèse des silices mésoporeuses

Ces matériaux à porosité contrôlée sont obtenus grâce à la synthèse de matériaux hybrides organique-inorganiques par voie sol-gel. Ce type de synthèse mène à des édifices texturés *via* l'auto-assemblage de fragments inorganiques et d'empreintes ("templates") organiques.^[76]

Le procédé sol-gel met en jeu des réactions de polymérisation en solution à partir de précurseurs inorganiques de type alcoxyde métallique, à température modérée ($< 100^\circ\text{C}$), ce qui permet d'associer des espèces organiques et minérales au sein d'un même composé. L'élaboration de l'oxyde poreux se décompose en plusieurs parties (Figure 2-40) : à partir d'une solution contenant le précurseur inorganique et l'agent organique structurant (un tensioactif capable de former des structures micellaires dans le cas des silices de type MCM 41 par exemple), un matériau hybride se forme par auto-assemblage. Le réseau inorganique s'organise et se condense autour des micelles organiques qui jouent le rôle de "moule". Puis, un traitement thermique permet d'éliminer l'empreinte et de consolider le réseau pour mener à un oxyde poreux.

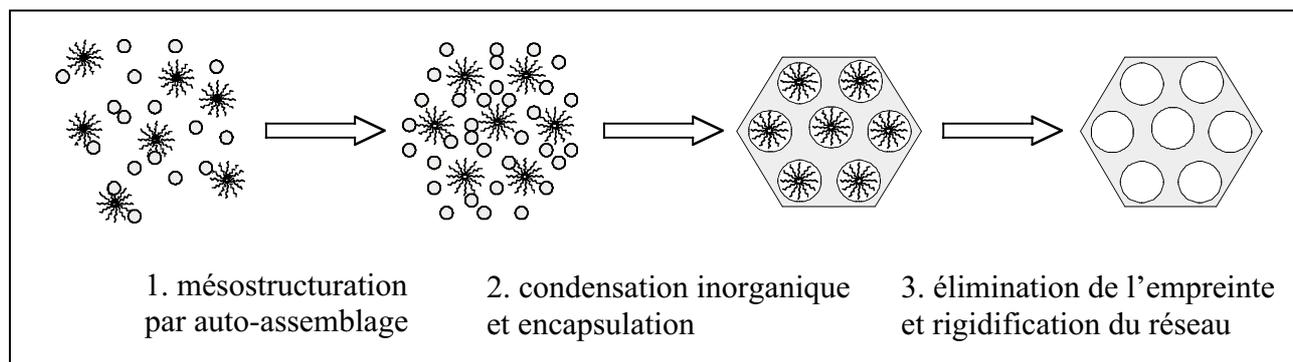


Figure 2-40 : Principe de la synthèse d'une silice mésoporeuse via un matériau hybride.

V.3. SYNTHÈSE

V.3.1. Synthèse du composé greffable Calix-Dans2-TEOS2

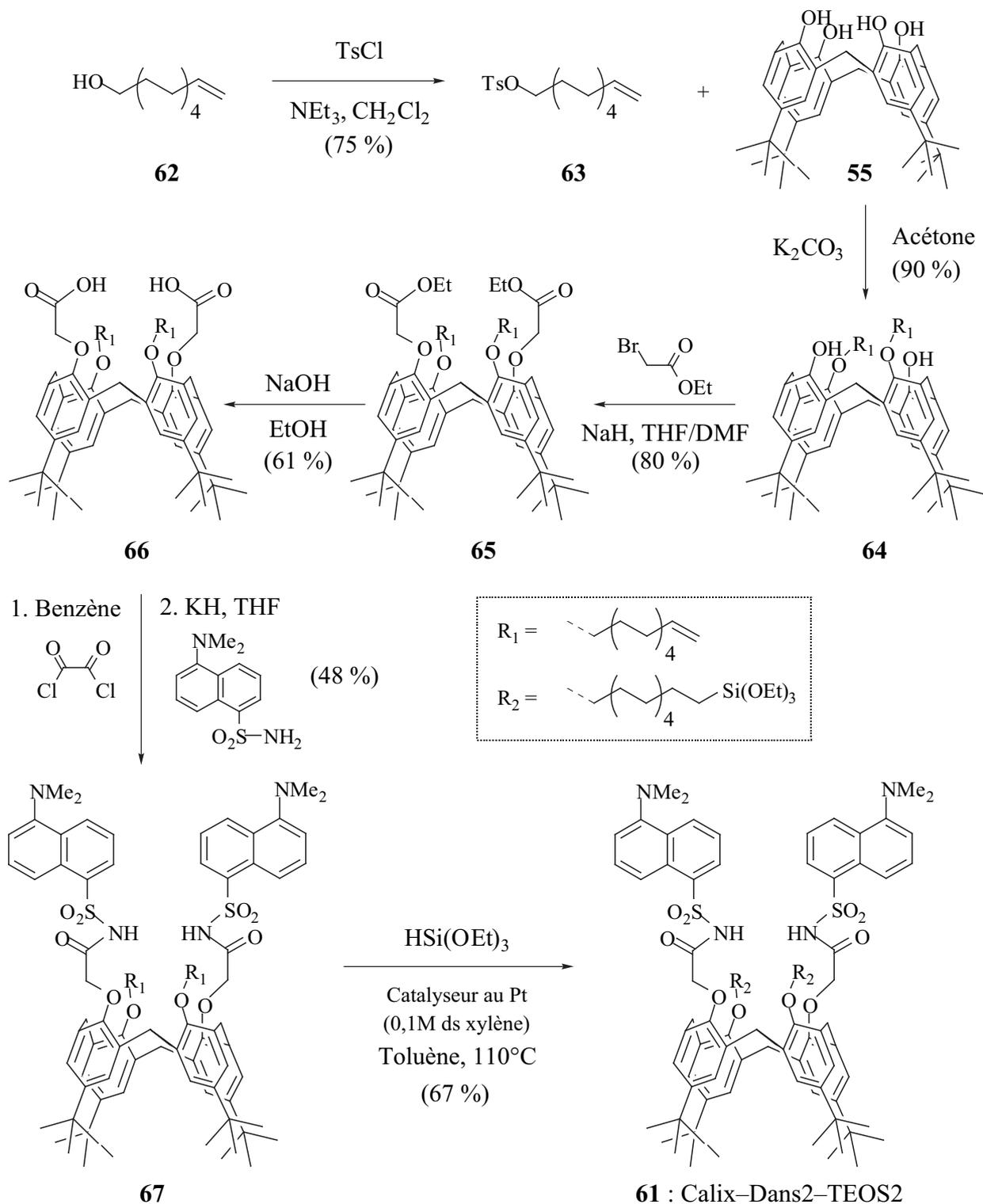


Schéma 2-7 : Synthèse du composé greffable Calix-Dans2-TEOS2.

L'alcool undécène **62** est d'abord activé pour la fixation ultérieure d'une chaîne alkyle sur le calix[4]arène : la substitution de l'alcoolate sur le chlorure de tosylé a lieu en présence de triéthylamine et fournit le produit **63** avec un rendement de 75 %.

Lors d'une deuxième étape, le dianion du calix[4]arène est formé sélectivement par l'utilisation d'une base faible (K_2CO_3) dans l'acétone. La molécule **64** est obtenue par une substitution nucléophile du dianion sur deux équivalents de chaînes carbonées tosylées **63**. Le rendement est de 90 % et le spectre RMN 1H indique, contrairement au composé analogue Calix-Dans2, que le produit est sous conformation cône.

Le dérivé **64** est ensuite substitué par deux nouvelles fonctions esters grâce à la réaction des fonctions phénols restantes, préalablement déprotonées par l'hydrure de sodium dans le THF / DMF, sur le bromoacétate d'éthyle. Le composé **65** est obtenu pur en conformation cône avec un rendement de 80 %.

La saponification des deux fonctions esters du dérivé **65** dans l'éthanol fournit le produit **66** avec 70 % de rendement.

Le composé **67** est obtenu par acylation du dansylamide, préalablement activé par l'hydrure de potassium dans le THF, sur le chlorure d'acyle du dérivé **66** formé *in situ* grâce au chlorure d'oxalyle. Le composé **67** est isolé, après un traitement acide, en conformation cône avec un rendement de 48 %.

Enfin, la silylation des insaturations des deux longues chaînes carbonées est conduite dans le toluène en présence de triéthoxysilane, catalysée par le platine divinyltétraméthylsiloxane.^[77] Le dérivé silylé Calix-Dans2-TEOS2, obtenu avec 67 % de rendement, est stocké sous atmosphère sèche et inerte d'argon pour éviter tout risque de polymérisation intra ou intermoléculaire.

V.3.2. Greffage sur silices mésoporeuses

Silice mésoporeuse SBA-15 employée

La silice mésoporeuse de type SBA-15,^[78,79] utilisée par la suite pour le greffage de la sonde fluorescente Calix-Dans2-TEOS2, a été synthétisée au Laboratoire de Matériaux Minéraux de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse (Dr. B. Lebeau). La synthèse est effectuée à partir de tétraéthoxysilane en solution acide et en présence d'un copolymère tribloc de [poly(oxyde d'éthylène)₂₀-poly(oxyde de propylène)₇₀-poly(oxyde d'éthylène)₂₀] (Pluronic P123, BASF) comme agent texturant. L'utilisation d'un copolymère tribloc de ce type, capable de former des micelles cylindriques, permet d'avoir accès à une large gamme de tailles de pores, comprises entre 20 et 300 Å selon les conditions opératoires. L'empreinte est éliminée par calcination à 540°C.

La silice obtenue présente un réseau hexagonal à deux dimensions de pores cylindriques.^[80] Les isothermes d'adsorption et de désorption de diazote (méthode BET^[81]) permettent d'accéder à la surface spécifique, à la forme et à la taille des pores (ici 50 à 60 Å), tandis que le diagramme de diffraction des rayons X aux petits angles permet de calculer la distance entre les pores.

Silice mésoporeuse SBA-15	
Surface spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	900
Structure poreuse	hexagonale
Allure des pores	cylindrique
Distance entre les pores (nm)	$10,7 \pm 0,2$
Diamètre des mésopores (nm)	$5,6 \pm 0,5$

Tableau 2-19 : Caractéristiques de la silice mésoporeuse utilisée.

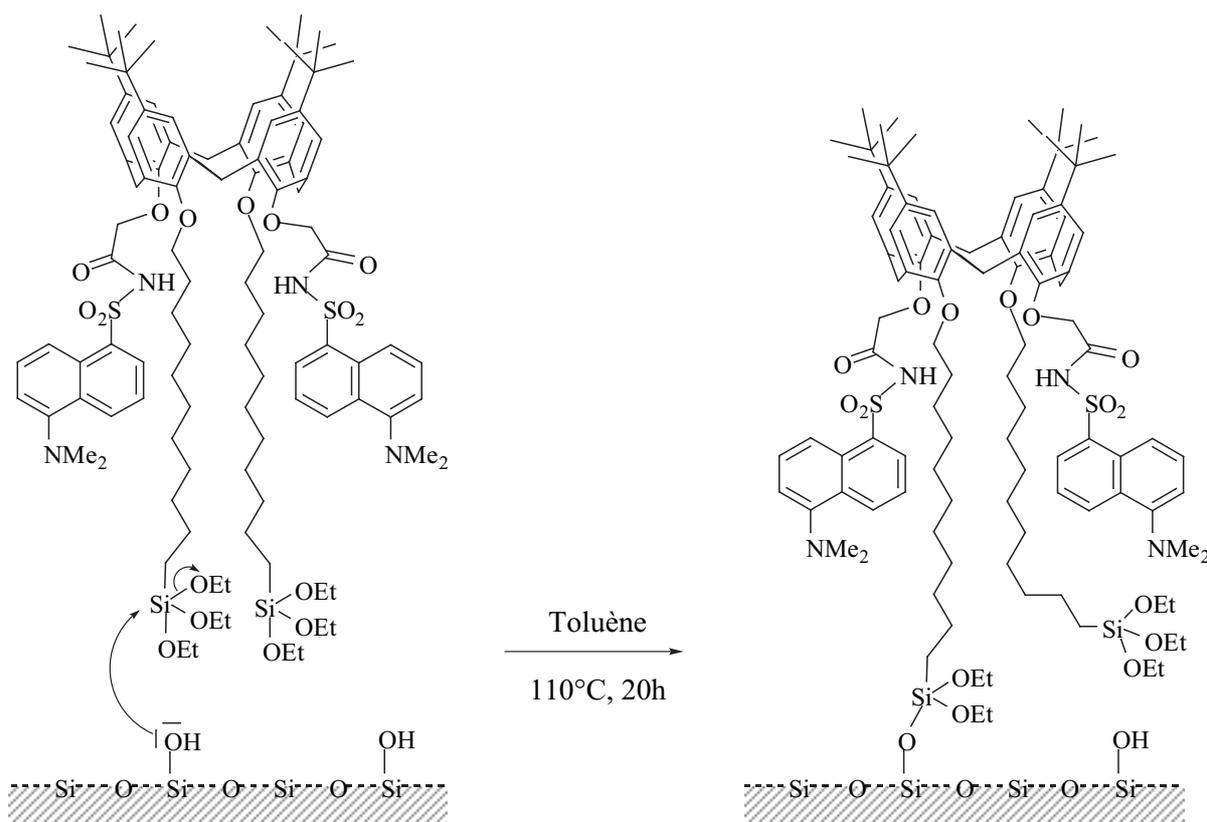
Greffage du composé Calix-Dans2-TEOS2

Schéma 2-8 : Greffage du composé Calix-Dans2-TEOS2 sur silice mésoporeuse.

Le greffage s'opère par substitution nucléophile des groupes hydroxyles présents à la surface de la silice sur les fonctions triéthoxysilyles du composé Calix-Dans2-TEOS2. Le nombre de chaînes carbonées greffées par molécule de Calix-Dans2-TEOS2 ne peut pas être déterminé. La présence de deux chaînes greffables par sonde fluorescente accroît simplement la probabilité de greffage. La silice est séchée à l'étuve quatre jours au préalable afin d'éliminer l'eau adsorbée résiduelle. Le composé est d'abord laissé en contact avec la silice dans le toluène sec sous argon pendant 2 heures pour faciliter son adsorption. Puis le mélange est chauffé pour réaliser l'étape de greffage proprement dite.^[82] Ce mode opératoire permet d'éviter la polymérisation intra- et intermoléculaire des groupes triéthoxysilylés. La silice est ensuite abondamment lavée par des centrifugations successives pour éliminer toutes les sondes non greffées.

Par ailleurs, la quantité de sondes en contact avec la silice est suffisamment faible de façon à éviter une concentration surfacique trop élevée et un contact intermoléculaire entre les sondes (distance moyenne entre les sondes supérieure à 50 Å dans l'hypothèse d'une répartition uniforme).

V.4. REPONSE DE LA SILICE MESOPOREUSE GREFFEE

V.4.1. Sensibilité au pH

Les spectres d'absorption de la silice mésoporeuse fonctionnalisée par le composé Calix-Dans2-TEOS2 montrent une diffusion trop importante pour permettre de mesurer l'absorption des chromophores. Les spectres de fluorescence sont réalisés en *suspension dans l'eau*. L'échantillon est introduit en petite quantité ($< 0,5 \text{ mg mL}^{-1}$) dans l'eau.

De façon similaire aux études en solution effectuées précédemment dans ce chapitre, la fluorescence des molécules greffées est sensible aux variations de pH (Figure 2-41). Comparativement à Calix-Dans2 au même pH = 4,0, le spectre de fluorescence des molécules greffées est cependant déplacé de 30 nm vers les courtes longueurs d'onde. Ce déplacement doit être principalement dû à un effet de matrice.

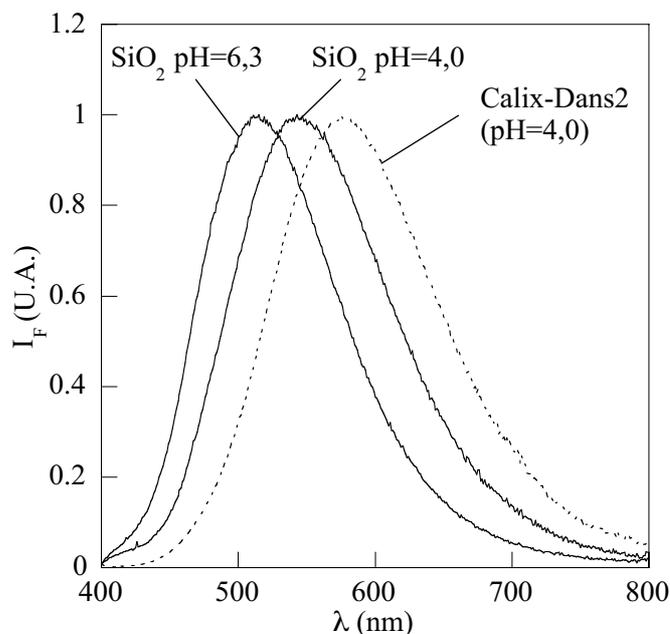


Figure 2-41 : Spectres de fluorescence normés ($\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$) de 1,0 mg de silice mésoporeuse greffée par Calix-Dans2-TEOS2 dans 2,5 mL d'eau à pH = 4,0 (HClO_4) et à pH = 6,3 (tampon lutidine), comparés au spectre de fluorescence ($\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$) de Calix-Dans2 dans un milieu $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ 6:4 v/v à pH = 4,0 (HClO_4).

V.4.2. Complexation avec le mercure et le plomb

L'étude de la complexation de Calix-Dans2-TEOS2 greffé sur silice mésoporeuse en suspension dans l'eau à pH = 4,0 est réalisée par des ajouts successifs de mercure et de plomb dans la solution.

L'ajout de plomb n'induit aucune modification des spectres de fluorescence, jusqu'à des concentrations de l'ordre de 10^{-3} M pour une solution contenant $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ de silice fonctionnalisée.

En revanche, la Figure 2-42 (a) montre comme attendu une importante diminution du rendement quantique de fluorescence avec l'ajout de mercure. L'évolution de l'intensité de fluorescence à 540 nm est présentée sur la Figure 2-42 (b). La quasi totalité de l'effet photophysique est obtenu pour une concentration en mercure de $2 \times 10^{-5} \text{ M}$, avec une intensité de fluorescence résiduelle pour un excès de mercure (jusqu'à 10^{-3} M) correspondant à 40 % de l'intensité initiale.

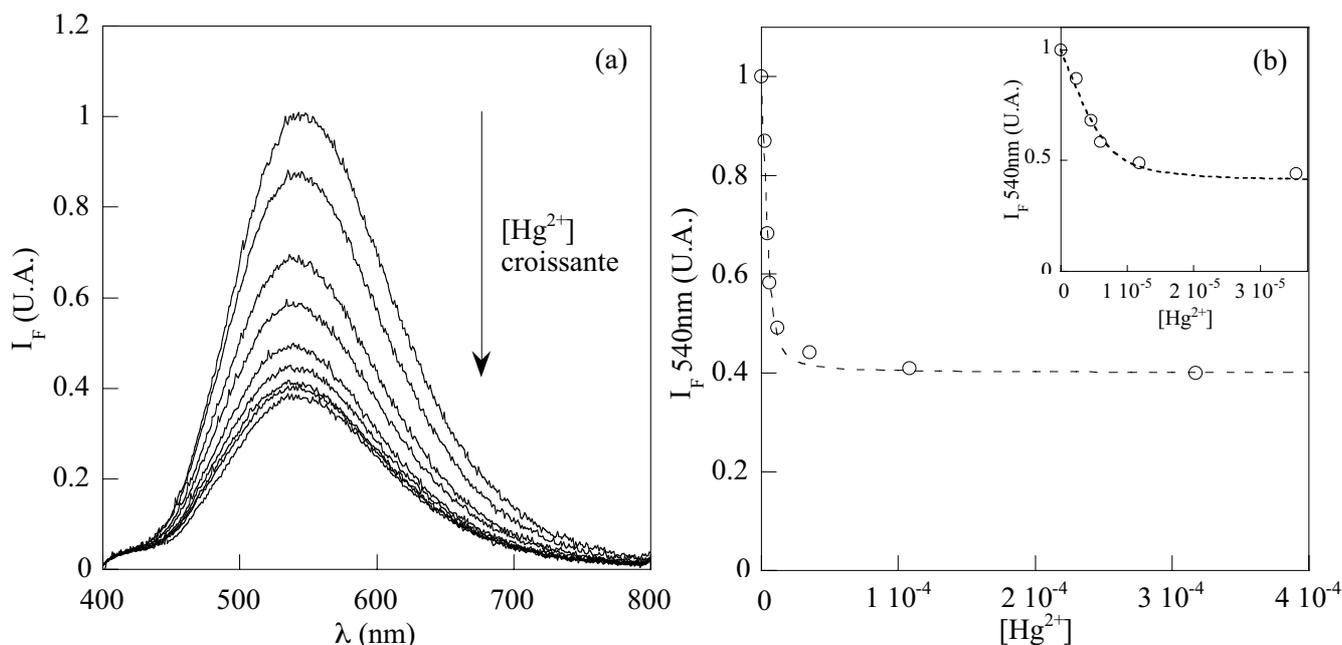


Figure 2-42 : (a) Spectres de fluorescence ($\lambda_{exc} = 350$ nm) avec des ajouts croissants de mercure et (b) évolution de l'intensité de fluorescence à 540 nm avec la concentration de mercure, pour 0,25 mg de silice mésoporeuse greffée par Calix-Dans2-TEOS2 dans 2,5 mL d'eau à pH = 4,0. En encart : ajustement numérique de l'évolution de la réponse avec l'équation eq. 2-42.

Le logiciel *SPECFITTM* est inutilisable pour ajuster l'évolution des spectres de fluorescence dans la mesure où la concentration totale en ligands est inconnue. En revanche, ce paramètre peut être laissé flottant dans l'équation eq. 2-42 mentionnée au paragraphe IV.3.1 pour la formation d'un unique complexe 1:1.^[46]

$$Y = Y_0 + \frac{Y_{lim} - Y_0}{2} \left\{ 1 + \frac{C_M}{C_L} + \frac{1}{K C_L} - \left[\left(1 + \frac{C_M}{C_L} + \frac{1}{K C_L} \right)^2 - 4 \frac{C_M}{C_L} \right]^{1/2} \right\} \quad eq. 2-42$$

En posant $Y = I_F(540nm)$ et $Y_0 = 1$, la réponse de la silice mésoporeuse greffée avec l'ajout de mercure est ajustée de façon tout à fait satisfaisante avec les paramètres suivants : $Y_{lim} = 0,40$; $C_L = 7,1 \times 10^{-6}$ M ; $\log K = 6,2$.

Ceci signifie que, dans les conditions opératoires de cette manipulation, la silice mésoporeuse greffée se comporte de façon similaire à un ligand de concentration C_L dont la constante de complexation avec le mercure vaut K . La valeur de la constante de stabilité est d'un ordre de grandeur inférieur à celle du composé Calix-Dans2 dans un milieu CH_3CN / H_2O 6:4 v/v (cf. paragraphe IV.3.2 : $\log K = 7,2$). Celle-ci reste néanmoins proche étant donné le changement de solvant.

Une valeur approchée du seuil de sensibilité de la réponse est évaluée à partir de la Figure 2-42 : la limite de détection du mercure est de l'ordre de 5×10^{-7} M, ce qui est encore une fois comparable à celle du composé Calix-Dans2 en solution.

En revanche, l'extinction de fluorescence n'est pas aussi marquée que dans le cas de Calix-Dans2 dans le milieu CH_3CN / H_2O 6:4 v/v, avec 40 % d'intensité de fluorescence résiduelle.

Ceci constitue une différence majeure avec le système analogue en solution. Cette constatation peut s'expliquer par deux phénomènes différents :

- soit toutes les sondes greffées ne sont pas capables de complexer le mercure pour des raisons d'accessibilité (le mercure ne peut pas atteindre toutes les sondes greffées) ou d'inactivation du site de complexation de certaines sondes,
- soit les phénomènes photophysiques à l'origine de l'extinction de la fluorescence du composé Calix–Dans2 (transfert d'électron photoinduit principalement, d'après la discussion de la partie IV.1.2) ne sont pas aussi efficaces qu'en solution dans le cas d'une sonde greffée en surface de la silice mésoporeuse.

Finalement, la facilité d'emploi et les performances affichées de ce matériau fonctionnalisé lors de cette étude préliminaire sont remarquables et prometteuses :

- la détection s'effectue directement dans l'eau
- la sensibilité est du même ordre de grandeur que pour Calix–Dans2 en solution
- la sélectivité de la détection du mercure face au plomb est améliorée

Cette étude devra être poursuivie pour optimiser le système.

CONCLUSION

L'objectif du travail présenté dans ce chapitre était de synthétiser, d'étudier et de mettre en application une série de molécules fluorescentes destinées à la détection du mercure et du plomb, constituées de calix[4]arènes substitués par plusieurs groupes dansylamides comme fluorophores : *Dans1*, *Calix-Dans2* et *Calix-Dans4* représentent respectivement le fluorophore modèle et les composés comportant deux et quatre dansylamides.

Une étude préliminaire a d'abord montré l'importance du solvant et du pH sur la capacité de ces systèmes à répondre à la présence de mercure ou de plomb dans le milieu. La déprotonation de la fonction sulfonamide avec la complexation conduit à des modifications drastiques de l'acidité du milieu et induit des perturbations de la fluorescence émise dont l'interprétation est délicate. Un solvant partiellement aqueux ($\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ 6:4 v/v) à pH contrôlé a été choisi pour permettre une étude approfondie de telles sondes fluorescentes.

Dans ce milieu, la fluorimétrie stationnaire et résolue en temps a mis en évidence des différences entre le composé modèle *Dans1* et les propriétés photophysiques des deux fluoroionophores à base de calixarène. Deux éléments ont permis d'interpréter ces dissemblances. D'une part, *Calix-Dans2* est, d'après une caractérisation RMN, le seul composé à autoriser une interconversion entre plusieurs conformations par sa structure particulièrement flexible et conduit à une modification de l'environnement des fluorophores. D'autre part, un transfert d'énergie entre fluorophores modifie considérablement les durées de vie et les spectres de fluorescence (le rendement de transfert est proche de 50 % au sein de *Calix-Dans4*). Une étude détaillée de ce phénomène de transfert d'énergie a permis de préciser la fraction de fluorophores déprotonés au sein des structures supramoléculaires.

La complexation du mercure par les fluoroionophores s'accompagne d'une extinction de fluorescence avec l'apparition de constantes de temps de déclin courtes (de l'ordre de 50 ps pour *Calix-Dans2* et 400 ps pour *Calix-Dans4*), expliquées par un transfert d'électron photoinduit très rapide du fluorophore vers le cation Hg^{2+} complexé. Par ailleurs, la complexation du plomb a mis en évidence un important déplacement spectral et une exaltation de fluorescence dus à la déprotonation de la fonction sulfonamide conduisant à une modification du transfert de charge photoinduit des fluorophores.

Les composés *Calix-Dans2* et *Calix-Dans4* ont montré des caractéristiques très différentes en terme de complexation : le premier complexe sélectivement le mercure ($\log K_{\text{apparente}} = 7,2 \pm 0,3$) vis-à-vis de cations potentiellement interférents comme Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} avec une limite de détection de $60 \mu\text{g L}^{-1}$, tandis que le second est sélectif du plomb en formant successivement un complexe M_2L_3 de très grande stabilité, puis un complexe ML ($\log K_{\text{apparentes}} = 33,5 \pm 1,5 / 10,0 \pm 0,5$). Une mesure ratiométrique de l'intensité de fluorescence dans ce cas conduit à une limite de détection de *Calix-Dans4* avec le plomb de $4,2 \mu\text{g L}^{-1}$. Cette

valeur est parfaitement adaptée à des mesures de concentrations en plomb dans les eaux de boisson dont la concentration maximale admissible est actuellement de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ et sera portée à $10 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2013. Le composé Calix–Dans4 constitue ainsi le premier exemple de fluoroionophore à base de calixarène capable de détecter le plomb de manière à la fois sensible et sélective.

Enfin, la synthèse d'une molécule dérivée de Calix–Dans2, possédant deux chaînes alkyles fonctionnalisées par un groupe triéthoxysilane (*Calix–Dans2–TEOS2*), a été réalisée dans la perspective d'un greffage sur support solide. Le greffage covalent des sondes Calix–Dans2–TEOS2 sur silice mésoporeuse ainsi qu'une rapide étude de la complexation ont montré une réponse très sensible à la présence de mercure dans l'eau à $\text{pH} = 4,0$. Cette dernière étape du travail constitue une avancée importante vers la détection de cations grâce à la fonctionnalisation de matériaux solides par des sondes adaptées et ouvre la porte au développement de capteurs optiques.

Références bibliographiques

1. Y.-H. Li, L.-M. Chan, L. Tyler, R.T. Moody, C.M. Himel and D.M. Hercules. "Study of Solvent Effects on the Fluorescence of 1-(Dimethylamino)-5-naphtalenesulfonic Acid and Related Compounds", *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97 (11), 3118-3126.
2. R.F. Chen and J.C. Kernohan. "Combination of Bovine Carbonic Anhydrase with a Fluorescent Sulfonamide", *J. Biol. Chem.*, **1967**, 242 (24), 5813-5823.
3. R.B. Thompson and E.R. Jones. "Enzyme-Based Fiber Optic Zinc Biosensor", *Anal. Chem.*, **1993**, 65 (6), 730-734.
4. D. Elbaum, S.K. Nair, M.W. Patchan, R.B. Thompson and D.W. Christianson. "Structure-Based Design of a Sulfonamide Probe for Fluorescence Anisotropy Detection of Zinc with a Carbonic Anhydrase-Based Biosensor", *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 8381-8387.
5. T. Ikunaga, H. Ikeda and A. Ueno. "The Effects of Avidin on Inclusion Phenomena and Fluorescent Properties of Biotin-Appended Dansyl-Modified β -Cyclodextrin", *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5 (9), 2698-2704.
6. H. Ikeda, M. Nakamura, N. Ise, N. Oguma, A. Nakamura, T. Ikeda, F. Toda and A. Ueno. "Fluorescent Cyclodextrins for Molecule Sensing: Fluorescent Properties, NMR Characterization, and Inclusion Phenomena of N-Dansylleucine-Modified Cyclodextrins", *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 10980-10988.
7. T. Tanabe, K. Touma, K. Hamasaki and A. Ueno. "Immobilized Fluorescent Cyclodextrin on a Cellulose Membrane as a Chemosensor for Molecule Detection", *Anal. Chem.*, **2001**, 73 (13), 3126-3130.
8. M. Nakamura, A. Ikeda, N. Ise, T. Ikeda, H. Ikeda, F. Toda and A. Ueno. "Dansyl-modified β -Cyclodextrin with a Monensin Residue as a Hydrophobic, Metal Responsive Cap", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 721-722.
9. T. Kikuchi, M. Narita and F. Hamada. "Synthesis of bis dansyl-modified β -cyclodextrin liner trimer having multi-recognition sites and high hydrophobic environment", *Tetrahedron*, **2001**, 57, 9317-9324.
10. C.M. Cardona, J. Alvarez, A.E. Kaifer, T.D. McCarley, S. Pandey, G.A. Baker, N.J. Bonzagni and F.V. Bright. "Dendrimers Functionalized with a Single Fluorescent Dansyl Group Attached "Off Center": Synthesis and Photophysical Studies", *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122 (26), 6139-6144.
11. R. Corradini, A. Dossena, G. Galaverna, R. Marchelli, A. Panagia and G. Sartor. "Fluorescent Chemosensor for Organic Guests and Copper(II) Ion Based on Dansyldiethylenetriamine-Modified β -Cyclodextrin", *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 6283-6289.
12. R. Corradini, A. Dossena, R. Marchelli, A. Panagia, G. Sartor, M. Saviano, A. Lombardi and V. Pavone. "A Modified Cyclodextrin with a Fully Encapsulated Dansyl Group: Self-Inclusion in the Solid State and in Solution", *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2 (4), 373-381.
13. Y. Higuchi, M. Narita, T. Niimi, N. Ogawa, F. Hamada, H. Kumagai, N. Iki, S. Miyano and C. Kabuto. "Fluorescent Chemo-Sensor for Metal Cations Based on Thiocalix[4]arenes Modified with Dansyl Moieties at the Lower Rim", *Tetrahedron*, **2000**, 56, 4659-4666.
14. M. Narita, Y. Higuchi, F. Hamada and H. Kumagai. "Metal Sensor of Water Soluble Dansyl-modified Thiocalix[4]arenes", *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 8687-8690.
15. G.K. Walkup and B. Imperiali. "Design and Evaluation of a Peptidyl Fluorescent Chemosensor for Divalent Zinc", *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 3053-3054.
16. G.K. Walkup and B. Imperiali. "Fluorescent Chemosensors for Divalent Zinc Based on Zinc Finger Domains. Enhanced Oxidative Stability, Metal Binding Affinity, and Structural and Functional Characterization", *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 3443-3450.
17. A.-J. Tong, Y.-S. Song, L.-D. Li, T. Hayashita, N. Teramae, C. Park and R.A. Bartsch. "Selective extraction of alkali metal cations with proton-ionizable dibenzo-16-crown-5 fluoroionophores", *Anal. Chim. Acta*, **2000**, 420, 57-64.

18. T. Koike, T. Watanabe, S. Aoki, E. Kimura and M. Shiro. "*A Novel Biomimetic Zinc(II)-Fluorophore, Dansylamidoethyl-Pendant Macrocyclic Tetraamine 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane (Cyclen)*", J. Am. Chem. Soc., **1996**, 118, 12696-12703.
19. L. Fabbrizzi, F. Foti, M. Licchelli, P.M. Maccarini, D. Sacchi and M. Zema. "*Light-Emitting Molecular Machines: pH-Induced Intramolecular Motions in a Fluorescent Nickel(II) Scorpionate Complex*", Chem. Eur. J., **2002**, 8 (21), 4965-4972.
20. G. Xue, J.S. Bradshaw, H. Song, R.T. Bronson, P.B. Savage, K.E. Krakowiak, R.M. Izatt, L. Prodi, M. Montalti and N. Zaccheroni. "*A convenient synthesis and preliminary photophysical study of novel fluoroionophores: macrocyclic polyamines containing two dansylamidoethyl side arms*", Tetrahedron, **2001**, 57, 87-91.
21. L. Prodi, F. Bolletta, M. Montalti and N. Zaccheroni. "*Searching for New Luminescent Sensors: Synthesis and Photophysical Properties of a Tripodal Ligand Incorporating the Dansyl Chromophore and of Its Metal Complexes*", Eur. J. Inorg. Chem., **1999**, 455-460.
22. L. Prodi, M. Montalti, N. Zaccheroni, F. Dallavalle, G. Folesani, M. Lanfranchi, R. Corradini, S. Pagliari and R. Marchelli. "*Dansylated Polyamines as Fluorescent Sensors for Metal Ions: Photophysical Properties and Stability of Copper(II) Complexes in Solution*", Helv. Chim. Acta, **2001**, 84, 690-706.
23. Y. Zheng, K.M. Gattas-Asfura, V. Konka and R.M. Leblanc. "*A dansylated peptide for the selective detection of copper ions*", Chem. Commun., **2002**, 2350-2351.
24. G.G. Talanova, H.-S. Hwang, V.S. Talanov and R.A. Bartsch. "*Calix[4]arenes with hard donor groups as efficient soft cation extractants. Remarkable extraction selectivity of calix[4]arene N-(X)sulfonylcarboxamides for Hg^{II}*", Chem. Commun., **1998**, 1329-1330.
25. G.G. Talanova, H.-S. Hwang, V.S. Talanov and R.A. Bartsch. "*Calix[4]arenes with a novel proton-ionizable group: synthesis and metal ion separations*", Chem. Commun., **1998**, 419-420.
26. G.G. Talanova, N.S.A. Elkarim, V.S. Talanov and R.A. Bartsch. "*A Calixarene-Based Fluorogenic Regent for Selective Mercury(II) Recognition*", Anal. Chem., **1999**, 71, 3106-3109.
27. I. Leray, J.P. Lefèvre, J.-F. Delouis, J. Delaire and B. Valeur. "*Synthesis and Photophysical and Cation-Binding Properties of Mono- and Tetranaphthylcalix[4]arenes as Highly Sensitive and Selective Fluorescent Sensors for Sodium*", Chem. Eur. J., **2001**, 7 (21), 4590-4598.
28. R.D. Hancock and A.E. Martell. "*Ligand Design for Selective Complexation of Metal Ions in Aqueous Solution*", Chem. Rev., **1989**, 89, 1875-1914.
29. C.T. Supuran and M.D. Banciu. "*Carbonic anhydrase inhibitors 9. Inhibitors with modified sulfonamido groups and their interaction with the zinc enzyme*", Rev. Roum. Chim., **1991**, 36 (11-12), 1345-1353.
30. P.J. Dijkstra, J.A.J. Brunink, K.E. Bugge, D.N. Reinhoudt, S. Harkema, R. Ungaro, F. Ugozzoli and E. Ghidini. "*Kinetically Stable Complexes of Alkali Cations with Rigidified Calix[4]arenes: Synthesis, X-ray Structures, and Complexation of Calixcrowns and Calixspherand*", J. Am. Chem. Soc., **1989**, 111 (19), 7567-7575.
31. N. Sabbatini, A. Casnati, C. Fischer, R. Girardini, M. Guardigli, I. Manet, G. Sarti and R. Ungaro. "*Luminescence of Eu³⁺ and Tb³⁺ complexes of new macrobicyclic ligands derived from p-tert-butylcalix[4]arene*", Inorg. Chim. Acta, **1996**, 252 (1-2), 19-24.
32. N. Mataga. "*Solvent effects on the Absorption and Fluorescence Spectra of Naphthylamines and Isomeric Aminobenzoic Acids*", Bull. Chem. Soc. Jpn., **1963**, 36 (6), 654-662.
33. J.R. Platt. "*Classification of Spectra of Cata-Condensed Hydrocarbons*", J. Chem. Phys., **1949**, 17 (5), 484-495.
34. H. Baba and S. Suzuki. "*Electronic Spectra of Substituted Aromatic Hydrocarbons. II. Naphthols and Naphthylamines*", Bull. Chem. Soc. Jpn., **1961**, 34 (1), 82-88.
35. S.I. Klink, P.G.B. Oude Alink, L. Grave, F.G.A. Peters, J.W. Hofstraat, F. Geurts and F.C.J.M. van Veggel. "*Fluorescent dyes as efficient photosensitizers for near-infrared Nd³⁺ emission*", J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, **2001**, 363-372.

36. V. Vicinelli, P. Ceroni, M. Maestri, V. Balzani, M. Gorka and F. Vögtle. "Luminescent Lanthanide Ions Hosted in a Fluorescent Polylysine Dendrimer. Antenna-Like Sensitization of Visible and Near-Infrared Emission", *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124 (22), 6461-6468.
37. B. Valeur. "Molecular Fluorescence. Principles and Applications", **2002**, Wiley-VCH: Weinheim.
38. H. Warmke, W. Wiczak and T. Ossowski. "Interactions of metal ions with monoaza crown ethers A15C5 and A18C6 carrying dansyl fluorophore as pendant in acetonitrile solution", *Talanta*, **2000**, 52, 449-456.
39. H. Sulowska, W. Wiczak, J. Młodzianowski, M. Przyborowska and T. Ossowski. "Synthesis and fluorescence behaviour of crown and aza crown ethers carrying the dansyl fluorophore as a pendant in acetonitrile solution", *J. Photochem. Photobiol., A*, **2002**, 150, 249-255.
40. S. Aoki, H. Kawatani, T. Goto, E. Kimura and M. Shiro. "A Double-Functionalized Cyclen with Carbamoyl and Dansyl Groups (Cyclen=1,4,7,10-Tetraazacyclododecane): A Selective Fluorescent Probe for Y^{3+} and La^{3+} ", *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123 (6), 1123-1132.
41. G. Charlot and B. Trémillon. "Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus", **1963**, Gauthier-Villars Editeur: Paris.
42. G. Charlot. "Chimie Analytique Générale. Solutions aqueuses et non aqueuses", **1967**, Masson et Cie Editeurs: Paris.
43. B. Trémillon. "La chimie en solvant non-aqueux", **1971**, Presses Universitaires de France: Paris.
44. G. Charlot. "Chimie Analytique Quantitative. I. Méthodes chimiques et physico-chimiques", **1974**, Masson et Cie Editeurs: Paris.
45. A. Ringbom. "Les complexes en chimie analytique", **1967**, Dunod: Paris.
46. J. Bourson, J. Pouget and B. Valeur. "Ion-Responsive Fluorescent Compounds. 4. Effect of Cation Binding on the Photophysical Properties of a Coumarin Linked to Monoaza- and Diaza-Crown Ethers", *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 4552-4557.
47. P. Choppinet. "Etude du Transfert d'Energie dans des Systèmes Supramoléculaires - Effet d'Antenne", Ecole Normale Supérieure de Cachan, Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaire et Macromoléculaire, UMR 8531, Thèse Spécialité Chimie-Physique, **2000**.
48. V.J. Huber, S.N. Ivy, J. Lu and R.A. Bartsch. "Lariat ethers with a novel proton-ionizable group. Synthesis and solvent extraction of alkali metal cations", *Chem. Commun.*, **1997**, 1499-1500.
49. L. Stryer. "Excited-State Proton-Transfer Reactions. A Deuterium Isotope Effect on Fluorescence", *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 5708-5712.
50. H.F.M. Nelissen, F. Venema, R.M. Uittenbogaard, M.C. Feiters and R.J.M. Nolte. "Synthesis of novel dansyl appended cyclodextrins. Self-inclusion and sensor properties", *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1997**, 2045-2053.
51. F. Vögtle, S. Gestermann, C. Kauffmann, P. Ceroni, V. Vicinelli, L. De Cola and V. Balzani. "Poly(Propylene Amine) Dendrimers with Peripheral Dansyl Units: Protonation, Absorption Spectra, Photophysical Properties, Intradendrimer Quenching, and Sensitization Processes", *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 12161-12166.
52. M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni and G. Falini. "Solvent-Induced Modulation of Collective Photophysical Processes in Fluorescent Silica Nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124 (45), 13540-13546.
53. F. Vögtle, S. Gestermann, C. Kauffmann, P. Ceroni, V. Vicinelli and V. Balzani. "Coordination of Co^{2+} Ions in the Interior of Poly(propylene amine) Dendrimers Containing Fluorescent Dansyl Units in the Periphery", *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 10398-10404.
54. F. Vögtle, M. Gorka, V. Vicinelli, P. Ceroni, M. Maestri and V. Balzani. "A Dendritic Antenna for Near-Infrared Emission of Nd^{3+} Ions", *ChemPhysChem*, **2001**, 12, 769-773.

55. V. Balzani, P. Ceroni, S. Gestermann, M. Gorka, C. Kauffmann and F. Vögtle. "Effect of protons and metal ions on the fluorescence properties of a polylysin dendrimer containing twenty four dansyl units", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3765-3771.
56. K.A. Connors. "Binding Constants. The Measurement of Molecular Complex Stability", **1987**, John Wiley & Sons: New York.
57. P. Ceroni, I. Laghi, M. Maestri, V. Balzani, S. Gestermann, M. Gorka and F. Vögtle. "Photochemical, photophysical and electrochemical properties of six dansyl-based dyads", *New J. Chem.*, **2002**, 26, 66-75.
58. G. Hennrich, H. Sonnenschein and U. Resch-Genger. "Redox Switchable Fluorescent Probe Selective for Either Hg(II) or Cd(II) and Zn(II)", *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5073-5074.
59. N.R. Cha, M.Y. Kim, Y.H. Kim, J.-I. Choe and S.-K. Chang. "New Hg²⁺-selective fluoroionophores derived from *p*-tert-butylcalix[4]arene-azacrown ethers", *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2002**, 1193-1196.
60. C.-T. Chen and W.-P. Huang. "A Highly Selective Fluorescent Chemosensor for Lead Ions", *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124 (22), 6246-6247.
61. S. Deo and H.A. Godwin. "A Selective, Ratiometric Fluorescent Sensor for Pb²⁺", *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122 (1), 174-175.
62. R. Métivier, I. Leray and B. Valeur. "A highly sensitive and selective fluorescent molecular sensor for Pb(II) based on a calix[4]arene bearing four dansyl groups", *Chem. Commun.*, **2003**, 996-997.
63. G. Wirnsberger and G.D. Stucky. "Ordered Mesostructured Materials with Optical Functionality", *ChemPhysChem*, **2000**, 1, 89-92.
64. M. Ayadim, J.L. Habib Jiwan and J.P. Soumillion. "Communication between Surfaces by Electron Relay in a Doubly Heterogeneous Photochemical Reaction", *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121 (44), 10436-10437.
65. S. Lacombe, H. Cardy, N. Soggiu, S. Blanc, J.-L. Habib-Jiwan and J.P. Soumillion. "Diffuse reflectance UV-Visible spectroscopy for the qualitative and quantitative study of chromophores adsorbed or grafted on silica", *Microporous Mater.*, **2001**, 46, 311-325.
66. I. Leray, M. Ayadim, C. Ottermans, J.L. Habib Jiwan and J.P. Soumillion. "Photoinduced electron transfert sensitization of anisyl ether cleavage: studies in homogeneous solution and at the surface of one or two solids", *J. Photochem. Photobiol., A*, **2000**, 132, 43-52.
67. J.D. Glennon, E. Horne, K. Hall, D. Cocker, A. Kuhn, S.J. Harris and M.A. McKervey. "Silica-bonded calixarenes in chromatography II. Chromatographic retention of metal ions and amino acid ester hydrochlorides", *J. Chromatogr.*, **1996**, 731, 47-55.
68. N.J. van der Veen, S. Flink, M.A. Deij, R.J.M. Egberink, F.C.J.M. van Veggel and D.N. Reinhoudt. "Monolayer of a Na⁺-Selective Fluoroionophore on Glass: Connecting the Fields of Monolayers and Optical Detection of Metal Ions", *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6112-6113.
69. J. Wu, A.F. Gross and S.H. Tolbert. "Host-Guest Chemistry Using an Oriented Mesoporous Host: Alignment and Isolation of a Semiconducting Polymer in the Nanopores of an Ordered Silica Matrix", *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103 (13), 2374-2384.
70. V.S.-Y. Lin, C.-Y. Lai, J. Huang, S.-A. Song and S. Xu. "Molecular Recognition Inside of Multifunctionalized Mesoporous Silicas: Toward Selective Fluorescence Detection of Dopamine and Glucosamine", *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 11510-11511.
71. C.E. Fowler, B. Lebeau and S. Mann. "Covalent coupling of an organic chromophore into functionalized MCM-41 mesophases by template-directed co-condensation", *Chem. Commun.*, **1998**, 1825-1826.
72. G. Wirnsberger, B.J. Scott and G.D. Stucky. "pH Sensing with mesoporous thin films", *Chem. Commun.*, **2001**, 119-120.
73. B. Lebeau, C.E. Fowler, S.R. Hall and S. Mann. "Transparent thin films and monoliths prepared from dye-functionalized ordered silica mesostructures", *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 2279-2281.

74. M. Ganschow, M. Wark, D. Wöhrle and G. Schulz-Ekloff. "*Anchoring of functional Dye Molecules in MCM-41 by Microwave-Assisted Hydrothermal Cocondensation*", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39 (1), 161-163.
75. C. Sanchez and B. Lebeau. "*Design and Properties of Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites for Photonics*", *MRS Bull.*, **2001**, 377-387.
76. G.J.A.A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau and J. Patarin. "*Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures*", *Chem. Rev.*, **2002**, 102 (11), 4093-4138.
77. P. Audebert, S. Sallard and S. Sadki. "*Electrochemical Investigation on the Polycondensation Kinetics of Silicon Alkoxides by Functionalization of the Silica Network by Redox Species*", *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107 (6), 1321-1325.
78. Z. Luan, E.M. Maes, P.A.W. van der Heide, D. Zhao, R.S. Czernuszewicz and L. Kevan. "*Incorporation of Titanium into Mesoporous Silica Molecular Sieve SBA-15*", *Chem. Mater.*, **1999**, 11 (12), 3680-3686.
79. M. Impéror-Clerc, P. Davidson and A. Davidson. "*Existence of a Microporous Corona around the Mesopores of Silica-Based SBA-15 Materials Templated by Triblock Copolymers*", *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122 (48), 11925-11933.
80. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka and G.D. Stucky. "*Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures*", *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120 (24), 6024-6036.
81. S. Brunauer, P.H. Emmet and E. Teller. "*Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*", *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309-319.
82. R. Brindle, K. Albert, S.J. Harris, C. Tröltzsch, E. Horne and J.D. Glennon. "*Silica-bonded calixarenes in chromatography. I. Synthesis and characterization by solid-state NMR spectroscopy*", *J. Chromatogr.*, **1996**, 731, 41-46.

Chapitre 3 : Calixarènes substitués par des oxydes de phosphine fluorescents

INTRODUCTION	137
I. PRESENTATION DES MOLECULES	138
<i>I.1. Calixarène à base d'oxydes de phosphine comme ionophore</i>	<i>138</i>
<i>I.2. Oxydes de phosphine à transfert de charge comme fluorophore</i>	<i>138</i>
II. SYNTHÈSE	141
<i>II.1. Fluorophores modèles</i>	<i>141</i>
<i>II.2. Calixarènes fonctionnalisés</i>	<i>144</i>
III. ETUDE PHOTOPHYSIQUE DES FLUOROPHORES MODELES	149
<i>III.1. Fluorimétrie stationnaire et résolue en temps</i>	<i>149</i>
<i>III.2. Corrélation entre paramètres photophysiques et polarité</i>	<i>154</i>
CONCLUSION	156
Références bibliographiques	157

Chapitre 3 : Calixarènes substitués par des oxydes de phosphine fluorescents

INTRODUCTION

Le travail présenté dans ce chapitre concerne la conception de nouveaux fluoroionophores basés sur les ionophores de type calix[4,6]arène substitués par des fonctions oxydes de phosphine^[1] dont la sélectivité de complexation en faveur du plomb a été démontrée.^[2] La fonctionnalisation des oxydes de phosphine par des fluorophores de type phénylacétylène conjugué (tolane à l'allure de "bâtonnet" Ph—≡—Ph—≡—Ph...) possédant un caractère de transfert de charge photoinduit est une option intéressante pour former un fluoroionophore original capable de détecter la présence de plomb.

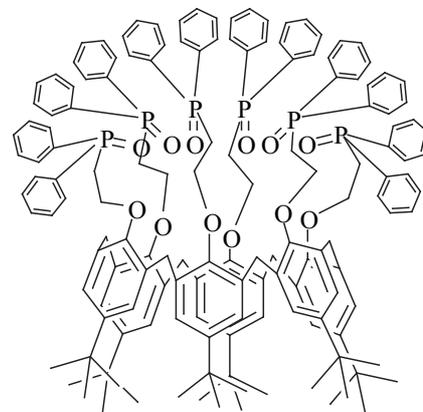
Cette étude est réalisée conjointement avec le Laboratoire de Synthèse Organique et Produits Naturels de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (Dr. V. Michelet) qui travaille sur la synthèse de dérivés phosphorés.^[3,4] La synthèse des fluoroionophores cibles décrits ci-dessus est délicate et nécessite la mise en place de nombreux protocoles expérimentaux afin de discriminer la voie la plus adaptée pour parvenir aux molécules souhaitées. Cette collaboration a en particulier donné lieu à la synthèse de fluorophores modèles dans le but de tester les performances photophysiques des systèmes complets.

Dans une première partie, les molécules cibles seront présentées afin de mettre en lumière le potentiel de tels systèmes fluoroionophoriques pour la détection du plomb ou du mercure. Une deuxième partie de ce chapitre traitera du travail de synthèse effectué : une analyse rétrosynthétique complète sera exposée, avec l'examen des différentes voies d'accès à ces composés, suivie de la synthèse organique complète de deux fluorophores modèles ainsi que des premiers synthons pour l'obtention future des fluoroionophores cibles. Une dernière partie sera consacrée à l'étude du solvatochromisme des composés modèles en vue de déterminer l'amplitude du transfert de charge photoinduit, ce qui constitue une propriété essentielle pour une détection efficace de ces systèmes.

I. PRESENTATION DES MOLECULES

I.1. CALIXARENE A BASE D'OXYDES DE PHOSPHINE COMME IONOPHORE

La fonctionnalisation de calixarènes par des oxydes de phosphine a récemment donné lieu à de nombreux systèmes originaux. Elle a d'abord été exploitée pour la synthèse de composés métalliques sélectifs en catalyse homogène.^[5-7] Plusieurs systèmes substitués par des oxydes de diphenylphosphine pour l'extraction de cations lanthanides ou actinides ont ensuite été synthétisés.^[8,9] En particulier, le composé **68** est très efficace pour l'extraction sélective de l'euporium et du thorium en présence d'ions alcalins et alcalino-terreux.^[1]



68

Le composé **68**, incorporé dans une membrane de PVC placée sur une électrode, est par ailleurs capable de détecter sélectivement le plomb Pb^{2+} , sans influence notable du pH, jusqu'à une limite de détection de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$.^[2] Le plomb complexé est vraisemblablement de coordination huit : deux groupes pendants du calixarène ne participent pas à la complexation mais facilitent l'agencement des quatre autres groupes autour du cation. Les interférences avec les cations alcalins et alcalino-terreux sont considérablement réduites par deux éléments qui jouent un rôle capital en terme de sélectivité : d'une part, la présence de deux groupes méthylènes entre l'oxygène phénolique et l'atome de phosphore et, d'autre part, la cavité de l'hexamère calix[6]arène, sont très adaptées à la complexation du plomb. Les composés à base de calix[4]arène ainsi que ceux ne possédant qu'un unique groupe méthylène montrent des interférences non négligeables avec le calcium par exemple.^[1,2,10] Le composé **68** est de plus très sensible à la présence de mercure.

Ce composé constitue donc une base ionophorique particulièrement intéressante pour la complexation de cations lourds comme le plomb ou le mercure. En outre, les oxydes de phosphine s'affichent parmi les composés organiques les plus stables : à l'inverse des thioamides par exemple, dont les propriétés complexantes vis-à-vis de tels cations sont reconnues, elles ne craignent pas les clivages hydrolytiques, oxydatifs ou photochimiques à l'origine de décompositions problématiques pour des applications pratiques.

I.2. OXYDES DE PHOSPHINE A TRANSFERT DE CHARGE COMME FLUOROPHORE

Il s'agit dans ce chapitre de tirer profit des propriétés complexantes de l'ionophore **68** pour concevoir un nouveau composé possédant une (ou des) unité(s) fluorescente(s) supplémentaire(s) afin d'élaborer un véritable fluoroionophore destiné à la détection de cations lourds. En effet, les oxydes de phosphine substitués par des groupes alkyles ou phényles ne sont pas suffisamment

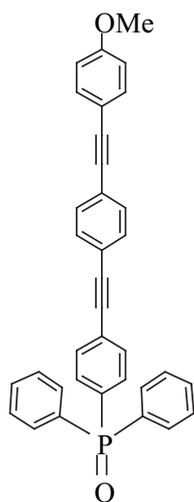
fluorescents (les rendements quantiques sont largement inférieurs à 0,01).^[11] La fonctionnalisation d'un fluorophore sur ces oxydes de phosphine peut s'avérer en revanche très prometteuse : le rendement quantique observé est même dans certains cas supérieur à celui du fluorophore seul.^[11,12] La fonction P=O est susceptible de jouer le rôle d'accepteur,^[13,14] c'est pourquoi les fluorophores à transfert de charge sont à considérer en priorité.

Les fluorophores de type "bâtonnets" à base de phénylacétylènes conjugués sont de bons candidats pour notre problématique. Ce sont des molécules rigides, d'encombrement stérique réduit dans l'environnement proche du calixarène — une rapide modélisation par mécanique moléculaire le démontre facilement —, synthétisées aisément par des couplages de Sonogashira au palladium et dont le transfert de charge photoinduit est très efficace lorsqu'elles sont substituées par des groupes donneurs et accepteurs adaptés.^[15-18]

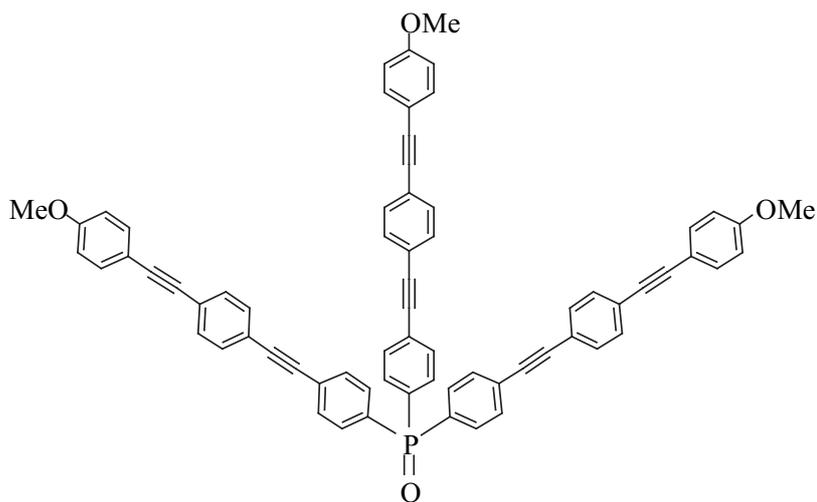
Le tolane 1,4-di(phényléthynyl)benzène (Ph≡Ph≡Ph) est une molécule qui absorbe dans la région violette du spectre ($\lambda_{\text{abs}} < 350 \text{ nm}$).^[19] Il est néanmoins envisageable de concevoir des fluorophores de ce type dont la longueur d'onde d'émission est déplacée vers les grandes longueurs d'onde. Celle-ci dépend en effet de l'architecture générale du fluorophore comme l'étendue de la conjugaison et le caractère électrodonneur / électroaccepteur des groupes terminaux additionnels. Dans le cadre de ce travail, nous opterons pour un groupe donneur intermédiaire de type -OCH₃. La fonction méthoxy est très peu sensible à l'acidité et la synthèse est facilitée par rapport aux donneurs plus efficaces de type amino -N(CH₃)₂. Pour compenser le choix d'un donneur intermédiaire, la longueur du fluorophore doit en revanche être suffisante pour que la fluorescence soit déplacée vers les longueurs d'onde visibles.^[16,20] De plus, les fluorophores "bâtonnets" de grandes dimensions (trois cycles aromatiques et plus) donnent souvent lieu à des rendements quantiques et coefficients d'absorption molaires très élevés.^[20] A titre d'exemple, le tolane à trois noyaux aromatiques Ph≡Ph≡Ph montre une fluorescence intense ($\Phi_{\text{F}} > 0,75$) comparée à celle, pratiquement négligeable, du tolane à deux noyaux aromatiques Ph≡Ph ($\Phi_{\text{F}} < 0,005$).^[17]

Compte tenu de l'ensemble de ces critères, la fonctionnalisation de calix[4,6]arènes par des fluorophores originaux à transfert de charge de type "bâtonnets" possédant un groupe donneur (fonction méthoxy) ainsi qu'un groupe accepteur (fonction oxyde de phosphine) capable de participer à la complexation du cation peut donner lieu à des fluoroionophores prometteurs. L'unité complexante est similaire à celle du composé **68** dont la sélectivité vis-à-vis du plomb est avérée.^[2] La présence du cation doit ensuite être signalée par un déplacement spectral des fluorophores comportant trois noyaux aromatiques grâce à leurs propriétés escomptées de transfert de charge.

Les deux composés modèles PO-1 (**69**) et PO-3 (**70**) doivent d'abord permettre de valider les propriétés de ce type de fluorophores. Les fluoroionophores Calix-PO-8 (**71**) et Calix-PO-12 (**72**) constituent, quant à eux, les cibles finales.



69 : PO-1



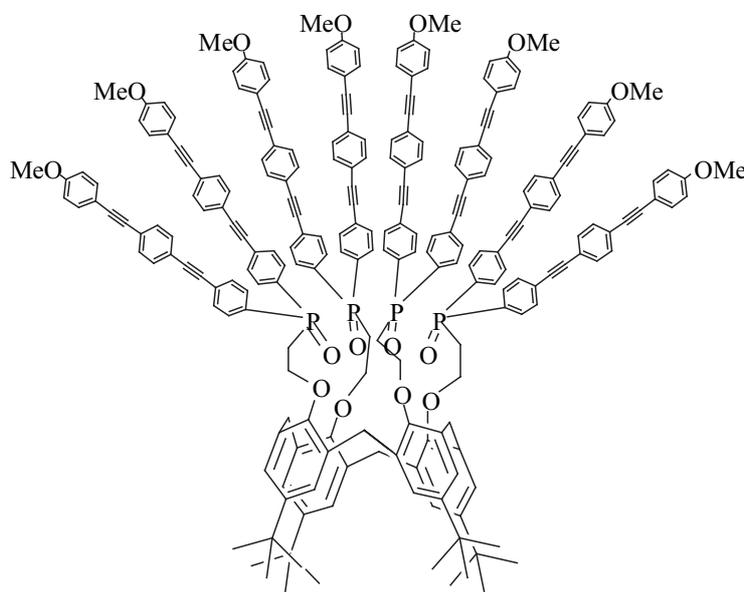
70 : PO-3

Fluorophores cibles modèles :

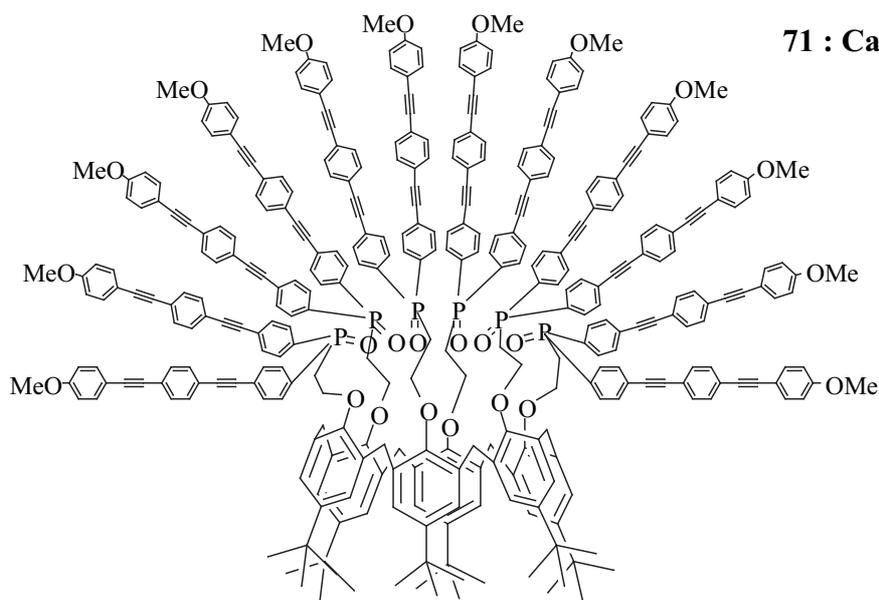
PO-1 et PO-3

Fluoroionophores cibles :

Calix-PO-8 et Calix-PO-12



71 : Calix-PO-8



72 : Calix-PO-12

II. SYNTHÈSE

II.1. FLUOROPHORES MODELES

II.1.1. Analyse rétrosynthétique

Rétrosynthèse des fluorophores PO-1 et PO-3

Deux voies de synthèse sont envisageables pour les composés PO-1 et PO-3 (Schéma 3-1). La première consiste à former l'oxyde de phosphine fonctionnalisé par un unique phénylacétylène à partir du 4-bromophényléthynyltriméthylsilane, puis à ajouter deux noyaux aromatiques supplémentaires ultérieurement, par couplage de Sonogashira. Par la seconde voie, le bâtonnet complet est synthétisé dans un premier temps, et l'oxyde de phosphine est formé ensuite. La voie (2), qui permet d'obtenir les composés en un nombre plus réduit d'étapes (aucune protection est nécessaire), sera choisie pour le composé modèle PO-1. La voie (1), qui présente en revanche l'avantage de former l'oxyde de phosphine sur des réactifs commerciaux, est plus adaptée au composé trifonctionnalisé PO-3.

Seule la voie (2) sera toutefois envisageable pour aboutir aux phosphines non oxydées correspondantes, abordées dans la partie II.2.1.

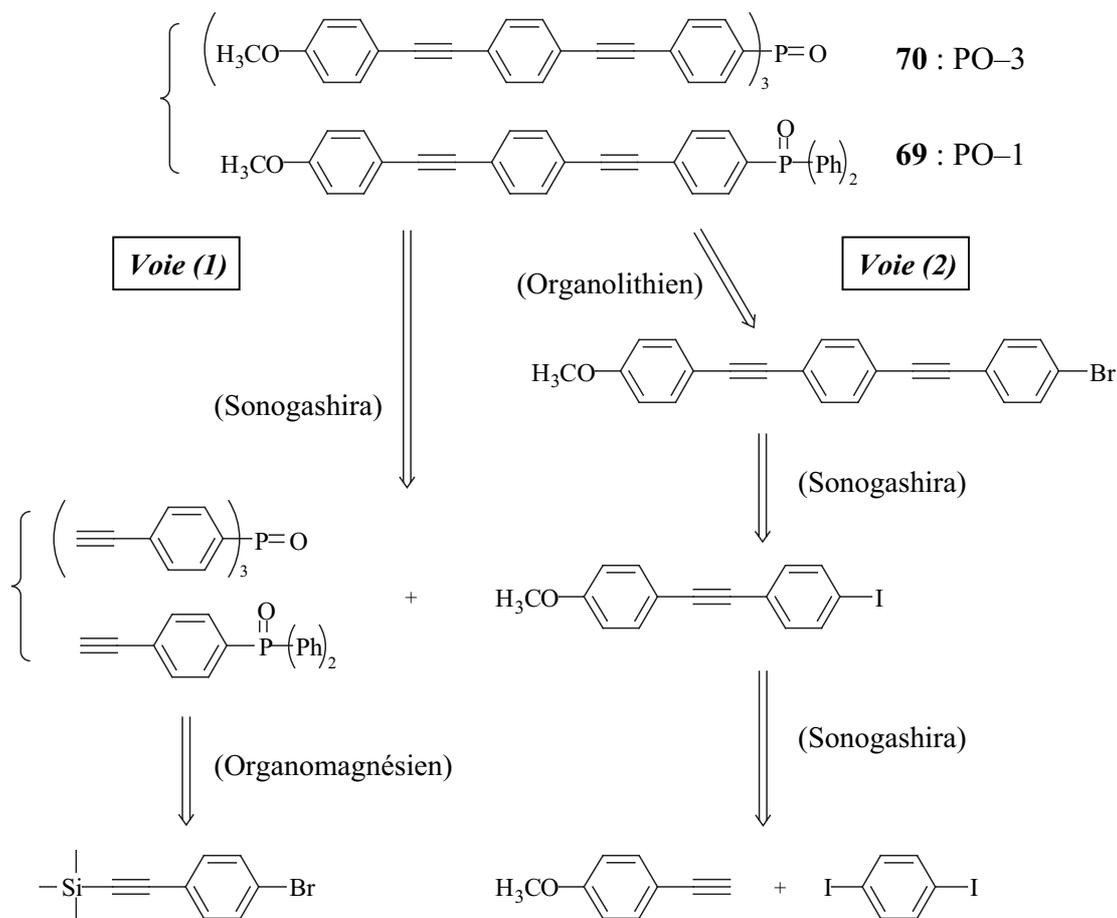


Schéma 3-1 : Analyse rétrosynthétique des composés modèles PO-1 et PO-3.

Les réactions mises en œuvre

La synthèse des dérivés “bâtonnets” à base de phénylacétylènes repose sur la mise en œuvre de couplages d’alcynes terminaux avec des halogénures d’aryle catalysés par le palladium en présence de CuI et d’amine.^[21] Ce type de réaction, connue depuis 1975 sous le nom de couplage de Heck-Cassar-Sonogashira-Hagihara,^[22-24] est très fréquemment employé pour créer une liaison simple C–C à partir de centres carbonés *sp* et *sp*². Cette méthode de couplage fonctionne plus facilement avec les composés aromatiques iodés (réaction rapide à température ambiante et avec des rendements élevés) qu’avec leurs homologues bromés qui nécessitent l’emploi systématique d’iodure cuivreux CuI comme cocatalyseur ainsi qu’une plus haute température de réaction. La présence d’un groupement électroattracteur en position *ortho* ou *para* du bromoaryle permet également d’accroître la vitesse et le rendement de la réaction.^[21,25] Les catalyseurs les plus fréquemment utilisés sont le tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0) Pd⁰(PPh₃)₄ ou le dichlorure de bis(triphénylphosphine)palladium(II) Pd^{II}(PPh₃)₂Cl₂.^[22,26,27] Les méthodes de synthèse par couplage au palladium sont sélectives et douces : elles autorisent la présence de nombreuses fonctions de la chimie organique et des conditions de solvant variées. Lors de la synthèse des molécules cibles, les dérivés “bâtonnets” peuvent donc tout aussi bien être introduits au début qu’en fin de synthèse.^[28]

Par ailleurs, le couplage de dérivés conjugués fluorescents halogénés avec le phosphore est effectué par l’intermédiaire d’un composé organométallique magnésien ou lithié. Ce dernier est ensuite capable de réagir avec une fonction chlorure de phosphine P–Cl pour former le composé phosphoré attendu.

II.1.2. Synthèse organique**Synthèse des “bâtonnets” iodés et bromés**

La rétrosynthèse du Schéma 3-1 fait apparaître deux synthons nécessaires pour les fluorophores modèles : les “bâtonnets” iodés et bromés constitués respectivement de deux et trois noyaux aromatiques (composés **75** et **77**).

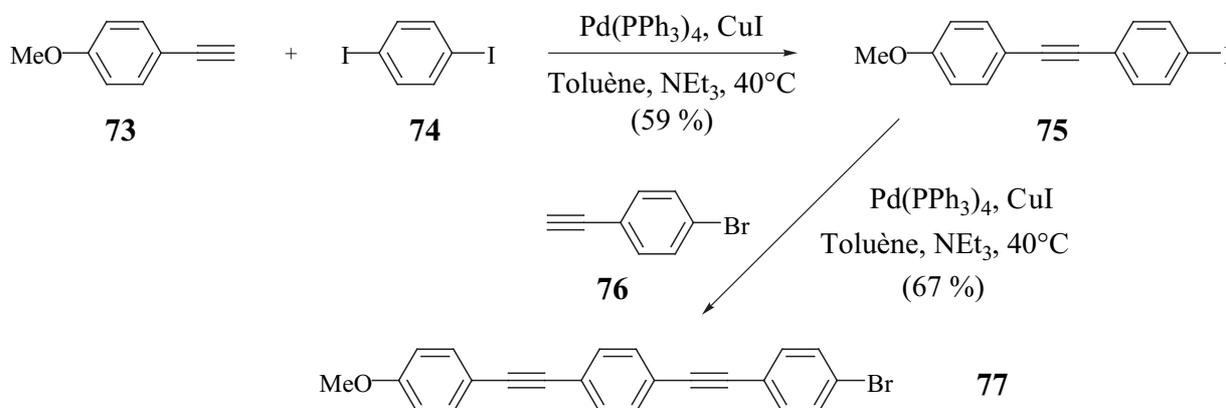


Schéma 3-2 : Synthèse des synthons “bâtonnets”.

Ces synthons sont préparés à partir du 1,4–diiodobenzène **74** et des phénylacétylènes **73** et **76** par deux couplages successifs de Sonogashira catalysés avec $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4$ et CuI , dans un mélange de toluène et de triéthylamine à 40°C (Schéma 3-2).^[29] Les dérivés **75** et **77** sont obtenus avec un rendement de 59 % et 67 % respectivement.

Synthèse des fluorophores PO–1 et PO–3

L'oxyde de phosphine PO–1 est préparé en deux étapes, selon la voie (2) du Schéma 3-1, à partir du dérivé bromé **77**. L'action d'un équivalent de *n*-butyllithium dans le tétrahydrofurane à -78°C permet la formation d'un intermédiaire lithié qui réagit sur la chlorodiphénylphosphine pour conduire à la triarylphosphine **78** (Schéma 3-3). Celle-ci est directement oxydée pour faciliter sa purification, en présence de peroxyde d'hydrogène dans un mélange de dichlorométhane et de méthanol. Le fluorophore PO–1 est isolé avec un rendement de 29 % sur les deux étapes.

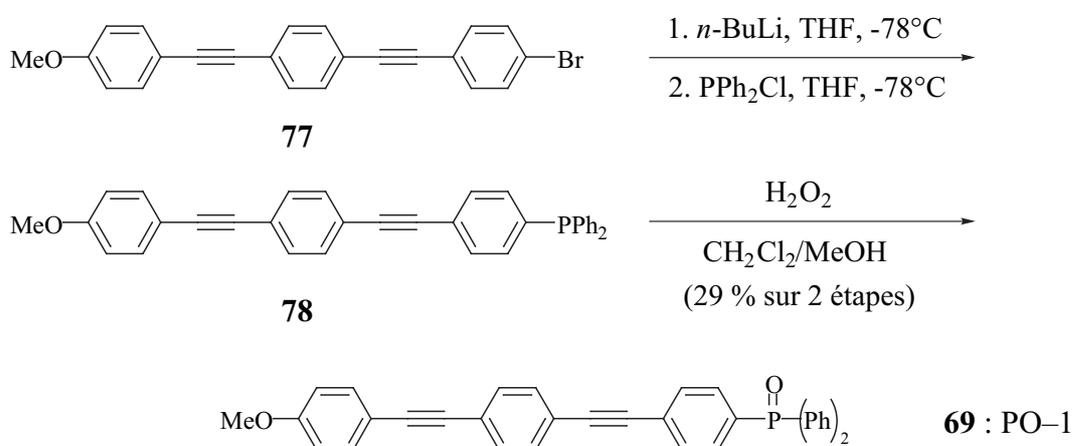


Schéma 3-3 : Synthèse du fluorophore modèle PO–1.

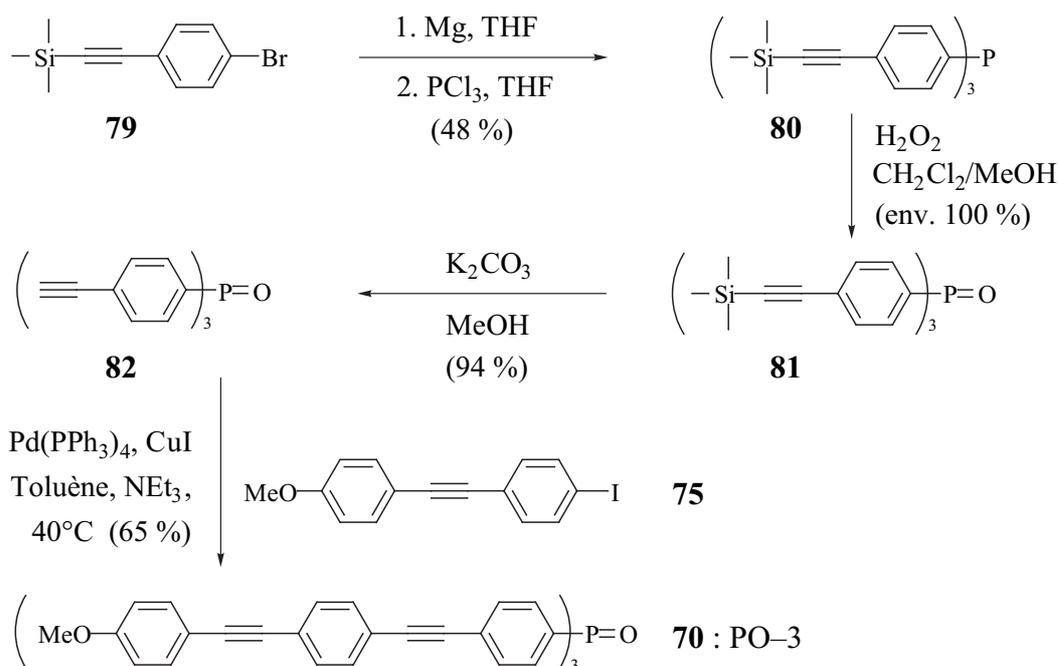


Schéma 3-4 : Synthèse du fluorophore modèle PO–3.

La voie (1) du Schéma 3-1 est choisie pour la synthèse de l'oxyde PO-3 (Schéma 3-4). Le magnésien dérivé du 4-bromophénylacétylène triméthylsilane **79** est formé en présence de magnésium au reflux du THF puis mis à réagir avec le trichlorure de phosphore pour conduire à la phosphine **80** avec un rendement de 48 %.^[30]

L'action du peroxyde d'hydrogène dans un mélange de dichlorométhane et de méthanol permet l'obtention quantitative de l'oxyde de phosphine silylée **81**. Ce dérivé est ensuite désilylé en présence de carbonate de potassium dans le méthanol pour conduire à l'intermédiaire clé **82** avec un rendement de 94 %. Le couplage de Sonogashira, catalysé avec Pd(PPh₃)₄ et CuI dans un mélange de toluène et de triéthylamine à 40°C, est effectué avec trois équivalents du dérivé "bâtonnet" iodé **75** pour aboutir à l'oxyde de phosphine PO-3 avec un rendement de 65 %.

II.2. CALIXARENES FONCTIONNALISES

II.2.1. Première approche de la synthèse

Schéma rétrosynthétique

Plusieurs voies de synthèse ont été envisagées pour aboutir aux cibles moléculaires présentées au paragraphe I.2. Selon une première approche, les coupures et synthons possibles sont présentés sur le Schéma 3-5 ci-dessous :

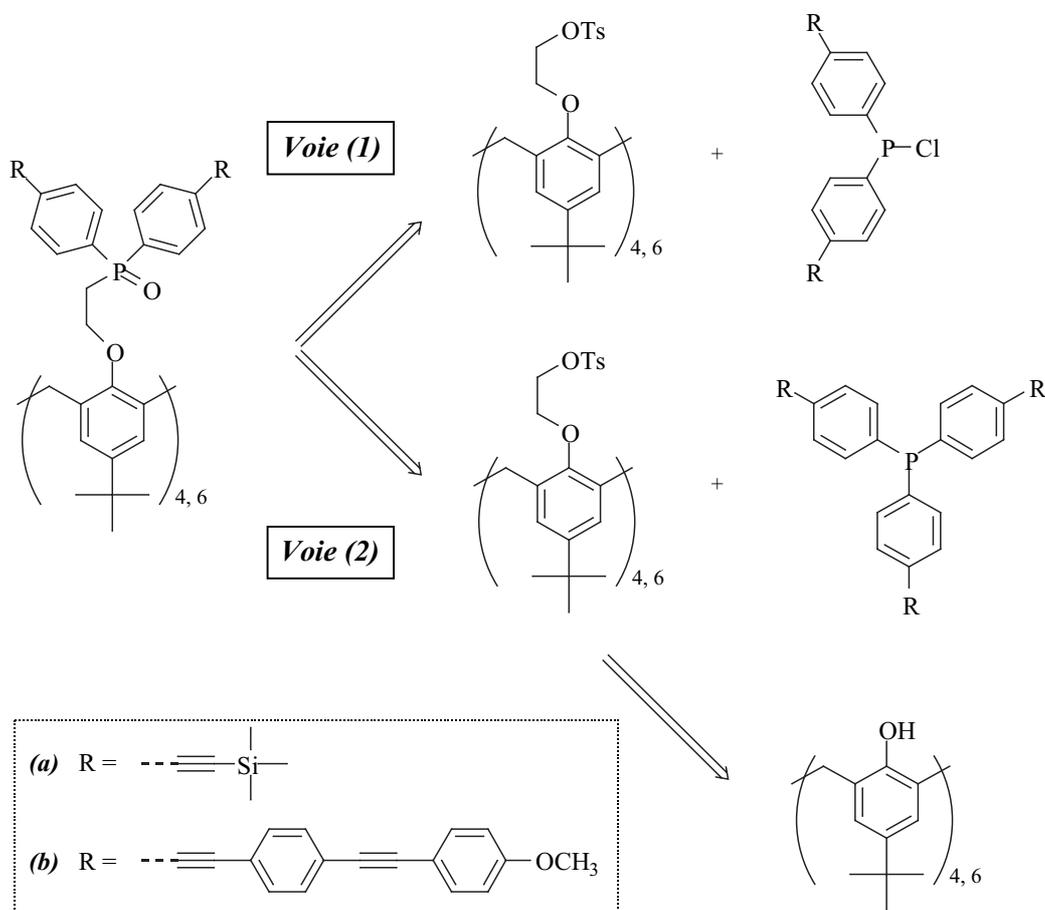


Schéma 3-5 : Analyse rétrosynthétique des calixarènes fonctionnalisés par des oxydes de phosphine.

(67 % et 66 % de rendement pour les composés **87** et **90**) afin de permettre leur prochain couplage avec le synthon triarylphosphine.^[1]

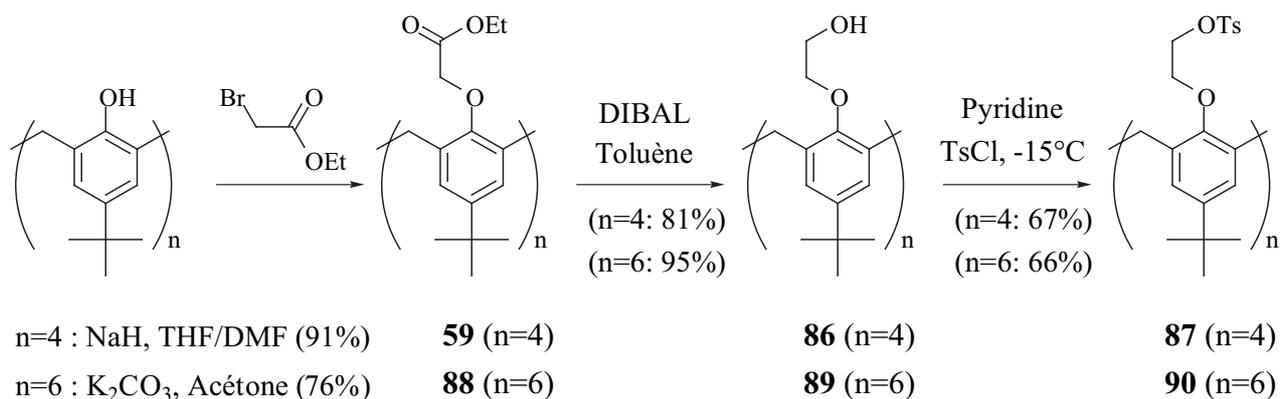


Schéma 3-7 : Synthèse des calixarènes fonctionnalisés.

Le second temps de la synthèse est la formation du synthon triarylphosphine (selon la voie (2-b) du Schéma 3-5) pour le faire réagir sur les fonctions tosylates des calixarènes synthétisés précédemment. La triarylphosphine entièrement fonctionnalisée est obtenue par action du *n*-butyllithium à -78°C dans le THF sur le dérivé bromé “bâtonnet” **77**, puis par réaction avec le trichlorure de phosphore pour aboutir à la phosphine **91** (Schéma 3-8).^[30] Compte tenu de la forte polarité du dérivé bromé de départ et de sa faible solubilité dans le THF, un rendement non optimisé de 15 % a été obtenu.

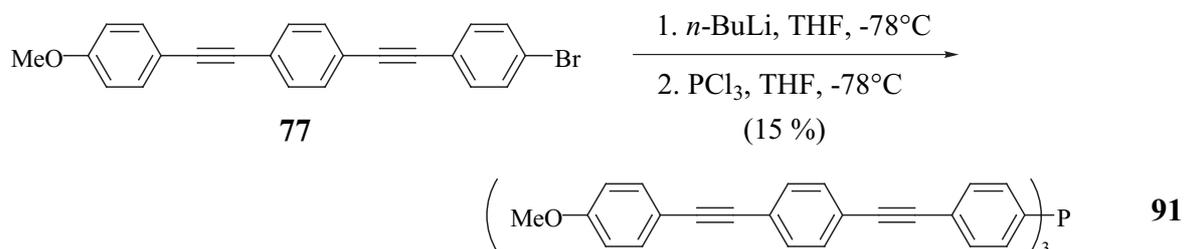


Schéma 3-8 : Synthèse du synthon triarylphosphine.

Quelques synthèses préliminaires montrent malheureusement que la réaction de clivage de la triphénylphosphine ne fonctionne pas sur les calixarènes (Schéma 3-9). En effet, malgré la validation de la réaction sur le composé modèle du Schéma 3-6, l'action de la triphénylphosphine sur les calix[4,6]arènes tosylés en présence de lithium métallique dans le THF ne conduit à aucun produit de réaction identifiable. Après plusieurs essais infructueux, cette voie est abandonnée.

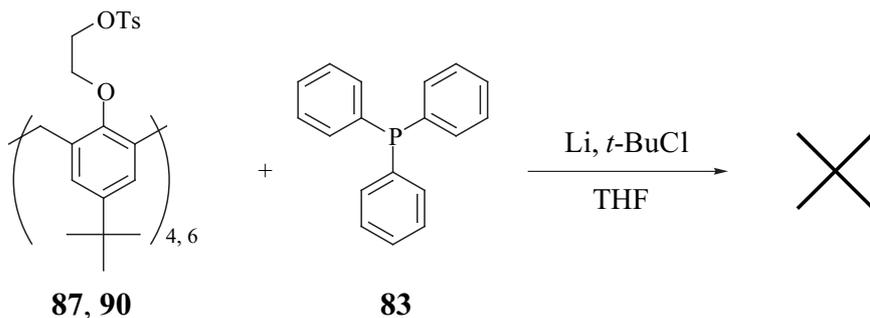


Schéma 3-9 : Tests négatifs de couplage de la triphénylphosphine sur les calix[4,6]arènes tosylés.

II.2.2. Approches alternatives de la synthèse

Après l'échec de la voie (2) de l'analyse rétrosynthétique présentée sur le Schéma 3-5, deux nouvelles voies de synthèse sont envisageables pour aboutir aux fluoroionophores Calix-PO-8 et Calix-PO-12 (Schéma 3-10).

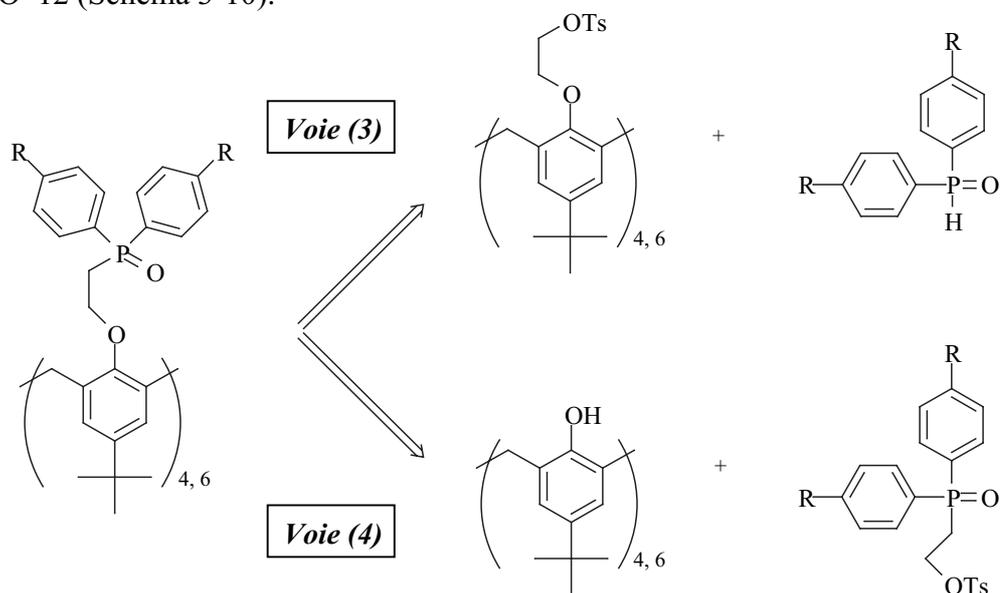


Schéma 3-10 : Voies alternatives de synthèse des calixarènes fonctionnalisés.

La voie (3) permet de contourner le problème de clivage d'une triarylphosphine en mettant à profit un synthon phosphoré de type oxyde de diarylphosphine. La déprotonation du réactif en milieu suffisamment basique permet sa substitution nucléophile sur la fonction tosyloxy.^[34,35] Le principal intérêt de ce dernier synthon tient au fait qu'il est déjà oxydé, ce qui simplifie considérablement l'étape de couplage avec une séparation plus aisée des produits de réaction et une réduction du nombre d'étapes. L'efficacité de cette voie de réaction est testée, de la même façon qu'au paragraphe précédent, en faisant réagir l'oxyde de diphénylphosphine sur l'éthanol tosylé considéré comme molécule modèle (Schéma 3-11). Ce test conduit à un rendement quantitatif très satisfaisant.

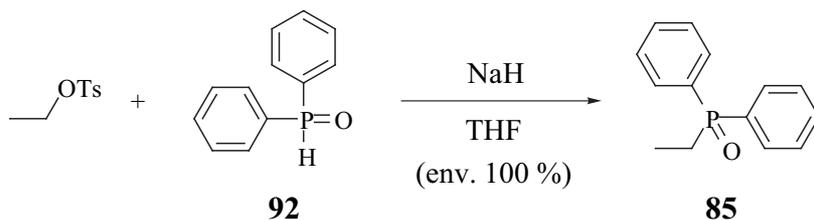


Schéma 3-11 : Test de la réactivité de l'oxyde de diphénylphosphine.

Afin de mettre à profit la voie de type (3-a) (cf. Schéma 3-10 et Schéma 3-5) dont les caractéristiques semblent prometteuses, la synthèse du synthon oxyde de bis-[4-triméthylsilyléthynyl]-phényl]-phosphine est réalisée en faisant réagir l'organomagnésien du composé bromé **79** avec le dibutylphosphite, au préalable déprotoné par l'hydrure de potassium dans le THF, pour former l'oxyde de bis-[4-(triméthylsilyléthynyl)-phényl]-phosphine avec un rendement non optimisé de 20 %.^[36,37]

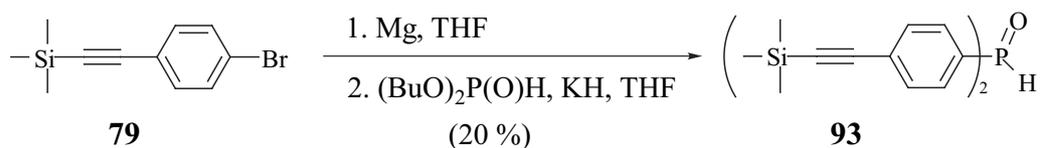


Schéma 3-12 : Synthèse du synthon oxyde de diarylphosphine.

Ainsi, à partir de ces quelques résultats prometteurs et en dépit d'une synthèse non aboutie, la faisabilité d'obtention des fluoroionophores cibles Calix-PO-8 et Calix-PO-12 semble démontrée. La réactivité des oxydes de diarylphosphine est particulièrement intéressante (Schéma 3-11) et les synthons de ce type permettant la synthèse de "bâtonnets" sont parfaitement réalisables (Schéma 3-12). Il s'agit encore de déterminer les conditions opératoires appropriées à la fixation de l'oxyde de phosphine **93** sur les calixarènes tosylés **87** et **90**.

Dans une toute autre optique, la voie (4) consiste tout d'abord à fonctionnaliser entièrement la phosphine (le clivage de la triarylphosphine doit dans ce cas être réalisable d'après le test du Schéma 3-6), pour seulement la coupler avec le calixarène lors d'une dernière étape.^[5-7] Cette voie peut s'avérer cependant délicate, puisqu'il s'agit de former le calixarène dans une conformation donnée et fonctionnalisé par plusieurs groupes oxydes de phosphine en fin de synthèse.

A ce stade du travail de synthèse, il existe finalement encore de nombreuses pistes dont la faisabilité semble démontrée pour parvenir à la synthèse des composés Calix-PO-8 et Calix-PO-12.

III. ETUDE PHOTOPHYSIQUE DES FLUOROPHORES MODELES

III.1. FLUORIMETRIE STATIONNAIRE ET RESOLUE EN TEMPS

Dans la perspective d'évaluer l'efficacité du transfert de charge photoinduit pour les deux fluorophores modèles PO-1 et PO-3, et par suite les effets photophysiques que l'on peut en attendre avec la complexation de cations, une étude du solvatochromisme de ces composés est menée.

III.1.1. Résultats obtenus par fluorimétrie stationnaire

Les spectres d'absorption et de fluorescence des composés modèles PO-1 et PO-3 sont enregistrés dans des solvants de différentes polarités (Figure 3-1). Le Tableau 3-1 regroupe l'ensemble des données photophysiques mesurées par fluorimétrie stationnaire pour les fluorophores modèles PO-1 et PO-3 dans les solvants étudiés : longueurs d'onde du maximum des bandes d'absorption et d'émission, coefficients d'absorption molaires, rendements quantiques et déplacements de Stokes.

La forme et la position des spectres de PO-3 sont tout à fait comparables à ceux du composé PO-1 dans les solvants employés. Cette première observation signifie que les trois bâtonnets du composé PO-3 n'interagissent pas, ou très faiblement. Autrement dit, PO-3 se comporte de façon générale comme trois fluorophores de type PO-1 quasiment indépendants, malgré la présence d'un groupe accepteur P=O commun.

Par ailleurs, le profil des spectres d'absorption est conservé quelle que soit la polarité du solvant et leurs maxima se situent à 335 ± 4 nm. En revanche, la Figure 3-1 montre que les spectres d'émission dépendent largement de la nature du solvant. La structure vibrationnelle de la fluorescence est très prononcée dans le cyclohexane, encore visible dans le dioxane, puis disparaît entièrement dans les solvants de polarité supérieure pour donner lieu à des bandes larges et non-structurées. Le maximum de la fluorescence varie entre 365 nm (cyclohexane) et 435 nm et 445 nm (DMSO) pour les composés PO-1 et PO-3 respectivement, soit une amplitude de 80 nm environ.

L'importance des groupes donneurs et accepteurs des fluorophores PO-1 et PO-3 est également démontrée par comparaison avec le tolane composé de trois noyaux aromatiques Ph-≡-Ph-≡-Ph. Les spectres d'absorption et de fluorescence de ce dernier sont situés à des longueurs d'onde plus courtes et ne se déplacent pas avec la polarité du solvant ($\lambda_{\text{abs}} = 320$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 343$ nm quel que soit le solvant).^[17,19]

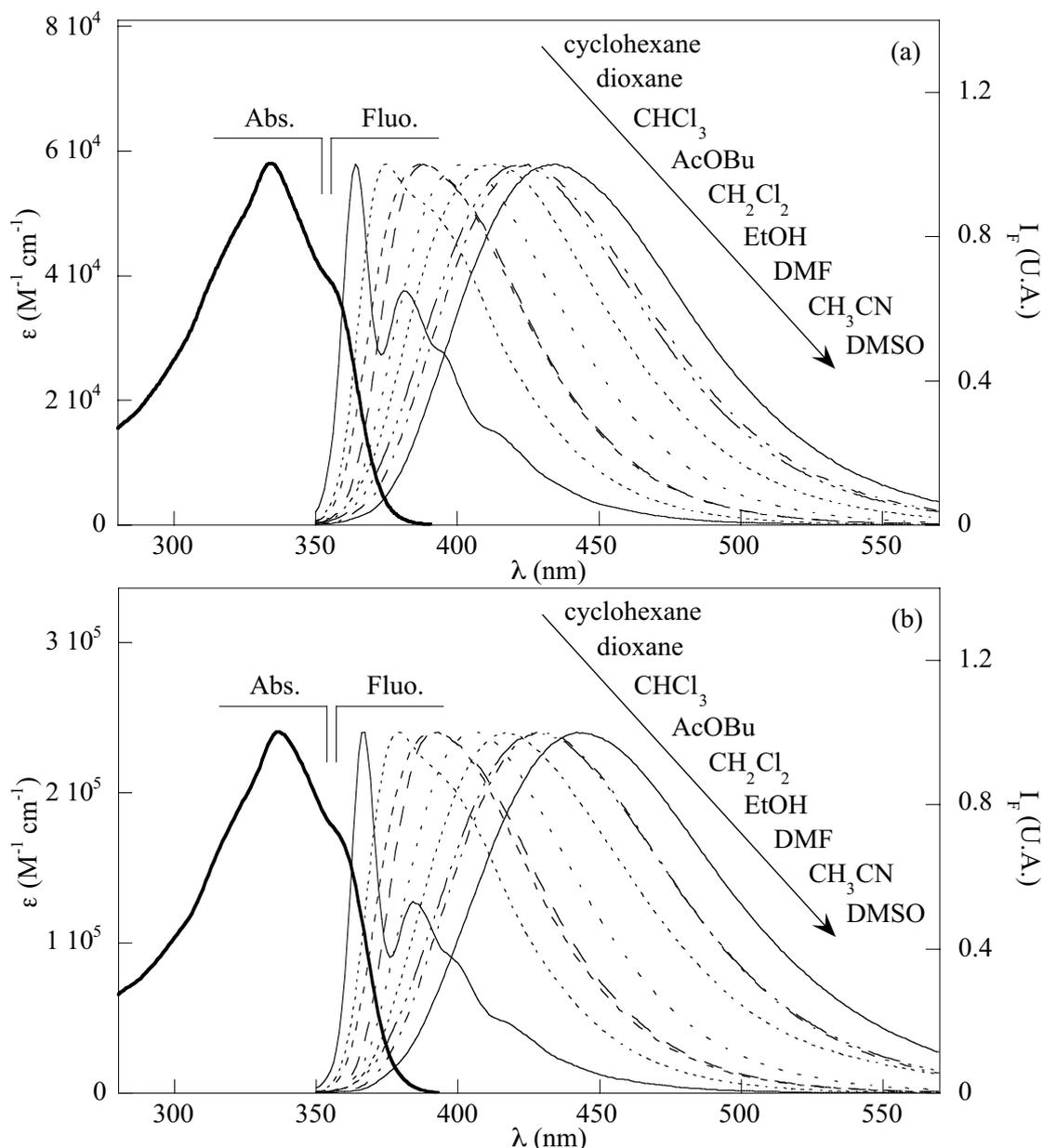


Figure 3-1 : Spectres d'absorption dans le dioxane et spectres de fluorescence normalisés ($\lambda_{exc} = 330$ nm) dans divers solvants des fluorophores modèles (a) PO-1 et (b) PO-3.

Les paramètres photophysiques des composés PO-1 et PO-3 sont très prometteurs. D'une part, les coefficients d'absorption molaires mesurés sont très élevés (de $4,5 \times 10^4 M^{-1} cm^{-1}$ pour PO-1 dans le cyclohexane jusqu'à $2,4 \times 10^5 M^{-1} cm^{-1}$ pour PO-3 dans le dioxane), conformément à ceux rapportés dans la littérature pour des composés "bâtonnets" analogues.^[15,20,38] D'autre part, les rendements quantiques sont supérieurs à 0,70 quel que soit le solvant employé.

Les valeurs très élevées de ces deux paramètres photophysiques sont particulièrement intéressantes pour une application future de détection de cations. Le produit $\epsilon \times \Phi_F$ reflète en effet la capacité du système à absorber un photon d'excitation puis à émettre un photon de fluorescence. Il joue donc un rôle essentiel en terme de sensibilité. Ceci est la confirmation que ces fluorophores sont très bien adaptés pour les composés de type fluoroionophore.

PO-1						
	λ_{\max} (abs)*	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)**	λ_{\max} (fluo)*	Φ_F **	$\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f$ (cm ⁻¹)*	Δf ***
Cyclohexane	333	4,5×10 ⁴	364	0,77	2560	-0,001
Dioxane	333	5,8×10 ⁴	374	0,97	3290	0,021
CHCl ₃	335	7,3×10 ⁴	388	0,76	4080	0,148
CH ₂ Cl ₂	334	9,6×10 ⁴	402	0,78	5060	0,218
DMSO	336	4,8×10 ⁴	434	0,75	6770	0,265
EtOH	333	8,9×10 ⁴	412	0,81	5850	0,289
CH ₃ CN	331	9,4×10 ⁴	422	0,94	6560	0,306

PO-3						
	λ_{\max} (abs)*	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)**	λ_{\max} (fluo)*	Φ_F **	$\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f$ (cm ⁻¹)*	Δf ***
Cyclohexane	335	-nd-	366	0,78	2570	-0,001
Dioxane	336	2,4×10 ⁵	379	0,89	3380	0,021
CHCl ₃	338	1,6×10 ⁵	392	0,77	4080	0,148
CH ₂ Cl ₂	338	1,8×10 ⁵	406	0,73	4960	0,218
DMSO	338	1,9×10 ⁵	443	0,71	7010	0,265
EtOH	336	-nd-	418	0,86	5840	0,289
CH ₃ CN	334	-nd-	428	0,79	6580	0,306

* Précision sur les longueurs d'ondes : ± 1 nm (abs) et ± 2 nm (fluo). ** Précision sur les ϵ et Φ_F : à 15 % près.

*** Polarizabilité orientationnelle : $\Delta f = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1) - (n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$. nd : non déterminé (solubilité insuffisante).

Tableau 3-1 : Propriétés photophysiques des fluorophores modèles PO-1 et PO-3 dans divers solvants (fluorescence stationnaire).

Il convient de remarquer que les coefficients d'absorption molaires du composé PO-3 ne sont pas exactement trois fois supérieurs à ceux du composé PO-1 dans des solvants identiques. De la même façon, les rendements quantiques mesurés pour PO-1 et PO-3 ne sont pas strictement égaux. Ceci n'est vraisemblablement pas dû à des interactions interchromophoriques, mais plutôt à une erreur expérimentale élevée : en effet, une faible solubilité des molécules (particulièrement PO-3) conduit à une évaluation incertaine de ces paramètres.

III.1.2. Résultats obtenus par fluorimétrie résolue en temps

Les déclinés de fluorescence des fluorophores PO-1 et PO-3 sont également mesurés dans des solvants de différentes polarités (Figure 3-3). Le Tableau 3-2 rassemble les durées de vie et les constantes de vitesse radiative et non radiative des composés PO-1 et PO-3 dans les solvants considérés.

Afin de s'affranchir du processus de *relaxation de solvant* à l'état excité de l'ordre de quelques picosecondes qui existe dans ces systèmes (Figure 3-2), l'acquisition des déclinés est effectuée sur l'ensemble du spectre de fluorescence. En effet, comme nous l'avons vu au paragraphe IV.2.2 du Chapitre 1, le moment dipolaire de l'état excité est généralement plus important que celui de l'état fondamental pour les fluorophores à transfert de charge. L'absorption de la lumière excitatrice a lieu en un temps très court pendant lequel les noyaux restent immobiles mais qui permet une redistribution des électrons se traduisant par une augmentation quasi instantanée du moment dipolaire (état de Franck-Condon). Dans les instants qui suivent l'excitation et pendant la durée de vie de l'état excité, la sphère de solvation subit une réorganisation pour parvenir à un état d'énergie relaxé. Plus la polarité du solvant est élevée, plus l'état relaxé est stabilisé et plus le déplacement de la fluorescence est déplacé vers le rouge.^[39] Selon la vitesse de réorganisation du solvant, le spectre de fluorescence peut donc subir une évolution temporelle bathochrome pendant la durée de vie de l'état excité (Figure 3-2).

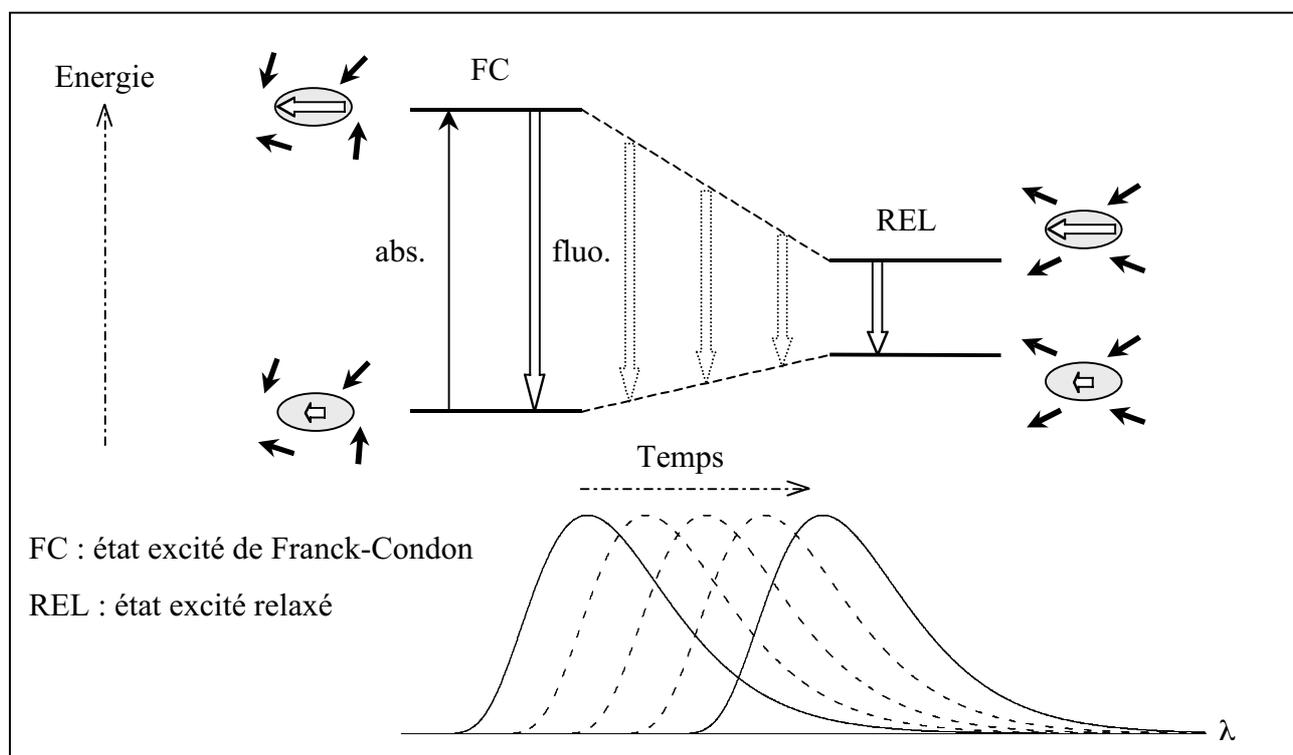


Figure 3-2 : Relaxation du solvant à l'état excité pour les fluorophores à transfert de charge.

Les durées de vie mesurées sont comprises entre 600 ps et 1,15 ns. Cet ordre de grandeur est compatible avec celui d'autres systèmes comparables rencontrés dans la littérature.^[17]

La mesure d'un déclin clairement monoexponentiel lors de l'enregistrement du spectre dans son ensemble exclut l'intervention d'un deuxième état excité à transfert de charge dans le mécanisme cinétique de désactivation. En particulier, la possibilité de formation d'un état excité à transfert de charge "tordu" dit TICT ("twisted intramolecular charge transfer") avancée par Garcia-Garibay *et al.*^[40-42] sur des composés fluorescents de type "bâtonnets" pour lesquels les cycles aromatiques ne sont plus coplanaires à l'état excité, est vraisemblablement négligeable dans le cas de PO-1 et PO-3. En revanche, certains effets de solvation spécifique sont probablement à l'origine du comportement particulier de l'éthanol pour lequel le déclin de fluorescence comporte une deuxième composante minoritaire.^[43]

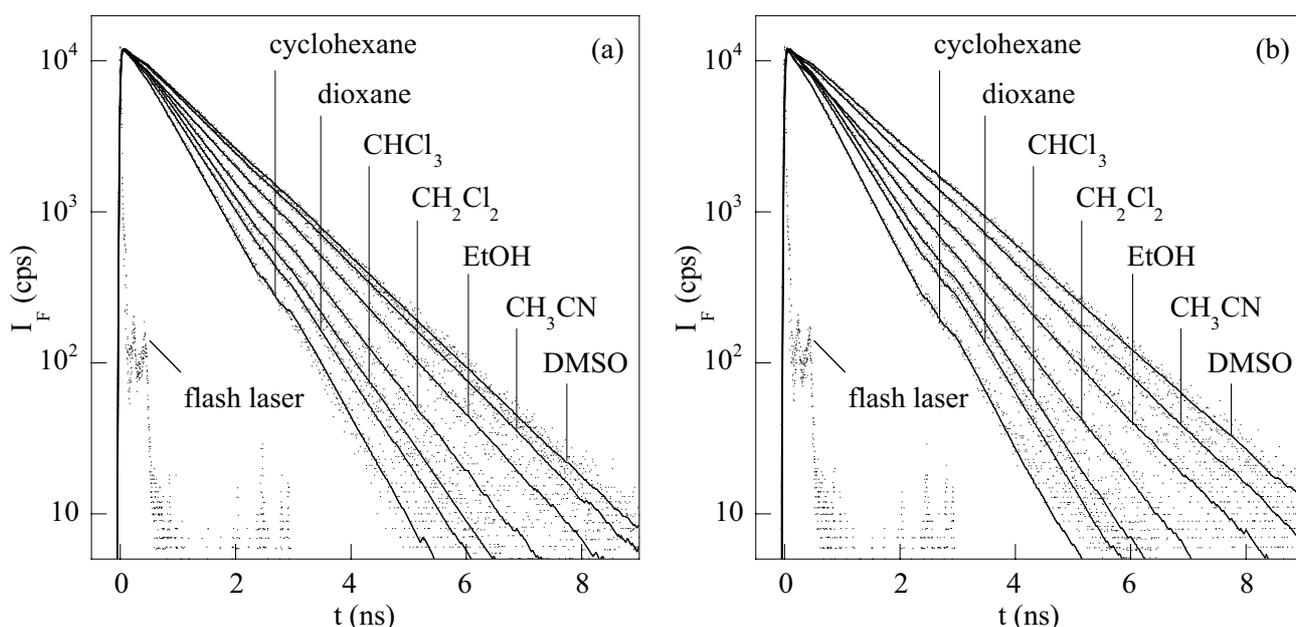


Figure 3-3 : Superposition des déclin de fluorescence ($\lambda_{exc} = 330 \text{ nm}$, $\lambda_{em} > 355 \text{ nm}$) dans divers solvants des fluorophores modèles (a) PO-1 et (b) PO-3.

	PO-1			PO-3		
	$\tau \text{ (ns)}^*$	$k_r \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{nr} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\tau \text{ (ns)}^*$	$k_r \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{nr} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
Cyclohexane	0,63	$1,2 \times 10^9$	$3,6 \times 10^8$	0,58	$1,3 \times 10^9$	$3,8 \times 10^8$
Dioxane	0,73	$1,3 \times 10^9$	$4,1 \times 10^7$	0,69	$1,3 \times 10^9$	$1,6 \times 10^8$
CHCl_3	0,78	$9,7 \times 10^8$	$3,1 \times 10^8$	0,74	$1,0 \times 10^9$	$3,1 \times 10^8$
CH_2Cl_2	0,87	$8,9 \times 10^8$	$2,5 \times 10^8$	0,85	$8,6 \times 10^8$	$3,2 \times 10^8$
DMSO	1,17	$6,4 \times 10^8$	$2,1 \times 10^8$	1,24	$5,7 \times 10^8$	$2,3 \times 10^8$
EtOH	1,03**	$7,9 \times 10^8$	$1,8 \times 10^8$	1,02**	$8,5 \times 10^8$	$1,4 \times 10^8$
CH_3CN	1,13	$8,3 \times 10^8$	$5,3 \times 10^7$	1,14	$6,9 \times 10^8$	$1,8 \times 10^8$

* Conditions expérimentales : $\lambda_{exc} = 330 \text{ nm}$, $\lambda_{em} > 355 \text{ nm}$, 12 ps canal⁻¹. χ_R^2 est compris entre 0,92 et 1,36. Les valeurs des durées de vie sont données avec 5 % de précision. ** Présence d'une composante minoritaire à $33 \pm 30 \text{ ps}$ ($f_i = 1\%$, $\alpha_i \approx 18\%$) pour PO-1 et $41 \pm 25 \text{ ps}$ ($f_i = 2\%$, $\alpha_i \approx 29\%$) pour PO-3.

Tableau 3-2 : Propriétés photophysiques des fluorophores modèles PO-1 et PO-3 dans divers solvants (fluorescence résolue en temps).

III.2. CORRELATION ENTRE PARAMETRES PHOTOPHYSIQUES ET POLARITE

Dans l'hypothèse où (i) la relaxation du solvant est complète, (ii) les dipôles sont des sphères dans un milieu polarisable isotrope et (iii) les moments dipolaires sont égaux dans l'état de Franck-Condon et dans l'état relaxé, le déplacement de Stokes est corrélé à la polarisabilité orientationnelle du solvant *via* l'équation de Lippert-Mataga suivante :

$$\bar{\nu}_{\text{abs}} - \bar{\nu}_{\text{fluo}} = \frac{2}{hc} (\mu_e - \mu_f)^2 a^{-3} \Delta f + \text{constante} \quad \text{eq. 3-1}$$

$$\text{avec } \Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad \text{eq. 3-2}$$

où $\bar{\nu}_{\text{abs}} - \bar{\nu}_{\text{fluo}}$ est le déplacement de Stokes (en cm^{-1}), h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide, $\mu_e - \mu_f$ la différence de moment dipolaire à l'état excité et à l'état fondamental, a le rayon de la cavité de Onsager, Δf la polarisabilité orientationnelle du solvant considéré, ϵ sa constante diélectrique et n son indice.

Cette équation permet d'accéder à l'exaltation du moment dipolaire à l'état excité grâce à la pente de la droite représentative de $\bar{\nu}_{\text{abs}} - \bar{\nu}_{\text{fluo}}$ en fonction de Δf pour des solvants de différentes polarités.^[44] Elle ne tient toutefois pas compte des interactions spécifiques soluté-solvant (liaisons hydrogène...).

A partir des données du Tableau 3-1, la corrélation entre le déplacement de Stokes et la polarisabilité orientationnelle Δf est tracée sur la Figure 3-4. La linéarité est respectée dans les grandes lignes, excepté pour le DMSO dans lequel les deux composés présentent les déplacements de Stokes les plus élevés, en dépit d'une polarisabilité orientationnelle Δf plus faible que l'éthanol et l'acétonitrile.

La détermination de la différence de moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité grâce à l'approche de Lippert et Mataga est généralement empreinte d'une erreur significative car, d'une part, elle ne tient pas compte des interactions spécifiques, et fait d'autre part intervenir le rayon de la cavité de Onsager du fluorophore étudié.

L'évaluation de ce rayon est souvent même la première source d'incertitude du calcul de moment dipolaire et son impact sur le résultat numérique est notable.

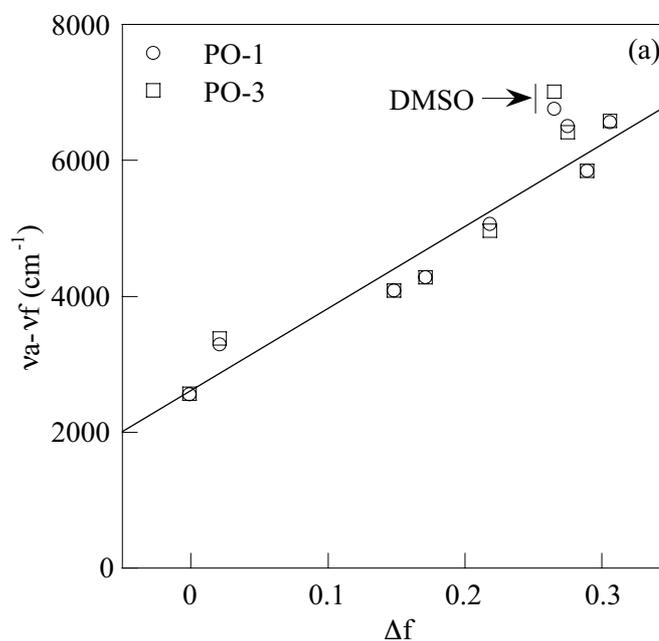


Figure 3-4 : Corrélation entre le paramètre Δf et le déplacement de Stokes pour les composés PO-1 et PO-3.

Dans le cas des molécules PO-1 et PO-3 étudiées, le rayon de Onsager ne peut pas être facilement estimé pour les raisons suivantes :

- Les composés n'ont pas une symétrie sphérique et l'approximation qui consiste à évaluer le rayon de la "sphère de volume équivalent" conduit à des résultats très discutables. La demi-longueur du "bâtonnet", parfois employée dans la littérature, donne des résultats surestimés de l'augmentation de moment dipolaire à l'état excité.^[18,38] Un modèle ellipsoïdal paraît plus adapté à la géométrie du composé PO-1 par exemple.
- Le cas du composé PO-3 est problématique. En effet, nous avons vu que les trois "bâtonnets" fluorescents se comportent de façon quasiment indépendante les uns des autres. Un rayon de Onsager qui reflète le volume de l'ensemble de la molécule n'est donc pas réaliste.

Ainsi, l'augmentation du moment dipolaire à l'état excité de ces fluorophores n'est pas estimée dans le cadre de ce travail.

De manière qualitative néanmoins, les deux fluorophores modèles PO-1 et PO-3 montrent un transfert de charge remarquable à l'état excité, ce qui laisse envisager d'importants effets photophysiques associés à la complexation de cation pour les fluoroionophores Calix-PO-8 et Calix-PO-12.

CONCLUSION

Ce travail, concernant la conception de nouveaux fluoroionophores à base de calixarènes substitués par des oxydes de phosphine, possède un objectif très général d'évaluation de la faisabilité de synthèse de tels systèmes et de la *performance* que l'on peut en attendre. Les molécules cibles envisagées sont effectivement ambitieuses et il convient d'estimer avec précision les différentes propriétés de chaque entité fonctionnelle.

Dans un premier temps, un travail de synthèse organique a mené à l'obtention de deux nouveaux fluorophores modèles de type "bâtonnets" PO-1 et PO-3 possédant des groupes donneurs (méthoxy) et accepteurs (oxyde de phosphine) avec des rendements satisfaisants. En dépit d'une synthèse encore non aboutie concernant les fluoroionophores cibles Calix-PO-8 et Calix-PO-12, une étude approfondie des divers chemins d'accès ainsi que la réalisation de plusieurs synthons clés et de réactions modèles ont montré sa faisabilité. L'aboutissement de cette synthèse nécessite encore de valider et d'optimiser certaines étapes essentielles.

Dans un second volet, l'étude des propriétés des composés PO-1 et PO-3 a permis de confirmer les potentialités de ce type de fluorophores. D'abord, les valeurs considérables de leurs rendements quantiques (supérieurs à 0,70) et de leurs coefficients d'absorption molaires dans plusieurs solvants sont des indicateurs essentiels pour une sensibilité de détection prometteuse. Ensuite, l'important solvatochromisme de ces composés reflète l'efficacité du transfert de charge photoinduit de ces fluorophores, ce qui laisse prévoir un large déplacement spectral bathochrome lors de la complexation ultérieure du cation (plomb, mercure) avec l'oxyde de phosphine accepteur. La compréhension détaillée de l'ensemble des phénomènes photophysiques qui interviennent pour ces composés et l'évaluation raisonnable de l'augmentation du moment dipolaire à l'état excité nécessitent en revanche une étude plus approfondie. Les caractéristiques photophysiques des fluorophores PO-1 et PO-3 sont néanmoins extrêmement intéressantes et constituent une importante motivation quant à la poursuite de ce travail.

Enfin, dans la perspective de l'aboutissement de la synthèse des fluoroionophores cibles Calix-PO-8 et Calix-PO-12, l'étude de l'effet d'antenne au sein de tels systèmes hautement multichromophoriques paraît tout à fait intéressante. La possibilité d'un tel transfert d'énergie est en effet un moyen efficace de lutter contre la dégradation photochimique et d'amplifier dans une certaine mesure le signal de reconnaissance.

Références bibliographiques

1. F. Arnaud-Neu, J.K. Browne, D. Byrne, D.J. Marrs, M.A. McKerverey, P. O'Hagan, M.-J. Schwing-Weill and A. Walker. "Extraction and Complexation of Alkali, Alkaline Earth, and F-Element Cations by Calixaryl Phosphine Oxides", Chem. Eur. J., **1999**, 5 (1), 175-186.
2. F. Cadogan, P. Kane, M.A. McKerverey and D. Diamond. "Lead-Selective Electrodes Based on Calixarene Phosphine Oxide Derivatives", Anal. Chem., **1999**, 71, 5544-5550.
3. R. Amengual, E. Genin, V. Michelet, M. Savignac and J.-P. Genêt. "Convenient Synthesis of New Anionic Water-Soluble Phosphanes and Applications in Inter- and Intramolecular Heck Reactions", Adv. Synth. Catal., **2002**, 344 (3-4), 393.
4. R. Amengual, V. Michelet and J.-P. Genêt. "New studies of Rh-catalyzed addition of boronic acids under basic conditions in aqueous medium", Tetrahedron Lett., **2002**, 43, 5905-5908.
5. C. Loeber, D. Matt, A. De Cian and J. Fischer. "Multifunctional phosphane and phosphane oxide ligands derived from p-tert-butylcalix[4]arene. Synthesis of a large diphosphane with C₂ symmetry and behaving as a cis or trans binding ligand", J. Organomet. Chem., **1994**, 475, 297-305.
6. C. Loeber, C. Wieser, D. Matt, A. De Cian, J. Fischer and L. Toupet. "Cavity-shaped phosphane ligands. Phosphane-amide hybrids based on a calix[4]arene matrix and their chelating behavior towards platinum and rhodium", Bull. Soc. Chim. Fr., **1995**, 132, 166-177.
7. C. Dieleman, C. Loeber, D. Matt, A. De Cian and J. Fischer. "Facile Synthetic Route to Cone-shaped Phosphorylated [CH₂P(O)Ph₂] Calix[4]arenes", J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1995**, 3097-3100.
8. J.F. Malone, D.J. Marrs, M.A. McKerverey, P. O'Hagan, N. Thompson, A. Walker, F. Arnaud-Neu, O. Mauprivez, M.-J. Schwing-Weill, J.-F. Dozol, H. Rouquette and N. Simon. "Calix[n]arene Phosphine Oxides. A New Series of Cation Receptors for Extraction of Europium, Thorium, Plutonium and Americium in Nuclear Waste Treatment", J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1995**, 2151-2153.
9. F. Arnaud-Neu, V. Böhmer, J.-F. Dozol, C. Grüttner, R.A. Jakobi, D. Kraft, O. Mauprivez, H. Rouquette, M.-J. Schwing-Weill, N. Simon and W. Vogt. "Calixarenes with diphenylphosphoryl acetamide functions at the upper rim. A new class of highly efficient extractants for lanthanides and actinides", J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, **1996**, 1175-1182.
10. T. McKittrick, D. Diamond, D.J. Marrs, P. O'Hagan and M.A. McKerverey. "Calcium-selective electrode based on a calix[4]arene tetraphosphine oxide", Talanta, **1996**, 43, 1145-1148.
11. J. Bourson and L. Oliveros. "Mise en évidence de la fluorescence d'oxydes d'arylyphosphines tertiaires", Phosphorus and Sulfur, **1986**, 26, 75-81.
12. P. Changenet. "Etude du transfert de charge intramoléculaire dans les triphénylphosphines par spectroscopie rapide. Comparaison avec le DMABN", Université de Paris-Sud, Laboratoire de Photophysique Moléculaire, Thèse Spécialité Chimie-Physique, **1996**.
13. P. Changenet, P. Plaza, M.M. Martin and Y.H. Meyer. "Role of Intramolecular Torsion and Solvent Dynamics in the Charge-Transfer Kinetics in Triphenylphosphine Oxide Derivatives and DMABN", J. Phys. Chem. A, **1997**, 101 (44), 8186-8194.
14. P. Changenet, P. Plaza, M.M. Martin, Y.H. Meyer and W. Rettig. "Photophysics of triphenylphosphines and their oxides: role of dimethylamino substituents", Chem. Phys., **1997**, 221, 311-322.
15. A.E. Stiegman, E. Graham, K.J. Perry, L.R. Khundkar, L.-T. Cheng and J.W. Perry. "The Electronic Structure and Second-Order Nonlinear Optical Properties of Donor-Acceptor Acetylenes: Detailed Investigation of Structure-Property Relationships", J. Am. Chem. Soc., **1991**, 113 (20), 7658-7666.
16. K. Kondo, T. Fujitani and N. Ohnishi. "Synthesis and non-linear properties of disubstituted diphenylacetylene and related compounds", J. Mater. Chem., **1997**, 7 (3), 429-433.
17. M. Biswas, P. Nguyen, T.B. Marder and L.R. Khundkar. "Unusual Size Dependence of Nonradiative Charge Recombination Rates in Acetylene-Bridged Compounds", J. Phys. Chem. A, **1997**, 101 (9), 1689-1695.

18. Y. Hirata, T. Okada and T. Nomoto. "*Photoinduced intramolecular charge separation of p-N,N-dimethylamino-p'-cyano-diphenylacetylene in polar solvents*", Chem. Phys. Lett., **1997**, 278, 133-138.
19. G. Drefahl and G. Plötner. "*Untersuchungen über Stilbene, XXXIV. Polyphenyl-polyen-ine*", Chem. Ber., **1960**, 93, 990-998.
20. I. Aujard, J.-P. Baltaze, J.-B. Baudin, E. Cogné, F. Ferrage, L. Jullien, E. Perez, V. Prévost, L.M. Qian and O. Ruel. "*Tetrahedral Onsager Crosses for Solubility Improvement and Crystallization Bypass*", J. Am. Chem. Soc., **2001**, 123, 8177-8188.
21. U.H.F. Bunz. "*Poly(aryleneethynylene)s: Synthesis, Properties, Structures, and Applications*", Chem. Rev., **2000**, 100 (4), 1605-1644.
22. L. Cassar. "*Synthesis of aryl- and vinyl-substituted acetylene derivatives by the use of nickel and palladium complexes*", J. Organomet. Chem., **1975**, 93, 253.
23. H.A. Dieck and F.R. Heck. "*Palladium catalyzed synthesis of aryl, heterocyclic and alkylic acetylene derivatives*", J. Organomet. Chem., **1975**, 93, 259-263.
24. K. Sonogashira, Y. Tohda and N. Hagihara. "*A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes, and bromopyridines*", Tetrahedron Lett., **1975**, 50, 4467-4470.
25. R. Singh and G. Just. "*Rates and Regioselectivities of the Palladium-Catalyzed Ethynylation of Substituted Bromo- and Dibromobenzenes*", J. Org. Chem., **1989**, 54, 4453-4457.
26. Y. Tohda, K. Sonogashira and N. Hagihara. "*A Convenient Synthesis of 1-Alkynyl Ketones and 2-Alkynamides*", Synthesis, **1977**, 777-778.
27. S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira and N. Hagihara. "*A Convenient Synthesis of Ethynylarenes and Di-ethynylarenes*", Synthesis, **1980**, 627-630.
28. O. Lavastre, L. Ollivier, P.H. Dixneuf and S. Sibandhit. "*Sequential Catalytic Synthesis of Rod-like Conjugated Poly-yne*", Tetrahedron, **1996**, 52 (15), 5495-5504.
29. O. Mongin and A. Gossauer. "*Synthesis of Nanometer-sized Homo- and Heteroorganometallic Tripodaphyrins*", Tetrahedron, **1997**, 53 (20), 6835-6846.
30. R. Amengual. "*Nouvelles synthèses de phosphines anioniques chirales et achirales. Applications en catalyse à l'aide des complexes du palladium et du rhodium pour la création de liaisons carbone-carbone*", E.N.S.C.P., Université Paris-VI, Laboratoire de Synthèse Organique et Produits Naturels, UMR 7573, Thèse Spécialité Chimie Organique, **2002**.
31. K.G. Weinberg. "*Synthesis of Arylphosphonous Dichlorides, Diarylphosphinous Chlorides, and 1,6-Diphosphatriptycene from Elemental Phosphorus*", J. Org. Chem., **1975**, 40 (24), 3586-3589.
32. P.A. MacNeil, N.K. Roberts and B. Bosnich. "*Asymmetric Synthesis. Asymmetric Catalytic Hydrogenation Using Chiral Chelating Six-Membered Ring Diphosphines*", J. Am. Chem. Soc., **1981**, 103 (9), 2273-2280.
33. F. Arnaud-Neu, E.M. Collins, M. Deasy, G. Ferguson, S.J. Harris, B. Kaitner, A.J. Lough, M.A. McKerverey, E. Marques, B.L. Ruhl, M.-J. Schwing-Weill and E.M. Seward. "*Synthesis, X-ray Crystal Structures, and Cation-Binding Properties of Alkyl Calixaryl Esters and Ketones, a New Family of Macrocyclic Molecular Receptors*", J. Am. Chem. Soc., **1989**, 111, 8681-8691.
34. I.I. Patsanovskii, E.A. Ishmaeva, E.N. Sundukova, A.N. Yarkovich and E.N. Tsvetkov. "*Relationships of rotational isomerism in methyl-substituted dialkyl- and diarylmethylphosphine oxides (English Translation)*", Zh. Obshch. Khim., **1986**, 56 (3), 567-576.
35. Y. Hamashima, D. Sawada, H. Nogami, M. Kanai and M. Shibasaki. "*Highly enantioselective cyanosilylation of aldehydes catalyzed by a Lewis acid-Lewis base bifunctional catalyst*", Tetrahedron, **2001**, 57, 805-814.
36. A.L. Casalnuovo, T.V. RajanBabu, T.A. Ayers and T.H. Warren. "*Ligand Electronic Effects in Asymmetric Catalysis: Enhanced Enantioselectivity in the Asymmetric Hydrocyanation of Vinylarenes*", J. Am. Chem. Soc., **1994**, 116 (22), 9869-9882.

37. B.M. Trost and R. Radinov. "On the Effect of a Cation Binding Site in an Asymmetric Ligand for a Catalyzed Nucleophilic Substitution Reaction", *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119 (25), 5962-5963.
38. L.R. Khundkar, A.E. Stiegman and J.W. Perry. "Solvent-Tuned Intramolecular Charge-Recombination Rates in a Conjugated Donor-Acceptor Molecule", *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94 (4), 1224-1226.
39. B. Valeur. "Fluorescent Probes for Evaluation of Local Physical and Structural Parameters", in *Molecular Luminescence Spectroscopy, Methods and Applications Part. 3*, S.G. Schulman (ed.), Chemical Analysis Series, Vol. 77, John Wiley & Sons: New York, **1993**, pp. 25-84.
40. M. Levitus and M.A. Garcia-Garibay. "Polarized Electronic Spectroscopy and Photophysical Properties of 9,10-Bis(phenylethynyl)anthracene", *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104 (38), 8632-8637.
41. M. Levitus, K. Schmieder, H. Ricks, K.D. Shimizu, U.H.F. Bunz and M.A. Garcia-Garibay. "Steps To Demarcate the Effects of Chromophore Aggregation and Planarization in Poly(phenyleneethynylene)s. 1. Rotationally Interrupted Conjugation in the Excited States of 1,4-Bis(phenylethynyl)benzene", *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123 (18), 4259-4265.
42. M. Levitus, G. Zepeda, H. Dang, C. Godinez, T.-A.V. Khuong, K. Schmieder and M.A. Garcia-Garibay. "Steps To Demarcate the Effects of Chromophore Aggregation and Planarization in Poly(phenyleneethynylene)s. 2. The Photophysics of 1,4-Diethynyl-2-fluorobenzene in Solution and in Crystals", *J. Org. Chem.*, **2001**, 66 (9), 3188-3195.
43. G. Imeshev and L.R. Khundkar. "Inhomogeneous rotational dynamics of a rodlike probe in 1-propanol", *J. Chem. Phys.*, **1995**, 103 (19), 8322-8328.
44. M. Meyer. "Etude photophysique et photochimique de colorants styréniques en relation avec leur efficacité laser", Centre d'Etudes Nucléaires, Laboratoire de Réactivité et Mécanismes en Chimie Inorganique, URA 331, Thèse Spécialité Chimie-Physique, **1989**.

Seconde Partie :

**Caractérisation par fluorescence de la
surface d'alumines utilisées en catalyse**

Chapitre 1 : Principe de la caractérisation de surface par formation d'excimères

INTRODUCTION	160
I. PHOTOPHYSIQUE DES EXCIMERES	162
<i>I.1. Formation des excimères</i>	<i>162</i>
<i>I.2. Cinétique de formation des excimères en solution</i>	<i>163</i>
<i>I.3. Cas d'un greffage homogène sur solides</i>	<i>165</i>
<i>I.4. Cas d'un greffage hétérogène sur solides</i>	<i>168</i>
II. DESCRIPTION DES ALUMINES ETUDIEES	171
<i>II.1. Structure des alumines γ et δ</i>	<i>171</i>
<i>II.2. Acido-basicité des alumines γ et δ</i>	<i>173</i>
III. LE GREFFAGE DE PYRENE SUR SILICE	175
<i>III.1. Sonde moléculaire employée antérieurement</i>	<i>175</i>
<i>III.2. Résultats obtenus par fluorimétrie</i>	<i>175</i>
CONCLUSION	177
Références bibliographiques	178

Chapitre 1 : Principe de la caractérisation de surface par formation d'excimères

INTRODUCTION

La deuxième partie de ce travail est une étude réalisée dans le cadre d'un contrat de recherche avec l'Institut Français du Pétrole (IFP). La Division Physique et Analyses de l'IFP est à la recherche d'un nouvel outil de caractérisation des supports de type alumine, très largement exploités par la Division Catalyse de l'Institut. Cette nouvelle méthode d'analyse, basée sur une utilisation judicieuse de la fluorescence, doit être capable de compléter et d'enrichir les informations issues de techniques analytiques de routine telles que la spectroscopie Infra-Rouge (IR)^[1-3] ou la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).^[4,5]

En effet, l'alumine est très employée en catalyse hétérogène dans le domaine de la pétrochimie.^[6-8] Elle est abondamment utilisée comme support de catalyseur dans les procédés de raffinage et comme cocatalyseur pour les réactions chimiques qui tirent profit de leurs fonctions acido-basiques. Leur réactivité est notamment reliée aux propriétés des groupes hydroxyles présents sur leur surface, c'est-à-dire leur quantité, leurs propriétés acido-basiques et leur répartition à la surface. Certaines méthodes d'analyse physicochimique classique donnent des informations très précises sur les trois premiers facteurs cités. La thermogravimétrie et la RMN par exemple permettent d'estimer quantitativement les groupes hydroxyles,^[9,10] tandis que la spectroscopie IR renseigne sur leur acido-basicité.^[11] Il est en revanche beaucoup plus délicat d'accéder à la *distribution* de ces groupes en surface.

La littérature est relativement pauvre sur le sujet et seuls quelques travaux menés par Lochmüller *et al.*^[12,13] dans le domaine de la chromatographie traitent de cet aspect de la caractérisation des supports oxydes de type *silice*. Lochmüller tire profit d'une méthode de caractérisation indirecte utilisant une *sonde fluorescente* susceptible de former des excimères (dimères à l'état excité) : celle-ci possède une fonction silylée permettant son *greffage* sur les groupes hydroxyles situés à la surface du support. Le principe de cette technique repose sur les propriétés de fluorescence (intensité, temps de déclin) de la sonde moléculaire en interaction avec son environnement, tel que l'état de la surface ou la distance la séparant d'une molécule voisine.

L'adsorption de sondes acido-basiques (telles que la pyridine...), fréquemment utilisées en spectroscopie IR, permet de distinguer les différents types de groupes hydroxyles ainsi que leurs propriétés acido-basiques. En revanche, la technique de greffage de molécules fluorescentes traduit principalement leur accessibilité et leur distribution. Les propriétés de surface sondées par ces deux techniques sont donc à la fois différentes et complémentaires.

Ce travail a pour but d'évaluer les potentialités et les limites de l'utilisation de la fluorescence pour la caractérisation de la répartition des groupes hydroxyles en surface de phases γ_c et δ de l'alumine. La technique de greffage d'une sonde fluorescente est ici mise en œuvre pour la première fois dans le cas d'alumines, en vue d'établir une corrélation entre leur morphologie et leurs propriétés de surface.

Ce premier chapitre est consacré au rappel bibliographique des différents éléments qui composent le système étudié. En première partie seront examinés en détail les principes généraux du mécanisme de formation des excimères dont certaines caractéristiques sont spécifiques au cas de sondes greffées en surface de solides. Une deuxième partie traitera des propriétés générales des alumines γ_c et δ , et particulièrement des groupes hydroxyles présents en surface. Les principaux résultats issus des travaux de Lochmüller *et al.* pour une sonde fluorescente greffée sur silice seront brièvement présentés dans une dernière partie.

I. PHOTOPHYSIQUE DES EXCIMERES

I.1. FORMATION DES EXCIMERES

La méthode utilisée pour déterminer la distribution des groupes hydroxyles à la surface d'un support catalytique est basée sur l'aptitude des molécules greffées à former des dimères à l'état excité appelés *excimères*. C'est une méthode extrêmement sensible puisque le signal obtenu est caractéristique de l'environnement de la molécule.

I.1.1. Excitation du monomère, mécanisme de formation de l'excimère

Lors de l'excitation de la molécule, le monomère dans son état fondamental (noté M) est porté à un niveau d'énergie plus élevée (noté M*). Pour certaines molécules aromatiques, l'interaction entre une nouvelle molécule M à l'état fondamental avec M* est stabilisante pour le système. Ainsi, lorsque ces deux molécules sont suffisamment proches, et dans une configuration telle que leurs noyaux soient parallèles, de manière à maximiser les interactions entre les systèmes π , il y a formation d'un dimère à l'état excité ou excimère.^[14] L'existence des excimères est intimement liée à la distance et à la configuration géométrique entre les deux molécules mises en jeu. Il s'agit d'un processus contrôlé par la *diffusion*.^[15,16]

Dans le cas du pyrène, la distance critique entre les noyaux aromatiques des deux monomères est de l'ordre de 3,53 Å. Après dimérisation et formation de l'excimère, la stabilisation du système réduit cette distance à 3,37 Å.^[17]

I.1.2. Etude des excimères par fluorescence stationnaire

En résumé, le diagramme énergétique de formation des excimères est représenté sur la Figure 1-1. A l'état fondamental, la forme dimérisée n'est plus stabilisée et se dissocie en deux monomères M. Ainsi, comme le montre la Figure 1-1, l'émission de l'excimère se produit à des longueurs d'onde plus élevées que celle du monomère. On observe deux zones distinctes dans le spectre d'émission de fluorescence stationnaire.

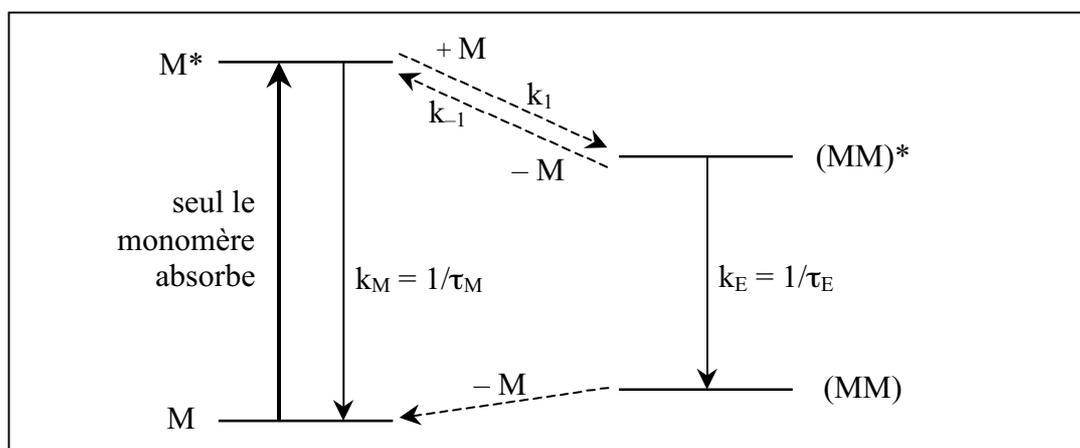


Figure 1-1 : Mécanisme et schéma cinétique de formation de l'excimère ($k_M = k_r + k_{nr}$ et $k_E = k'_r + k'_{nr}$).

Dans le cas du pyrène, la Figure 1-2 montre une première zone centrée à 390 nm qui correspond à l'émission du monomère et présente une structure vibrationnelle. Une seconde zone centrée à 480 nm, constituée d'une unique bande non structurée, représente l'émission de l'excimère du pyrène à des longueurs d'onde plus élevées que pour le monomère.

Le spectre d'émission permet donc de mesurer les importances relatives des émissions de fluorescence du monomère et de l'excimère. La valeur du rapport des intensités d'émission de l'excimère par rapport au monomère est en effet un critère pour déterminer la proportion d'excimères formés.

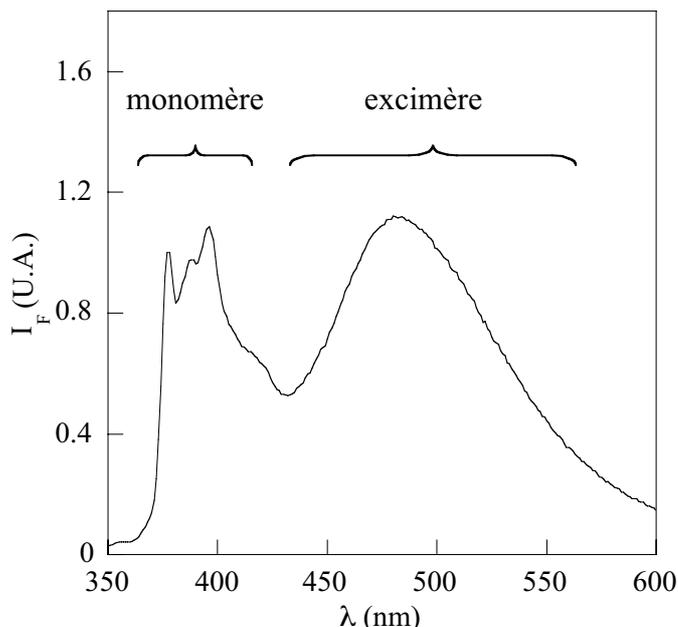


Figure 1-2 : Spectre d'émission stationnaire ($\lambda_{exc} = 320 \text{ nm}$) caractéristique du pyrène à la concentration $\sim 10^{-3} \text{ M}$ dans CH_3CN .

I.2. CINÉTIQUE DE FORMATION DES EXCIMÈRES EN SOLUTION

I.2.1. Molécule fluorescente en solution

Le mécanisme de formation de l'excimère indiqué sur la Figure 1-1 implique que lorsque l'échantillon est illuminé par une impulsion laser, les intensités observées à la longueur d'onde du monomère et de l'excimère évoluent dans le temps selon les relations suivantes :^[15]

$$i_M(t) = \frac{k_r[M^*]_0}{\omega_1 - \omega_2} \left\{ (X - \omega_2) \exp[-\omega_1 t] + (\omega_1 - X) \exp[-\omega_2 t] \right\} \quad \text{eq. 1-1}$$

$$i_E(t) = \frac{k'_r k_1 [M][M^*]_0}{\omega_1 - \omega_2} \left\{ \exp[-\omega_2 t] - \exp[-\omega_1 t] \right\} \quad \text{eq. 1-2}$$

où k_r et k'_r sont respectivement les constantes de vitesse radiatives du monomère et de l'excimère et où ω_1 et ω_2 sont donnés par :

$$\omega_{2,1} = \frac{1}{2} \left\{ X + Y \pm \sqrt{(Y - X)^2 + 4k_1 k_{-1} [M]} \right\} \quad \text{eq. 1-3}$$

avec $X = k_M + k_1 [M] = 1/\tau_M + k_1 [M]$ et $Y = k_E + k_{-1} = 1/\tau_E + k_{-1}$.

Dans le cas le plus simple d'un monomère isolé en solution très diluée, le déclin de l'intensité de fluorescence est monoexponentiel. En présence d'excimères, les courbes de déclin de fluorescence du monomère et de l'excimère peuvent être assimilées à une somme pondérée de deux exponentielles correspondant à deux constantes de temps $\tau_1 = 1/\omega_1$ et $\tau_2 = 1/\omega_2$. Ce sont ces constantes de temps qui sont mesurées par fluorimétrie résolue dans le temps. Il est important de remarquer que ces valeurs τ_1 et τ_2 sont identiques pour le monomère et l'excimère : l'analyse des intensités mesurées aux longueurs d'onde correspondant au maximum d'émission du monomère ou de l'excimère doit donc conduire aux mêmes valeurs de constantes de temps.

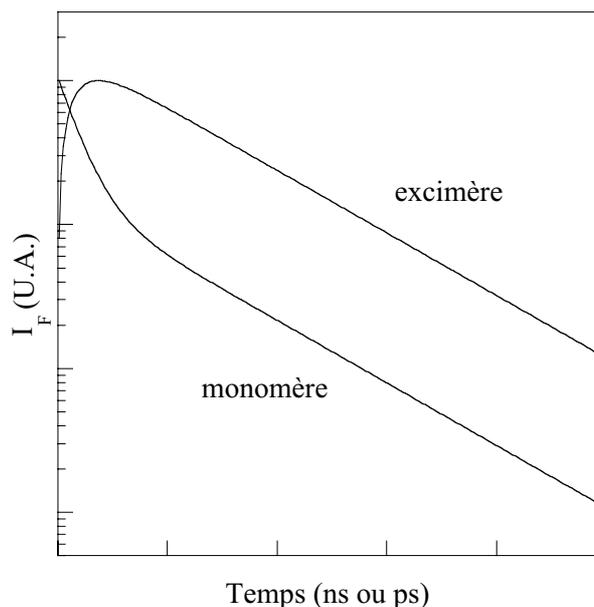


Figure 1-3 : Déclin du monomère et des deux types d'excimères en solution.

1.2.2. Interprétation des déclins de fluorescence

Les courbes de déclin du monomère et des excimères, présentées en Figure 1-3, présentent une allure différente.

- ① **Fluorescence du monomère** : Le déclin est strictement biexponentiel, dans le cas d'une molécule en solution, comme le montre l'équation eq. 1-1.
- ② **Fluorescence de l'excimère** : Au moment de l'excitation par l'impulsion, les molécules ne sont pas capables de former des excimères instantanément : un court temps de montée (terme négatif de l'expression eq. 1-2) est observé sur la courbe de déclin de l'excimère, correspondant au processus diffusionnel et au temps nécessaire à deux molécules voisines pour adopter la configuration optimale de formation de l'excimère (telle que leurs plans aromatiques soient parallèles).

Cependant, les constantes τ_1 et τ_2 étant fonction à la fois de τ_M , τ_E , k_1 et k_{-1} , il est difficile d'exploiter les constantes de temps obtenues dans le cas de sondes en solution.

Nous verrons plus loin l'intérêt du paramètre I_E/I_M (rapport d'intensité de fluorescence excimère et monomère) accessible par fluorimétrie stationnaire. Ce rapport s'écrit par intégration des équations eq. 1-1 et eq. 1-2 :

$$\frac{I_E}{I_M} = \frac{k'_r k_1 [M]}{k_r (k_{-1} + k'_r + k'_{nr})} = K_1 [M] \quad \text{eq. 1-4}$$

où k_r , k_{nr} , k'_r et k'_{nr} représentent respectivement les constantes de vitesse radiatives et non radiatives du monomère et de l'excimère.

I.3. CAS D'UN GREFFAGE HOMOGENE SUR SOLIDES

I.3.1. Excimère “vrai” et “pseudoexcimère”

Lors d'un greffage covalent à la surface d'un solide, les distances entre les points d'ancrage sont fixées et il est parfois possible, à des concentrations surfaciques de sondes fluorescentes élevées, d'observer un second type d'excimère appelé “pseudoexcimère”. Contrairement à l'excimère “vrai”, le pseudoexcimère provient en réalité d'un dimère préformé à l'état fondamental,^[12,18] résultat du couplage entre deux molécules très proches l'une de l'autre. Cet effet est à rapprocher de l'interaction entre les moments dipolaires de transition d'agrégats de monomères de molécules fluorescentes étudiés par Kasha.^[19] Ces dimères préformés, sous illumination UV, conduisent aussi à la formation d'excimères et émettent donc à la même longueur d'onde que les excimères vrais.

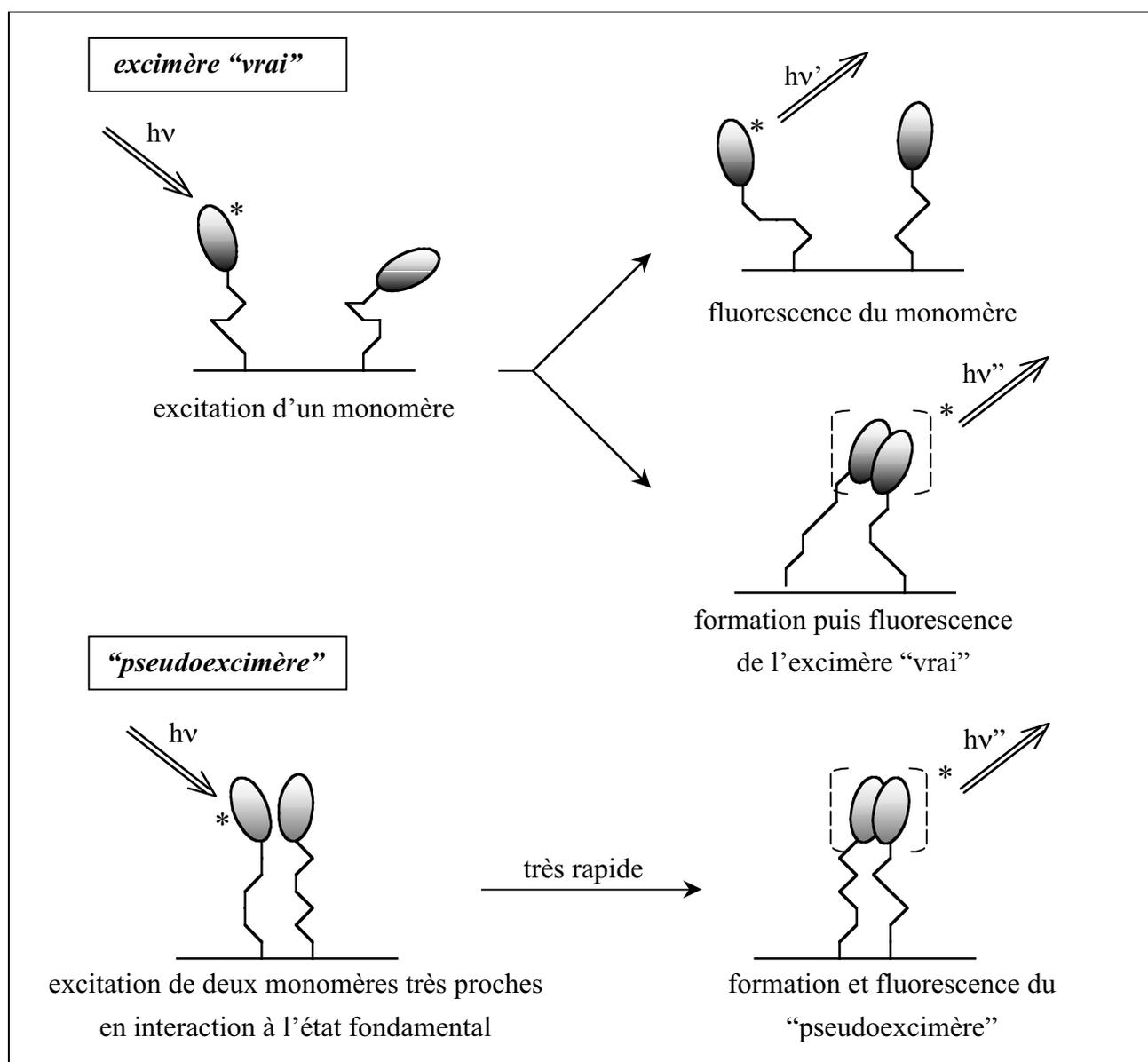


Figure 1-4 : Comparaison des phénomènes de formation des excimères.

Dans un pseudoexcimère, les deux monomères sont placés dans une configuration proche de l'optimum avant même d'être excités. Ainsi, la constante de vitesse k_1 de formation du pseudoexcimère est très grande, illustrant le caractère quasi instantané de la formation du pseudoexcimère (Figure 1-4).

Un moyen de différencier l'émission de l'excimère vrai et du pseudoexcimère est de comparer les spectres d'excitation observés à une longueur d'onde correspondant au maximum d'émission du monomère puis à la longueur d'onde correspondant au maximum d'émission de l'excimère.^[12,20,21] Dans le cas d'un pseudoexcimère, le second spectre montre un effet bathochrome (voir Figure 1-5), tandis que pour l'excimère vrai les deux spectres se superposent.

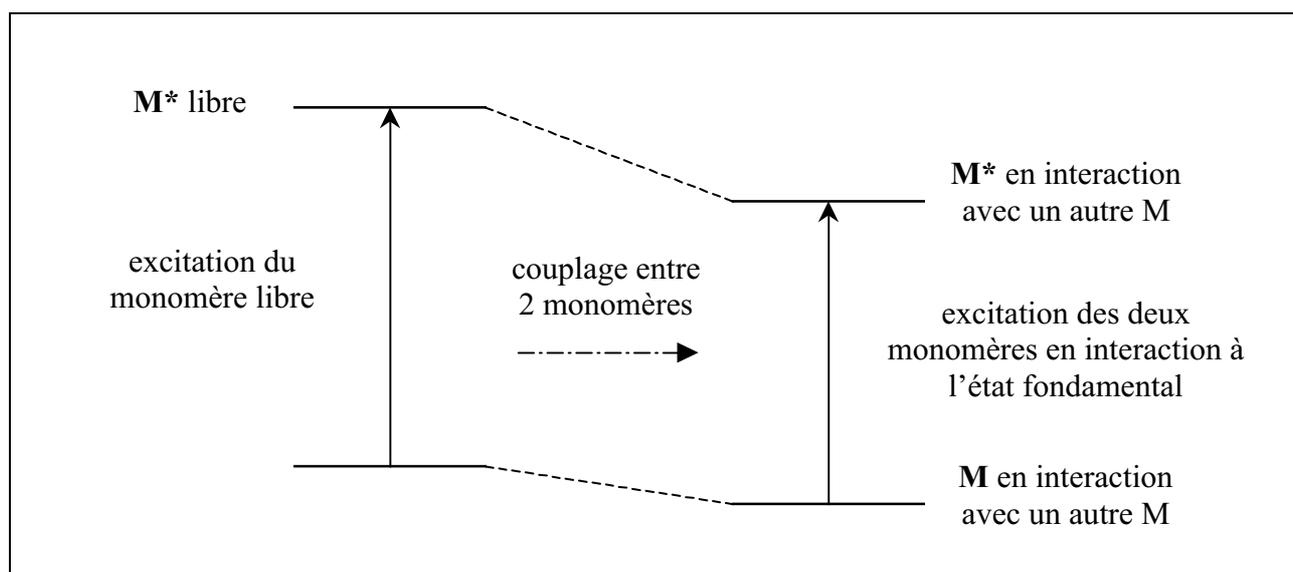


Figure 1-5 : Effet bathochrome des spectres d'excitation pour le pseudoexcimère.

I.3.2. Schéma cinétique simplifié dans le cas d'un greffage homogène

Dans le cas d'un greffage sur solide, les molécules fluorescentes possèdent une moindre liberté de mouvement. Ainsi, les molécules susceptibles de former des excimères se trouvent situées dans un domaine où d'autres molécules sont fixées à proximité. Dans ces conditions, les excimères sont relativement stables et ont peu tendance à se dissocier. Il est alors justifié de négliger la constante k_{-1} devant k_1 (Figure 1-1) et les intensités simplifiées observées s'écrivent alors :

$$i_M(t) = k_r[M^*]_0 \exp[-Xt] \tag{eq. 1-5}$$

$$i_E(t) = \frac{k'_r k_1 [M][M^*]_0}{X - k_E} \left\{ \exp[-k_E t] - \exp[-Xt] \right\} \tag{eq. 1-6}$$

ou encore sous la forme suivante :

$$i_M(t) = A \exp\left[-(1/\tau_M + k_1[M])t\right] \tag{eq. 1-7}$$

$$i_E(t) = -B \exp\left[-(1/\tau_M + k_1[M])t\right] + B \exp\left[-t/\tau_E\right] \tag{eq. 1-8}$$

où A et B sont les facteurs préexponentiels des déclinés de fluorescence.

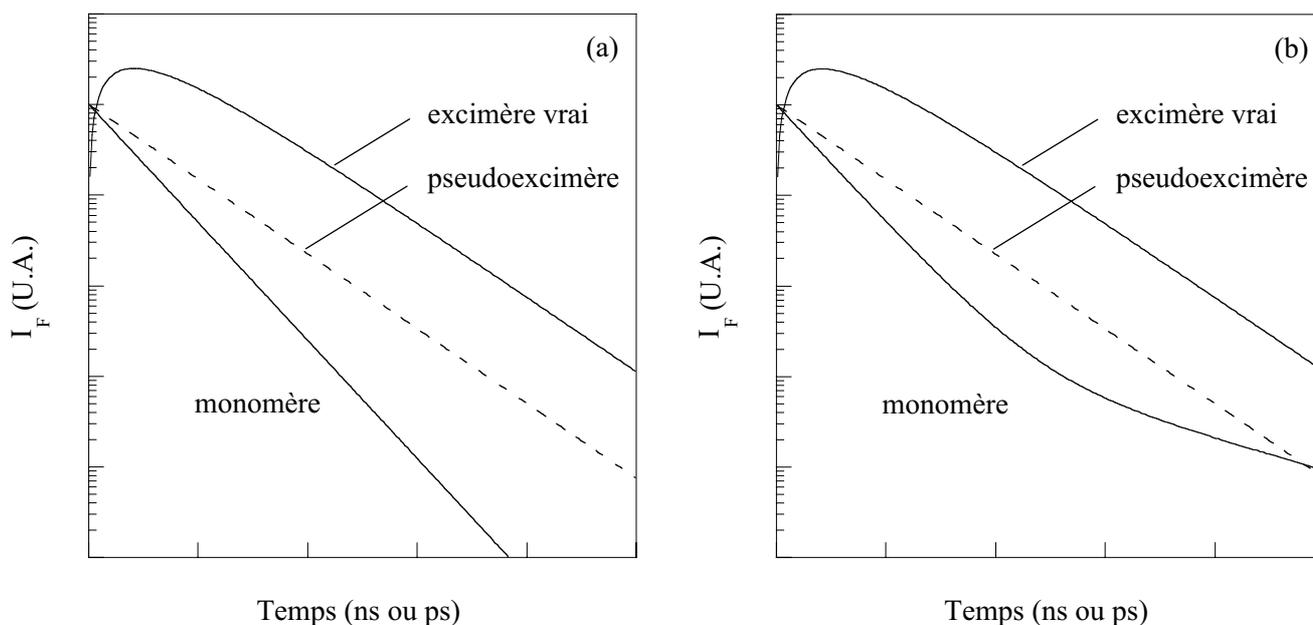


Figure 1-6 : Déclin du monomère, de l'excimère vrai et du pseudoexcimère dans le cas d'un greffage sur solide, (a) lorsque tous les monomères peuvent former des excimères ou (b) lorsqu'une population de monomères ne peut pas former d'excimères.

I.3.3. Interprétation des déclins de fluorescence lorsque tous les monomères peuvent former des excimères

Les courbes de déclin simplifiées du monomère et des excimères sont présentées en Figure 1-6 (a).

① **Fluorescence du monomère** : Le déclin est dans ce cas monoexponentiel, d'après l'équation eq. 1-7. Ce déclin dépend à la fois de la durée de vie du monomère τ_M et de la vitesse k_1 de formation des excimères.

② **Fluorescence de l'excimère vrai** : La constante de temps de montée de l'excimère vrai correspond ici exactement à la constante de temps de déclin du monomère. La constante de temps de déclin de l'excimère est dans ce cas simplifié égale à la durée de vie de l'excimère τ_E .

③ **Fluorescence du pseudoexcimère** : En revanche, la formation du pseudoexcimère est très rapide (inférieure au temps de résolution de l'appareil, c'est-à-dire à environ 10 ps) et le temps de montée n'est plus détectable.

Dans le cas d'un greffage sur solide, à partir de l'hypothèse de non-dissociation de l'excimère, les constantes de temps de montée et de déclin, à la longueur d'onde d'observation du monomère et de l'excimère, sont ainsi beaucoup plus facilement exploitables : les durées de vie τ_M et τ_E se trouvent être séparées, ce qui facilite donc l'interprétation des déclins de fluorescence.

I.4. CAS D'UN GREFFAGE HETEROGENE SUR SOLIDES

I.4.1. Schéma cinétique dans le cas d'un greffage sur solide avec des monomères isolés

Les équations eq. 1-7 et eq. 1-8 ne sont exploitables que dans le cas d'un greffage sur solide où tous les monomères sont capables de former des excimères. Or, comme nous le verrons plus tard, les sondes peuvent être distribuées de façon hétérogène sur la surface, ce qui implique l'existence de zones "denses" où les sondes sont assez proches les unes des autres pour pouvoir former des excimères, et des zones où les monomères se trouvent trop éloignées les uns des autres pour être capables de former des excimères. Seule une population de monomères peut ainsi former des excimères. Il est alors nécessaire de compléter l'intensité de fluorescence du monomère en y ajoutant une exponentielle de constante de temps τ_M correspondant au déclin de fluorescence de la population de monomères incapables de former des excimères. Les équations cinétiques deviennent alors :

$$i_M(t) = A \exp\left[-(1/\tau_M + k_1[M])t\right] + (1 - A) \exp\left[-t/\tau_M\right] \quad \text{eq. 1-9}$$

$$i_E(t) = -B \exp\left[-(1/\tau_M + k_1[M])t\right] + B \exp\left[-t/\tau_E\right] \quad \text{eq. 1-10}$$

où A et B sont les facteurs préexponentiels des déclins de fluorescence.

I.4.2. Interprétation des déclins de fluorescence pour un greffage hétérogène

Si les monomères sont distribués de façon inhomogène sur la surface, il est très probable que les déclins de fluorescence soient en réalité l'effet de distributions de constantes de temps. Les monomères et les excimères peuvent alors se trouver dans un grand nombre de microenvironnements différents, et la vitesse de formation des excimères, directement reliée à la distance séparant deux monomères, peut être très variable. Dans un tel cas, les équations eq. 1-9 et eq. 1-10 ne sont plus valables. Pour faciliter la discussion, on peut néanmoins les utiliser en considérant que les constantes de temps sont des moyennes.

① **Fluorescence monomère** : Le déclin de la fluorescence du monomère, Figure 1-6 (b), est globalement biexponentiel (eq. 1-9). Cela peut être le résultat d'une superposition de plusieurs temps de déclin, voire de distributions de temps de déclin. Deux effets sont à l'origine de cette allure de déclin de fluorescence :

- Les temps de déclin courts sont dus à la disparition des monomères excités par formation d'excimères selon le schéma suivant : $M^* + M \rightarrow (MM)^*$.
- Les temps de déclin longs représentent la désexcitation des monomères qui ne forment pas d'excimères selon le schéma suivant : $M^* \rightarrow M$. Ces temps sont fonction des interactions des monomères avec la surface, lesquels peuvent se trouver dans un grand nombre de microenvironnements différents.

② **Fluorescence excimère** : L'évolution de l'intensité de fluorescence à la longueur d'onde d'observation de l'excimère montre une montée de la fluorescence suivi d'un déclin monoexponentiel (ou d'une distribution de temps de déclin). Ainsi, il est possible dans ce cas d'attribuer schématiquement :

- **Les temps de montée** à la formation des excimères “vrais” sous l'effet de la diffusion selon le schéma suivant : $M^* + M \rightarrow (MM)^*$.
- **Les temps de déclin** à la désexcitation des excimères ainsi formés selon le schéma suivant : $(MM^*) \rightarrow (MM) \rightarrow M + M$. Ces temps peuvent varier notablement suivant la nature et la qualité des multiples interactions entre les excimères et la surface, ce qui peut donner lieu à une distribution de temps de déclin.

I.4.3. Calcul du paramètre $I_E / I_{M_{clu}}$

Le chapitre suivant mettra à profit le paramètre I_E / I_M pour comparer les échantillons greffés et étudier leurs propriétés de surface. Ce rapport peut en particulier être utile pour la construction d'un second paramètre caractéristique $I_M / I_{M_{clu}}$.

En effet, si le rapport global I_E / I_M pour une population homogène d'espèces ayant la possibilité de former des excimères est donné par l'équation eq. 1-4, l'application de cette équation à notre cas de greffage sur surfaces d'alumine nécessite (i) d'effectuer l'approximation d'une unique constante k_1 alors que nous sommes en présence d'une distribution de constantes de vitesse, (ii) de négliger la constante k_{-1} (cf. paragraphe I.3.2) et (iii) de remplacer $[M]$ par la concentration de surface θ (quantité de sondes par unité de surface).

La formation d'excimères en dehors des zones “denses” doit par ailleurs être ignorée, et la distinction doit être faite entre la concentration surfacique θ_{clu} des sondes capables de former des excimères dans les zones “denses” et la concentration surfacique θ_{iso} des sondes isolées. En ne considérant que les sondes capables de former des excimères, leur concentration de surface θ_{clu} et leur contribution à l'intensité de fluorescence monomère $I_{M_{clu}}$, la relation eq. 1-4 devient :

$$\frac{I_E}{I_{M_{clu}}} = K_1 \theta_{clu} \quad \text{eq. 1-11}$$

Le rapport $I_E / I_{M_{clu}}$ fournit ainsi une information globale sur la cinétique de la formation d'excimères et la concentration de surface en sondes, exclusivement dans les zones “denses”. L'équation eq. 1-11 peut être réécrite :

$$\frac{I_E}{I_{M_{clu}}} = \frac{I_E}{I_M} \times \frac{I_M}{I_{M_{clu}}} = K_1 \theta_{clu} \quad \text{eq. 1-12}$$

Le rapport I_E / I_M est déterminé par fluorimétrie stationnaire tandis que le rapport $I_M / I_{M_{clu}}$ représente la fraction d'intensité de fluorescence émise par les monomères capables de former des excimères. Ce dernier rapport est estimé à partir des données de fluorimétrie résolue en temps puisque le premier terme de l'équation eq. 1-9 correspond aux monomères des zones “denses”. Une telle fraction d'intensité est donc donnée par :

$$\frac{I_{M_{clu}}}{I_M} = \frac{\int_0^{\infty} \left\{ A \exp\left[-(1/\tau_M + k_1[M])t\right] \right\} dt}{\int_0^{\infty} \left\{ A \exp\left[-(1/\tau_M + k_1[M])t\right] + (1 - A) \exp\left[-(t/\tau_M)\right] \right\} dt} \quad \text{eq. 1-13}$$

Ce rapport $I_E/I_{M_{clu}}$, accessible à partir des données expérimentales obtenues à la fois par fluorimétrie stationnaire et résolue en temps, est une juste mesure de la quantité d'excimères formés, puisqu'il distingue les monomères capables de former des excimères des monomères isolés. Ce nouveau paramètre sera exploité avec succès dans le chapitre suivant.

II. DESCRIPTION DES ALUMINES ETUDIÉES

La plupart des publications à l'origine de cette méthode d'analyse de distribution spatiale des groupes hydroxyles utilisent la silice comme support. Les principales études effectuées par Lochmüller *et al.*^[12,13] ont un objectif affiché d'application à la chromatographie, pour qui la silice est un composant essentiel. Cependant, l'objectif de notre travail est l'étude de matériaux comme l'alumine. L'alumine est en effet le support le plus utilisé en catalyse de raffinage^[6] et en contrôle des émissions automobiles.^[22] Il s'agira en particulier de comparer les propriétés des phases γ et δ de l'alumine et d'examiner les effets du processus de calcination sur leur état de surface.

Par ailleurs, certains résultats ponctuels de la littérature montrent qu'il existe, en surface des alumines γ et δ , une distribution d'hydroxyles acides et basiques dont les propriétés complexes demeurent très mal définies^[23] en comparaison avec la silice. Ces hydroxyles peuvent intervenir lors de réactions catalytiques mais aussi et surtout lors de l'imprégnation de phase active (particules métalliques) sur le support oxyde afin d'obtenir le catalyseur final. Ainsi, une meilleure connaissance de cette distribution permettrait de dégager des moyens d'action sur ces réactions.

II.1. STRUCTURE DES ALUMINES γ ET δ

II.1.1. Le précurseur des alumines γ et δ : la boehmite

La boehmite, Figure 1-7, est généralement décrite comme un oxy-hydroxyde d'aluminium $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-1$). Elle est constituée d'un empilement de feuillets de n molécules doubles de $(\text{AlOOH})_2$. La déshydratation de la boehmite en alumine γ s'effectue par condensation interne d'un proton et d'un groupement hydroxyle. Il en résulte un effondrement de la structure et la formation d'un réseau CFC d'anions O^{2-} , laissant ainsi apparaître des sites tétraédriques et octaédriques qui se remplissent partiellement de cations Al^{3+} . Cette étape de *calcination* (Figure 1-8) intervient entre 300 et 800°C environ. La texture de l'alumine γ obtenue est directement reliée à la morphologie et à la taille des particules de la boehmite de départ et aux conditions opératoires. La phase δ de l'alumine est l'évolution de l'alumine γ , à une température de calcination plus élevée, par *frittage* (Figure 1-8) de plaquettes d'alumine voisines.

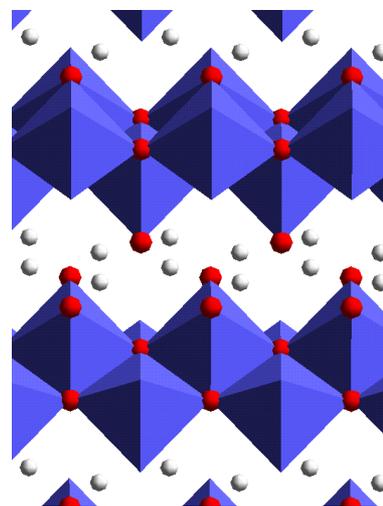


Figure 1-7 : Représentation de la structure de la boehmite. Les octaèdres représentent les sites des cations Al^{3+} avec un anion O^{2-} à chaque sommet. Les protons sont figurés en gris clair dans l'espace interstitiel.

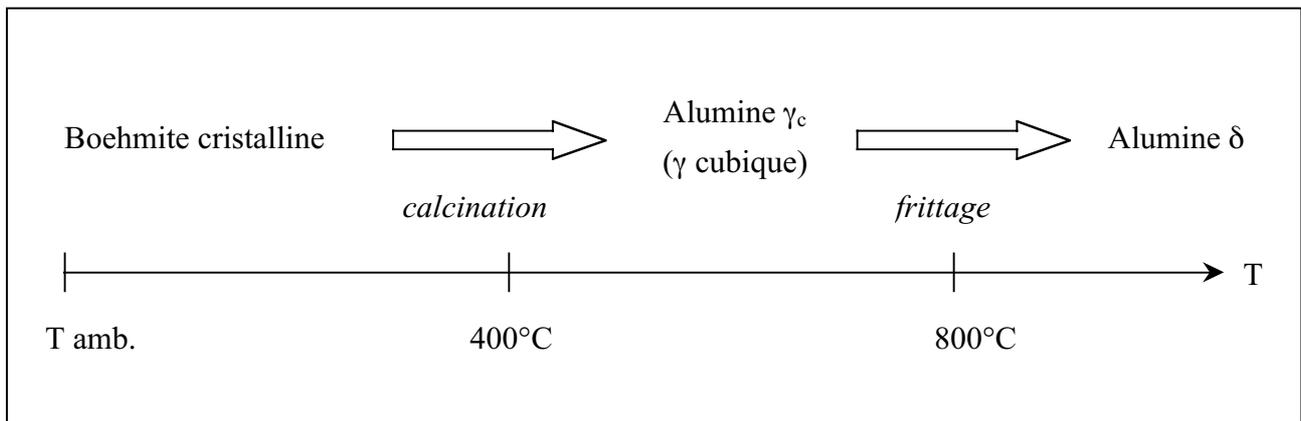


Figure 1-8 : Traitements thermiques de la boehmite précurseur des alumines.

II.1.2. Structure cristallographique

La structure des alumines γ est présentée en Figure 1-9. Cette structure cristalline est très semblable à celle du spinelle $MgAl_2O_4$ avec un certain nombre de sites cationiques lacunaires. Comparativement, leurs formules peuvent s’écrire ainsi :

- spinelle $MgAl_2O_4$: $Mg_{8\ tetra}^{2+} Al_{16\ octa}^{3+} O_{32}^{2-}$
- alumine γ : $Al_{16/3\ tetra}^{3+} []_{8/3\ tetra} Al_{16\ octa}^{3+} O_{32}^{2-}$

Il faut toutefois être conscient que ces formules n’intègrent pas le fait que la surface est recouverte de groupements hydroxyles. Par ailleurs, il est établi que la nature des faces exposées influence le comportement et les propriétés des surfaces. Selon Beaufils et Barbaux, dans le cas de l’alumine γ , la face exposée la plus fréquente est la face dite “basale” (110),^[24] puis viennent ensuite, de façon variable suivant le type d’alumine γ , les faces “latérales” (100) et (111).

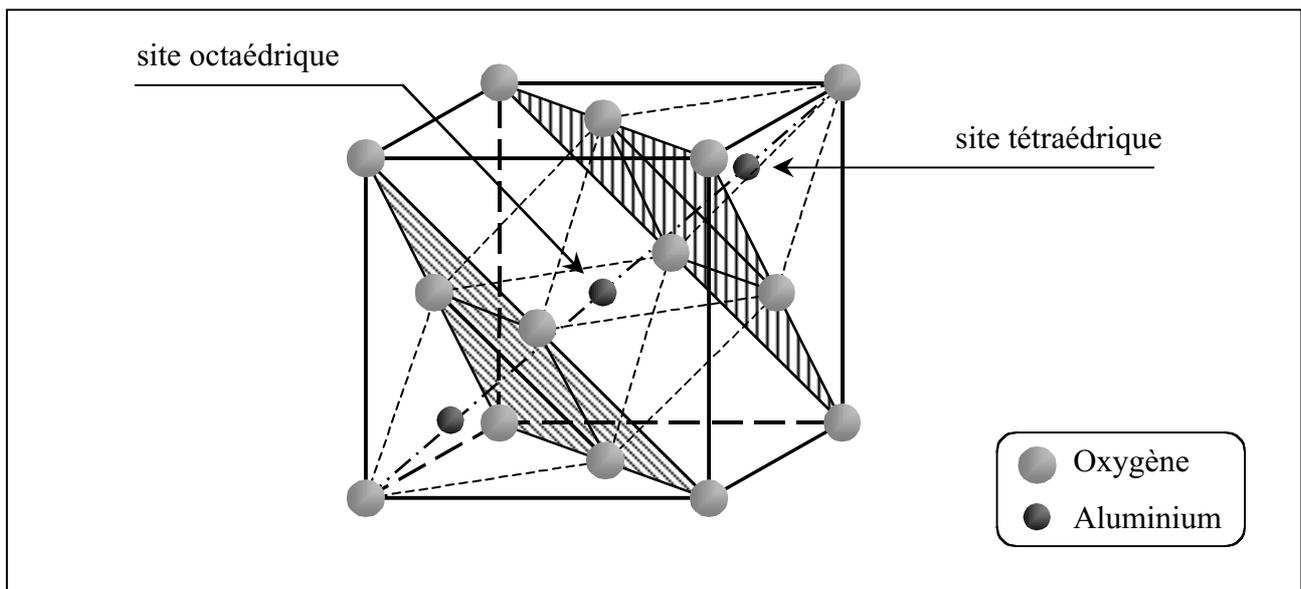


Figure 1-9 : Maille cristalline du réseau des anions O^{2-} dans l’alumine γ .

II.2. ACIDO-BASICITE DES ALUMINES γ ET δ

II.2.1. Propriétés acido-basiques des groupes hydroxyles de surface

Les propriétés acido-basiques de l'alumine γ sont liées à la nature des groupes hydroxyles et des ions qui constituent sa surface.

Le caractère acide est attribué :

- aux groupes OH cédant un H^+ (sites de Brönsted),
- aux Al^{3+} en insaturation de coordination (sites de Lewis).

Le caractère basique est dû :

- aux groupes OH conservant leur hydrogène,
- aux anions O^{2-} .

Dans les modèles de surface, l'acidité ou la basicité d'un hydroxyle de surface est directement fonction de sa densité de charge, laquelle dépend de son environnement. Plusieurs modèles décrits dans la littérature^[2,25-29] présentent des différences d'interprétation des configurations des groupes hydroxyles de surface. Mais le plus utilisé reste celui de Knözinger et Ratnasamy^[2] (Tableau 1-1). Plus récemment, des méthodes de calcul ab initio précisent encore la configuration des hydroxyles en fonction du plan exposé à la surface.^[30] Par ailleurs, Les hydroxyles de surface sont susceptibles de se déplacer en surface selon certains processus dynamiques.^[31]

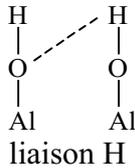
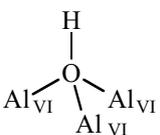
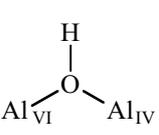
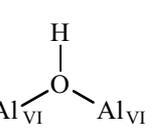
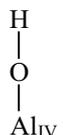
$\bar{\nu}_{OH}$ (cm ⁻¹)	3590–3650	3700–3710	3730–3735	3740–3745	3760–3780	3785–3800
Configuration	 liaison H					
Face(s) exposées(s)	–	(111)	(111)	(111) et (110)	(111) et (110)	(111), (110) et (100)
Charge	–	+ 0,5	+ 0,25	0	– 0,25	– 0,5
Caractère	acide	acide	acide	neutre	basique	basique

Tableau 1-1 : Différentes catégories d'hydroxyles en surface des alumines γ d'après le modèle de Knözinger et Ratnasamy basé sur la spectroscopie infrarouge.^[2]

II.2.2. Schéma de frittage des alumines $\gamma \rightarrow \delta$

Lors de la transition de l'alumine γ vers la phase δ , Euzen *et al.*^[8] ont constaté que les cristallites d'alumine δ sont formées par la mise en commun des faces latérales des petites plaquettes d'alumine γ . Par ailleurs, ils remarquent par spectroscopie infrarouge directe que les hydroxyles basiques ($\bar{\nu}_{OH} \sim 3775$ cm⁻¹) sont éliminés les premiers lors de la transition $\gamma \rightarrow \delta$, conformément à plusieurs études précédentes.^[32] Par suite, ils suggèrent que la formation des cristallites d'alumine δ par frittage est initiée par la création de ponts Al–O–Al entre les plaquettes d'alumine γ . Ces ponts

résulteraient donc de la condensation de groupes OH basiques appartenant principalement aux faces latérales (100) et (111) de plaquettes adjacentes (schéma Figure 1-10).

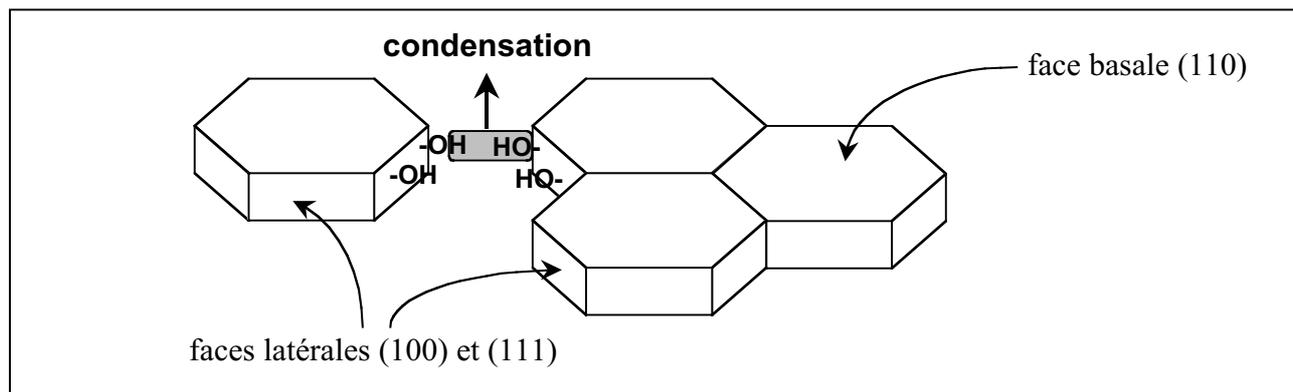


Figure 1-10 : Schéma de frittage des alumines $\gamma \rightarrow \delta$.

II.2.3. Cas particulier des hydroxyles basiques (vers 3775 cm^{-1})

Morterra *et al.*^[3] rapportent que la forte réactivité des groupes OH absorbant à $\bar{\nu}_{\text{OH}} \sim 3775 \text{ cm}^{-1}$ reflète principalement leur grande accessibilité vis-à-vis de molécules-sondes. Ces hydroxyles seraient localisés dans des zones particulièrement exposées comme les défauts structuraux originels des cristallites tels que les coins, arêtes ou marches. Ces défauts seraient assez fréquents dans des systèmes poreux de surface spécifique élevée.

Par ailleurs, le tétraéthoxysilane (TEOS) réagit avec les hydroxyles les plus basiques (à 3775 cm^{-1}) de manière préférentielle, et n'affecte pas les hydroxyles neutres ou acides de l'alumine γ .^[33] Or la réactivité du TEOS est a priori similaire à celle de la sonde possédant un groupement greffant triéthoxysilylé prévue pour notre étude, comme nous le verrons ultérieurement. Ce sont donc sur ces hydroxyles basiques (ou hydroxyles dits "les plus réactifs") que la sonde est susceptible de se greffer préférentiellement.

II.2.4. Caractéristiques moyennes des surfaces d'alumine γ

D'après la littérature, les caractéristiques moyennes de surface des alumines γ sont les suivantes :^[23]

- ① Il y a environ 5 Al^{3+} octaédriques et 3 Al^{3+} tétraédriques de surface par nm^2 .
- ② Les Al^{3+} de surface représentent environ un quart des cations aluminium totaux.
- ③ La densité moyenne des hydroxyles est de l'ordre de 14 OH nm^{-2} pour une surface totalement hydroxylée, et d'environ 3 OH nm^{-2} pour une surface prétraitée à 500°C .
- ④ Pour une surface complètement hydroxylée, la densité moyenne des hydroxyles par face est de 18 OH nm^{-2} pour la face (110), de $14,5 \text{ OH nm}^{-2}$ pour la face (111) et de $12,5 \text{ OH nm}^{-2}$ pour la face (100).
- ⑤ Etant données le type des hydroxyles par face selon Knözinger, l'ordre des faces par densité décroissante d'OH réactifs est : (100) > (111), (110).
- ⑥ La deshydroxylation (condensation de groupes OH voisins) conduit à 500°C à la formation d'environ $5 \text{ sites acides de Lewis nm}^{-2}$ et $5 \text{ sites basiques de Lewis nm}^{-2}$.

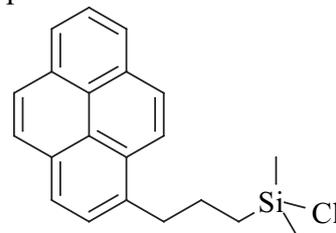
III. LE GREFFAGE DE PYRENE SUR SILICE

III.1. SONDE MOLECULAIRE EMPLOYEE ANTERIEUREMENT

Cette étude a pour origine les résultats obtenus par Lochmüller *et al.* sur une silice.^[13] Il a ainsi pu observer l'influence du prétraitement thermique^[34] et du solvant^[35-38] sur la formation d'excimères (la caractérisation de surface mettant à profit le transfert d'énergie a quant à lui été étudié par Thomas^[39]). Lochmüller a choisi la technique de greffage du pyrène de préférence à sa simple adsorption.^[40,41] Le pyrène s'adsorbe en effet en "couches"^[18] et forme des microcristaux pouvant recouvrir plusieurs dizaines de groupes hydroxyles. Or il faut, dans la mesure du possible, associer à toute sonde un unique groupe hydroxyle.

Par ailleurs, plus la chaîne carbonée porteuse de la sonde fluorescente est longue et flexible, moins la détermination de la distribution des groupements hydroxyles est précise.^[35,36] Cette chaîne carbonée doit en outre être non ramifiée, de manière à proscrire toute gêne stérique qui pourrait survenir au moment du greffage d'une seconde sonde au voisinage de la première.

Au vu de ces remarques, Lochmüller *et al.* ont synthétisé la sonde **1** [3-(3-pyrényl)propyl]chlorodiméthylsilane (3-PPS), représentée ci-contre.^[12] Cette molécule est composée d'un fluorophore (le pyrène), suivi d'une courte chaîne carbonée flexible et d'une fonction chlorosilane susceptible de se greffer sur les hydroxyles de surface par liaison covalente.



1 : Sonde 3-PPS

III.2. RESULTATS OBTENUS PAR FLUORIMETRIE

III.2.1. Interprétation discutable de la fluorescence par Lochmüller

Lochmüller a étudié les spectres obtenus par fluorimétrie stationnaire et résolue dans le temps de la sonde **1** (3-PPS) greffée à la surface d'une silice. Son raisonnement repose sur l'observation d'une émission d'excimères pour une distance moyenne entre deux sites de greffage supérieure à la distance critique de 18,4 Å, distance maximale estimée entre deux sondes greffées pour pouvoir former des excimères. Nous reviendrons plus tard sur l'ambiguïté que représente cette estimation (la méthode de Unger^[42] utilisée ici pour le calcul d'une distance moyenne étant inadaptée). Il aboutit ainsi naturellement à une hétérogénéité de la répartition des groupes hydroxyles à la surface de la silice. Les déclins de fluorescence du monomère obtenus ont ensuite pu être ajustés numériquement par une somme de trois exponentielles discrètes :^[13]

$$i_M(t) = A_1 \exp\left[-t/\tau_1\right] + A_2 \exp\left[-t/\tau_2\right] + A_3 \exp\left[-t/\tau_3\right] \quad \text{eq. 1-14}$$

Il a été conclu que ces trois exponentielles résultent de la présence de trois populations distinctes de monomères : la valeur de l'amplitude normalisée A_i du monomère représenterait alors la fraction de la population de monomères dont l'intensité de fluorescence décroît avec une constante de temps τ_i .

Ces dernières hypothèses sont cependant inappropriées, et risquent de masquer une hétérogénéité significative pouvant conduire à une représentation trop simplifiée quant aux microenvironnements des fluorophores :^[16] un déclin triexponentiel ne signifie pas nécessairement la présence de durées de vie de trois populations distinctes de monomères. Ceci n'est valable que dans le cas où l'on est en présence d'un mélange de trois molécules différentes et qui n'interagissent pas, ou bien le cas d'une molécule dans trois microenvironnements différents. Or il existe ici un très grand nombre de microenvironnements différents du monomère et de nombreux conformères capables de former l'excimère. Ce point délicat sera discuté dans le chapitre suivant.

III.2.2. Influence du solvant

Bien que la proximité et la distribution des hydroxyles chimiquement actifs dirige la répartition des molécules greffées en surface, le solvant peut affecter de 20 % la distribution des conformations moléculaires d'après Lochmüller.^[13] Les molécules peuvent en effet être plaquées à la surface (méthanol, acétonitrile) ou au contraire être complètement étirées (THF, hexane) en fonction des propriétés de polarité et de solvation du solvant. Le moteur de ce phénomène est la capacité de la molécule greffée à réduire ou accroître la surface en contact avec le solvant. L'influence du solvant sur les différentes populations de monomères apparaît par un allongement du temps de montée de l'excimère dans les solvants apolaires, nécessaire à la réorientation des ligands greffés pour se placer dans la configuration optimale en vue de la formation de l'excimère.

CONCLUSION

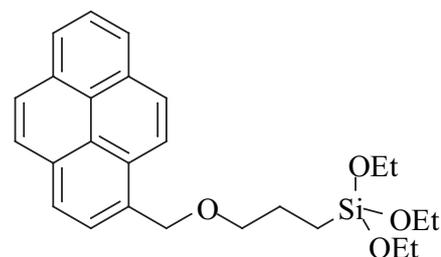
Les travaux menés par Lochmüller sur des silices ont montré qu'il existe selon toute probabilité une répartition hétérogène de groupes hydroxyles sur leur surface. Cependant, une interprétation erronée des déclins de fluorescence n'a pas permis d'aboutir à une véritable quantification de cette répartition à la surface de silice. L'étude de surfaces d'alumines n'a par ailleurs pas encore été effectuée.

Un certain nombre de difficultés et d'hypothèses subsistent donc à ce stade des connaissances sur le sujet. En effet, l'état de la surface des alumines, leur tortuosité et la réactivité des hydroxyles de surface sont à prendre en compte tout au long de cette étude. L'influence du solvant sur les spectres de fluorescence est ensuite à déterminer dans le cas des supports alumines. Et enfin, la modélisation de déclins de fluorescence présentant des distributions de constantes de temps et leur interprétation risquent d'être particulièrement délicates.

Les essais de synthèses menées précédemment au laboratoire d'un dérivé du pyrène comportant un groupe chlorosilane semblable à celui employé par Lochmüller n'ont pas abouti : les composés de type chlorosilane sont des composés très hydrolysables, la liaison Si-Cl réagit violemment avec toute trace d'eau. Ces précurseurs ne sont en général ni caractérisables ni purifiables et très facilement dégradables.

Une alternative consiste donc à remplacer le groupement greffant de la molécule **1** par un groupe triéthoxysilane plus stable (déjà employé au Chapitre 2 de la Première Partie), tout en conservant l'architecture générale de la molécule. La réactivité d'une telle sonde avec les hydroxyles de surface est alors proche de celle du tétraéthoxysilane (TEOS).

Ainsi, la nouvelle sonde **2** choisie pour notre étude est le [3-(Pyrène-1-ylméthoxy)propyl]triéthoxysilane (PPTEOS). La chaîne carbonnée et le fluorophore à base de pyrène sont tout-à-fait analogue à la sonde **1** et permettent la comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus par l'équipe de Lochmüller.



2 : Sonde PPTEOS

Les objectifs de ce travail de recherche sont ainsi de plusieurs ordres. Il s'agit d'une part de synthétiser la nouvelle sonde **2** possédant un groupe greffant triéthoxysilane et d'obtenir un greffage suffisamment important sur deux types d'alumines (γ et δ). D'autre part, l'observation par fluorimétrie stationnaire et résolue en temps de la formation des excimères doit permettre de caractériser les propriétés de répartition des groupes hydroxyles de surface pour les deux types d'alumines.

Références bibliographiques

1. A.A. Tsyganenko and V.N. Filimonov. "Infrared spectra of surface hydroxyl groups and crystalline structure of oxides", *J. Mol. Struct.*, **1973**, 19, 579-589.
2. H. Knözinger and P. Ratnasamy. "Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites", *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1978**, 17 (1), 31-70.
3. C. Morterra and G. Magnacca. "A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species", *Catal. Today*, **1996**, 27, 497-532.
4. J. Hietala, A. Root and P. Knuutila. "The Surface Acidity of Pure and Modified Aluminas in Re/Al₂O₃ Metathesis Catalysts as Studied by ¹H MAS NMR Spectroscopy and Its Importance in the Ethenolysis of 1,5-Cyclooctadiene", *J. Catal.*, **1994**, 150, 46-55.
5. H. Sang, H.Y. Chu and J.H. Lunsford. "An NMR study of acid sites on chlorided alumina catalysts using trimethylphosphine as a probe", *Catal. Lett.*, **1994**, 26, 235-246.
6. P. Braunstein, H.-P. Kormann, W. Meyer-Zaika, R. Pugin and G. Schmid. "Strategies for the Anchoring of Metal Complexes, Clusters, and Colloids Inside Nanoporous Alumina Membranes", *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6 (24), 4637-4646.
7. G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp. "The Handbook of Heterogeneous Catalysis", **1997**, Wiley-VCH: Weinheim.
8. P. Euzen, X. Krokidis, P. Raybaud, H. Toulhoat, J.L. Le Loarer, J.-P. Jolivet and C. Froidefond. "Alumina (Chap. 4, 7, 9)", in *Handbook of Porous Materials*, F. Schueth, K. Sing and J. Weitkamp (eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, **2002**, pp. 1591-1677.
9. D. Coster, A.L. Blumenfeld and J.J. Fripiat. "Lewis Acid Sites and Surface Aluminium in Aluminas and Zeolites: A High-Resolution NMR Study", *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98 (24), 6201-6211.
10. J.-F. Lambert and M. Che. "The molecular approach to supported catalysts synthesis: state of the art and future challenges", *J. Mol. Catal. A*, **2000**, 162, 5-18.
11. A.A. Tsyganenko and P.P. Mardilovich. "Structure of alumina surfaces", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, 92 (23), 4843-4852.
12. C.H. Lochmüller, A.S. Colborn and M.L. Hunnicutt. "Organization and Distribution of Molecules Chemically Bound to Silica", *Anal. Chem.*, **1983**, 55, 1344-1348.
13. C.H. Lochmüller, A.S. Colborn, M.L. Hunnicutt and J.M. Harris. "Bound Pyrene Excimer Photophysics and the Organization and Distribution of Reaction Sites on Silica", *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 4077-4082.
14. B. Valeur. "Molecular Fluorescence. Principles and Applications", **2002**, Wiley-VCH: Weinheim.
15. J.B. Birks. "Photophysics of Aromatic Molecules", **1970**, John Wiley & Sons: London.
16. K. Zachariasse. "Excimer formation with pyrenes on silica surfaces", in *Photochemistry on solid surfaces*, M. Anpo and T. Matsuura (eds.), Elsevier, **1989**, pp. 48-78.
17. J.B. Birks. "Photophysics of aromatic molecules-a postscript", in *Organic Molecular Photophysics*, J.B. Birks (ed.), Vol. 2, John Wiley & Sons: London, **1975**.
18. R.K. Bauer, P. de Mayo, W.R. Ware and K.C. Wu. "Surface Photochemistry. The Photophysics of Pyrene Adsorbed on Silica Gel, Alumina, and Calcium Fluoride", *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 3781-3789.
19. M. Kasha, H.R. Rawls and M. Ashraf El-Bayoumi. "The Exciton Model in Molecular Spectroscopy", *Pure Appl. Chem.*, **1965**, 11, 371-392.
20. C.H. Lochmüller, M.T. Kersey and T.J. Wenzel. "Luminescence spectrometric studies of silica-bound and adsorbed molecules", *Chem. Modif. Surf.*, **1990**, 109-125.

21. R.K. Bauer, P. de Mayo, K. Okada, W.R. Ware and K.C. Wu. "Surface Photochemistry. The Effects of Coadsorbed Molecules on Pyrene Luminescence and Acenaphthylene Dimerization on Silica Gel", *J. Phys. Chem.*, **1983**, 87 (3), 460-466.
22. K. Taylor. "Nitric Oxide Catalysis in Automotive Exhaust Systems", *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1993**, 35 (4), 457-481.
23. D. Guillaume. "Modification et Caractérisation des Sites Responsables du Craquage Acide sur des Supports à Base d'Alumine", ENSPM-Paris VI, Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs, Thèse Spécialité Sciences Pétrolières, **1997**.
24. J.P. Beaufile and Y. Barbaux. "Détermination, par diffraction différentielle de neutrons, des faces cristallines exposées par des supports de catalyseurs en poudre", *J. Chim. Phys.*, **1981**, 78 (4), 347-352.
25. J.B. Péri. "A Model for the Surface of γ -Alumina", *J. Phys. Chem.*, **1965**, 69, 220-230.
26. A.A. Tsyganenko and V.N. Filimonov. "Infrared spectra of surface hydroxyl groups and crystalline structure of oxides", *Spectrosc. Lett.*, **1972**, 5 (12), 477-487.
27. B.M. Saad, V.A. Ivanov, J.C. Lavalley, P. Nortier and F. Luck. "Comparative study of the effects of sodium impurity and amorphisation on the Lewis acidity of γ -alumina", *Appl. Catal. A*, **1993**, 94, 71-83.
28. Y. Chen and L. Zhang. "Surface interaction model of γ -alumina-supported metal oxides", *Catal. Lett.*, **1992**, 12, 51-62.
29. G. Busca, V. Lorenzelli, G. Ramis and R.J. Willey. "Surface Sites on Spinel-Type and Corundum-Type Metal Oxide Powders", *Langmuir*, **1993**, 9 (6), 1492-1499.
30. M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen and H. Toulhoat. "Hydroxyl Groups on γ -Alumina Surfaces: A DFT Study", *J. Catal.*, **2002**, 211, 1-5.
31. B.A. Huggins and P.D. Ellis. "²⁷Al Nuclear Magnetic Resonance Study of Aluminas and Their Surfaces", *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114 (6), 2098-2108.
32. C. Morterra, V. Bolis and G. Magnacca. "IR Spectroscopic and Microcalorimetric Characterization of Lewis Acid Sites on (Transition Phase) Al₂O₃ Using Adsorbed CO", *Langmuir*, **1994**, 10, 1812-1824.
33. P. Sarrazin, S. Kasztelan, N. Zanier-Szydowski, J.P. Bonnelle and J. Grimblot. "Interaction of Oxomolybdenum Species with γ -Al₂O₃ and γ -Al₂O₃ Modified by Silicon. 1. The SiO₂/ γ -Al₂O₃ System", *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97 (22), 5947-5953.
34. C.H. Lochmüller and M.T. Kersey. "Effect of Thermal Pretreatment on the Surface Reactivity of Amorphous Silica", *Langmuir*, **1988**, 4, 572-578.
35. M.L. Hunnicutt, J.M. Harris and C.H. Lochmüller. "Surface Perturbation of Vibrational Transitions of Pyrenesilanes Bound to Silica Gel", *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89 (24), 5246-5250.
36. C.H. Lochmüller and M.L. Hunnicutt. "Solvent-Induced Conformational Changes on Chemically Modified Silica Surfaces", *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90 (18), 4318-4322.
37. C.H. Lochmüller and T.J. Wenzel. "Spectroscopic Studies of Pyrene at Silica Interfaces", *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 4230-4235.
38. C.H. Lochmüller and M.T. Kersey. "Examination of covalently bound polymeric stationary phases by luminescence spectroscopy", *Anal. Chim. Acta*, **1987**, 200, 143-150.
39. J.K. Thomas. "Characterization of Surfaces by Excited States", *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 267-276.
40. R.K. Bauer, Borenstein, P. de Mayo, K. Okada, Rafalska, W.R. Ware and K.C. Wu. "Surface Photochemistry: Translational Motion of Organic Molecules Adsorbed on Silica Gel and Its Consequences", *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104 (17), 4635-4644.
41. S. Pankasem and J.K. Thomas. "Pyrene, Pyrene Derivatives, and 1,1'-Binaphthyl as Luminescent Probes for Photophysical Studies of Alumina Surfaces", *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 7385-7393.
42. K.K. Unger. "Porous Silica", **1968**, Elsevier: New York.

Chapitre 2 : Etude de la répartition des hydroxyles à la surface d'alumines via le greffage de dérivés silylés du pyrène

INTRODUCTION	180
I. PREPARATION DES ECHANTILLONS	181
<i>I.1. Alumines étudiées</i>	181
<i>I.2. Synthèse de la sonde moléculaire</i>	183
<i>I.3. Greffage sur alumine</i>	187
II. ETUDES PAR FLUORIMETRIE STATIONNAIRE	191
<i>II.1. Commentaires généraux</i>	191
<i>II.2. Evolution temporelle des spectres de fluorescence</i>	191
<i>II.3. Comparaison des différents échantillons dans l'acétonitrile</i>	197
III. DISCUSSION SUR LES ASPECTS DE DISTRIBUTIONS	199
<i>III.1. Distribution des OH, distribution des sondes</i>	199
<i>III.2. Simulation de Monte-Carlo de la distribution statistique des sondes</i>	202
<i>III.3. Conclusions sur la répartition des OH</i>	204
IV. ETUDES PAR FLUORIMETRIE RESOLUE EN TEMPS	207
<i>IV.1. Conditions expérimentales</i>	207
<i>IV.2. Commentaires généraux sur les déclins</i>	207
<i>IV.3. Modèle des exponentielles étendues</i>	209
<i>IV.4. Résultats</i>	211
<i>IV.5. Discussion</i>	213
<i>IV.6. Récapitulatif et conclusion</i>	217
CONCLUSION	221
Références bibliographiques	223

Chapitre 2 : Etude de la répartition des hydroxyles à la surface d'alumines via le greffage de dérivés silylés du pyrène

INTRODUCTION

Nous avons introduit dans le premier chapitre l'objectif dans lequel s'inscrit notre travail : il s'agit de caractériser la surface de supports de type alumine utilisés en catalyse. Ce projet est très vaste et une grande quantité d'études ont apporté des éléments de compréhension de la structure et des propriétés de la surface des alumines en faisant appel à de multiples techniques. En particulier, la méthode ébauchée par Lochmüller tirant profit de la fluorescence s'avère très prometteuse pour décrire la répartition des groupes hydroxyles, inaccessible par d'autres techniques.

Ce deuxième chapitre apporte ainsi une nouvelle approche concernant l'étude de surfaces d'alumine, complémentaire aux méthodes d'analyse classiques et compatible avec les principaux travaux de la littérature. De manière générale, l'effort sera porté sur l'évaluation exhaustive des différents paramètres susceptibles d'influencer le comportement des sondes et leurs propriétés de fluorescence : réactivité des hydroxyles, nature du solvant, temps de contact avec le solvant, taux de greffage, texture des alumines et présence de dioxygène... Une étude de la répartition des groupes hydroxyles ne devient réalisable qu'après avoir examiné en détail tous ces paramètres.

La première partie de ce chapitre donnera une description générale des alumines étudiées, puis explicitera les différentes étapes menant à la préparation des échantillons d'alumines greffées, du prétraitement des alumines au greffage en passant par la synthèse organique de la sonde. En seconde partie seront présentés les résultats obtenus par fluorimétrie stationnaire permettant de définir les conditions opératoires optimales pour étudier la fluorescence de ces systèmes et d'obtenir quelques premiers éléments de comparaison entre les phases γ et δ de l'alumine. Une étude concernant les différents aspects de notre étude qui font appel aux distributions et une simulation informatique de type Monte-Carlo seront explicitées dans une troisième partie dans le but de rationaliser les discussions sur la répartition des hydroxyles. Enfin, une dernière partie permettra de donner une description simple et précise de la distribution des groupes OH en surface et d'affiner le schéma de frittage $\gamma \rightarrow \delta$ grâce aux résultats accessibles par fluorimétrie résolue en temps.

I. PREPARATION DES ECHANTILLONS

I.1. ALUMINES ETUDIÉES

I.1.1. Caractéristiques des alumines étudiées

Types d’alumines

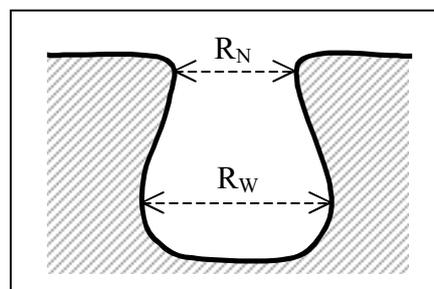
Les supports oxydes utilisés sont deux alumines commerciales CONDEA de morphologie différentes : une alumine γ_c (γ cubique) (Puralox SCFa–230) et une alumine δ (Puralox SCFa–90). Ces deux alumines sont formées à partir d’un précurseur identique, une boehmite cristalline de type Pural, mais à des températures de transition de phase différentes .^[1]

- L’alumine γ_c SCFa–230 a subi une température de calcination comprise entre 650 et 700°C. Les plaquettes d’alumine sont de petites tailles et présentent une surface spécifique relativement élevée.
- L’alumine δ SCFa–90 a subi une déshydroxylation plus poussée (800–850°C) favorisant un frittage entre plaquettes plus important. Ces plaquettes d’alumine sont ainsi de plus grande taille, avec une surface spécifique plus faible. Elles présentent de plus une densité moindre de groupes hydroxyles en surface.

Les diamètres des grains d’alumine sont répartis entre 1 et 300 μm .

Texture par Adsorption et Désorption de N_2

La surface spécifique des différents types d’alumines ainsi que la forme, le diamètre moyen et le volume total des pores sont accessibles par adsorption et désorption de diazote (méthode BET : Brunauer, Emmett et Teller).^[2] Les résultats de telles analyses, réalisées par l’IFP, sont présentés dans le Tableau 2-1 ci-dessous :



	γ : SCFa–230	δ : SCFa–90
Surface spécifique mesurée ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	235	104
Forme des pores	“bouteille”	“bouteille”
Diamètre des pores au “col” R_N (nm)	6 ± 2	12 ± 3
Diamètre des pores au “ventre” R_W (nm)	8 ± 3	17 ± 7

Tableau 2-1 : Caractéristiques des alumines γ et δ .

I.1.2. Traitement thermique et caractérisation

Traitement thermique des alumines avant greffage

Les alumines sont prétraitées dans un réacteur sous atmosphère inerte d'hélium à 550°C pendant 3 heures (vitesse de montée en température : 10°C min⁻¹). Ce prétraitement permet de deshydroxyler les surfaces des alumines jusqu'à un taux d'hydroxyles de l'ordre de 3 OH nm⁻² (élimination des hydroxyles dus à l'eau atmosphérique adsorbée). Les alumines ainsi activées sont stockées sous atmosphère inerte d'argon afin d'éviter toute réhydroxylation de la surface.

Etude infrarouge des alumines γ et δ

Une étude infrarouge préliminaire des alumines avant greffage permet de quantifier et de caractériser la nature des hydroxyles présents à la surface. La Figure 2-1 donne les spectres infrarouge des alumines γ et δ (activées à 450°C afin d'éliminer toute eau adsorbée) dans la zone 3500–3900 cm⁻¹. Les spectres observés sont composés de trois bandes principales vers ~ 3690, ~ 3730 et ~ 3780–3800 cm⁻¹ attribuées aux groupes hydroxyles de surface^[3] (cf. paragraphe II.2 du Chapitre 1). D'après l'échelle d'acido-basicité proposée par Knözinger et Ratnasamy dans le Tableau 1-1, les hydroxyles acides donnent une bande vers ~ 3690 cm⁻¹, la bande située à ~ 3730 cm⁻¹ est due aux hydroxyles neutres et acides, tandis que les bandes à des nombres d'onde supérieurs (~ 3775 et ~ 3795 cm⁻¹) correspondent aux hydroxyles basiques. Ces bandes à ~ 3775 cm⁻¹ et ~ 3795 cm⁻¹ sont attribuées à des hydroxyles basiques terminaux coordonnés à des atomes d'aluminium respectivement tétraédriques (Al^{IV}) et octaédriques (Al^{VI}). Comme décrit précédemment (paragraphe II.2.3 du Chapitre 1), les hydroxyles basiques à ~ 3775 cm⁻¹, situés dans des zones accessibles et au niveau de défauts structuraux des cristallites, sont susceptibles de se révéler particulièrement réactifs vis-à-vis du greffage de la sonde.

La Figure 2-1 montre que l'alumine δ possède de manière générale une plus faible quantité d'hydroxyles à la surface que l'alumine γ . En particulier, la disparition de la bande à ~ 3775 cm⁻¹ correspondant aux hydroxyles basiques "les plus réactifs" sont en accord avec le schéma de frittage $\gamma \rightarrow \delta$ proposé par Euzen (Figure 1-10) ainsi qu'avec un ordre cristallin plus élevé observé pour cette l'alumine δ par Marchese *et al.*^[4] La conservation de la bande à ~ 3795 cm⁻¹ a également déjà été remarqué sur des composés analogues.

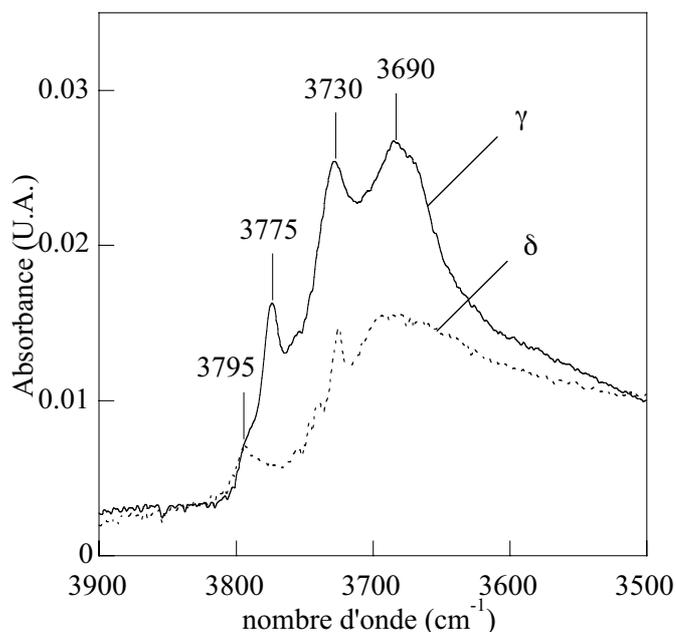


Figure 2-1 : Spectres infrarouge des alumines γ et δ dans la région ν_{OH} .

I.2. SYNTHÈSE DE LA SONDE MOLECULAIRE

I.2.1. Synthèse organique de la sonde

La première étape de la synthèse, permettant d'obtenir le 1-allyloxyméthylpyrène, consiste à faire réagir l'anion du pyrèneméthanol **3**, obtenu en présence d'hydrure de sodium dans la DMF, avec le bromure d'allyle selon une substitution nucléophile (Schéma 2-1). Le composé **4** est obtenu avec un rendement de 41 %.

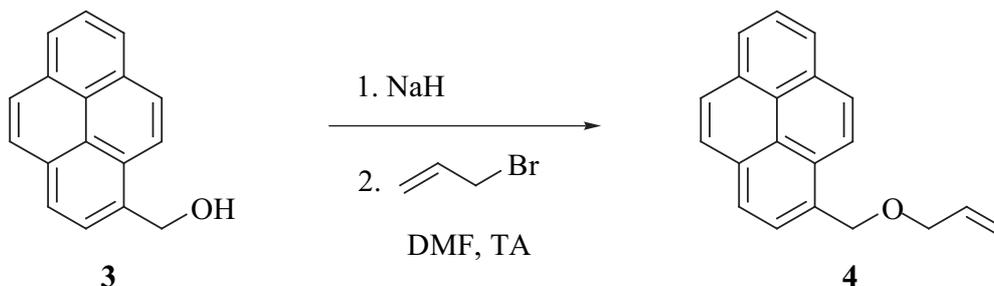


Schéma 2-1 : Synthèse du 1-allyloxyméthylpyrène.

La synthèse du dérivé silylé PPTEOS **2** est réalisée par addition électrophile du triéthoxysilane sur la double liaison du 1-allyloxyméthylpyrène **4** en présence d'acide hexachloroplatinique (H_2PtCl_6), suivant le mode opératoire décrit par Lochmüller (Schéma 2-2).^[5] Le rendement obtenu est de 49 %. Le spectre RMN ^1H du produit et la microanalyse démontrent la présence du PPTEOS avec une bonne pureté, et écarte la possibilité de formation de polymères silylés du pyrène (dimères, trimères...).

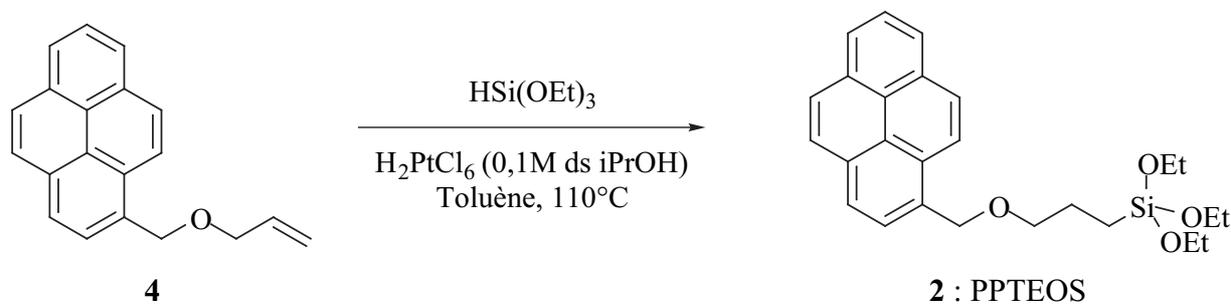


Schéma 2-2 : Synthèse du précurseur silylé PPTEOS.

I.2.2. Modélisation moléculaire de la sonde

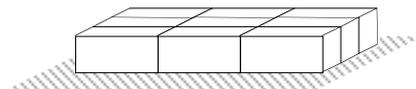
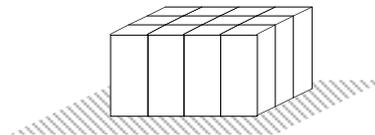
La sonde utilisée pour notre étude a été modélisée par le logiciel *Chem3D Pro*[™] de Cambridge Soft Corporation. Ce logiciel permet de calculer la conformation la plus stable de la molécule. La recherche d'un minimum d'énergie résulte d'un calcul de mécanique moléculaire de type MM2. Les résultats obtenus restent approximatifs, mais permettent d'avoir un aperçu des caractéristiques stériques de la sonde.

Forme du monomère, calculs de gêne stérique

Si l'on suppose la molécule sonde la plus étirée possible, ses dimensions stériques peuvent être assimilées à celles d'un parallélépipède de dimensions : $16,3 \text{ \AA} \times 8,2 \text{ \AA} \times 7,2 \text{ \AA}$ (Figure 2-2).

En considérant toutes les molécules greffées en surface en contact les unes avec les autres, les dimensions stériques de la molécule permettent de calculer le taux de recouvrement maximal autorisé par le greffage.

- Si les molécules sont disposées perpendiculairement à la surface (conformation étirée), la concentration surfacique maximale est de **1,7 molécules nm^{-2}** .
- Si les molécules sont plaquées contre la surface, la concentration surfacique maximale est de **0,9 molécules nm^{-2}** .



Ces valeurs maximales permettront de valider par la suite les mesures de concentration de surface expérimentales.

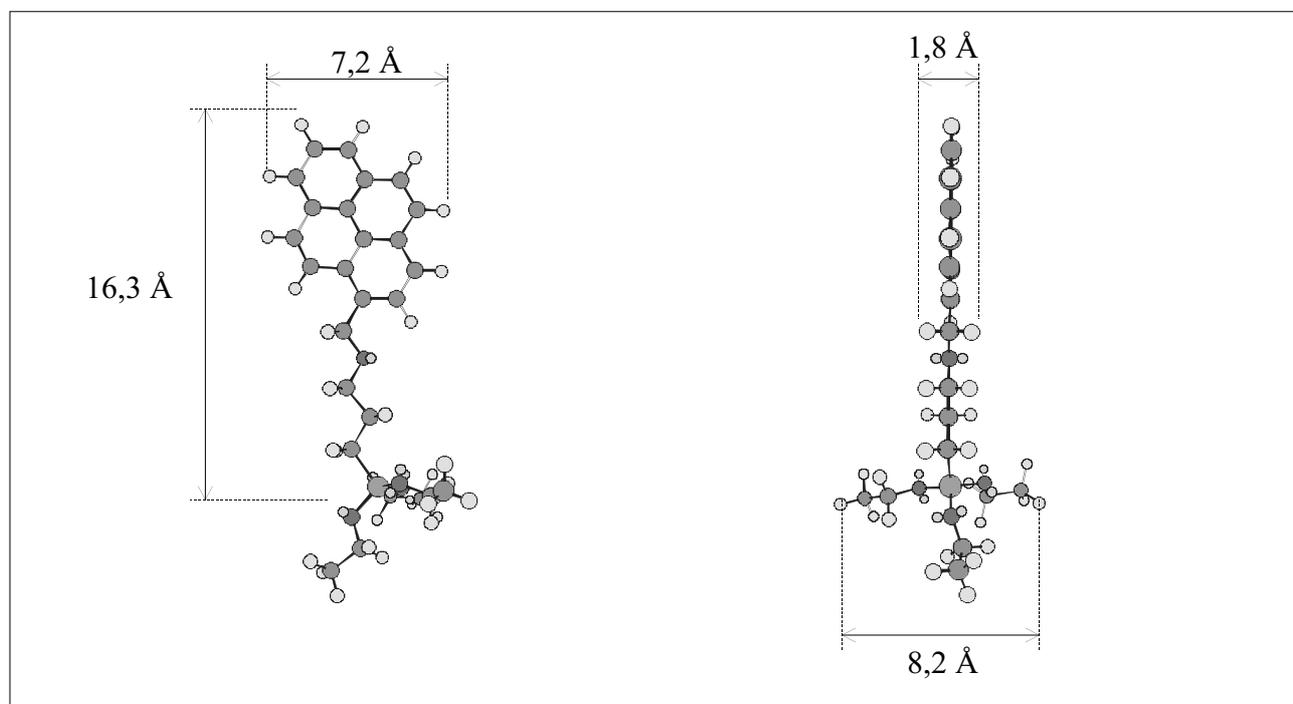


Figure 2-2 : Modélisation moléculaire du PPTEOS (Chem3D ProTM, minimisation MM2).

Forme des divers excimères

Les dimères de la sonde ont pu être modélisés à partir de deux molécules identiques. Ces dimères ont plusieurs configurations possibles, comme le montre Lochmüller.^[6] La conformation la plus stable de ces dimères permet d'accéder aux distances requises entre deux greffons pour autoriser (ou non) la formation d'excimères (voir Figure 2-3). La distance maximale entre deux sondes greffées pour que la formation d'excimères soit possible sera exploitée plus loin : $D_{\text{max}} = 19 \text{ \AA}$.

Afin de valider ces calculs, il est intéressant de remarquer que le logiciel Chem3D ProTM trouve une distance d'équilibre entre deux molécules de pyrène de l'ordre de $3,4 \text{ \AA}$, décalés l'un par rapport à l'autre d'une longueur de liaison. Ces résultats sont similaires à ceux fournis par Birks.^[7]

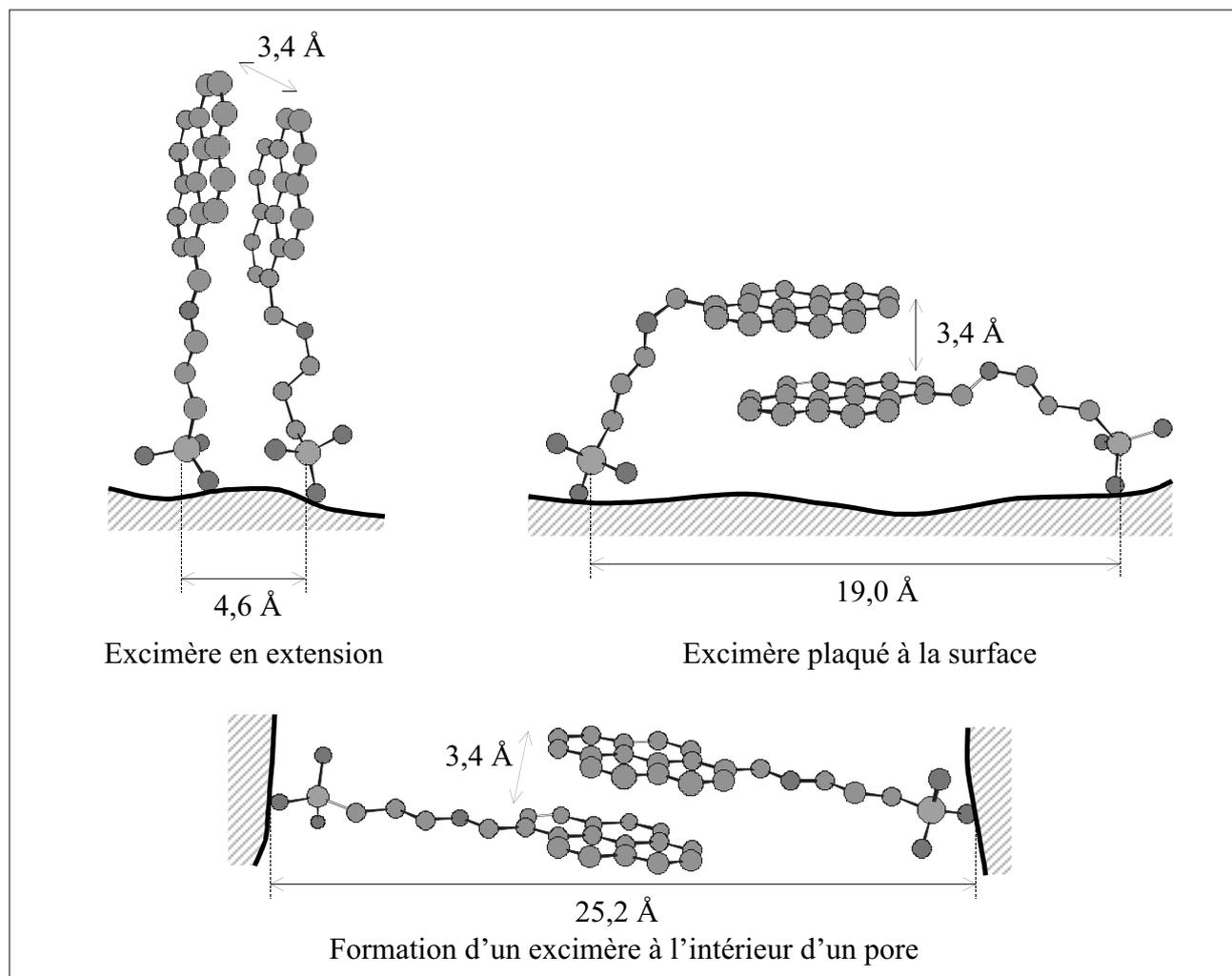


Figure 2-3 : Modélisation moléculaire des excimères (Chem3D ProTM, minimisation MM2).

I.2.3. Impact de la taille des pores dans la formation d'excimères

Le caractère irrégulier et tortueux de la surface des supports oxydes a des effets non négligeables sur la formation d'excimères des sondes à base de pyrène. Zachariasse rapporte que le taux de "pseudoexcimères" augmente sensiblement au niveau des pores de faible diamètre.^[8] Ceci pourrait être expliqué par le fait que les groupes hydroxyles les plus réactifs se trouvent concentrés dans ces pores de petite taille : le rayon de courbure de la surface renforcerait la tendance aux ponts hydrogène entre groupes hydroxyles voisins et améliorerait le greffage de molécules sondes.^[9] Par sa description fractale de la surface, Avnir obtient une distance moyenne entre sites de greffage inférieure à la distance critique de formation de l'excimère :^[10] la tortuosité de la surface est à l'origine d'une distribution hétérogène des hydroxyles et de la formation d'agrégats de molécules greffées.

Formation d'excimères entre les deux parois d'un même pore

Tout d'abord, la possibilité de former des excimères entre les deux parois d'un même pore est à exclure pour les deux types d'alumines. En effet, d'après la distribution des diamètres des pores donnés au paragraphe I.1.1, les pores sont de trop grande taille pour permettre à deux sondes de former un excimère entre deux parois opposées, comme le montre la Figure 2-4. En effet, le diamètre des pores des alumines étudiées est supérieur à 4 nm, tandis qu'une distance inférieure à 2,5 nm est requise pour pouvoir former des excimères entre deux parois opposées d'après le paragraphe précédent.

Ainsi, la possibilité de former des excimères entre deux parois d'un même pore ne sera pas envisagée dans la suite de notre raisonnement. Un modèle de *surface plane* sera donc approprié à l'échelle des sondes qui ne sont sensibles qu'à leur environnement immédiat.

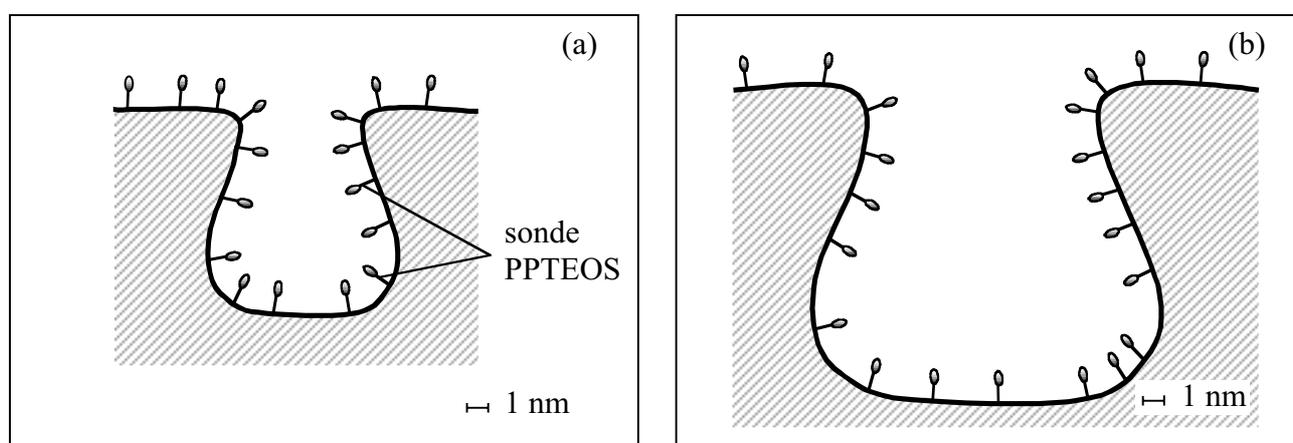


Figure 2-4 : Schéma des pores moyens pour (a) l'alumine γ et (b) l'alumine δ .

Prise en compte de la tortuosité des alumines

Les sondes greffées se situent néanmoins sur une surface présentant un certain rayon de courbure dû à la présence de pores en très grande quantité, représentatif de la tortuosité de la surface. Cette courbure de la surface peut être à l'origine d'une distance réelle entre deux fluorophores plus faible que celle prévue lorsque l'on suppose la surface plane. Il est possible de calculer la différence Δ entre la distance réelle notée ℓ et la distance prévue pour une surface supposée parfaitement plane notée L , pour un rayon de courbure donné R (voir Figure 2-5) :

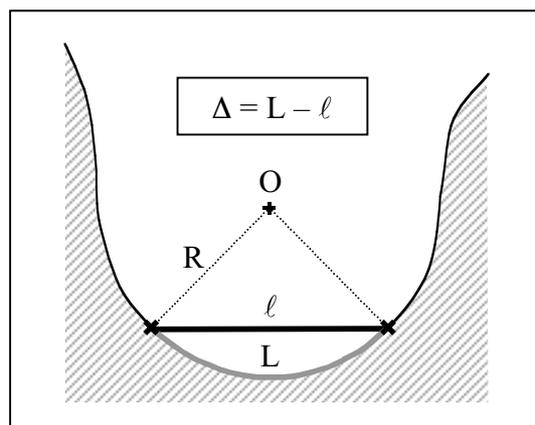


Figure 2-5 : Calcul de Δ afin de prendre en compte la tortuosité de la surface.

$$\Delta = L - 2R \sin\left(\frac{L}{2R}\right) \tag{eq. 2-1}$$

En première approximation, le rayon de courbure R sera assimilé au diamètre inférieur de la distribution des pores des alumines (diamètres inférieurs au “ventre” R_w , voir Tableau 2-1), soit 5 nm pour l’alumine γ et 10 nm pour l’alumine δ . Finalement, la surface des alumines pourra être supposée plane dans le cadre de notre étude, ***tout en incluant le nouveau paramètre Δ*** comme incertitude supplémentaire des distances entre fluorophores. Cette hypothèse permet l’utilisation d’un modèle simple de surface plane, sans toutefois négliger l’impact de la tortuosité sur les résultats obtenus.

I.3. GREFFAGE SUR ALUMINE

I.3.1. Conditions de greffage

Le greffage est réalisé par addition des fonctions hydroxyles présentes à la surface de l’alumine selon une substitution nucléophile sur la fonction triéthoxysilyle de la sonde PPTEOS.^[11]

Dans un premier temps, la sonde **2** est laissée en contact sous argon avec le support alumine à température ambiante pendant 1h30 pour qu’elle s’adsorbe au mieux sur la surface. Dans un second temps seulement, la solution est chauffée à 110°C sous argon afin que s’opère le greffage sur la surface (le groupe $\text{Si}(\text{OEt})_3$ est moins réactif que la fonction $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{Cl}$ mise en jeu par Lochmüller) tout en limitant la polymérisation de la sonde. Ces conditions opératoires correspondent à celles de greffages de dérivés silylés équivalents sur silice par Ayadim *et al.*,^[12] ainsi qu’à celles de greffages sur alumine.^[13,14] Les échantillons ont ensuite été précautionneusement lavés par centrifugation.

Ici, aucune catalyse (acide ou basique, à température ambiante) n’est utilisée, comme c’est le cas en synthèse sol-gel. En effet, une telle catalyse pourrait favoriser la polymérisation du PPTEOS. La réaction est ici catalysée par la surface de l’alumine elle-même et nécessite que le milieu soit chauffé à plus haute température. Par ailleurs, Wang et Harris^[15] considèrent que les molécules dérivées du pyrène sont capables de migrer en surface de la silice sous atmosphère humide selon une diffusion à deux dimensions par hydrolyse puis regreffage sur des groupes hydroxyles adjacents. Pour prévenir toute migration de ce type et éviter une évolution des échantillons greffés au cours du temps, ces derniers sont systématiquement conservés sous atmosphère sèche.

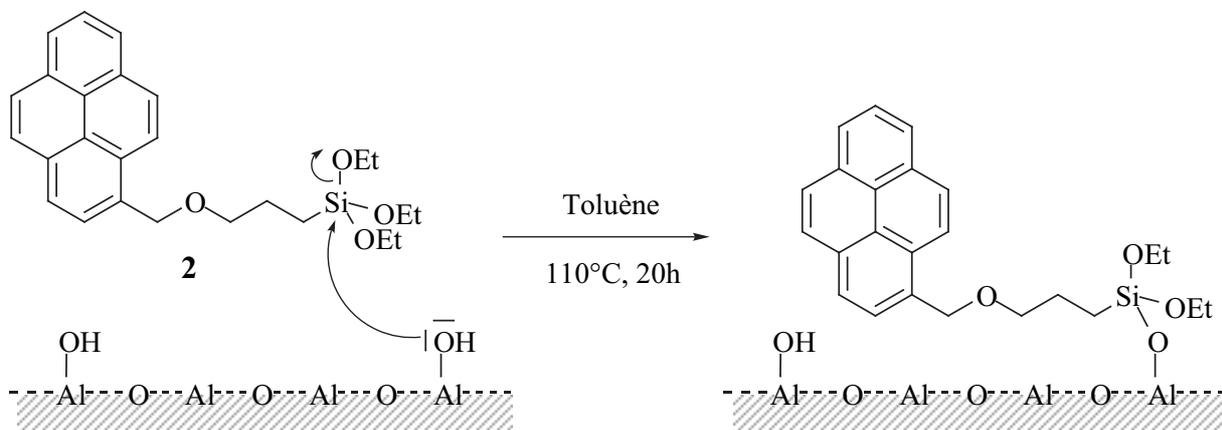


Schéma 2-3 : Greffage de la sonde PPTEOS à la surface des alumines.

Différents greffages réalisés (synthèse au Tableau 2-2)

Plusieurs greffages sont réalisés, dans le but d'étudier la reproductibilité du greffage sur alumine et l'influence du taux de recouvrement sur les spectres de fluorescence du pyrène.

① **Echantillons “blancs”** : Deux échantillons d'alumine γ et δ ont subi l'intégralité des traitements excepté le contact avec la sonde. Ces blancs permettront d'évaluer l'impact des pollutions extérieures dues au silicium et aux solvants résiduels après lavage et séchage lors des microanalyses.

② **Echantillons “de reproductibilité”** : Plusieurs essais sur l'alumine γ et pour une même concentration surfacique de sondes ont été réalisés, dans le but d'évaluer la reproductibilité du greffage.

③ **Echantillons “d'étude”** : Pour chaque alumine (γ et δ), deux concentrations surfaciques différentes ont été obtenues, afin de quantifier (i) pour une même alumine, l'influence de la concentration et (ii) pour une même concentration, les différences de comportements des deux aluminés.

I.3.2. Détermination de la concentration surfacique

L'évaluation de la quantité de sondes réellement greffées en surface de l'alumine est l'un des éléments les plus importants de la préparation des échantillons. Pour cela, plusieurs techniques de caractérisation ont été mises en œuvre.

Méthodes d'analyse utilisées

① **Le dosage par Emission Atomique du silicium** (cf. Partie Expérimentale) :

Nécessitant un mode opératoire original et complexe, cette méthode d'analyse quantitative fournit des résultats précis mais parfois légèrement surévalués. En effet, une pollution au silicium non maîtrisée est constatée pour certains échantillons.

② **Le dosage par Microanalyse du carbone** :

Cette technique d'analyse s'est révélée moins précise car sensible aux traces de solvants résiduels. Elle permet cependant une comparaison intégrale de tous les échantillons. Pour cela, la technique de dosage par Microanalyse du carbone a été validée par l'analyse par Emission Atomique du silicium pour les échantillons dits “de reproductibilité”.

③ **Evaluation semi-quantitative par Absorption UV** :

La mesure de l'absorption du pyrène entre 280 et 400 nm permet en principe de déterminer la quantité de pyrène greffée à la surface des supports d'alumine d'après la loi de Beer-Lambert. Afin de pouvoir comparer les spectres d'absorption des divers échantillons entre eux, les mesures sont réalisées en prenant précisément la même quantité d'alumine greffée dans chaque cuve (4 mg dans 3 mL de méthanol). De telles mesures ont été entreprises, mais seul un résultat semi-quantitatif ne peut être obtenu. En effet la diffusion, variable d'un échantillon à l'autre, est particulièrement importante et nuit à une validation quantitative des mesures d'absorption UV du pyrène.

Résultats obtenus

Les concentrations de surface obtenues sur les différents échantillons, rassemblées dans le Tableau 2-2 au-dessous, sont riches d'informations.

① **Echantillons “blancs”** : Ces échantillons fournissent des résultats de concentrations de surface très faibles, voire inférieurs à la limite de détection. Ceci valide les informations obtenues pour les échantillons suivants.

② **Echantillons “de reproductibilité”** : La reproductibilité de l'étape de greffage sur l'alumine γ est très satisfaisante : les échantillons $\gamma-1$, $\gamma-1$ (bis) et $\gamma-1$ (ter) ont été mis en contact avec une quantité similaire de sondes, et conduisent à des concentrations surfaciques voisines. Les valeurs obtenues par Microanalyse du carbone et par Emission Atomique du silicium sont concordantes et montrent une légère pollution des échantillons par le silicium.

③ **Echantillons “d'étude”** : Dans tous les cas, la concentration de surface est inférieure à $0,3 \text{ molécules nm}^{-2}$ ce qui conforte l'idée d'une dispersion monocouche de sondes greffées (la quantité maximale de sondes greffables par effets stériques est de l'ordre de $1 \text{ molécule.nm}^{-2}$ d'après la partie I.2.2). Les fluorophores ont la possibilité de rester plaqués en surface ou d'adopter une configuration étirée. Par ailleurs, il est ici clairement montré que les sondes ne se greffent pas sur la totalité des groupes hydroxyles (environ 3 OH nm^{-2}).

		Quantité introduite (molécule nm^{-2})	Quantité mesurée –carbone– (molécule nm^{-2})	Quantité mesurée –silicium– (molécule nm^{-2})
Echantillons “d'étude”	$\gamma-1$	0,26	$0,10 \pm 0,03$	–
	$\gamma-2$	0,53	$0,23 \pm 0,03$	–
	$\delta-1$	0,28	$< 0,06$	–
	$\delta-2$	0,52	$0,07 \pm 0,03$	–
Echantillons “de reproductibilité”	$\gamma-1$ (bis)	0,26	$0,12 \pm 0,03$	$0,17 \pm 0,01$
	$\gamma-1$ (ter)	0,26	$0,12 \pm 0,03$	$0,18 \pm 0,02$
Echantillons “blancs”	γ -blanc	–	$< 0,06$	$0,02 \pm 0,01$
	δ -blanc	–	$< 0,06$	–

Tableau 2-2 : Mesures des concentrations de surface.

Pour chaque alumine, le taux de greffage suit les quantités de sondes introduites, à savoir une valeur deux fois plus importante pour les échantillons -2 que pour les échantillons -1 , ce que confirment de manière semi-quantitative les spectres d'absorption UV en Figure 2-6. En revanche, l'alumine δ montre une réactivité face au greffage plus faible que l'alumine γ : environ 40 % de la quantité de sondes introduite est greffée pour l'alumine γ et seulement 10 % pour l'alumine δ . Ceci est cohérent avec le fait que l'alumine δ possède une quantité moindre d'hydroxyles réactifs que l'alumine γ (voir l'étude infrarouge des aluminés de la partie I.1.2). En effet, le frittage plus important de

l'alumine δ tend à faire disparaître en priorité les hydroxyles les plus réactifs (ou les plus basiques, selon le modèle de Knözinger et Ratnasamy)^[16] initialement présents en grand nombre sur l'alumine γ . Or ce sont justement sur ces hydroxyles que se greffe la sonde.

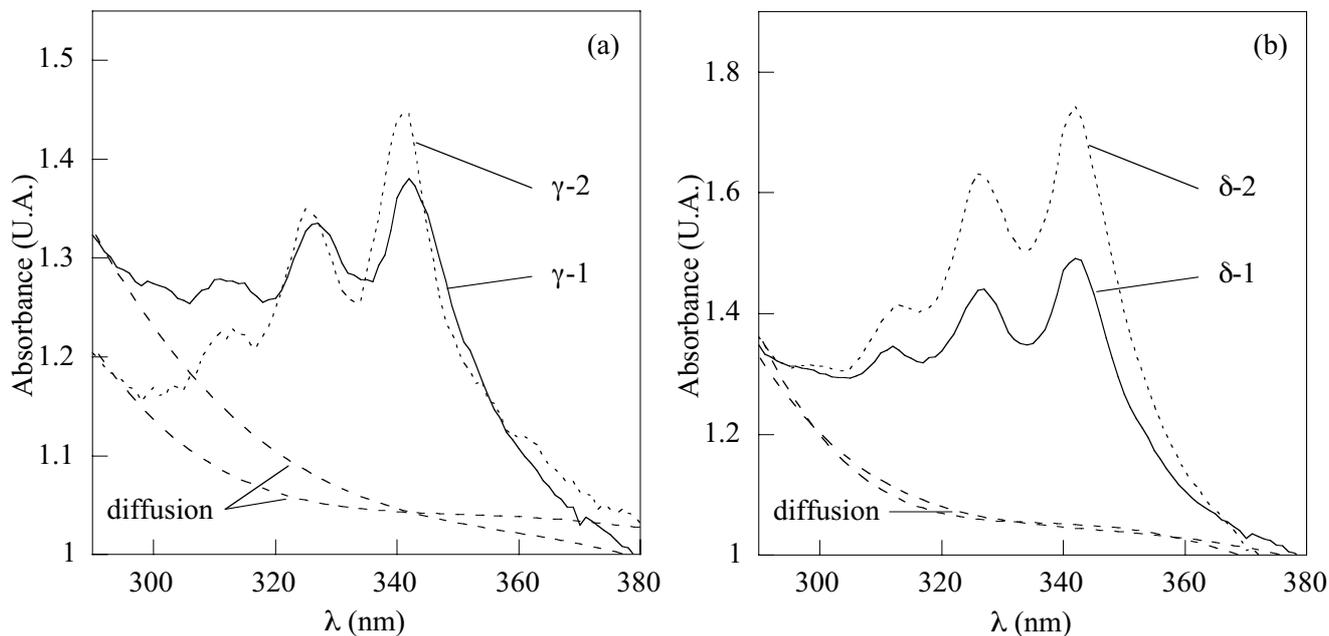


Figure 2-6 : Spectres d'absorption des échantillons (a) γ -1, γ -2 et (b) δ -1, δ -2 dans le méthanol (4 mg dans 3 mL).

Par la suite, les études par fluorimétrie concerneront essentiellement les 4 échantillons “d'étude” γ -1, γ -2, δ -1 et δ -2. La comparaison de γ -1 et δ -2 sera tout particulièrement riche d'informations sur les différents états de surface des alumines γ et δ puisque ces deux échantillons présentent une concentration surfacique de sondes similaire.

II. ETUDES PAR FLUORIMETRIE STATIONNAIRE

II.1. COMMENTAIRES GENERAUX

Allure des spectres de fluorescence

Tous les spectres de fluorescence qui vont suivre montrent l'existence d'une bande monomère entre 370 nm et 410 nm ainsi que d'une bande excimère large, intense et non structurée, centrée sur 490 nm. Cette observation préliminaire nous démontre la présence en surface d'une quantité suffisante de sondes permettant la formation d'excimères du pyrène. Ceci confirme la bonne stabilité de la sonde dans les conditions d'acquisition des spectres de fluorescence : absence de dégradation au contact des différents solvants, au cours du temps etc. Le greffage de la sonde paraît satisfaisant de prime abord pour former des excimères en quantité suffisante.

Inhibition de la fluorescence par le dioxygène

Lorsque les échantillons sont placés dans des cuves non dégazées, ils sont sujets à une inhibition de la fluorescence ("quenching") par O₂ et par conséquent à une diminution des constantes de temps de déclin. La durée de vie du pyrène est très longue en solution dégazée : τ est compris entre 290 ns et 475 ns pour le monomère et entre 43 ns et 65 ns pour l'excimère suivant le solvant.^[17] Or pour obtenir des informations exploitables par fluorescence résolue dans le temps, il est nécessaire d'observer les déclins de fluorescence sur des fenêtres temporelles larges d'environ $10 \times \tau$, soit de l'ordre de 4 μ s (cf. Partie Expérimentale). Ceci n'est donc pas réalisable puisque le taux de répétition du train d'impulsions du laser est de 4 MHz, soit 250 ns entre deux impulsions (voir Annexe). Ainsi, l'inhibition de la fluorescence par le dioxygène est ici nécessaire pour réduire la fenêtre de temps expérimentale dans laquelle la formation d'excimères est observée.

Dorénavant, toutes les manipulations seront effectuées dans des cuves *non dégazées*, ce qui aura donc tendance à diminuer entre autres le rapport I_E/I_M (rapport d'intensité de fluorescence excimère / monomère, comme nous le verrons plus loin). Cependant, les résultats pourront être interprétés de la même manière puisque tous les spectres subiront, pour un même solvant, un effet par le dioxygène similaire. Cela permettra ainsi des études comparatives entre les alumines γ et δ .

II.2. EVOLUTION TEMPORELLE DES SPECTRES DE FLUORESCENCE

II.2.1. Evolution de la fluorescence en fonction du temps

La première étape de notre étude par fluorimétrie stationnaire des alumines greffées par la sonde consiste à évaluer l'impact de la mise en solution des échantillons sur les spectres de fluorescence du pyrène. Pour cela, des spectres successifs sont réalisés à des intervalles de temps réguliers après

contact des échantillons solides avec le solvant. Ainsi, plusieurs évolutions temporelles des spectres de fluorescence des échantillons sont effectuées dans différents solvants :

- La Figure 2-7 montre les spectres de fluorescence de l'échantillon $\gamma-1$ dans le méthanol. Une augmentation notable de l'intensité totale de fluorescence du pyrène (monomère et excimère) avec le temps passé en contact avec la solution est observée. La bande monomère croît de manière très importante, et la bande excimère s'amplifie jusqu'à atteindre un "palier" après environ une journée d'agitation constante en solution.
- Sur la Figure 2-8, les intensités de fluorescence de l'échantillon $\gamma-1$ dans le méthanol et dans l'acétonitrile sont normées au niveau de la première bande vibrationnelle du monomère (vers 376 nm, bande la moins perturbée par l'émission excimère) afin d'estimer plus facilement l'évolution du rapport I_E/I_M (rapport d'intensité de fluorescence excimère / monomère). Ce rapport diminue rapidement au cours du temps sur la première heure, plus lentement jusqu'à 4h, puis atteint une valeur quasi constante à partir de 6h de contact avec le solvant.

Les mêmes observations ont été notées pour les échantillons $\gamma-2$, $\delta-1$ et $\delta-2$. Il est important de remarquer que cette évolution ne peut pas être due à l'inhibition par O_2 , puisque l'effet du dioxygène est strictement identique quel que soit le temps de contact de l'échantillon avec le solvant.

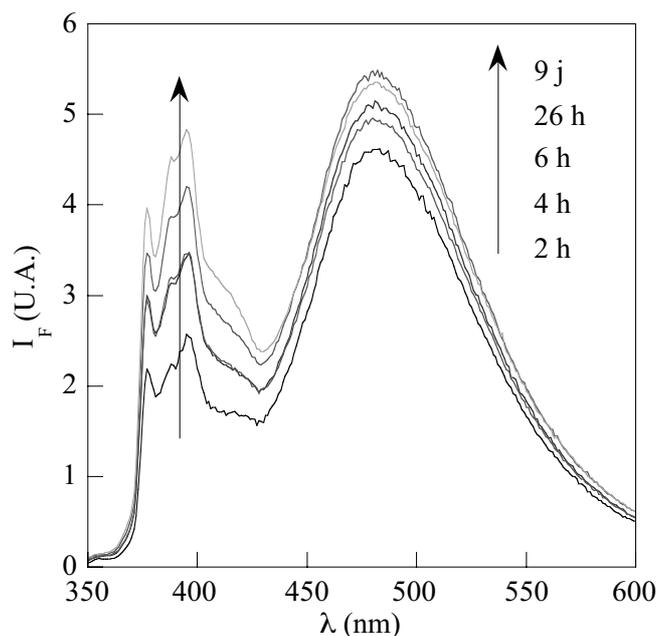


Figure 2-7 : Evolution temporelle du spectre d'émission de l'échantillon $\gamma-1$ en suspension dans le méthanol (1 mg dans 2,5 mL ; $\lambda_{exc} = 320$ nm) entre $t = 0$ et plusieurs jours. Courbes non normées.

L'encart de la Figure 2-8 représente l'évolution du spectre d'émission dans la bande du monomère de l'échantillon $\gamma-1$ dans l'acétonitrile. Une modification des rapports des bandes vibrationnelles I_3/I_1 est observée au cours du temps. D'après Kalyanasundaram et Thomas, les intensités relatives de ces bandes vibrationnelles (I_3/I_1) constituent une indication sur la polarité du milieu.^[18] Ceci indiquerait une diminution de la polarité du microenvironnement du fluorophore au cours du temps. De même qu'au paragraphe précédent, le quenching par le dioxygène ne peut évidemment pas être à l'origine de cette évolution temporelle de la structure vibrationnelle du monomère.

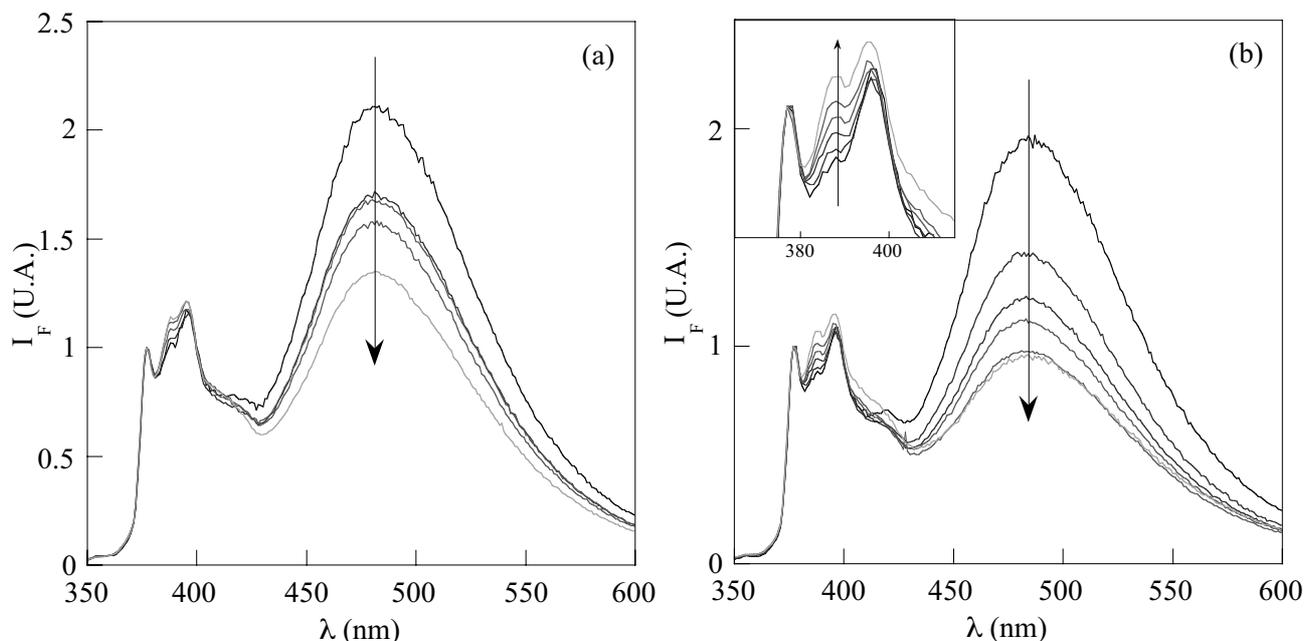


Figure 2-8 : Evolution temporelle des spectres d'émission de l'échantillon γ -1 en suspension (a) dans le méthanol et (b) dans l'acétonitrile (1 mg dans 2,5 mL ; $\lambda_{exc} = 320$ nm) entre $t = 0$ et plusieurs jours. En encart de (b) : Evolution temporelle de la structure vibrationnelle du monomère dans l'acétonitrile. Courbes normées au niveau de la première bande vibrationnelle du monomère.

II.2.2. Changement de configuration de la sonde avec le temps

Nous venons de mettre en évidence une évolution temporelle de la fluorescence de sondes greffées sur les deux supports alumines. Dans un premier temps et afin de s'affranchir d'une hypothèse de relargage de la sonde en solution, la quantité de monomères présents en solution après un contact de plusieurs heures de l'échantillon avec la solution a été évaluée en enregistrant un spectre de fluorescence sous agitation puis un spectre de fluorescence du seul surnageant (obtenu par centrifugation). La Figure 2-9 montre que le relargage de la sonde, s'il existe bien effectivement, est très restreint ($< 4\%$) et ne peut en aucun cas expliquer à lui seul les évolutions observées. Ceci exclut donc la possibilité d'un relargage en solution de sondes mal greffées (physisorbées par exemple), voire même d'un dégreffage des sondes de la surface par des espèces protiques (Figure 2-10).

L'interprétation suivante est alors proposée : les sondes sont initialement plaquées sur la surface de l'alumine puis, au contact avec le solvant, seul le pyrène se désorbe de la surface selon un processus très lent de manière à adopter une configuration étirée et libre, tout en restant greffées à la surface. Ce mécanisme de désorption du pyrène est à l'origine de l'évolution temporelle des spectres de fluorescence.^[19]

En premier lieu, ce processus permet d'expliquer une augmentation globale de l'intensité de fluorescence du pyrène, tant monomère qu'excimère. En effet, lorsque la molécule-sonde est plaquée en surface, elle subit une inhibition de surface et se désexcite facilement par des voies non-radiatives.^[20,21] Au fur et à mesure de sa désorption,^[20,21] cette extinction partielle de la fluorescence disparaît, et l'intensité globale de fluorescence émise croît d'autant.

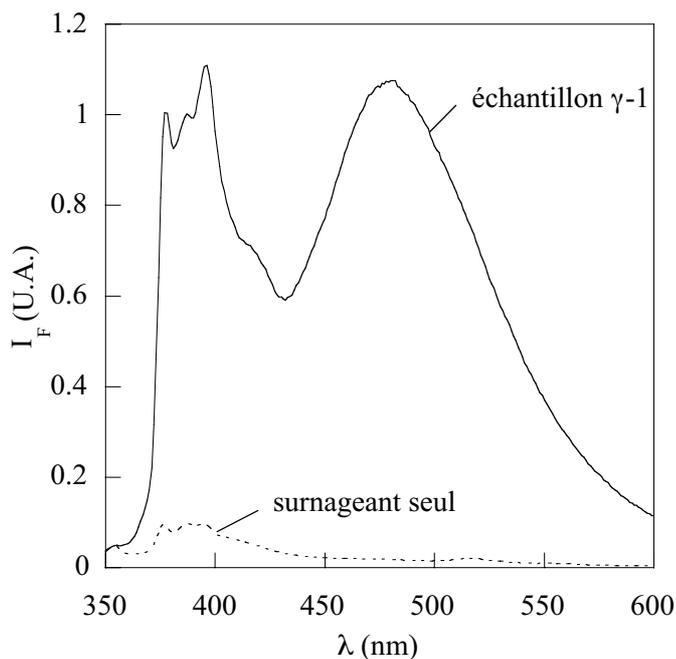


Figure 2-9 : Spectre d'émission de l'échantillon $\gamma-1$ (1 mg dans 2,5 mL) et du surnageant après plusieurs heures d'agitation dans le THF ($\lambda_{exc} = 320$ nm).

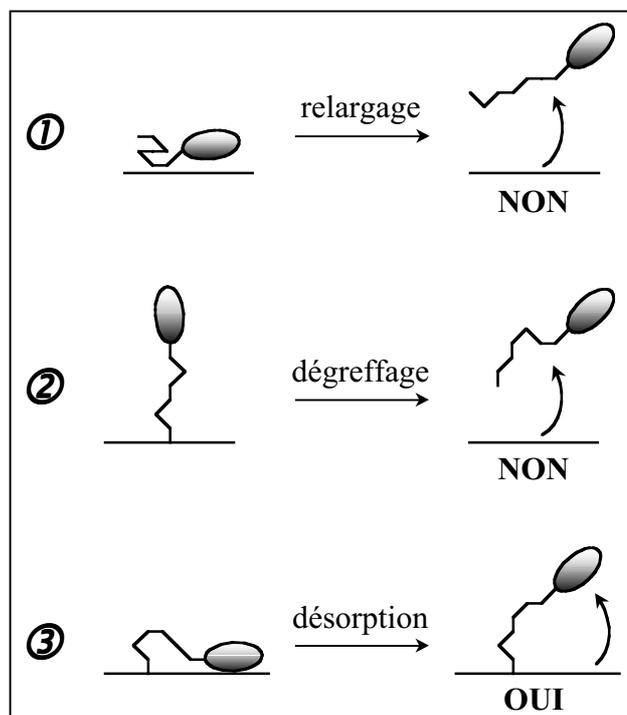


Figure 2-10 : Trois explications possibles de l'évolution temporelle des spectres de fluorescence.

Ensuite, cette désorption de la surface est accompagnée d'un changement de l'environnement de la molécule.^[22] Initialement peu en interaction avec le solvant, la sonde quitte peu à peu la surface pour se retrouver entourée de molécules de solvant plus ou moins polaires. Cet effet, visible sur la structure vibrationnelle du monomère dans le cas par exemple de l'acétonitrile (Figure 2-8 (b)), a déjà été observé dans le cas de pyréne immobilisé^[23] ou greffé dans des sol-gels de silice.^[24]

Et enfin, comme nous le verrons ci-dessous, le principal paramètre influençant ce phénomène est la polarité du solvant, et non sa proticité.

II.2.3. Influence du solvant sur l'évolution temporelle

Les phénomènes d'évolution dans le temps de la fluorescence des échantillons étant intimement liés aux interactions entre le solvant et la surface greffée, des études cinétiques ont été entreprises dans plusieurs solvants : le méthanol, l'acétonitrile, le THF et un mélange éthanol / eau (1 : 1 v / v). Les résultats de ces évolutions temporelles représentant le rapport I_E / I_M pour les échantillons $\gamma-1$ et $\delta-2$ sont présentés en Figure 2-11. La Figure 2-12 superpose les spectres de fluorescence de l'échantillon $\gamma-1$ aux paliers dans les différents solvants utilisés.

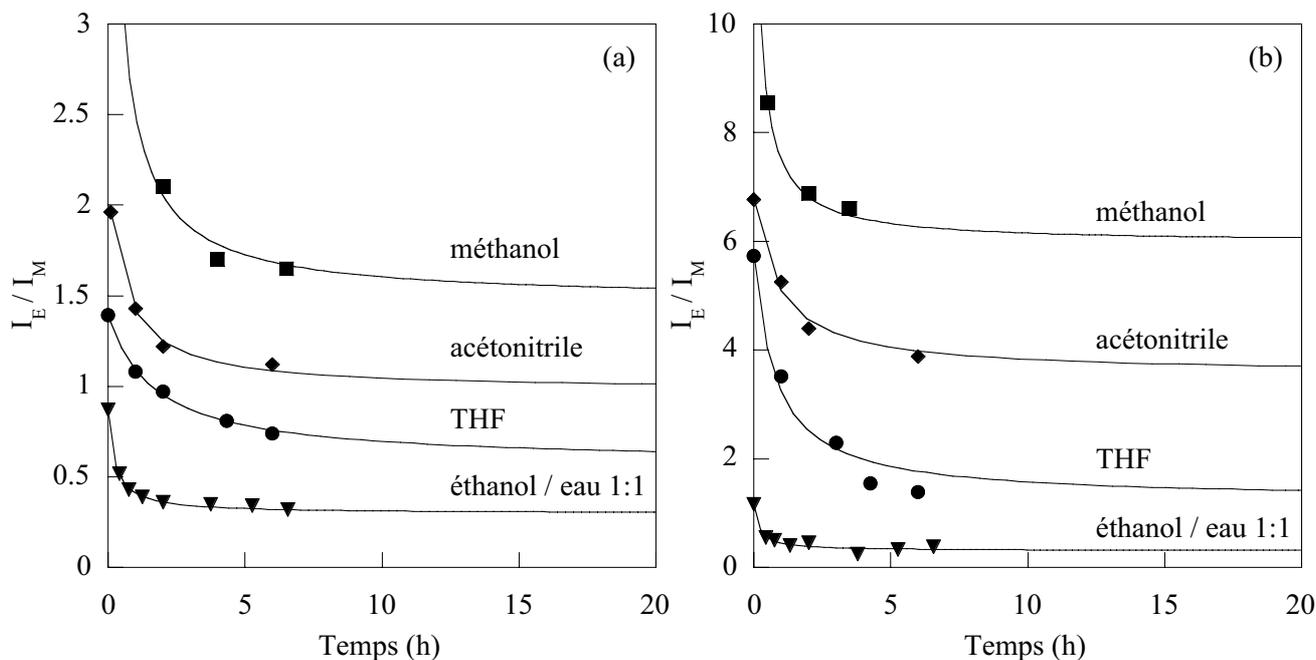


Figure 2-11 : Evolution au cours du temps du rapport I_E/I_M dans différents solvants pour l'échantillon (a) $\gamma-1$ et (b) $\delta-2$.

On observe tout d'abord que le THF présente un palier I_E/I_M aux alentours de 0,75 pour l'échantillon $\gamma-1$ par exemple, tandis que celui de l'acétonitrile est de l'ordre de 1,10, et celui du méthanol de 1,65 (Figure 2-11 et Figure 2-12). Il est important de noter que les interactions entre le pyrène et le solvant sont favorables avec un solvant apolaire, et défavorables avec un solvant polaire.^[6,25] Ceci signifie donc que dans un solvant apolaire les sondes greffées ont tendance à se libérer de la surface afin d'augmenter leur contact avec les molécules de solvant. A l'équilibre, une forte population de sondes est ainsi en position étirée. Les seuls excimères possibles sont alors de type excimère vrai.

Le processus diffusionnel de formation de ces excimères est alors plus défavorable lorsque le pyrène est fortement solvaté par un solvant apolaire, conduisant à un taux d'excimères relativement limité. A l'inverse, lorsque les échantillons greffés sont mis en contact avec un solvant polaire, les sondes tendent à diminuer les interactions défavorables avec le solvant. A l'équilibre, une grande part d'entre elles restent plaquées en surface et forment très facilement des pseudoexcimères préformés par clusters sur la surface, entraînant une proportion beaucoup plus importante d'excimères que dans le cas d'un solvant apolaire.^[26] Ces mécanismes sont schématisés en Figure 2-13.

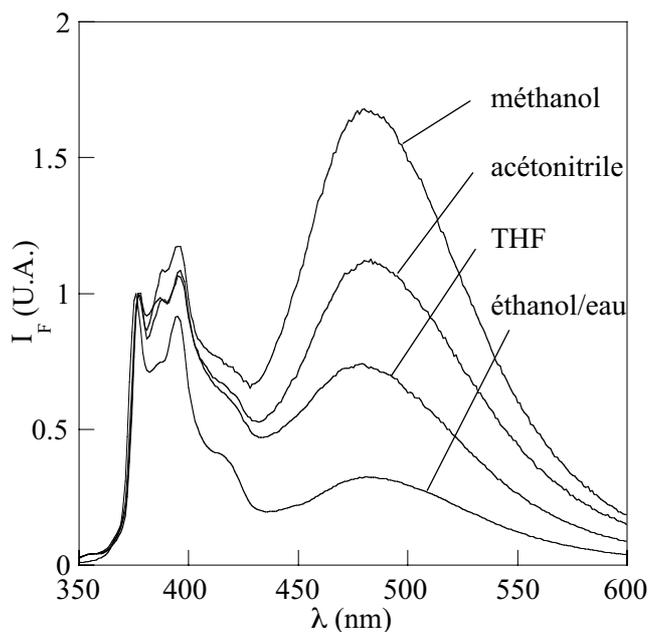


Figure 2-12 : Spectres d'émission de l'échantillon $\gamma-1$ au palier dans 4 solvants (1 mg dans 2,5 mL ; $\lambda_{exc} = 320 \text{ nm}$).

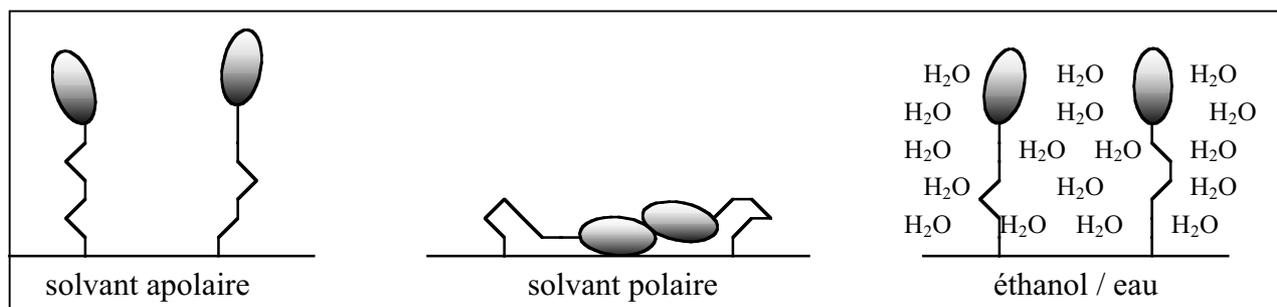


Figure 2-13 : Configuration des sondes en fonction du type de solvant.

Le cas du solvant éthanol / eau 1 : 1 est très particulier. On remarque en effet que la valeur constante du rapport I_E / I_M au palier est inférieure à celle obtenue par tous les autres solvants quelle que soit leur polarité. Or ce solvant est très polaire, ce qui aurait tendance au contraire à augmenter le taux d'excimères d'après notre analyse précédente. Cependant, l'eau est capable de s'adsorber à la surface de l'alumine en s'y organisant selon un réseau de couches (l'existence de multicouches d'eau orientées a été démontrée par Hair et Hertl à la surface de silices^[27]). En effet, un très faible volume d'eau (quelques μL) peut couvrir de très larges surface (quelques m^2). Ainsi, l'eau s'empile par couches successives sur la surface de l'oxyde. Les sondes accrochées à la surface sont alors entourées d'eau et immobilisées en position étirée par un empilement de plusieurs couches successives et structurées de molécules d'eau en surface de l'oxyde^[9] (voir schéma en Figure 2-13) entraînant un très faible taux d'excimères.

Les résultats obtenus ci-dessus vont dans le même sens que ceux de Lochmüller en solutions dégazées^[6] (cf. paragraphe III.2.2 du Chapitre 1), ainsi que ceux mis en évidence par Ayadim en solutions non dégazées. Les variations de l'effet de l'inhibition par le dioxygène en fonction du solvant sont donc très limitées face à l'effet de polarité des solvants.

II.2.4. Conclusion sur les évolutions temporelles

A ce stade de notre travail, il s'agit de sélectionner les conditions optimales permettant d'atteindre le palier de l'évolution temporelle de la fluorescence tout en conservant un taux global d'excimères non négligeable, ceci afin d'obtenir ultérieurement des informations cohérentes et reproductibles concernant la distribution des groupes hydroxyles en surface des alumines.

Au vu des résultats précédents, le mode opératoire suivant sera systématiquement mis en œuvre dans toute la suite de l'étude : i) les échantillons dans le solvant seront **constamment agités** pour accélérer le phénomène de désorption, ii) les divers spectres de fluorescence seront enregistrés **au moins 6h** après la mise en solution de l'échantillon greffé afin d'éviter les variations rapides des premières heures, et enfin iii) le solvant utilisé systématiquement sera **l'acétonitrile**. Il présente en effet l'avantage de conserver une part importante d'excimères tout en provoquant la désorption d'une quantité notable de sondes de la surface de l'alumine et donc l'apparition d'excimères vrais.

II.3. COMPARAISON DES DIFFERENTS ECHANTILLONS DANS L'ACETONITRILE

II.3.1. Comparaison des spectres d'émission de fluorescence

Les spectres de fluorescence des échantillons $\gamma-1$, $\gamma-2$, $\delta-1$ et $\delta-2$ ont été réalisés selon le mode opératoire systématique décrit précédemment en vue d'obtenir les premières informations concernant les différents greffages et les différents types d'alumines. Ces spectres, normés au niveau de la première bande vibrationnelle du monomère du pyrène, sont présentés sur la Figure 2-14.

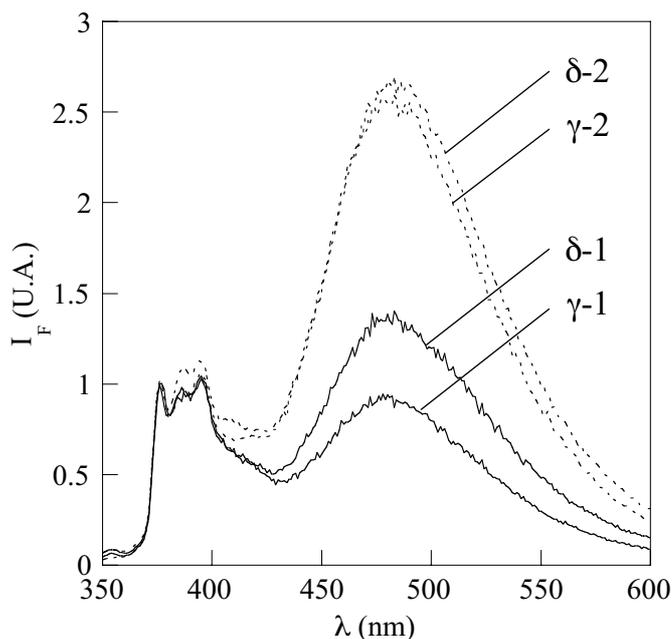


Figure 2-14 : Spectres d'émission des 4 échantillons au palier dans l'acétonitrile (1 mg dans 2,5 mL ; $\lambda_{exc} = 320 \text{ nm}$).

A partir de l'observation de ces spectres, plusieurs éléments de caractérisation des échantillons sont envisageables. D'abord, l'ensemble des échantillons présente une bande excimère intense, ce qui signifie que la concentration surfacique de sondes est suffisante pour observer des excimères en quantité appréciable. Ensuite, la bande de l'excimère est d'une façon générale beaucoup plus importante sur les échantillons fortement greffés ($\gamma-2$ et $\delta-2$) que sur les échantillons plus modérément greffés ($\gamma-1$ et $\delta-1$). Ceci confirme le fait qu'à concentration de surface plus importante, la probabilité pour qu'une sonde soit à proximité d'une autre sonde augmente, facilitant ainsi la formation des excimères (excimères vrais et pseudoexcimères). La mise en regard des spectres de fluorescence des échantillons $\gamma-1$ et $\delta-2$ rend enfin possible la comparaison de la distribution des hydroxyles réactifs pour les deux types d'alumine. En effet, ces deux échantillons possèdent une même concentration surfacique de sondes proche de $0,1 \text{ molécule.nm}^{-2}$. Un rapport I_E/I_M nettement plus important pour $\delta-2$ que pour $\gamma-1$ constitue une preuve suffisante d'**une distribution d'hydroxyles en surface beaucoup plus hétérogène pour l'échantillon $\delta-2$ que pour $\gamma-1$.**

II.3.2. Comparaison des spectres d'excitation de fluorescence

Les spectres d'excitation de la fluorescence permettent de détecter la présence d'interactions entre monomères à l'état fondamental (ou pseudoexcimères) à la surface de l'alumine. L'existence de tels phénomènes est visible lorsque l'on observe un effet bathochrome du spectre d'excitation à la longueur d'onde d'observation de l'excimère par rapport à celui du monomère (cf. diagramme énergétique de la Figure 1-5 du Chapitre 1). La Figure 2-15 présente la superposition, pour les deux échantillons $\gamma-1$ et $\delta-2$, des spectres d'excitation de fluorescence aux longueurs d'onde d'observation de l'excimère et du monomère, et le spectre d'absorption de l'allyloxyméthylpyrène.

Les spectres d'excitation à la longueur d'onde d'observation du monomère et de l'excimère pour les deux échantillons sont moins résolus que le spectre d'absorption de l'allylpyrène en solution. Ceci est caractéristique de l'existence d'interactions entre les sondes et la surface. Un très léger décalage vers le rouge du spectre d'excitation de l'excimère par rapport au spectre d'excitation du monomère et au spectre d'absorption est par ailleurs visible pour les deux échantillons. Cette observation implique l'existence de monomères en interaction à l'état fondamental en petite quantité. Ces dimères préformés pourront donner lieu, dans une faible mesure, à des pseudoexcimères caractéristiques d'une densité importante de sondes dans certaines zones.

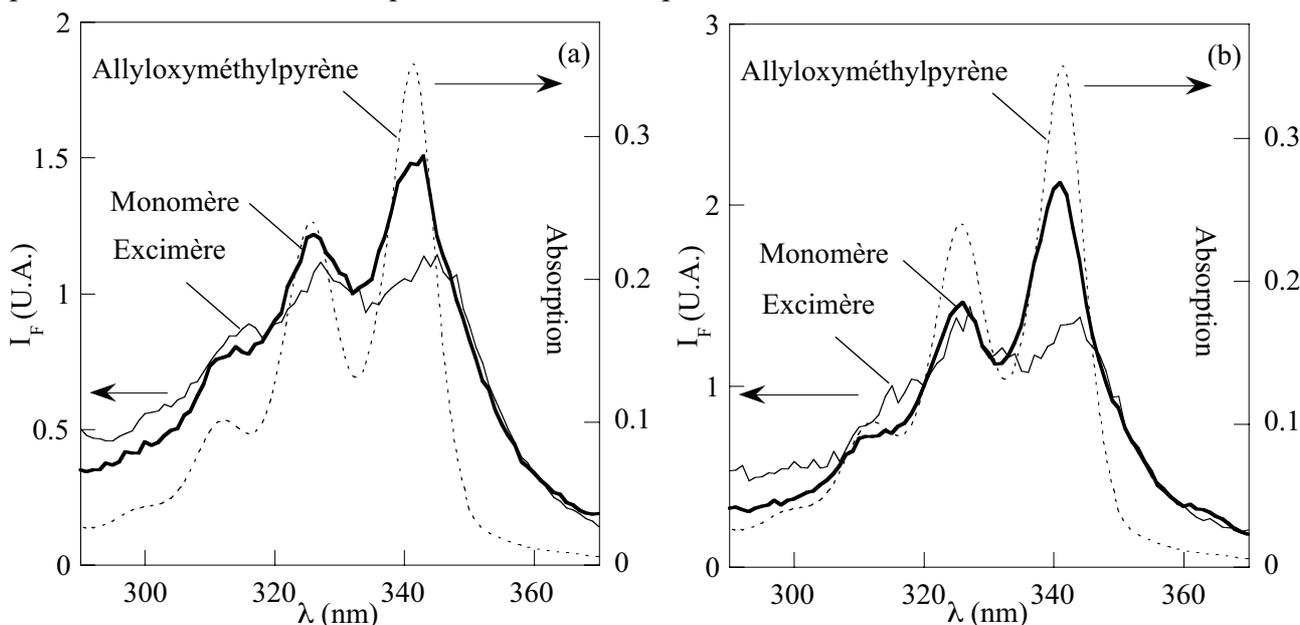


Figure 2-15 : Spectres d'excitation des échantillons (a) $\gamma-1$ et (b) $\delta-2$ et spectre d'absorption de l'allyloxyméthylpyrène dans l'acétonitrile (1 mg dans 2,5 mL ; $\lambda_{em} = 380$ nm ou 500 nm).

Outre l'existence d'excimères en grande quantité, les spectres d'émission et d'excitation de fluorescence suggèrent l'existence de répartitions hétérogènes et différentes des groupes hydroxyles en surface des deux types d'alumine. Dans un premier temps, ceci constitue une approche qualitative grossière. Seulement, il est délicat d'avancer une quelconque interprétation fine de ces résultats sans avoir au préalable examiné avec précision les distributions auxquelles nous nous attachons. Quelques questions doivent retenir notre attention : dans quelle mesure la répartition des sondes fluorescentes reflète-t-elle la répartition des groupes OH de surface ? Dans quelle mesure l'hétérogénéité observée n'est-elle pas simplement due à une répartition statistique des sondes conduisant nécessairement à la possibilité de former des excimères ?

III. DISCUSSION SUR LES ASPECTS DE DISTRIBUTIONS

III.1. DISTRIBUTION DES OH, DISTRIBUTION DES SONDES

III.1.1. Les groupes hydroxyles observés

Nous avons vu au chapitre précédent que les groupes OH présents à la surface des alumines ne possèdent pas la même réactivité face au greffage de la sonde fluorescente PPTEOS. En particulier, les hydroxyles basiques (à 3775 cm^{-1}) sont les plus réactifs, comme le confirment d'ailleurs les résultats obtenus lors du greffage des échantillons “d'étude” dans la partie I.3.2. Ainsi, le greffage aura lieu *seulement sur une fraction de l'ensemble des groupes hydroxyles*. Ceux-ci uniquement seront accessibles par des mesures de fluorescence, ce qui constitue à la fois une limite de la méthode — nous n'observons pas tous les groupes OH — et un avantage — les groupes OH “les plus réactifs” représentent une population d'hydroxyles particulièrement intéressante du fait de leurs propriétés en catalyse et de leur rôle majeur lors du frittage $\gamma \rightarrow \delta$.

Par simplicité, nous désignerons dorénavant par les terme généraux “groupes OH” ou “hydroxyles” uniquement les hydroxyles basiques les plus réactifs sur lesquels les sondes sont susceptibles de se greffer. Les informations que nous obtiendrons par la suite concerneront précisément et exclusivement ce type d'hydroxyles.

III.1.2. Les différentes distributions en jeu

Afin d'aboutir à une caractérisation rigoureuse de la distribution des hydroxyles à la surface des alumines, il est impératif de distinguer deux distributions :

① Distribution des OH :

La distribution des hydroxyles à la surface des alumines γ et δ est celle que l'on cherche à caractériser avec le plus de précision possible. La détermination “absolue” de cette distribution pour chacune des deux alumines semble inaccessible, comme nous le verrons plus bas. En revanche, une juste comparaison des échantillons issus des alumines γ et δ permet d'aboutir à une détermination “relative” de la répartition des groupes hydroxyles. Nous noterons $w_{\text{OH}}(r)$ la fonction de distribution des hydroxyles. $w_{\text{OH}}(r)$ représente la probabilité pour que le premier voisin d'un groupe OH soit situé à une distance r .

② Distribution des sondes :

Par expérience, seule la distribution des sondes greffées à la surface des alumines est accessible. Cette distribution n'est pas équivalente à celle des hydroxyles. Cependant, sachant que les sondes se greffent exclusivement sur ces groupes hydroxyles, la distribution des sondes “représente” en quelques sortes la distribution des hydroxyles. Il est nécessaire de connaître dans quelle mesure les informations issues de l'expérience concernant la distribution des sondes sont transposables aux

distributions des hydroxyles. Nous noterons $w_p(r)$ la fonction de distribution des sondes en surface.

Hypothèse : *Nous poserons que les molécules-sondes se greffent de façon statistique sur les hydroxyles présents à la surface des alumines.*

Autrement dit, la probabilité de greffage d'une sonde au niveau d'un groupe hydroxyle est identique quel que soit l'hydroxyle concerné. Nous noterons $w_p^{st}(r)$ la fonction de distribution statistique de sondes réparties aléatoirement sur une surface. Il est rappelé que les groupes OH ne sont en revanche pas nécessairement répartis de manière aléatoire et statistique. C'est cette dernière distribution que l'on cherche à déterminer.

Ainsi, la distribution des sondes à la surface des alumines reflète la superposition d'une distribution statistique des sondes sur une distribution (statistique ou non) des hydroxyles. Ceci s'exprime par la convolution des deux dernières distributions :

$$w_p(r) = w_p^{st}(r) \otimes w_{OH}(r) = \int_0^r w_p^{st}(x) \times w_{OH}(r-x) dx \quad \text{eq. 2-2}$$

III.1.3. Impact de la distribution des OH sur celle des sondes

1^{er} cas : Répartition homogène des hydroxyles

Il s'agit d'évaluer l'impact d'une distribution homogène des hydroxyles sur la distribution des sondes greffées.

① **Distribution "statistique" des OH :**

La courbe de distribution statistique $w_{OH}^{st}(r)$ des hydroxyles considérés comme des points sans dimension répartis aléatoirement sur une surface est calculée analytiquement grâce à la relation suivante :^[28]

$$w_{OH}^{st}(r) = 2\pi r C \exp[-\pi r^2 C] \quad \text{eq. 2-3}$$

Ainsi, pour $C \approx 3 \text{ OH nm}^{-2}$ dans le cas des alumines prétraitées, la distance moyenne entre deux hydroxyles $D_{\text{moy}}^{st} = 2-3 \text{ \AA}$ et il y a une probabilité supérieure à 0,99 pour que tous les groupes hydroxyles se trouvent situés à une distance inférieure à 7 Å.

② **Distribution "régulière" des OH :**

La distribution homogène régulière "la plus écartée" correspond à une répartition surfacique à maille hexagonale des hydroxyles (le cas d'une maille régulière "carrée" a longtemps été utilisée selon le modèle de Unger^[29]). La distance D séparant les groupes OH les uns des autres est simplement :

$$D = \left(\frac{2}{\sqrt{3} C} \right)^{1/2} \quad \text{eq. 2-4}$$

D'où $D \approx 6,2 \text{ \AA}$ pour $C \approx 3 \text{ OH nm}^{-2}$.

Dans tous les cas, une distribution homogène des hydroxyles à la surface des alumines conduit à une distance entre OH largement inférieure à 7 Å. Or les sondes PPTEOS possèdent une “surface excluse” du fait de l’encombrement stérique des molécules, notamment due aux fonctions éthoxysilane à leur base. Une évaluation de cette surface excluse à partir des résultats de modélisation moléculaire de la partie I.2.2 nous amène à considérer en première approximation les sondes de PPTEOS comme des disques de rayon 4 Å. Ceci signifie que les sondes ne pourront pas être greffées à des distances inférieures à 8 Å et sont incapables de répercuter au niveau de leur distribution des distances entre OH inférieures à 8 Å. En d’autres termes, les sondes ne “voient” pas la distribution des OH s’ils sont trop proches les uns des autres et elles se comportent comme si la surface était uniformément recouverte d’hydroxyles. Et finalement, pour une distribution homogène d’hydroxyles :

$$w_p(r) = w_p^{st}(r) \quad \text{eq. 2-5}$$

2^{ème} cas : Répartition hétérogène des hydroxyles

A l’opposé du cas précédent, une répartition hétérogène des groupes hydroxyles peut conduire localement à des densités en OH très variables.

① Hétérogénéité “à grande échelle” des OH :

Lorsque les groupes OH sont trop éloignés les uns des autres, les sondes greffées sont incapables de former des excimères (distance limite = 19 Å) tandis qu’au contraire des groupes OH très serrés vont favoriser la formation d’excimères en grande quantité. Une première distinction consiste donc à traiter séparément les zones “denses en OH” où les groupes hydroxyles sont à des distances inférieures à 19 Å des zones “peu denses en OH” où les groupes hydroxyles sont distants de plus de 19 Å les uns des autres.^[30] C’est cette distinction que nous nommerons hétérogénéité “à grande échelle” des OH.

② Hétérogénéité “à petite échelle” des OH :

Dans les zones dites “denses en OH”, les groupes hydroxyles peuvent être eux-mêmes répartis de façon hétérogène. Nous noterons par la suite : L_{OH} , L_p et L_p^{st} respectivement les ordres de grandeur des largeurs de distributions des OH, des sondes et des sondes distribuées de façon statistique. A l’aide de ce formalisme, plusieurs cas sont à détailler :

- $L_{OH} \ll L_p^{st}$: Dans ce cas, la largeur de la distribution observée reflète uniquement la distribution statistique des sondes et les caractéristiques exactes de la distribution des groupes hydroxyles sont inaccessibles.
- $L_{OH} \approx L_p^{st}$: La largeur de la distribution observée ici est due à la superposition des deux distributions (distribution des OH et distribution statistique des sondes). Il est nécessaire de déconvoluer la distribution observée des sondes $w_p(r)$ par la distribution statistique des sondes $w_p^{st}(r)$ pour obtenir celle des groupes hydroxyles $w_{OH}(r)$.
- $L_{OH} \gg L_p^{st}$: La largeur de la distribution observée reflète dans ce dernier cas exactement la distribution statistique des groupes hydroxyles.

Cette hétérogénéité “à petite échelle” des OH, c’est-à-dire la distribution des groupes hydroxyles au sein même des zones “denses en OH” est accessible de manière indirecte par l’intermédiaires des temps de formation des excimères en fluorescence résolue en temps.

III.2. SIMULATION DE MONTE-CARLO DE LA DISTRIBUTION STATISTIQUE DES SONDES

III.2.1. Problématique et mise en œuvre

Le paragraphe précédent a montré que la connaissance de la distribution statistique des sondes $w_p^{st}(r)$ est un élément très important pour la déduction ultérieure des informations concernant la distribution des groupes hydroxyles.

Lorsque les sondes sont considérées comme des points matériels sans dimension répartis aléatoirement sur une surface, une simple analyse statistique permet facilement d’obtenir la courbe de distribution (voir l’équation eq. 2-3). Les approximations requises sont cependant trop grossières dans le cas de la sonde PPTEOS car la surface excluse n’est plus négligeable devant les grandeurs de la distribution. Ce problème ne possède pas de solution analytique exacte.

Une première approche consiste à utiliser une approximation moins lourde que l’assimilation des sondes à des objets sans dimensions : il est possible d’aboutir à une solution approchée en considérant la première sonde comme un disque de rayon 4 Å, puis en plaçant les autres sondes de manière aléatoire à l’extérieur de ce disque, cette fois-ci sans prendre en compte leurs dimensions stériques. Ceci aboutit à l’expression analytique suivante, dérivée de l’équation eq. 2-3, mise à profit dans certaines situations pour obtenir une idée plus juste de la courbe de distribution statistique :^[31]

$$w_p^{st}(r) = 2\pi r C \exp[-\pi(r - R)^2 C] \text{ pour } r > R, \text{ et } w_p^{st}(r) = 0 \text{ sinon} \quad \text{eq. 2-6}$$

avec C la concentration en sondes et $R = 4 \text{ \AA}$ le rayon d’une sonde.

Il est toutefois plus satisfaisant d’obtenir une courbe de distribution sans approximation *a priori*, à l’aide d’une simulation informatique de type Monte-Carlo selon la procédure suivante. Un grand nombre de tirages aléatoires des positions des sondes (considérées comme des disques de rayon 4 Å) est effectué, en s’assurant qu’aucune sonde ne soit distante d’une autre de moins de 8 Å. Il est alors possible de calculer l’ensemble des distances séparant les sondes les unes des autres. Cette liste de distances, convenablement traitée, permet de construire la courbe de distribution des sondes pour une répartition statistique.

La méthode est décrite plus précisément en Annexe. L’algorithme est codé en langage C++ (Borland) avec MS-Windows 98 comme système d’exploitation. Le listing complet du programme C++ est également donné en Annexe.

III.2.2. Résultats de la simulation

Les courbes de distribution des distances $w(r)$ obtenues pour les quatre échantillons greffés d'alumines sont calculées avec les paramètres d'utilisateur suivants (définis en Annexe) : $N_{tot} = 15$ sondes par tirage ; **Concentration** = 0,10 ($\gamma-1$) - 0,23 ($\gamma-2$) - 0,06 ($\delta-1$) - 0,07 ($\delta-2$) molécules par nm^2 ; **Rayon** = 0,4 nm ; **Définition** = 0,0625 nm par canal en abscisse ; $N_{canaux} = 80$ canaux en abscisse ; **Epsilon** = 0,01 comme critère d'arrêt.

Les courbes obtenues sur une moyenne de 20 résultats sont normées *a posteriori* (Figure 2-16). Une valeur de N_{tot} supérieure à 10 sondes par tirage est nécessaire pour éviter tout "effet de bord".

La surface exclue empêche les sondes d'être à une distance inférieure 8 Å. Au-delà, les distributions sont plus ou moins larges en fonction de la concentration surfacique en sondes. Pour tous les échantillons, une fraction non négligeable de sondes se trouvent être situées à une distance inférieure à 19 Å, soit la distance en-dessous de laquelle la formation d'excimères est possible (cf. paragraphe I.2.2).

Pour une répartition statistique des sondes, nous rappelons les définitions qui suivent.

La probabilité pour que le plus proche voisin d'une sonde donnée soit à la distance r est donnée par la courbe de distribution en distances $w(r)$ tracée ci-dessus, avec la condition de normalisation suivante :

$$\int_0^{\infty} w(r) dr = 1 \tag{eq. 2-7}$$

La probabilité pour que le plus proche voisin d'une sonde donnée soit à une distance inférieure ou égale à r (représente aussi la fraction de sondes situées à une distance inférieure ou égale à r) est donnée par :

$$P(r) = \int_0^r w(r) dr \tag{eq. 2-8}$$

La distance moyenne entre les sondes est :

$$D_{moy}^{st} = \int_0^{\infty} r w(r) dr \tag{eq. 2-9}$$

La largeur de la distribution $L_{1/2}$ est calculée comme la largeur à mi-hauteur de la courbe de distribution en distances $w(r)$.

Tous ces paramètres statistiques sont issus des courbes de distribution de la Figure 2-16 de la simulation de Monte-Carlo et permettent de définir l'impact du greffage aléatoire sur les résultats obtenus par fluorimétrie, afin d'évaluer par la suite les caractéristiques de la répartition des groupes

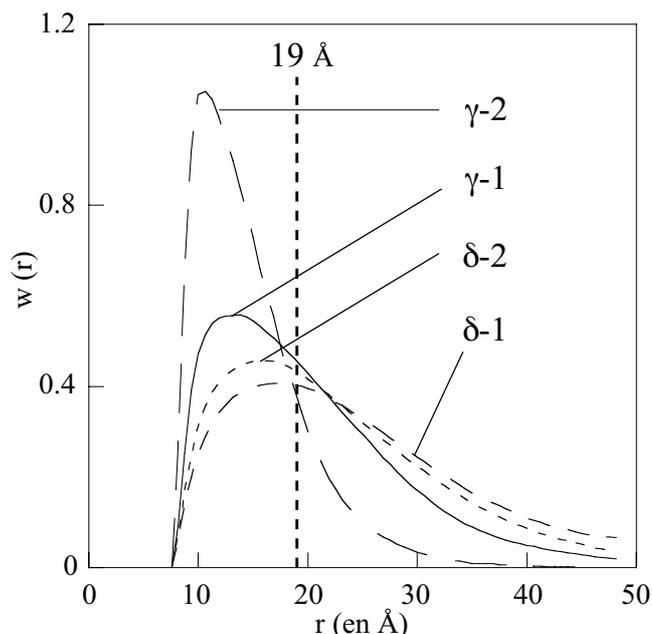


Figure 2-16 : Courbes de distribution statistique des sondes pour les quatre échantillons par simulation informatique de type Monte-Carlo.

hydroxyles. Les valeurs de ces paramètres ainsi que le rapport d'intensité de fluorescence stationnaire I_E/I_M sont regroupés dans le Tableau 2-3 synthétique suivant :

	C (molécules nm ⁻²)	D _{moy} st (Å)	L _{1/2} (Å)	P (19 Å)*	I _E /I _M
γ-1	0,10 ± 0,03	20,1	16,9	0,48	2,5
γ-2	0,23 ± 0,03	14,7	8,6	0,78	7,2
δ-1	< 0,06	24,2	22,4	0,32	3,6
δ-2	0,07 ± 0,03	22,6	20,1	0,37	7,0

* Fraction de sondes dont le plus proche voisin est à une distance inférieure à 19 Å

Tableau 2-3 : Grandeurs caractéristiques statistiques des 4 échantillons et rapport I_E/I_M (rapport de l'intégrale de l'intensité de fluorescence excimère / monomère).

La prise en compte du paramètre de tortuosité Δ défini précédemment (équation eq. 2-1) aboutit à une incertitude supplémentaire sur les distance de l'ordre de 0,1 Å. Il sera donc négligé dans la suite de notre raisonnement et la surface sera considérée comme parfaitement plane.

III.3. CONCLUSIONS SUR LA REPARTITION DES OH

III.3.1. Répartition hétérogène des OH

Les échantillons $\gamma-1$ et $\delta-2$ ont des concentrations surfaciques en sondes similaires et possèdent de fait des caractéristiques statistiques analogues (voir le Tableau 2-3). Ils nous permettent d'obtenir des informations comparatives entre les deux types d'alumines.

① **Alumine δ** : En particulier, les rapports I_E/I_M de ces deux échantillons sont très différents. Une répartition homogène des groupes hydroxyles doit conduire à une distribution statistique apparente des sondes et identique pour $\gamma-1$ et $\delta-2$ (voir partie III.1). Or l'échantillon $\delta-2$ montre une quantité relative d'excimères nettement supérieure à $\gamma-1$ ce qui signifie sans ambiguïté que les OH ne sont pas répartis de façon homogène pour l'alumine δ : il existe des zones "denses en OH" et des zones "peu denses en OH" où la formation d'excimères est respectivement possible et interdite.

② **Alumine γ** : Il est plus difficile de prouver à ce stade de notre étude l'hétérogénéité de la distribution des groupes hydroxyles dans le cas de l'alumine γ . L'hypothèse d'une répartition homogène des groupes OH, et donc la distribution purement statistique des sondes à la surface, est cependant très peu probable. Il est vrai que dans un tel cas, la distance moyenne est de 20,1 Å et la condition $D < 19$ Å est remplie pour 48 % des sondes pour l'échantillon $\gamma-1$ (Tableau 2-3). Toutefois, cette condition est nécessaire pour former des excimères mais non suffisante car la probabilité de formation d'excimère dépend de plusieurs autres facteurs comme la viscosité, le coefficient de diffusion et la durée de vie de l'état excité. Ainsi, seule une fraction difficile à évaluer des sondes situées à une distance inférieure à 19 Å est capable de former des excimères et il semble peu envisageable qu'un rapport I_E/I_M de 2,5 soit le seul résultat d'une répartition statistique des

hydroxyles. La comparaison de cette valeur avec les résultats obtenus par Lochmüller sur une silice greffée avec une sonde analogue en solution dégazée conforte cette idée : à concentration de surface équivalente, ces auteurs trouvent un rapport $I_E/I_M = 0,3$, soit huit fois moins que la valeur obtenue pour l'échantillon $\gamma-1$. Ainsi, même si tous les excimères observés par Lochmüller étaient dus à la seule distribution statistique des sondes, la proportion d'excimères issus d'une distribution statistique pour l'échantillon $\gamma-1$ resterait faible. Nous pouvons donc présumer sans risque que la distribution des sondes à la surface de l'échantillon $\gamma-1$ n'est pas simplement statistique et *a fortiori* que les groupes hydroxyles sont également répartis de manière hétérogène pour l'alumine γ .

Cependant, l'importante largeur des courbes de distribution statistiques construites aux paragraphes précédents laisse envisager des difficultés à caractériser avec précision la répartition des groupes hydroxyles au sein même des zones "denses en OH" des alumines γ et δ : le cas simple $L_{OH} \gg L_P^{st}$ (paragraphe III.1) ne sera certainement pas valide ici.

III.3.2. Schéma de répartition des hydroxyles en surface des alumines

A partir des conclusions des paragraphes précédents, plusieurs informations sont exploitables. Tout d'abord, l'alumine δ possède une quantité plus faible de groupes hydroxyles réactifs face au greffage, comparée à l'alumine γ (voir partie I.3.2). Ensuite, la répartition des hydroxyles réactifs n'est visiblement homogène ni pour l'alumine δ , ni pour l'alumine γ . Dans les deux cas, l'existence de zones "denses en OH" et "peu denses en OH" est requise. Et enfin, l'alumine δ présente, à concentration surfacique de sondes équivalente, une proportion d'excimères très supérieure à l'alumine γ . Il en résulte une hétérogénéité des groupes hydroxyles plus marquée, avec une quantité très importante de zones "denses en OH".

A partir de ces constatations, une ébauche du schéma de la distribution des hydroxyles sur un modèle de surface plane des alumines est possible, comme le montre la Figure 2-17.

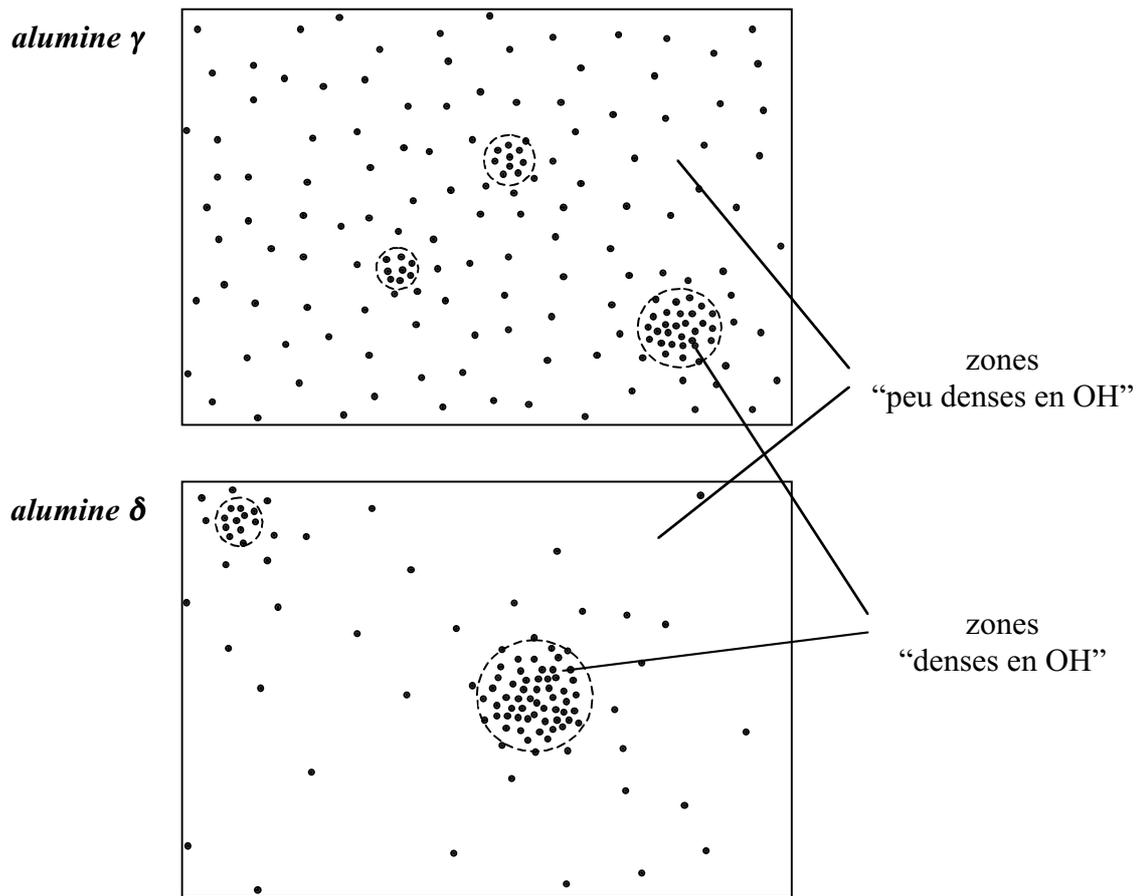


Figure 2-17 : Représentation schématique de la répartition des groupes OH en surface des aluminés γ et δ .

IV. ETUDES PAR FLUORIMETRIE RESOLUE EN TEMPS

IV.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les courbes de déclin de fluorescence ont été obtenues dans les conditions opératoires définies précédemment (paragraphe II.2.4), afin de pouvoir mettre à profit les spectres de fluorescence. Plusieurs mesures sont effectuées sur chaque échantillon :

- Les deux premières courbes s'étendent sur une fenêtre d'observation de 150 ns, pour avoir une vue d'ensemble du déclin de fluorescence. L'une est enregistrée à la longueur d'onde d'émission du monomère (380 nm), l'autre à la longueur d'onde de l'excimère (480 nm).
- Les deux suivantes sont mesurées sur une fenêtre temporelle de 20 ns. Ceci permet d'obtenir des informations plus précises aux temps courts (à l'échelle de la nanoseconde) à la longueur d'onde d'émission du monomère, puis de l'excimère.

Les résultats présentés dans cette partie sont le résultat de l'analyse globale de ces courbes de déclin.

IV.2. COMMENTAIRES GENERAUX SUR LES DECLINS

IV.2.1. Analyse préliminaire en exponentielles discrètes

Pour le système étudié, une somme de trois et souvent de quatre exponentielles discrètes s'est avérée insuffisante pour obtenir un ajustement satisfaisant des déclins de fluorescence : le paramètre d'ajustement numérique χ^2_R est de l'ordre de 3, nettement supérieur à 1. Ceci révèle une grande complexité des déclins de fluorescence qui résulte vraisemblablement de la présence d'une ou plusieurs distributions de constantes de temps dues à l'hétérogénéité des microenvironnements des sondes. La Figure 2-18 montre les déclins de fluorescence monomère et excimère sur une fenêtre temporelle de 150 ns des deux échantillons $\gamma-1$ et $\delta-2$.

Une analyse préliminaire basée sur une somme d'exponentielles discrètes permet néanmoins de dégager un double comportement des déclins de fluorescence. En effet, les déclins de fluorescence à la longueur d'onde d'émission du monomère et de l'excimère présentent des constantes de temps moyennes courtes et longues :

- Fluorescence excimère : montée courte ($\langle \tau \rangle_{\text{court}} \sim 1$ ns) et déclin long ($\langle \tau_E \rangle \sim 20$ ns)
- Fluorescence monomère : déclin court ($\langle \tau \rangle_{\text{court}} \sim 1$ ns) et déclin long ($\langle \tau_M \rangle \sim 10$ ns)

Les valeurs proches des constantes de temps courtes du monomère et de l'excimère, et les valeurs assez différentes des constantes de temps longues sont cohérentes avec les équations cinétiques eq.1-9 et eq.1-10 d'un modèle de greffage hétérogène sur solide décrit au paragraphe I.4 du Chapitre 1.

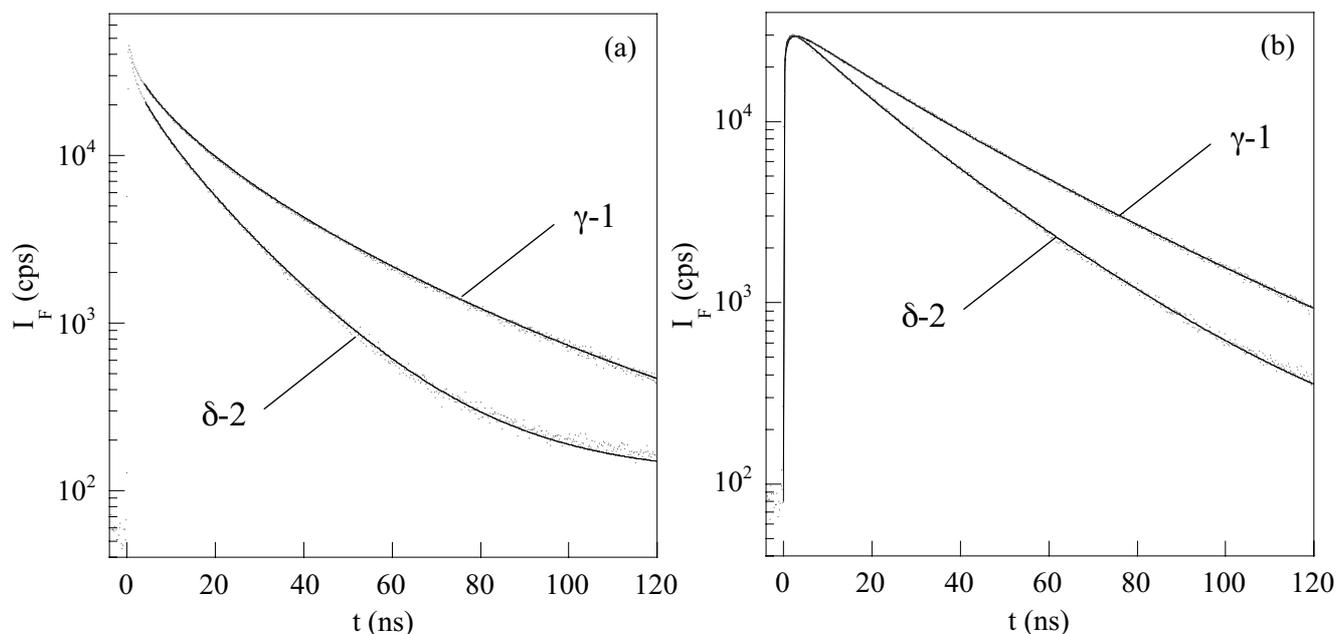


Figure 2-18 : Déclin de fluorescence (a) monomère et (b) excimère des l'échantillons $\gamma-1$ et $\delta-2$ dans l'acétonitrile (1 mg dans 2,5 mL ; $\lambda_{exc} = 322$ nm ; (a) $\lambda_{em} = 380$ nm et (b) $\lambda_{em} = 480$ nm). L'ajustement numérique est celui décrit au paragraphe IV.4.

Il est important de rappeler par ailleurs que les constantes de temps courtes sont liées à la vitesse de formation des excimères mais aussi aux durées de vie des monomères d'après la relation suivante issue des équations cinétiques eq.1-9 et eq.1-10 :

$$\frac{1}{\langle \tau \rangle_{court}} \approx \frac{1}{\langle \tau_M \rangle} + \langle k_1[M] \rangle \quad eq. 2-10$$

Or les ordres de grandeurs sont les suivants : $\langle \tau \rangle_{court} \sim 1$ ns ; $\langle \tau_M \rangle \sim 10$ ns ; en conséquence la contribution prépondérante au sein des constantes de temps de montée est due à la vitesse de formation des excimères $\langle k_1[M] \rangle$ qui est reliée à la distance séparant deux sondes greffées.

IV.2.2. Informations accessibles à partir de l'analyse des déclin

① Temps courts : répartition des sondes

L'analyse des temps courts (temps de montée de l'excimère et temps de déclin court des monomères) doit ainsi permettre d'obtenir des informations concernant la distribution des sondes dans les zones "denses en OH", d'après nos schémas de la répartition des hydroxyles en surface des alumines représentés au paragraphe III.3. De plus, la détermination du coefficient préexponentiel A de la fluorescence monomère (cf. équation eq.1-9) conduit à quantifier avec précision la proportion de sondes situées dans ces zones "denses en OH".

② Temps longs : interactions sondes-surface

L'analyse aux temps longs est quant à elle susceptible de séparer les caractéristiques des sondes situées au sein des zones "denses en OH" et des sondes situées au sein des zones "peu denses en OH". Les temps de déclin longs à la longueur d'onde d'émission de l'excimère et du monomère

fourniront des informations concernant respectivement les interactions entre les excimères et la surface dans les zones “denses en OH”, et les interactions entre les monomères ne pouvant pas former d’excimères et la surface dans les zones “peu denses en OH”.

IV.3. MODELE DES EXPONENTIELLES ETENDUES

IV.3.1. Justification du modèle utilisé

Il a été montré dans le paragraphe précédent qu’il est plus réaliste de considérer une distribution de constantes de temps plutôt qu’une somme d’exponentielles discrètes pour rendre compte de la diversité des microenvironnements des sondes greffées et des divers temps requis pour former des excimères selon les configurations. Les méthodes d’ajustement à l’aide de distributions sans hypothèse *a priori* sur la forme de la distribution **sont extrêmement délicates en raison de la difficulté de l’inversion de Laplace**. En principe, la méthode des séries exponentielles^[32] et la méthode du maximum d’entropie^[33] sont susceptibles de résoudre ce problème. La méthode du maximum d’entropie présente néanmoins un manque de robustesse entraînant un risque d’obtenir des analyses non reproductibles.^[32,34,35] Une approche alternative basée sur un modèle particulier de distribution, utilisant des exponentielles étendues, est pour cela proposée dans ce paragraphe.

L’utilisation d’une exponentielle étendue de la forme $A \exp\left[-(t/\tau)^\beta\right]$ a initialement été introduite par Kohlrausch pour l’interprétation des données de relaxation diélectrique,^[36] puis mise à profit dans des situations variées impliquant l’existence de distributions de constantes de temps.^[35] En effet :

$$\exp\left[-(t/\tau)^\beta\right] = \int_0^\infty f(\tau) \exp\left[-t/\tau\right] d\tau \quad \text{eq. 2-11}$$

où $f(\tau)$ est une fonction de distribution de largeur à mi-hauteur proportionnelle à $1/\beta$ (avec $0 < \beta < 1$).

Cette loi de déclin est plus réaliste que les modèles multiexponentiels dans le cas de systèmes présentant des distributions de durées de vie. Ce type d’exponentielle a été appliqué en particulier dans le cas d’une sonde en interaction avec la matrice silicate d’un aérogel à l’aide d’une somme d’une exponentielle étendue et d’une exponentielle discrète reflétant l’existence d’une espèce solvatée sans interaction avec la matrice.^[37] Wong *et al.* ont enfin analysé grâce à ces exponentielles étendues les déclins de fluorescence de monomères de pyrènes greffés en très faible quantité à des particules de silice pour lesquelles aucun excimère n’est formé.^[38]

IV.3.2. Inversion de Laplace et fonction de distribution

La fonction de distribution $f(\tau)$ est la transformée inverse de Laplace de l'expression $\exp\left[-(t/\tau)^\beta\right]$.

L'inversion de Laplace d'une exponentielle étendue n'a de solution analytique que pour $\beta = 0,5$:

$$f(\tau) = \left(2\sqrt{\pi(\tau_{\text{étendu}}/\tau)^3}\right)^{-1} \times \exp\left[-\frac{\tau}{4\tau_{\text{étendu}}}\right] \quad \text{eq. 2-12}$$

en notant $\tau_{\text{étendu}}$ la constante de temps de l'exponentielle étendue.

La Figure 2-19 représente la courbe de distribution des constantes de temps du déclin $f(\tau)$ pour cette valeur de β . La valeur de l'exposant β est essentiel : l'inverse de ce facteur est proportionnel à la largeur à mi-hauteur de la distribution des constantes de vitesse. Par conséquent, plus β est petit, plus la distribution est large, ce qui laisse supposer que les microenvironnements des sondes sont très hétérogènes. Au contraire, plus la valeur de β est proche de 1, plus l'on tend vers une exponentielle discrète reflétant un environnement unique.

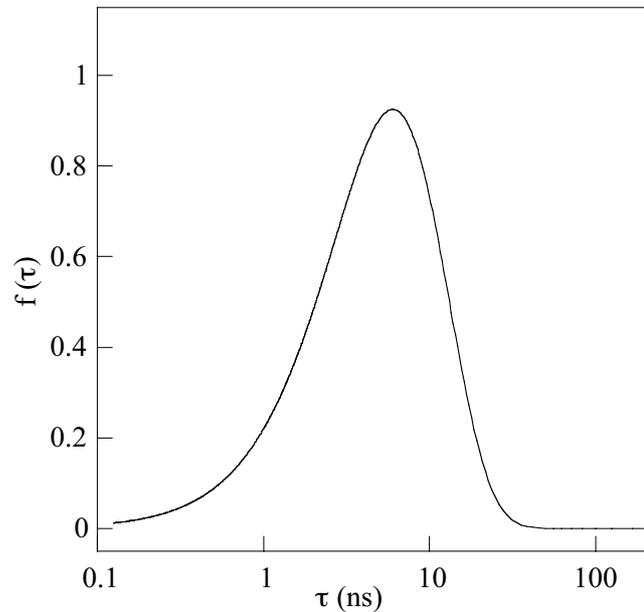


Figure 2-19 : Courbe de distribution des constantes de temps $f(\tau)$ par inversion de Laplace d'une exponentielle étendue pour $\beta = 0,5$ et $\tau = 1$ ns.

Par la suite, le coefficient β ne sera pas nécessairement égal à 0,5 et seule une inversion numérique de Laplace est envisageable pour visualiser la fonction de distribution $f(\tau)$. Une méthode pour accéder à une courbe approchée de la fonction de distribution $f(\tau)$ consiste à effectuer un ajustement numérique de l'exponentielle étendue grâce à une somme d'hyperboles dont l'inversion de Laplace est connue. Cette méthode, mise au point par Berberan-Santos,^[39] a été appliquée avec succès à l'ajustement de distributions d'exponentielles dans le cas de déclins d'anisotropie de fluorescence. Dans le cas présent, une somme de huit hyperboles est jugée suffisante dans la majorité des cas. Il suffit ainsi d'ajuster les seize paramètres G_i et T_i de l'expression suivante :

$$\exp\left[-(t/\tau_{\text{étendu}})^\beta\right] = \sum_{i=1}^8 \frac{G_i}{t/\tau_{\text{étendu}} + T_i} \quad \text{eq. 2-13}$$

en respectant les deux conditions aux limites :

$$\sum_{i=1}^8 \frac{G_i}{T_i} = 1 \text{ et } \sum_{i=1}^8 G_i = 0 \quad \text{eq. 2-14}$$

De cette façon, la fonction de distribution $f(\tau)$ devient :

$$f(\tau) = \sum_{i=1}^8 G_i \exp\left[-T_i \tau_{\text{étendu}}/\tau\right] \quad \text{eq. 2-15}$$

IV.3.3. Ajustement des déclin à l'aide des exponentielles étendues

Comme nous l'avons vu au paragraphe IV.2, les équations cinétiques eq.1-9 et eq.1-10 d'un greffage hétérogène sur solide semble s'accorder avec les déclin de fluorescence obtenus par fluorimétrie résolue en temps. C'est la raison pour laquelle des ajustements numériques des déclin de fluorescence comportant des exponentielles étendues ont été utilisés pour caractériser d'une part une distribution de constantes de temps correspondant à la formation d'excimères, et d'autre part une distribution de constantes de temps due aux interactions des monomères ou excimères avec la surface. Nous modéliserons ainsi les déclin de fluorescence par les expressions suivantes :

$$i_M(t) = A \exp\left[-(t/\tau_1)^{\beta_1}\right] + (1 - A) \exp\left[-(t/\tau_2)^{\beta_2}\right] \quad \text{eq. 2-16}$$

$$i_E(t) = -B \exp\left[-(t/\tau_3)^{\beta_3}\right] + B \exp\left[-(t/\tau_4)^{\beta_4}\right] \quad \text{eq. 2-17}$$

De telles expressions possèdent un nombre réduit de paramètres à ajuster.

IV.4. RESULTATS

IV.4.1. Résultats des ajustements numériques

La Figure 2-20 et la Figure 2-21 présentent les déclin de fluorescence et leurs ajustements numériques utilisant les équations eq. 2-16 et eq. 2-17 pour les deux échantillons les plus significatifs $\gamma-1$ et $\delta-2$ (la Figure 2-18 (a et b) montre également le résultat de ces ajustements numériques). En effet, leurs concentrations de sondes en surface sont similaires et la comparaison des paramètres A, τ et β est possible d'un échantillon à l'autre (le même raisonnement a déjà été employé au paragraphe II.3). Les résultats obtenus sont satisfaisants, comme le montrent les paramètres χ_R^2 des ajustements dans le Tableau 2-4 ci-dessous :

	λ_{em} (nm)	A	τ_1 ou τ_3 (ns)	β_1 ou β_3	τ_2 ou τ_4 (ns)	β_2 ou β_4	χ_R^2
$\gamma-1$	380	0,11±0,01	$\tau_1=0,8\pm0,2$	$\beta_1=0,7\pm0,2$	$\tau_2=9,5\pm0,1$	$\beta_2=0,62\pm0,01$	1,23
$\gamma-1$	480		$\tau_3=0,45\pm0,03$	$\beta_3=0,41\pm0,01$	$\tau_4=24,4\pm0,2$	$\beta_4=0,85\pm0,01$	1,72
$\delta-2$	380	0,47±0,01	$\tau_1=0,57\pm0,05$	$\beta_1=0,49\pm0,02$	$\tau_2=10,2\pm0,1$	$\beta_2=0,81\pm0,01$	1,13
$\delta-2$	480		$\tau_3=0,67\pm0,03$	$\beta_3=0,46\pm0,01$	$\tau_4=15,0\pm0,1$	$\beta_4=0,79\pm0,01$	1,44

Tableau 2-4 : Résultats des ajustements numériques des déclin de fluorescence des échantillons $\gamma-1$ et $\delta-2$.

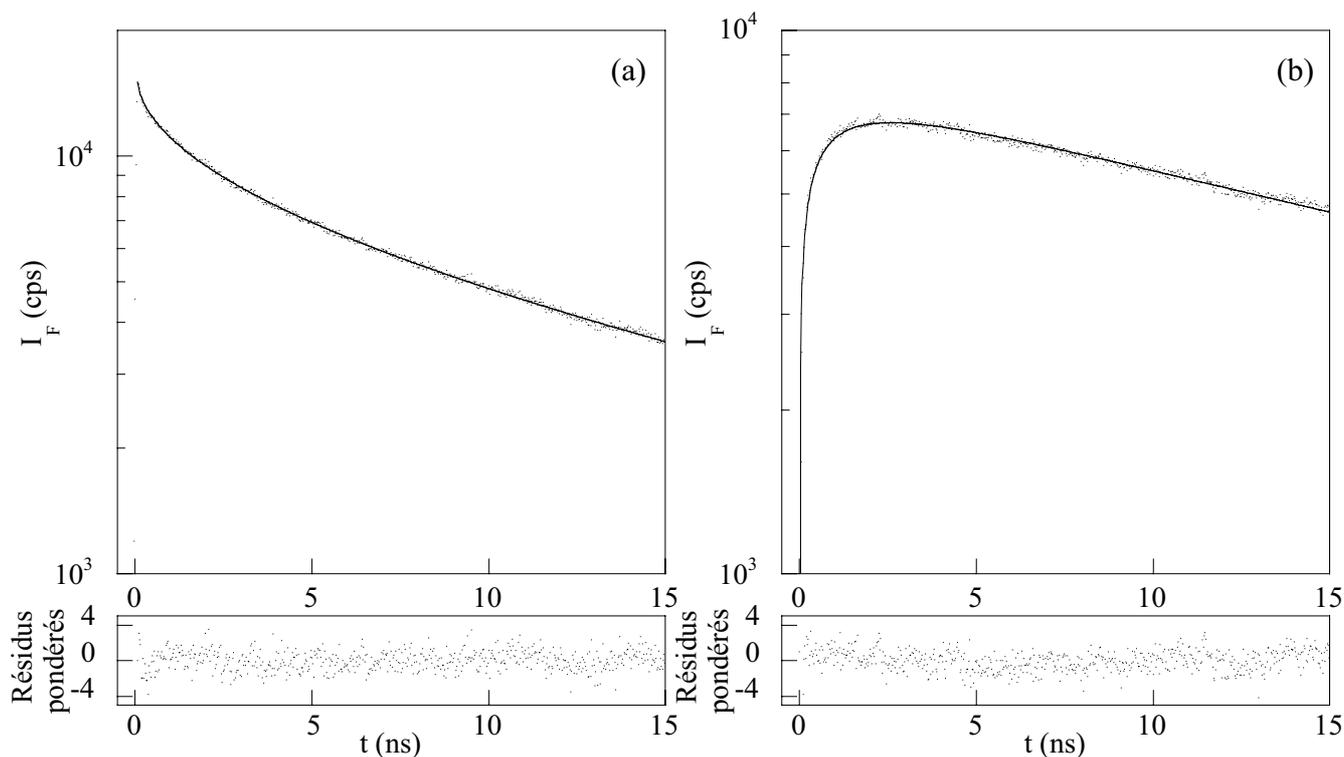


Figure 2-20 : Déclins de fluorescence (a) monomère et (b) excimère de l'échantillon γ -1 dans l'acétonitrile (1 mg dans 2,5 mL ; $\lambda_{exc} = 322$ nm ; (a) $\lambda_{em} = 380$ nm et (b) $\lambda_{em} = 480$ nm).

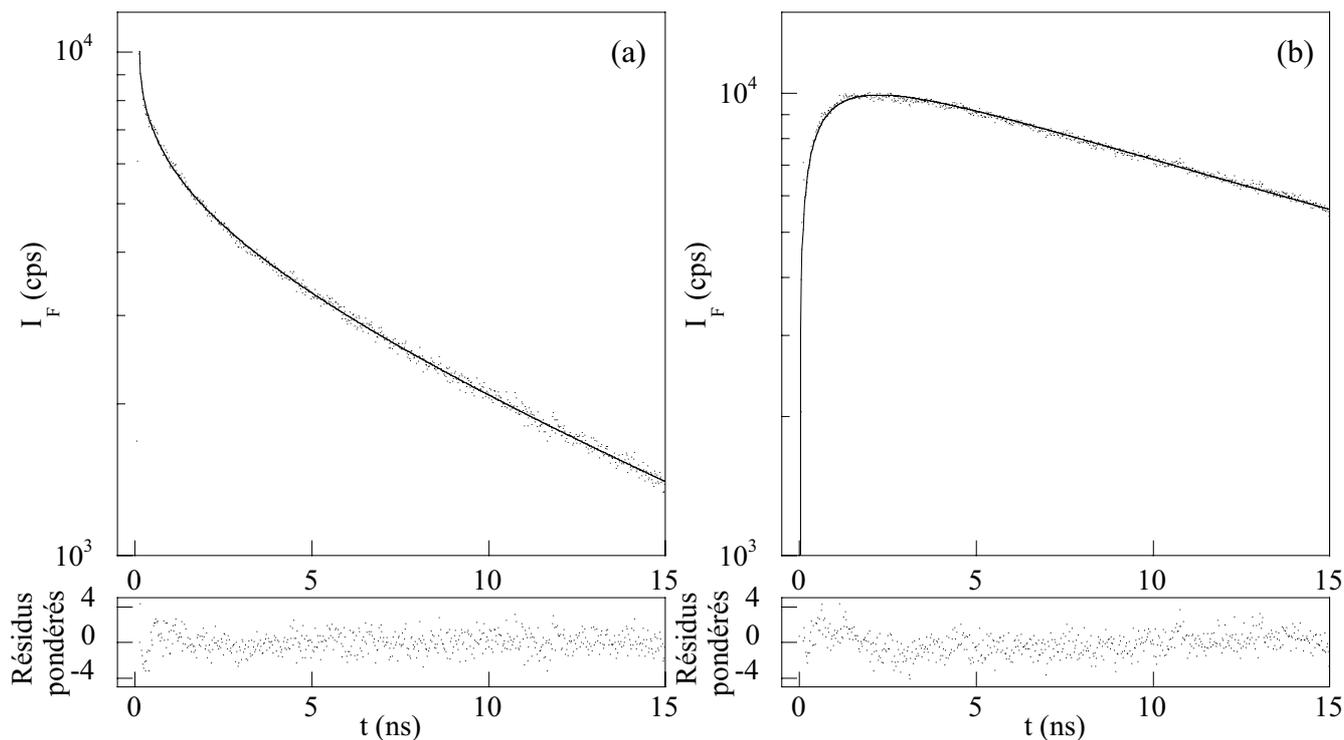


Figure 2-21 : Déclins de fluorescence (a) monomère et (b) excimère de l'échantillon δ -2 dans l'acétonitrile (1 mg dans 2,5 mL ; $\lambda_{exc} = 322$ nm ; (a) $\lambda_{em} = 380$ nm et (b) $\lambda_{em} = 480$ nm).

IV.4.2. Inversion de Laplace et distribution des constantes de temps

La visualisation des distributions de constantes de temps permet une comparaison simple des échantillons. Le résultat des inversions de Laplace numériques des exponentielles étendues du Tableau 2-4 grâce à une somme d’hyperboles est présenté en Figure 2-22 (méthode décrite au paragraphe IV.3).

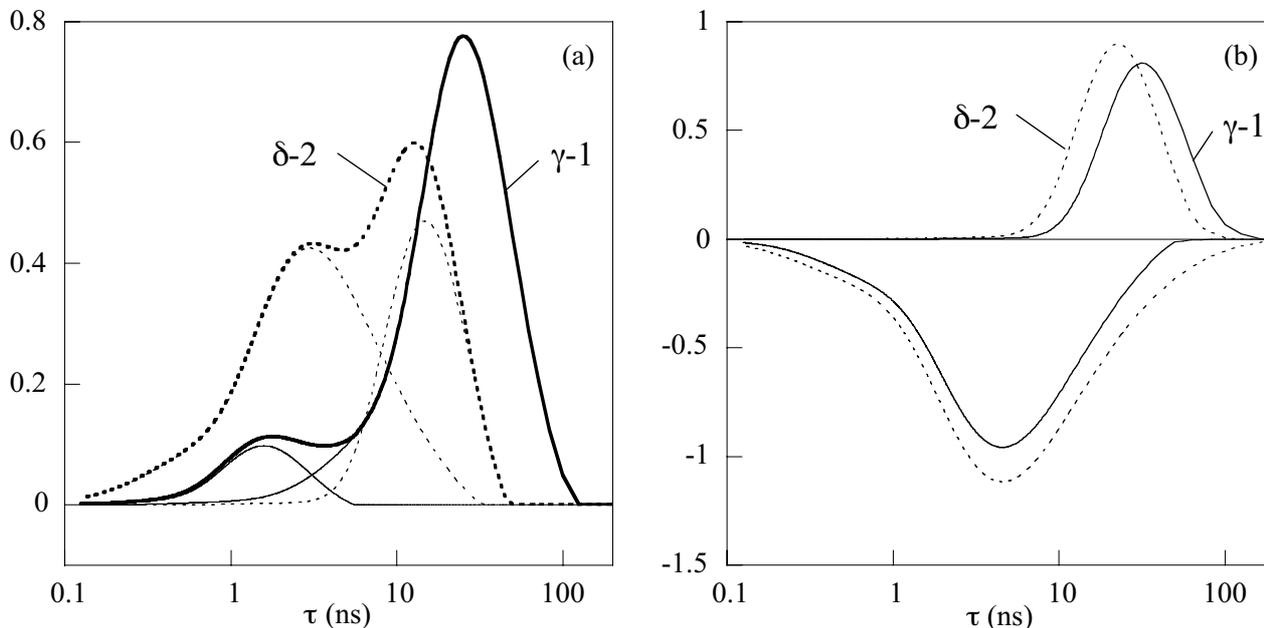


Figure 2-22 : Distributions de constantes de temps de déclin (en positif) ou de montée (en négatif) des échantillons $\gamma-1$ et $\delta-2$ des déclins de fluorescence (a) monomère et (b) excimère.

IV.5. DISCUSSION

IV.5.1. Un possible effet de l’inhibition par O_2 ?

Il est aisé de remarquer que les distributions de constantes de temps ajustées à l’aide d’exponentielles étendues dans le Tableau 2-4 sont en majorité très larges comme le montrent les coefficients $\beta < 1$. L’origine de ces distributions peut retenir notre attention : outre la variété de configurations pouvant donner lieu à la formation d’excimères, la possibilité d’une distribution de constantes de vitesse de désactivation par le dioxygène doit être examinée en détail. Une telle distribution peut-elle provenir d’une hétérogénéité de sites d’adsorption du pyrène ? Notre étude repose sur des sondes greffées de manière covalente à la surface, et nous avons mis en évidence une désorption des sondes de la surface au paragraphe II.2. Par ailleurs, si les sondes étaient malgré tout adsorbées en surface, leur liberté de mouvement très restreinte ne devrait pas conduire à la formation d’excimères vrais (uniquement des excimères préformés de type pseudoexcimères) et donc *a fortiori* à l’observation de temps de montée en fluorescence résolue en temps. Or de tels temps de montée sont bel et bien observés en Figure 2-18, Figure 2-20 et Figure 2-21. L’accessibilité par le dioxygène doit ainsi être identique pour l’ensemble de ces sondes désorbées. Toutefois, les monomères incapables de former des excimères montrent une distribution des constantes de temps longues reflétant leurs interactions avec la surface comme nous le verrons plus

loin. Ces interactions peuvent être dynamiques, par collisions pendant la durée de vie de l'état excité, ou statiques, dans des sites de solvation. Dans ce dernier cas, l'effet d'une distribution de constantes de vitesse d'inhibition par le dioxygène ne peut pas être exclu. Il en est de même pour les constantes de temps longues des excimères.

IV.5.2. Exploitation des paramètres A et $I_E / I_{M_{clu}}$

Obtention et signification de ces paramètres

Les déclin de la fluorescence monomère des deux échantillons $\gamma-1$ et $\delta-2$ sont analysés de façon satisfaisante avec une somme de deux exponentielles étendues conformément à l'équation eq. 2-16. Ainsi le facteur préexponentiel A représente la fraction de sondes capables de former des excimères. Autrement dit, en utilisant la terminologie du paragraphe III.1, ce paramètre caractérise exactement l'hétérogénéité "à grande échelle" de la distribution des groupes hydroxyles en surface, soit la proportion des zones "denses en OH". Ce paramètre vaut 0,11 pour l'échantillon $\gamma-1$ et 0,47 pour $\delta-2$. La fraction de sondes capables de former des excimères est donc 4,3 fois supérieur pour l'alumine δ que pour l'alumine γ . Il est intéressant de noter que ce paramètre était tout à fait inaccessible en fluorimétrie stationnaire.

Le paramètre $I_E / I_{M_{clu}}$ fournit quant à lui une information globale sur la cinétique de la formation d'excimères (facteur cinétique K_1) et la concentration de surface en sondes (θ_{clu}) exclusivement dans les zones "denses en OH" (voir paragraphe I.4.3 du Chapitre 1 pour plus de détails). Il exprime la quantité d'excimères formés en distinguant les monomères capables de former des excimères des monomères isolés. Il est obtenu à partir des rapports I_E / I_M et $I_M / I_{M_{clu}}$ selon l'équation eq. 1-12 (cf. Chapitre précédent) que nous rappelons ici :

$$\frac{I_E}{I_{M_{clu}}} = \frac{I_E}{I_M} \times \frac{I_M}{I_{M_{clu}}} = K_1 \theta_{clu} \quad \text{eq. 1-12}$$

Le rapport I_E / I_M est déterminé par fluorimétrie stationnaire tandis que le rapport $I_M / I_{M_{clu}}$ est estimé à partir des données de fluorimétrie résolue en temps. Le premier terme de l'équation eq. 2-16 correspond aux monomères des zones "denses en OH", ce qui signifie que le rapport $I_M / I_{M_{clu}}$ est donné par :

$$\frac{I_{M_{clu}}}{I_M} = \frac{\int_0^\infty \left\{ A \exp\left[-(t/\tau_1)^{\beta_1}\right] \right\} dt}{\int_0^\infty \left\{ A \exp\left[-(t/\tau_1)^{\beta_1}\right] + (1-A) \exp\left[-(t/\tau_2)^{\beta_2}\right] \right\} dt} \quad \text{eq. 2-18}$$

Ce calcul est rendu possible grâce aux valeurs des paramètres A, τ_1 et β_1 issus des ajustements numériques présentés dans le Tableau 2-4.

Comparaison des paramètres A , I_E/I_M et $I_E/I_{M_{clu}}$

Les valeurs des paramètres A , I_E/I_M et $I_E/I_{M_{clu}}$ obtenus pour les échantillons $\gamma-1$ et $\delta-2$ à partir des résultats conjugués de la fluorescence stationnaire et résolue en temps sont présentées dans le Tableau 2-5 ci-dessous :

	C (molécules.nm ⁻²)	I_E/I_M	$I_E/I_{M_{clu}}$	A
$\gamma-1$	0,10 ± 0,03	2,5	275	0,11
$\delta-2$	0,07 ± 0,03	7,0	83	0,47

Tableau 2-5 : Paramètres de caractérisation de l'émission monomère et excimère pour les échantillons $\gamma-1$ et $\delta-2$.

La distinction des rapports I_E/I_M et $I_E/I_{M_{clu}}$ est cruciale. Le premier, plus élevé pour l'échantillon $\delta-2$, reflète l'émission excimère par rapport à l'émission globale monomère. Le second, cette fois-ci plus faible pour $\delta-2$, ne concerne que les zones "denses en OH". Ces tendances opposées sont le résultat d'une fraction plus importante de zones "denses en OH" dans le cas de l'échantillon $\delta-2$ (le paramètre A est plus de 4,3 fois supérieur à celui de l'échantillon $\gamma-1$) qui explique un rapport I_E/I_M important. En revanche, la formation des excimères moins favorisée au sein même de ces zones "denses en OH" pour $\delta-2$ que pour $\gamma-1$ rend compte d'un rapport $I_E/I_{M_{clu}}$ plus faible. Ainsi, d'après la relation eq. 1-12, la concentration surfacique θ_{clu} de sondes dans les zones "denses en OH" ou le paramètre cinétique global K_1 , qui reflète "l'organisation" des sondes dans ces zones (à savoir les vitesses de formation des excimères et les interactions des sondes avec la surface), est plus important pour l'échantillon $\gamma-1$ que $\delta-2$.

IV.5.3. Discussion sur les déclin de fluorescence excimère

Considérons dans un premier temps les distributions de temps de montée et de temps de déclin des excimères. Nous rappelons que les informations obtenues à la longueur d'onde d'observation de l'excimère sont relatives aux zones "denses en OH" exclusivement.

① Temps de montée courts

La valeur du coefficient β_3 , caractéristique de la largeur des distributions de constantes de temps de montée, est inférieure à 0,5 pour les deux échantillons $\gamma-1$ et $\delta-2$. Cela signifie que ces distributions sont très larges comme le montre la Figure 2-22 (b), et par conséquent la distribution des sondes au sein des zones "denses en OH" est large, donnant lieu à des temps de montée courts pour les sondes les plus proches et à des temps de montée longs pour les sondes les plus écartées.

Par ailleurs, les distributions de temps de montée ne sont pas très différentes pour ces deux échantillons. Deux hypothèses sont alors envisageables :

- Soit la répartition des hydroxyles réactifs dans les zones "denses en OH" est peu différente d'une alumine à l'autre. Il paraît cependant peu probable que cette répartition soit identique pour les

deux alumines, compte tenu de leurs différences notables en termes de réactivité, de répartition hétérogène “à grande échelle” et d’état de surface.

- Soit la statistique de greffage des sondes ne permet pas de résoudre la différence de répartition des hydroxyles réactifs entre les deux alumines. En effet, en référence au paragraphe III.1, lorsque la largeur de distribution des OH est plus petite que celle d’une distribution statistique des sondes (cas où $L_{OH} \ll L_p^{st}$), la distribution des hydroxyles est totalement masquée par la répartition des sondes. C’est vraisemblablement le cas ici, puisque $L_p^{st} \approx 20 \text{ \AA}$ (cf. valeurs de $L_{1/2}$ du Tableau 2-3) tandis que L_{OH} est nécessairement nettement inférieure à 19 \AA .

Cette seconde hypothèse est ainsi retenue. Si cette différence de largeur de distribution n’est pas trop importante, il est a priori possible de remonter à la répartition spatiale des OH grâce à une déconvolution adéquate. Toutefois, l’information sur la répartition spatiale des sondes observée est indirecte (via le processus diffusionnel de formation des excimères) et une telle déconvolution est impossible. En conclusion, *le système étudié ici ne permet pas de décrire avec précision la distribution des OH au sein des zones “denses en OH”*.

② Temps de déclin longs

Les distributions de temps de déclin sont caractérisées par des valeurs de β_4 plus élevées (0,85 et 0,79 pour $\gamma-1$ et $\delta-2$ respectivement) ce qui signifie que ces distributions, exprimant les interactions excimères-surface, sont relativement étroites (Figure 2-22 (b)).

La distribution des temps de déclin pour l’échantillon $\delta-2$ est localisée à des temps plus courts que pour l’échantillon $\gamma-1$ (voir Figure 2-22 (b) ou les constantes de temps τ_4 du Tableau 2-4). Les interactions des excimères avec la surface dans les zones “denses en OH” sont ainsi plus importantes pour l’alumine δ . Ceci est tout à fait compatible avec un rapport plus faible $I_E / I_{M_{clu}}$. Nous discuterons plus loin de l’interprétation de telles interactions avec la surface.

IV.5.4. Discussion sur les déclins de fluorescence monomère

Considérons dans un second temps les déclins courts et longs de la fluorescence monomère.

① Temps de déclin courts

Les temps courts du déclin monomère correspondent aux zones “denses en OH” où la formation d’excimères est permise (voir paragraphe IV.2). Nous rappelons que pour un greffage hétérogène sur solide, le temps de déclin court du monomère doit correspondre au temps de montée de l’excimère (eq 1-9 et eq. 1-10 du Chapitre 1). La Figure 2-22 (a) montre que les distributions des temps courts (temps de déclin courts monomère et temps de montée excimère) sont effectivement situées approximativement dans les mêmes régions temporelles. Toutefois, les temps de déclin courts des monomères sont observés à des temps légèrement plus courts que les temps de montée des excimères. Ces légères différences peuvent s’expliquer par la variété de configurations qui permettent la formation d’excimères : ces configurations possèdent différentes énergies conduisant

à un spectre d'émission hétérogène pour les monomères et les excimères. Les spectres d'excitation dépendent légèrement de la longueur d'onde pour les mêmes raisons (cf Figure 2-15).

② *Temps de déclin longs*

Les temps de déclin longs de la fluorescence monomère représentent les monomères situés dans les zones “peu denses en OH” où la formation d'excimères est impossible. Ils sont largement distribués et situés à des temps globalement plus courts pour l'échantillon $\delta-2$ que pour l'échantillon $\gamma-1$. Cette tendance, nettement visible sur la Figure 2-22 (a), signifie que les interactions des monomères situés dans ces zones “peu denses en OH” sont plus importantes dans le cas de l'échantillon $\delta-2$.

IV.5.5. Nature des interactions des sondes avec la surface

D'après les paragraphes précédents, les interactions des excimères (zones “denses en OH”) et des monomères (zones “peu denses en OH”) sont plus importantes pour l'alumine δ que pour l'alumine γ . La nature de ces interactions nécessite quelques commentaires.

En effet, les investigations de Ware *et al.*^[40] sur du pyrène adsorbé sur silice ont conduit à considérer que le pyrène est principalement en interaction avec les groupes hydroxyles de la surface de l'oxyde via des interactions électrostatiques et des liaisons hydrogènes. De plus, ils suggèrent que ces interactions sont affectées par la géométrie locale et par la distribution des groupes OH. Il ne faut toutefois pas négliger la possibilité d'interactions avec des sites acides de Lewis (Al^{3+} en insaturation de coordination). Kalyanasundaram considère que l'adsorption de molécules aromatiques est favorisée par la présence de tels sites,^[41] dont la quantité est fonction de la nature de l'alumine et de l'état de la surface. Tous ces aspects peuvent jouer un rôle pour les alumines étudiées avec des contributions variables. Une information globale sur l'intensité des interactions sondes-surface est seulement accessible dans le cadre de notre étude. L'alumine δ conduit ainsi à des interactions plus fortes des sondes avec la surface que l'alumine γ , tant pour les zones “denses en OH” qu'au niveau des zones “peu denses en OH”.

IV.6. RECAPITULATIF ET CONCLUSION

IV.6.1. Répartition des groupes hydroxyles en surface

Afin de permettre une comparaison rigoureuse des caractéristiques des alumines γ et δ , les informations obtenues lors de l'étape de greffage, de l'étude par fluorimétrie stationnaire puis résolue en temps sont regroupées dans le Tableau 2-6.

Caractéristiques	Paramètre expérimental et paragraphe correspondant	Alumine γ	Alumine δ
Quantité de groupes OH	% de sondes greffées (§ I.3.2)	Importante	Faible
Existence de zones “denses en OH”	Rapport I_E / I_M (§ III.3)	OUI	OUI
Proportion de zones “denses en OH”	Coefficient A (§ IV.4)	11 %	47 %
Distribution au sein des zones “denses en OH”	Rapport $I_E / I_{M_{clu}}$ (§ IV.5.2) et Distribution temps de montée (§ IV.4)	Large (+ serrée)	Large (– serrée)
Interactions avec la surface au sein des zones “denses en OH”	Temps de déclin excimère (§ IV.4)	Faibles (distribuées)	Fortes (distribuées)
Interactions avec la surface au sein des zones “peu denses en OH”	Temps de déclin monomère (§ IV.4)	Faibles (distribuées)	Fortes (distribuées)

Tableau 2-6 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des alumines γ et δ .

La représentation schématique finale de la répartition des hydroxyles est ensuite obtenue Figure 2-23 :^[19]

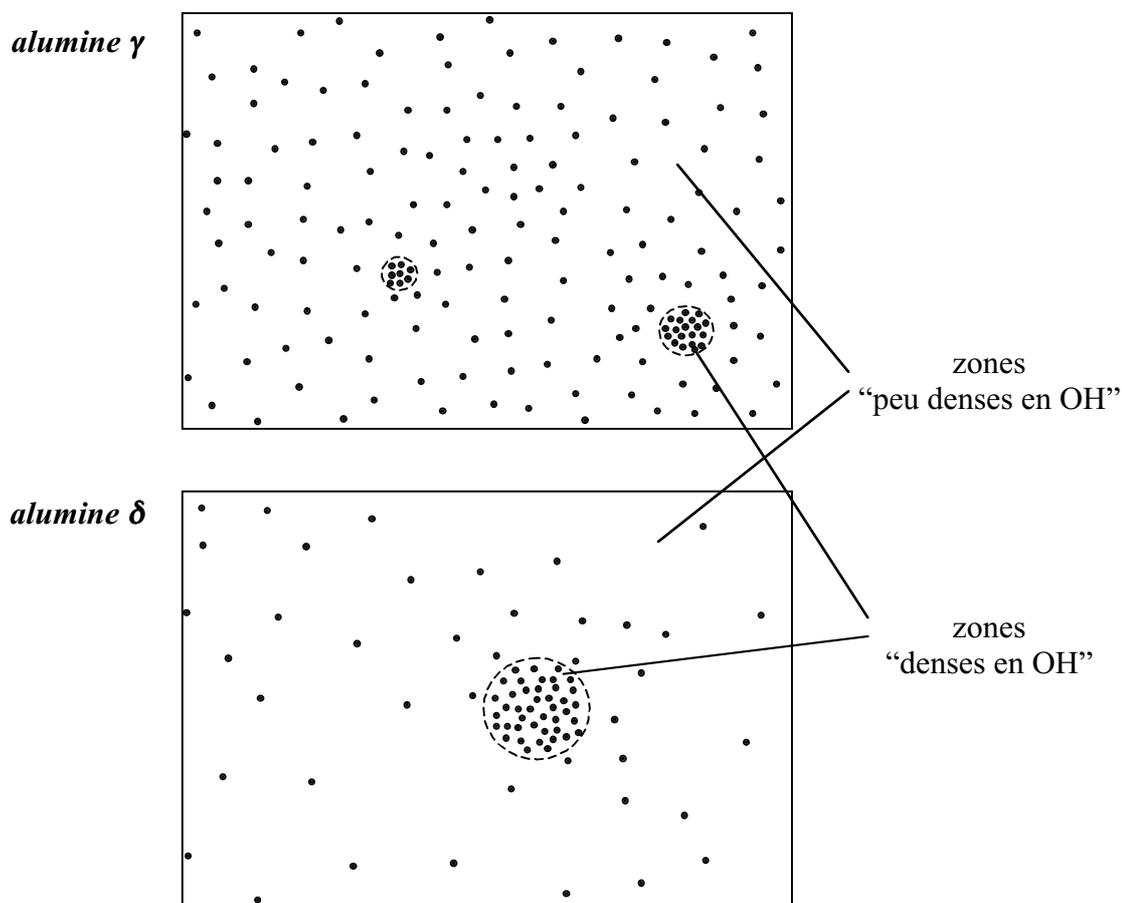


Figure 2-23 : Représentation schématique finale de la répartition des groupes hydroxyles.

IV.6.2. Comparaison avec le schéma de frittage proposé

Nous rappelons que les deux alumines sont issues du même précurseur, mais ont subi des calcinations à des températures différentes. L'alumine δ présente un frittage entre plaquettes d'alumine beaucoup plus important que l'alumine γ , donc ces plaquettes d'alumine sont de plus grande taille, avec une surface spécifique plus faible et une densité moyenne de groupes hydroxyles réactifs en surface moindre. Le schéma de frittage des alumines $\gamma \rightarrow \delta$ est présenté en Figure 1-10 du Chapitre 1. La Figure 2-23 montre des différences importantes entre les deux alumines en terme de répartition spatiale des hydroxyles réactifs (basiques). Quelques hypothèses peuvent alors être avancées pour déterminer quels OH réactifs sont éliminés par frittage lors du passage de l'alumine γ à l'alumine δ .

Tout d'abord, la proportion de zones "denses en OH" augmente lors du frittage $\gamma \rightarrow \delta$. Il est donc probable que les groupes hydroxyles éliminés par frittage soient situés dans les zones "peu denses en OH". En revanche, la disparition des zones "peu denses en OH" et donc la proportion croissante de zones "denses en OH" au cours du frittage devrait conduire à augmenter la densité moyenne de groupes OH en surface pour l'alumine δ . Or c'est l'inverse qui se produit. Ce paradoxe apparent peut être contourné si l'on considère que les faces qui ne frittent pas sont composées exclusivement de zones "denses en OH", entourées de zones "vides en OH". Les faces qui frittent seraient quant à elles composées exclusivement de zones "peu denses en OH". Cet hypothétique schéma de frittage, présenté en Figure 2-24, est compatible avec le modèle proposé par Euzen *et al.*^[42] ainsi qu'avec les observations de Liu *et al.*^[43] au cours de la calcination, mais reste malgré tout très spéculatif.^[30]

Ceci n'explique pas en revanche les différences observées entre les alumines γ et δ au sein même des zones "denses en OH", à savoir une distribution plus serrée pour l'alumine γ (le rapport $I_E / I_{M_{clu}}$ est très élevé) conduisant à une importante fluorescence excimère dans ces zones. De même, les interactions avec la surface sont globalement plus fortes pour l'alumine δ que pour l'alumine γ (cf. paragraphe IV.5.5). Ces remarques s'accordent difficilement avec une simple disparition de certaines surfaces lors du frittage comme le suggère la Figure 2-24. Il serait sans doute plus juste de ne pas sous-estimer la capacité de migration des groupes hydroxyles lors du frittage,^[44] ce qui peut conduire dans une certaine mesure à un réarrangement de ces groupes au sein des zones "denses en OH" et "peu denses en OH". L'état de surface et en particulier la quantité de sites acides de Lewis sont également susceptibles de varier notablement lors du frittage $\gamma \rightarrow \delta$ avec des conséquences non négligeables sur la fluorescence des sondes, comme le montrent les temps de déclin longs. Ces éléments n'invalident pas le modèle mentionné ci-dessous, mais doivent compléter les interprétations précédentes.

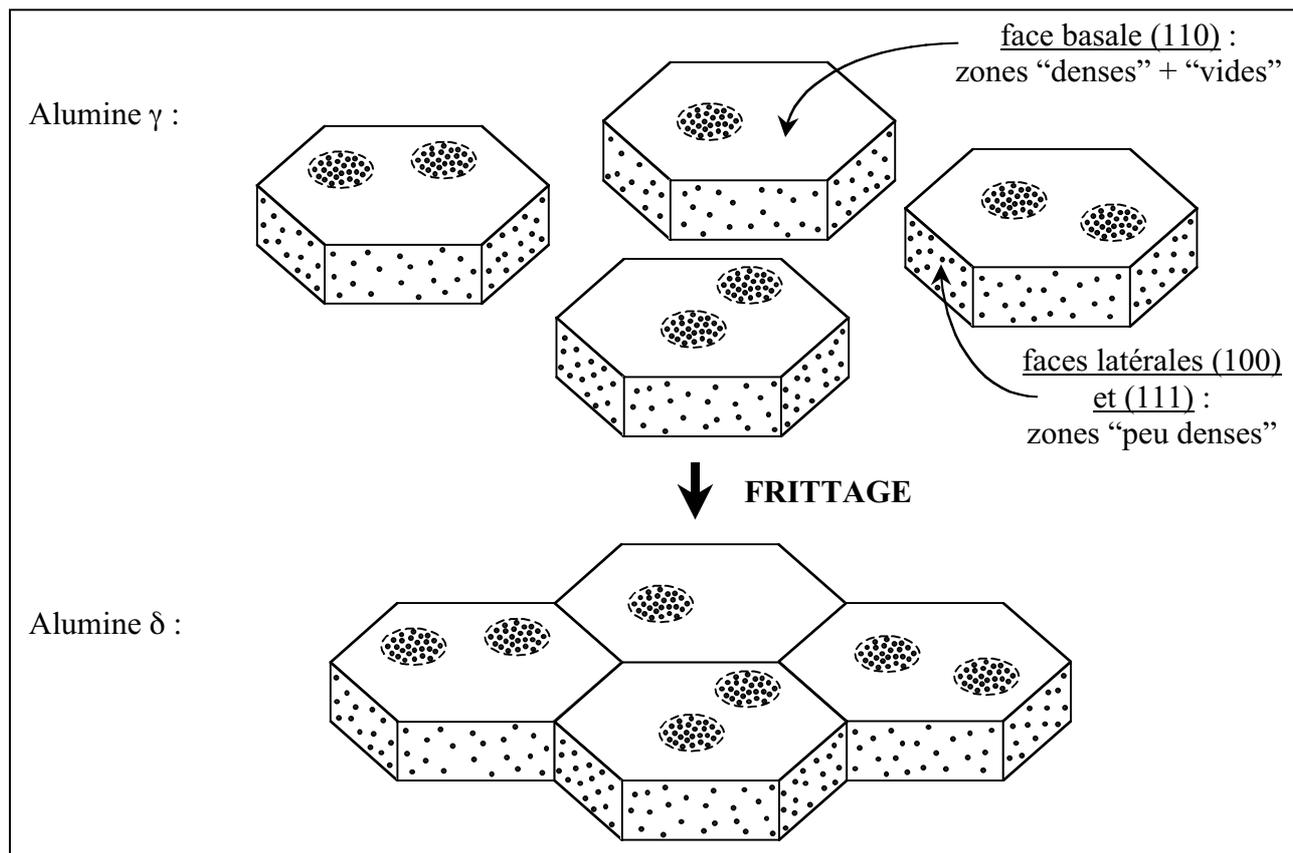


Figure 2-24 : Proposition de schéma de frittage $\gamma \rightarrow \delta$ compte tenu des informations obtenues concernant la répartition spatiale des groupes hydroxyles.

CONCLUSION

Les objectifs du travail présenté dans cette seconde partie étaient de deux ordres : d'une part mettre au point une méthode permettant de caractériser la surface des alumines par spectroscopie de fluorescence ; d'autre part obtenir des informations concernant la répartition des hydroxyles sur deux types d'alumines, en dégagant leurs similitudes et leurs différences.

Dans un premier temps, la synthèse d'une nouvelle sonde possédant une fonction triéthoxysilane (*PPTEOS*) permettant le greffage au niveau des groupes hydroxyles a été réalisée. Le greffage a ensuite été mené sur deux supports de type alumine, une alumine γ et une alumine δ aux propriétés catalytiques distinctes, issues du même précurseur bœhmite et dont la seule différence réside dans le processus de calcination nécessaire à leur obtention. La mesure du taux de greffage des échantillons a mis en évidence une quantité plus importante d'hydroxyles réactifs de l'alumine γ comparée à l'alumine δ .

Des études préliminaires par fluorimétrie stationnaire ont ensuite permis de dégager les principaux facteurs qui influencent la formation d'excimères. En premier lieu, un processus lent de désorption des sondes de la surface, de l'ordre de plusieurs heures, a été démontré lorsque les échantillons solides sont mis en contact avec le solvant. En second lieu, les solvants les plus polaires tendent à favoriser la formation d'excimères. La description de ces mécanismes a été nécessaire pour dégager une méthodologie stricte d'observation des excimères dont les propriétés doivent refléter de façon cohérente et reproductible la distribution des hydroxyles en surface.

La comparaison de deux échantillons issus de l'alumine γ et de l'alumine δ , possédant une concentration surfacique similaire (environ 0,1 molécule par nm^2), a permis de montrer qualitativement que l'hétérogénéité de la distribution des hydroxyles réactifs est plus importante pour l'alumine δ .

Une étude rigoureuse de la distribution statistique des sondes par une simulation de type Monte-Carlo a rationalisé les différents aspects de distribution qui interviennent, à savoir la distribution des hydroxyles et celle des sondes greffées. Une distribution aléatoire des hydroxyles s'est avérée incapable d'expliquer les différences observées par fluorimétrie stationnaire.

L'hétérogénéité de la répartition des hydroxyles réactifs a ensuite été décrite grâce à un ajustement des déclin de fluorescence (temps de déclin et temps de montée) par des exponentielles étendues représentant des distributions de constantes de temps : les zones dites "denses en OH", où les sondes sont suffisamment proches les unes des autres pour permettre la formation d'excimères, représentent une fraction 4,3 fois supérieure d'hydroxyles réactifs pour l'alumine δ que pour l'alumine γ . Une représentation schématique de la répartition des hydroxyles réactif sur un modèle de surface plane prenant en compte la tortuosité de la surface a ainsi pu être élaborée.

Enfin, la fluorescence résolue en temps a également mis en évidence des interactions entre les sondes et la surface plus importantes dans le cas de l'alumine δ que pour l'alumine γ , caractéristiques d'un état de surface différent (quantité de sites acides de Lewis et d'hydroxyles

restés libres). L'ensemble de ces études a permis de soumettre finalement, en relation avec le mécanisme de frittage déjà mis en évidence par d'autres travaux, une hypothèse concernant le lien entre le schéma de frittage $\gamma \rightarrow \delta$ et les différences de distribution des hydroxyles observées. Selon cette dernière hypothèse, les faces basales (110) des cristallites d'alumines possèdent préférentiellement des zones "denses en OH" tandis que ce sont les zones "peu denses en OH" des faces (100) et (111) qui interviennent lors du mécanisme de frittage.

Références bibliographiques

1. M.C. Stegmann, D. Vivien and C. Mazière. "Etude du spectre infrarouge des alumines de transition et du corindon", J. Chim. Phys., **1974**, 71 (5), 761-764.
2. S. Brunauer, P.H. Emmet and E. Teller. "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", J. Am. Chem. Soc., **1938**, 60, 309-319.
3. A.A. Tsyganenko and V.N. Filimonov. "Infrared spectra of surface hydroxyl groups and crystalline structure of oxides", J. Mol. Struct., **1973**, 19, 579-589.
4. L. Marchese, S. Bordiga, S. Coluccia, G. Martra and A. Zecchina. "Structure of the Surface Sites of δ -Al₂O₃ as determined by High-resolution Transmission Electron Microscopy, Computer Modelling and Infrared Spectroscopy of Adsorbed CO", J. Chem. Soc., Faraday Trans., **1993**, 89 (18), 3483-3489.
5. C.H. Lochmüller, A.S. Colborn and M.L. Hunnicutt. "Organization and Distribution of Molecules Chemically Bound to Silica", Anal. Chem., **1983**, 55, 1344-1348.
6. C.H. Lochmüller, A.S. Colborn, M.L. Hunnicutt and J.M. Harris. "Bound Pyrene Excimer Photophysics and the Organization and Distribution of Reaction Sites on Silica", J. Am. Chem. Soc., **1984**, 106, 4077-4082.
7. J.B. Birks. "Photophysics of aromatic molecules-a postscript", in *Organic Molecular Photophysics*, J.B. Birks (ed.), Vol. 2, John Wiley & Sons: London, **1975**.
8. K. Zachariasse. "Excimer formation with pyrenes on silica surfaces", in *Photochemistry on solid surfaces*, M. Anpo and T. Matsuura (eds.), Elsevier, **1989**, pp. 48-78.
9. M. Ayadim. "La Surface de la Silice comme Support pour Ancrer des Photosensibilisateurs : l'Intérêt d'une Photochimie Organique Hétérogène", Université Catholique de Louvain Faculté des Sciences, Laboratoire de Photochimie et de Chimie Organique Physique, Thèse Spécialité Chimie Organique Physique, **1998**.
10. D. Avnir. "The Geometry Factor in Photoprocesses on Irregular (Fractal) Surfaces. I. Static Considerations", J. Am. Chem. Soc., **1987**, 109, 2931-2938.
11. A.M. Lazarin, Y. Gushikem and S.C. de Castro. "Cellulose aluminium oxide coated with organofunctional groups containing nitrogen donor atoms", J. Mater. Chem., **2000**, 10, 2526-2531.
12. M. Ayadim, J.L. Habib Jiwan and J.P. Soumillion. "Communication between Surfaces by Electron Relay in a Doubly Heterogeneous Photochemical Reaction", J. Am. Chem. Soc., **1999**, 121 (44), 10436-10437.
13. S. Alami-Younssi, C. Kiefer, A. Larbot, M. Persin and J. Sarrazin. "Grafting γ alumina microporous membranes by organosilanes: Characterisation by pervaporation", J. Membr. Sci., **1998**, 143, 27-36.
14. P. Iengo, M. Di Serio, V. Solinas, D. Gazzoli, G. Salvio and E. Santacesaria. "Preparation and properties of new acid catalysts obtained by grafting alkoxides and derivatives on the most common supports. Part II: Grafting zirconium and silicon alkoxides on γ -alumina", Appl. Catal. A, **1998**, 170, 225-244.
15. H. Wang and J.M. Harris. "Surface Diffusion of Organosiloxane Ligands Covalently Bound to Silica", J. Am. Chem. Soc., **1994**, 116 (13), 5754-5761.
16. H. Knözinger and P. Ratnasamy. "Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites", Catal. Rev.-Sci. Eng., **1978**, 17 (1), 31-70.
17. J.B. Birks. "Photophysics of Aromatic Molecules", **1970**, John Wiley & Sons: London.
18. K. Kalyanasundaram and J.K. Thomas. "Environmental Effects on Vibronic Band Intensities in Pyrene Monomer Fluorescence and Their Application in Studies of Micellar Systems", J. Am. Chem. Soc., **1977**, 30, 2039-2044.
19. R. Métivier, I. Leray, J.-P. Lefèvre, M. Roy-Auberger, N. Zanier-Szydłowski and B. Valeur. "Characterization of Alumina Surfaces by Fluorescence Spectroscopy. Part 2. Photophysics of a Bound

- Pyrene Derivative as a Probe of the Spatial Distribution of Reactive Hydroxyl Groups*", Phys. Chem. Chem. Phys., **2003**, 5 (4), 758-766.
20. S. Pankasem and J.K. Thomas. "*Pyrene, Pyrene Derivatives, and 1,1'-Binaphthyl as Luminescent Probes for Photophysical Studies of Alumina Surfaces*", J. Phys. Chem., **1991**, 95, 7385-7393.
 21. Y. Mao and J.K. Thomas. "*Photochemical Reactions of Pyrene on Surfaces of γ -Alumina and Silica-Alumina*", Langmuir, **1992**, 8 (10), 2501-2508.
 22. B. Valeur. "*Fluorescent Probes for Evaluation of Local Physical and Structural Parameters*", in *Molecular Luminescence Spectroscopy, Methods and Applications Part. 3*, S.G. Schulman (ed.), Chemical Analysis Series, Vol. 77, John Wiley & Sons: New York, **1993**, pp. 25-84.
 23. R.C. Chambers, Y. Haruvy and M.A. Fox. "*Excited State Dynamics in the Structural Characterization of Solid Alkyltrimethoxysilane-Derived Sol-Gel Films and Glasses Containing Bound or Unbound Chromophores*", Chem. Mater., **1994**, 6, 1351-1357.
 24. J.L. Habib Jiwan, E. Robert and J.P. Soumillion. "*Sol-gel silicate thin films bearing attached pyrene fluorescing probes hidden from oxygen but still accessible to organic electron transfert quenchers*", J. Photochem. Photobiol., A, **1999**, 122, 61-68.
 25. C.H. Lochmüller and M.T. Kersey. "*Examination of covalently bound polymeric stationary phases by luminescence spectroscopy*", Anal. Chim. Acta, **1987**, 200, 143-150.
 26. I. Leray, M. Ayadim, C. Ottermans, J.L. Habib Jiwan and J.P. Soumillion. "*Photoinduced electron transfert sensitization of anisyl ether cleavage: studies in homogeneous solution and at the surface of one or two solids*", J. Photochem. Photobiol., A, **2000**, 132, 43-52.
 27. M.L. Hair and W. Hertl. "*Adsorption on Hydroxylated Silica Surfaces*", J. Phys. Chem., **1969**, 73 (12), 4269-4276.
 28. M. Berberan-Santos. "*On the distribution of the nearest neighbor*", Amer. J. Phys., **1986**, 54 (12), 1139-1141.
 29. K.K. Unger. "*Porous Silica*", **1968**, Elsevier: New York.
 30. R. Métivier, I. Leray, M. Roy-Auberger, N. Zanier-Szydowski and B. Valeur. "*Characterization of alumina surfaces by fluorescence spectroscopy. Part 1. Grafting a pyrene derivative on γ - and δ -alumina supports*", New J. Chem., **2002**, 26, 411-415.
 31. I. Ogino, K. Nagoshi, M. Yagi and M. Kaneko. "*Activity analysis of a water oxidation catalyst adsorbed on an inorganic particle matrix*", J. Chem. Soc., Faraday Trans., **1996**, 92 (18), 3431-3434.
 32. A. Siemiarczuk, B.D. Wagner and W.R. Ware. "*Comparison of the Maximum Entropy and Exponential Series Methods for the Recovery of Distributions of Lifetimes from Fluorescence Lifetime Data*", J. Phys. Chem., **1990**, 94 (4), 1661-1666.
 33. J.-C. Brochon. "*Maximum Entropy Method of Data Analysis in Time-Resolved Spectroscopy*", Methods Enzymol., **1994**, 240, 262-311.
 34. A. Siemiarczuk and W.R. Ware. "*Temperature Dependence of Fluorescence Lifetime Distributions in 1,3-Di(1-pyrenyl)propane with the Maximum Entropy Method*", J. Phys. Chem., **1989**, 93, 7609-7618.
 35. A. Soulet. "*Mise au Point de Photocapteurs Chimiques à base de Sondes Fluorescentes Séquestrées dans des films "Sol-Gel"*", Ecole Normale Supérieure de Cachan, Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaire et Macromoléculaire, UMR 8531, Thèse Spécialité Chimie-Physique, **1999**.
 36. R. Kohlrausch, Ann. Phys. (Leipzig), **1947**, 12, 393.
 37. M. Hof, J. Schleicher and F.W. Schneider. "*Time Resolved Fluorescence in Doped Aerogels and Organosilicates Glasses*", Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., **1989**, 93, 1377-1381.
 38. A.L. Wong, J.M. Harris and D.B. Marshall. "*Measurements of energy dispersion at liquid-solid interfaces: Fluorescence quenching of pyrene bound to fumed silica*", Can. J. Phys., **1990**, 68, 1027-1034.

39. M.N. Berberan-Santos, P. Choppinet, A. Fedorov, L. Jullien and B. Valeur. "Multichromophoric Cyclodextrins. 6. Investigation of Excitation Energy Hopping by Monte-Carlo Simulations and Time-Resolved Fluorescence Anisotropy", *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121 (11), 2526-2533.
40. R.K. Bauer, P. de Mayo, W.R. Ware and K.C. Wu. "Surface Photochemistry. The Photophysics of Pyrene Adsorbed on Silica Gel, Alumina, and Calcium Fluoride", *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 3781-3789.
41. K. Kalyanasundaram. "Photochemistry of Molecules in the Adsorbed State", in *Photochemistry in Microheterogeneous Systems*, Academic: New York, **1987**, pp. 337-360.
42. P. Euzen, X. Krokidis, P. Raybaud, H. Toulhoat, J.L. Le Loarer, J.-P. Jolivet and C. Froidefond. "Alumina (Chap. 4, 7, 9)", in *Handbook of Porous Materials*, F. Schueth, K. Sing and J. Weitkamp (eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, **2002**, pp. 1591-1677.
43. X. Liu and R.E. Truitt. "DRFT-IR Studies of the Surface of γ -Alumina", *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119 (41), 9856-9860.
44. B.A. Huggins and P.D. Ellis. "²⁷Al Nuclear Magnetic Resonance Study of Aluminas and Their Surfaces", *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114 (6), 2098-2108.

Conclusion Générale et Perspectives

Les objectifs de ce travail de thèse étaient de concevoir, synthétiser et étudier des sondes fluorescentes dans la perspective d'une application à la détection de cations lourds polluants pour l'environnement, et à la caractérisation de surfaces d'alumines. Ces deux problématiques ont abouti aux résultats suivants :

1. Détection de cations lourds polluants pour l'environnement

La première partie de ce travail consistait à élaborer deux types de sondes moléculaires fluorescentes à base de calixarène.

Une première série de fluoroionophores, constituée de calix[4]arènes substitués par plusieurs groupes dansylamides comme fluorophores, a été synthétisée avec succès (*Calix-Dans2* et *Calix-Dans4*).

Une étude préliminaire de ces composés a permis de mettre au point les conditions opératoires (solvant partiellement aqueux, pH...) nécessaires pour l'étude de leurs propriétés photophysiques et complexantes. L'étude des sondes fluorescentes avant complexation a mis en lumière deux phénomènes photoinduits distincts, non rapportés dans la littérature pour des systèmes analogues : un *transfert de proton* pour la forme acide des fluorophores, ainsi qu'un *transfert d'énergie* entre les formes basiques et neutres des fluorophores. Des mesures de fluorescence stationnaire et résolue en temps ont offert la possibilité de déterminer la fraction de fluorophores déprotonés au sein des systèmes multichromophoriques.

La complexation des composés *Calix-Dans2* et *Calix-Dans4* avec le mercure, accompagnée d'une extinction de la fluorescence, a révélé un mécanisme de *transfert d'électron* très rapide des fluorophores vers le mercure. Le fluoroionophore *Calix-Dans2* se montre très sélectif du mercure avec une limite de détection de $60 \mu\text{g L}^{-1}$.

La complexation des deux mêmes composés avec le plomb induit un large déplacement spectral, dû à une modification remarquable du *transfert de charge* au sein des fluorophores avec la coordination du cation, *via* à la déprotonation des fonctions sulfonamides complexantes. La sélectivité et la sensibilité du composé *Calix-Dans4* pour le plomb sont exceptionnelles : ses propriétés ont permis d'atteindre une limite de détection très intéressante de $4,2 \mu\text{g L}^{-1}$ sans interférence avec les cations habituellement compétitifs, permettant l'utilisation d'un tel composé pour la détection de plomb bien en-deça de la concentration maximale admissible actuelle et future.

Les résultats obtenus avec le composé *Calix-Dans4* offrent de nouvelles perspectives dans le domaine de la biologie et de l'environnement. L'efficacité de la détection du plomb par ce composé peut être mise à profit pour la conception de nouveaux systèmes comparables dans des champs d'application différents. En effet, dans le cadre du projet "Toxicologie Nucléaire" (programme inter-organismes CEA, CNRS, INSERM, INRA), un des objectifs consiste à détecter les cations Pb^{2+} en milieu biologique, en particulier dans les ovocytes après intoxication avec du nitrate de plomb. Une sonde de type *Calix-Dans4* possède des propriétés attrayantes mais des modifications de structure seront nécessaires en vue de la rendre plus soluble dans l'eau et excitable à plus grande longueur d'onde, pour des études par microscopie de fluorescence par exemple. Il est pour cela

envisageable de conserver les fonctions sulfonamides complexantes, tout en modifiant la nature du fluorophore afin d'obtenir un fluoroionophore capable de répondre à de telles attentes.

Si la fonctionnalisation d'une silice mésoporeuse par le composé greffable *Calix-Dans2-TEOS2* a donné des résultats très prometteurs en terme de détection du mercure dans l'eau, des études complémentaires sont nécessaires pour déterminer la sensibilité et la sélectivité de ce type de système.

Cette stratégie peut également être transposée au composé *Calix-Dans4*. Une première option consiste à synthétiser un nouveau composé analogue comportant une chaîne carbonée silylée en vue d'un greffage covalent sur un oxyde solide. Une seconde option est l'incorporation directe de *Calix-Dans4* dans un polymère suffisamment perméable et hydrophile pour permettre l'échange des ions et de l'eau avec la solution, tout en conservant des propriétés de rétention vis-à-vis du fluoroionophore. Ce travail est donc susceptible d'être finalisé dans la perspective de l'élaboration d'un capteur optique de mercure ou de plomb, facilement utilisable pour des mesures fiables et rapides dans les eaux de boissons.

Une seconde série de molécules fluorescentes cibles est composée de nouveaux fluorophores "bâtonnets" à transfert de charge dont le groupe accepteur est un oxyde de phosphine (*PO-1* et *PO-3*), et de calix[4,6]arènes substitués par huit (*Calix-PO-8*) ou douze (*Calix-PO-12*) fluorophores de ce type.

Un travail de synthèse a constitué la première étape de cette étude. Les fluorophores modèles *PO-1* et *PO-3* sont d'abord obtenus par des réactions de Sonogashira successives. Plusieurs voies de synthèse sont ensuite envisagées pour les fluoroionophores *Calix-PO-8* et *Calix-PO-12*. Bien que l'ampleur du travail de synthèse n'ait pas permis d'aboutir aux molécules cibles, leur obtention semble accessible par une voie alternative nouvelle.

La seconde étape de ce travail consiste à évaluer les propriétés photophysiques des fluorophores *PO-1* et *PO-3*. Cette étude a montré un *transfert de charge photoinduit très efficace* au sein de ces molécules. La fonction oxyde de phosphine se révèle donc être un groupe accepteur particulièrement intéressant. Par ailleurs, des coefficients d'absorption molaires et des rendements quantiques élevés ont été mesurés pour ces deux composés. L'ensemble de ces caractéristiques photophysiques est donc très prometteur et permet d'envisager des performances remarquables en terme de sensibilité pour les fluoroionophores cibles *Calix-PO-8* et *Calix-PO-12*.

Dans la perspective d'une synthèse totalement aboutie de tels systèmes, plusieurs améliorations sont d'ores et déjà envisageables. D'une part, l'ajout de fonctions alkyles sur les cycles aromatiques des "bâtonnets" doit permettre d'accroître la solubilité de tels composés en solvant organique. D'autre part, le transfert de charge photoinduit, dont l'efficacité est déjà démontré pour les fluorophores *PO-1* et *PO-3*, est susceptible d'être encore exalté par l'emploi de groupes donneurs plus puissants comme les fonctions dialkylamino. Cela doit permettre d'obtenir une émission de fluorescence à des longueurs d'onde plus grandes et un déplacement spectral associé à la complexation encore plus important.

2. Caractérisation de la distribution des hydroxyles à la surface d'alumines

La deuxième partie de ce travail avait comme objectif de mettre à profit une sonde fluorescente à base de pyrène capable de former des *excimères* en vue de caractériser la distribution des hydroxyles à la surface de deux types d'alumines.

Ce travail a nécessité la synthèse d'une nouvelle sonde fonctionnalisée par un groupe triéthoxysilane (*PTEOS*). Son greffage covalent a été réalisé sur des supports alumines dans le but d'étudier pour la première fois la corrélation entre la nature de l'alumine (γ et δ) et la répartition des hydroxyles à leur surface. Plusieurs phénomènes, indépendants de la répartition des sondes, sont capables d'influencer la formation d'excimères : un mécanisme de désorption lente des sondes de la surface a été mis en évidence, et le rôle de la polarité du solvant a été explicité.

L'étude de la fluorescence relative des bandes monomère et excimère donne une information globale concernant la proximité des sondes et leurs interactions avec la surface. Une simulation de type Monte-Carlo comparée aux spectres de fluorescence stationnaire a montré que la répartition des hydroxyles à la surface ne suit pas une distribution aléatoire. L'hétérogénéité de cette répartition est en particulier plus accentuée pour l'alumine δ que pour l'alumine γ .

La fluorescence résolue en temps permet une caractérisation plus détaillée de l'hétérogénéité observée. Les déclins de fluorescence ont révélé des distributions de constantes de temps et ont été analysés avec succès par une somme ou une différence de deux exponentielles étendues, dont les paramètres sont reliés à la distribution spatiale des sondes et à leurs interactions avec la surface. La comparaison d'alumines ayant la même concentration surfacique de sondes a mis en évidence la présence de zones "denses en OH" en quantité plus importante pour l'alumine δ . Une représentation schématique de la répartition des hydroxyles les plus réactifs et un schéma de frittage $\gamma \rightarrow \delta$ rendant compte de ces aspects de distribution ont été enfin proposés.

Ces travaux pourraient être poursuivis avec des perspectives variées. Par exemple, l'étude photophysique à taux de greffage variable devrait apporter des informations complémentaires sur la distribution des groupes hydroxyles à la surface des alumines. L'allure des courbes d'évolution des observables (le rapport des intensités des bandes de fluorescence excimère et monomère ou les paramètres des courbes de déclin de fluorescence) en fonction du taux de greffage pourrait permettre de caractériser de manière plus approfondie les zones "denses en OH" (taille...).

Par ailleurs, l'observation des déclins de fluorescence à diverses longueurs d'onde d'observation, tant pour les monomères que pour les excimères, est susceptible de fournir des informations complémentaires sur l'hétérogénéité des populations de monomères et d'excimères. Ensuite, la synthèse de sondes possédant une chaîne carbonée de longueurs variables est envisageable pour permettre d'explorer des zones plus ou moins vastes de la surface. L'étude de l'extinction de la fluorescence par des inhibiteurs organiques de différentes tailles devrait aussi apporter des informations supplémentaires concernant l'accessibilité des sondes greffées.

Enfin, une série d'alumines ayant des propriétés catalytiques différentes pourrait être étudiée en recherchant une corrélation avec les observables en fluorimétrie stationnaire et résolue en temps, en vue de cerner les paramètres photophysiques les plus pertinents en application avec la catalyse.

Partie expérimentale

I. MESURES SPECTROSCOPIQUES	229
<i>I.1. Instruments de spectroscopie stationnaire</i>	<i>229</i>
<i>I.2. Fluorimétrie implusionnelle</i>	<i>230</i>
<i>I.3. Produits, solvants et protocoles expérimentaux</i>	<i>234</i>
II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS	238
<i>II.1. Généralités et caractérisations</i>	<i>238</i>
<i>II.2. Protocoles de synthèse du Chapitre 2 de la Première Partie (calix[4]arène / dansylamide)</i>	<i>239</i>
<i>II.3. Protocoles de synthèse du Chapitre 3 de la Première Partie (calix[4,6]arènes / phosphines)</i>	<i>247</i>
<i>II.4. Protocoles de synthèse du Chapitre 2 de la Deuxième Partie (pyrène)</i>	<i>256</i>
Références bibliographiques	258

Partie Expérimentale

I. MESURES SPECTROSCOPIQUES

I.1. INSTRUMENTS DE SPECTROSCOPIE STATIONNAIRE

I.1.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UV / visible / proche infrarouge à double faisceau Cary-5E de Varian. Son domaine spectral s'étend de 175 à 3300 nm avec une précision inférieure à 0,05 nm. Les cuves utilisées sont de marque Hellma de trajet optique 1 cm.

I.1.2. Spectroscopie de fluorescence stationnaire

Les spectres d'émission et d'excitation ont été enregistrés sur un spectrofluorimètre SPEX 1681 Fluorolog de Jobin-Yvon. L'interface informatique est un micro-ordinateur sous MS-Windows 3.1 doté du logiciel DataMax V.1.03 de Galactic Industries Corporation & Instruments S.A., Inc. La lampe d'excitation est une lampe à arc Xénon de 450 W dont le domaine spectral s'étend de 200 à 900 nm. Les monochromateurs d'excitation et d'émission sont constitués de réseaux à 1200 traits mm^{-1} (la dispersion est de $3,77 \text{ nm mm}^{-1}$) blazés respectivement à 330 nm et 500 nm, et dont les bandes passantes sont ajustées séparément au moyen de fentes de 0,25 à 5,0 mm (soit de 0,9 à 18,9 nm). Les faisceaux d'excitation et d'émission peuvent être polarisés de manière indépendante. Tous les spectres d'émission et d'excitation ont été corrigés de la fonction d'appareil. Les cuves de fluorescence utilisées sont de marque Hellma QS de trajet optique 1 cm.

I.1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) des échantillons d'alumine ont été enregistrés à température ambiante avec un appareil Nexus de l'Institut Français du Pétrole, après prétraitement une nuit à 450°C sous un vide secondaire pour éliminer l'eau adsorbée résiduelle des échantillons. Ces derniers sont pressés en disques de 20 mg et de 16 mm de diamètre et maintenus par un portoir en acier. Les spectres infrarouges ont une résolution de 4 cm^{-1} .

I.2. FLUORIMÉTRIE IMPLUSIONNELLE

I.2.1. Principe

La durée de vie est par définition le temps moyen pendant lequel le fluorophore reste à l'état excité. De quelques dizaines de picosecondes à quelques centaines de nanosecondes, cette durée de vie dépend de la nature du fluorophore, mais également de son état chimique (formes acido-basiques, complexées, agrégées) et de son environnement.

Il existe deux techniques de mesure de la durée de vie des fluorophores : la *fluorimétrie de phase*, utilisant une lumière excitatrice modulée sinusoïdalement, et la *fluorimétrie impulsionnelle* pour laquelle l'échantillon est excité par un train d'impulsions lumineuses très courtes (lampe flash ou laser). Cette dernière technique, fondée sur la méthode du comptage de photons uniques corrélés en temps, sera utilisée dans le cadre de ce travail afin d'étudier la dynamique des états excités.^[1,2]

Le déclin de fluorescence est l'évolution dans le temps de l'intensité de fluorescence à la suite de l'impulsion excitatrice. Dans le plus simple des cas, la réponse de l'échantillon décroît alors de façon simplement exponentielle comme le présente la Figure 1 (a). Mais plus généralement, le déclin est une fonction plus complexe comme une somme d'exponentielles discrètes :

$$I_F(t) = \sum_i \alpha_i \exp[-t/\tau_i] \quad \text{eq. 1}$$

où $I_F(t)$ représente le déclin de fluorescence, α_i et τ_i sont respectivement les facteurs préexponentiels et les constantes de temps (ou durées de vie) de chacune des exponentielles.

Aucune information n'est accessible en-deça de $\tau / 100$ — “vie privée” du fluorophore — et au-delà de 10τ — “mort” du fluorophore — (Figure 1 (a)). Lorsque la durée de l'impulsion n'est pas suffisamment courte au regard des durées de vie du système pour la considérer comme infiniment brève, la réponse $R(t)$ mesurée est le produit de convolution de la fonction d'excitation $E(t)$ et du déclin $I_F(t)$ obtenu pour une excitation par une fonction δ de Dirac :

$$R(t) = E(t) \otimes I_F(t) = \int_{-\infty}^t E(t') I_F(t - t') dt' \quad \text{eq. 2}$$

Dans ce cas, la Figure 1 (b) montre l'allure du déclin de fluorescence $R(t)$.

Le principe de la méthode du comptage de photons uniques corrélés en temps repose sur le fait que la probabilité de détecter un photon à un instant t après une impulsion d'excitation est proportionnelle à l'intensité de fluorescence à cet instant. Ainsi, en mesurant les intervalles de temps entre l'excitation et la détection d'un seul photon pour un grand nombre d'impulsions et en convertissant ces intervalles de temps en des signaux d'amplitude proportionnelle, l'histogramme de ces amplitudes permet de reconstruire la courbe de déclin de fluorescence.

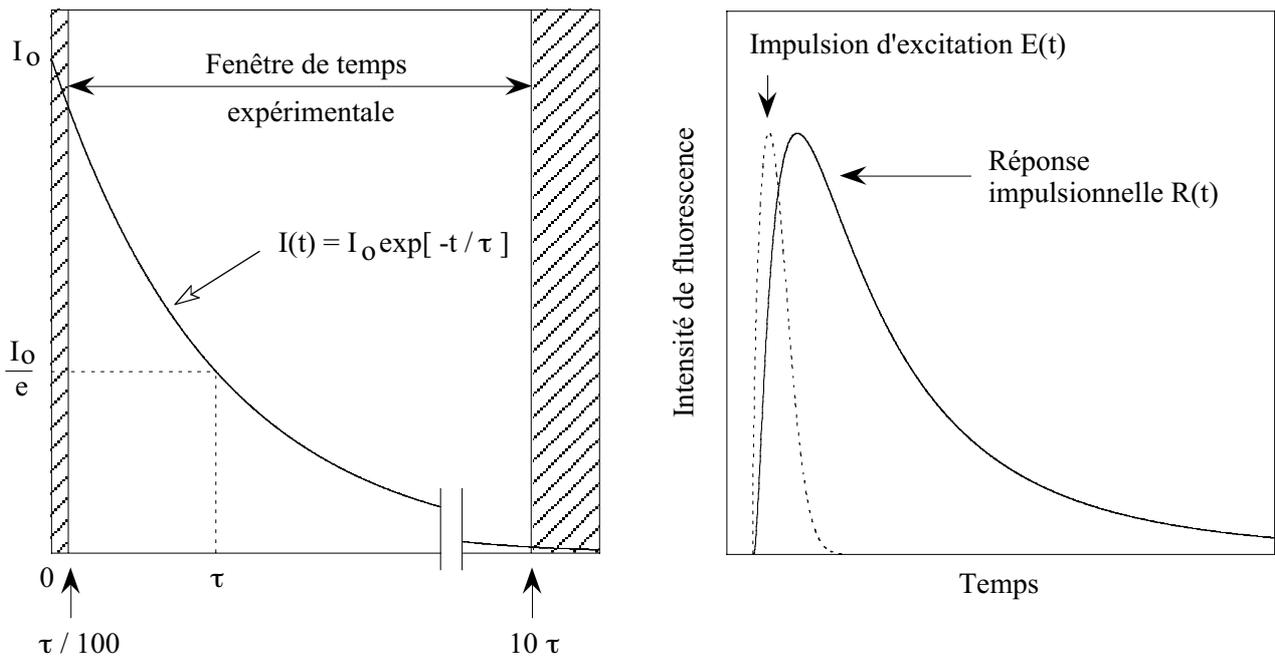


Figure 1 : Déclin de fluorescence pour une impulsion (a) infiniment brève et (b) de largeur temporelle non négligeable devant la durée de vie du fluorophore.

I.2.2. Schéma expérimental

Le montage utilisé pour mesurer les déclins de fluorescence est détaillé sur la Figure 2 suivante :

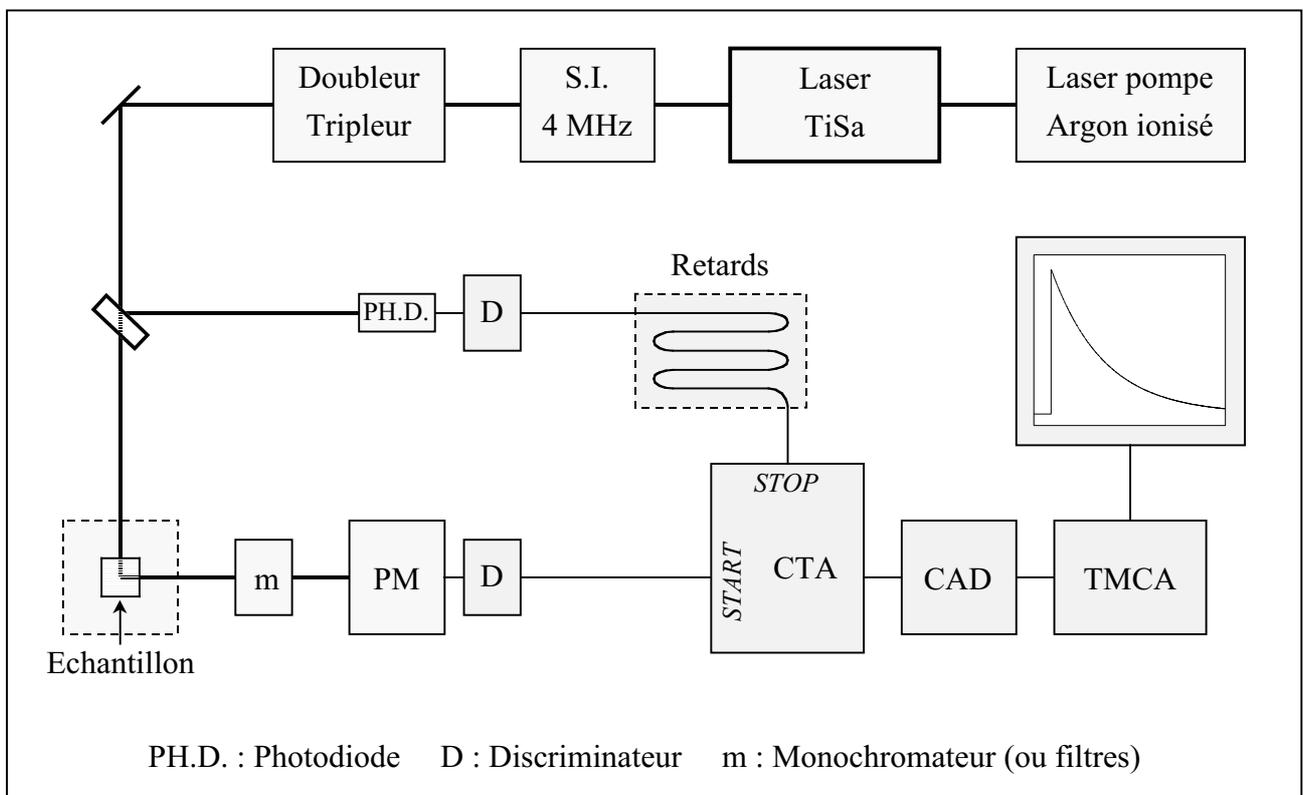


Figure 2 : Montage expérimental pour l'acquisition des déclins de fluorescence.

La source est un laser accordable à modes bloqués comportant un barreau de saphir dopé par des ions titane et pompé par un laser à argon ionisé. L'ensemble délivre des impulsions de 1,3 ps de largeur à mi-hauteur avec un taux de récurrence de 82 MHz dans un domaine de longueurs d'onde comprises entre 700 et 1000 nm. Le taux de répétition du train d'impulsions du laser est ramené à 4 MHz (soit 250 ns entre deux impulsions) à l'aide d'un sélecteur d'impulsions (SI) acousto-optique. Cette disposition est nécessaire afin de laisser les molécules de longues durées de vie relaxer totalement avant d'être à nouveau excitées par l'impulsion suivante. Le faisceau passe ensuite dans un module comprenant des cristaux non linéaires qui, par doublage et triplage de fréquences, permettront de travailler à des longueurs d'onde d'excitation respectivement de 420 à 500 nm et 280 à 330 nm.

Le faisceau laser est envoyé sur l'échantillon par un jeu de miroirs. La fluorescence est détectée à 90° à travers un monochromateur (Jobin-Yvon H10) ou un jeu de filtres qui sélectionnent le domaine de longueurs d'onde d'observation de la fluorescence. Les photons de fluorescence sont détectés par un photomultiplicateur (PM) à galette de microcanaux (Hamamatsu Multi Channel Plate R3809U). Un discriminateur à fraction constante, placé derrière le PM, permet de sélectionner les signaux qui ont une amplitude convenable (élimination d'une partie du bruit et des impulsions parasites). Le signal électrique délivré est envoyé à la chaîne de comptage et déclenche (START) le convertisseur temps-amplitude (CTA) (Tennelec TC864).

Une partie du faisceau laser d'excitation est prélevé et envoyé sur une photodiode associée à un discriminateur. L'impulsion délivrée par celui-ci caractérise l'instant d'émission d'une impulsion laser. Elle est retardée par des câbles BNC et une boîte à retards réglables de 0,5 à 32 ns et arrête le CTA (STOP). Celui-ci délivre alors une impulsion dont la hauteur est proportionnelle à l'intervalle de temps qui s'est écoulé entre le signal START et le signal STOP.

Le convertisseur analogique digital (CAD) placé après le CTA a deux fonctions : numériser l'impulsion fournie par le CTA et définir le nombre de canaux sur lequel le déclin de fluorescence se construit.

Les signaux sont envoyés sur un micro-ordinateur par l'intermédiaire d'une carte d'acquisition (TMCA) fournie avec le logiciel. Le nombre de canaux sur lequel est enregistré le déclin est en général de 1024. Les retards sont choisis de façon à faire apparaître dans la fenêtre d'observation le bruit de fond localisé sur les 50 à 100 premiers canaux, le déclin complet sur les 900 canaux suivants et le bruit résiduel sur les derniers canaux.

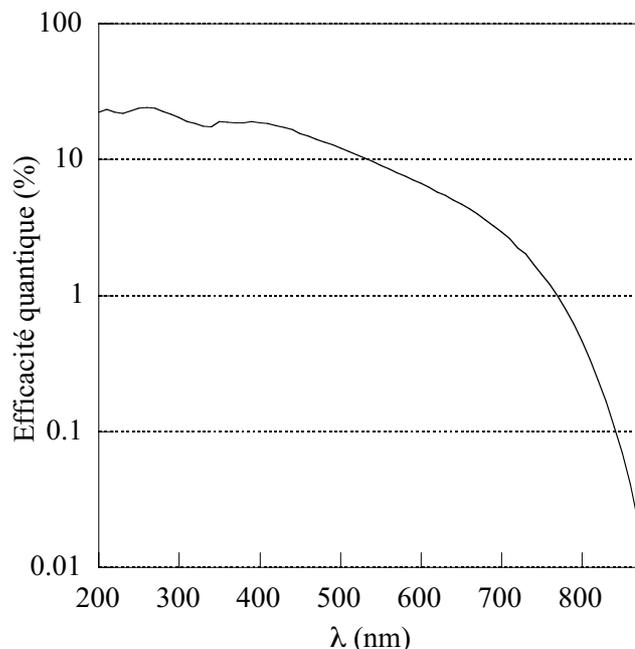


Figure 3 : Efficacité quantique du photomultiplicateur en fonction de la longueur d'onde.

Le temps d'acquisition d'une courbe de déclin est de quelques minutes à une heure selon la complexité du déclin à analyser et le taux de comptage. Celui-ci dépend du flux de photons émis par l'échantillon et ne doit pas dépasser environ 5 % (5 photons détectés pour 100 impulsions) afin d'éviter "l'effet d'empilement" (plus d'un photon arrivant sur la photocathode par impulsion laser) qui fausse la statistique de comptage.

I.2.3. Exploitation des résultats

L'analyse des courbes de déclin de fluorescence par une somme d'exponentielles discrètes est généralement mise en œuvre :

$$I_F(t) = \sum_i \alpha_i \exp[-t/\tau_i] \quad \text{eq. 3}$$

où α_i sont les coefficients préexponentiels et τ_i les constantes de temps associées.

L'ajustement numérique des différents paramètres du modèle s'effectue selon la méthode des moindres carrés non linéaire. Le critère déterminant est la quantité χ_R^2 , qui mesure l'erreur entre les données expérimentales et le modèle mathématique :

$$\chi_R^2 = \frac{\sum_i R_i^2}{N - n} \quad \text{avec} \quad R_i = \frac{I_F^{\text{exp}} - I_F^{\text{calc}}}{\sqrt{I_F^{\text{exp}}}} \quad \text{eq. 4}$$

où R_i sont les résidus pondérés (dans le cas du comptage de photons), N est le nombre de points expérimentaux et n le nombre de paramètres à ajuster.

Un ajustement numérique satisfaisant doit fournir une valeur de χ_R^2 proche de 1, c'est-à-dire comprise entre 0,8 et 1,2 puisque la statistique de comptage suit une distribution de Poisson. Un critère χ_R^2 inférieur à 0,75 est révélateur d'un trop faible taux de comptage.

Un programme informatique tel que GLOBALS pour Windows (Globals Unlimited, University of Illinois at Urbana-Champaign, Laboratory for Fluorescence Dynamics) permet d'effectuer rapidement un ajustement de déclin jusqu'à 4 exponentielles en tenant compte de la convolution par l'impulsion d'excitation $E(t)$, *via* une minimisation de type Port 3 avec une méthode d'intégration de type Romberg. Grâce au critère χ_R^2 , le logiciel ajuste numériquement la fonction $I_F^{\text{calc}}(t)$ calculée ci-dessous au déclin expérimental $I_F^{\text{exp}}(t)$ en faisant varier les paramètres α_i , τ_i ainsi que quelques autres variables telles que le bruit de fond :

$$I_F^{\text{calc}}(t) = E(t) \otimes \sum_{i=1}^4 \alpha_i \exp[-t/\tau_i] \quad \text{eq. 5}$$

Cependant, un tel modèle ne pourra évidemment pas donner de résultats satisfaisants si le système présente de larges distributions de durées de vie.

I.3. PRODUITS, SOLVANTS ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

I.3.1. Produits et solvants utilisés pour les expériences de spectroscopie

Sels métalliques

Les thiocyanates de sodium (NaSCN 99,99 %), de potassium (KSCN 99,995 %) et de plomb (Pb(SCN)₂ 99,5 %) et les perchlorates de cuivre II (Cu(ClO₄)₂•6H₂O 98 %) et de mercure II (Hg(ClO₄)₂•xH₂O 98 %) sont commercialisés chez Aldrich. Les perchlorates de calcium (Ca(ClO₄)₂ 99 %), de zinc (Zn(ClO₄)₂ 98,9 %) et de cadmium (Cd(ClO₄)₂•6H₂O 99 %) sont commercialisés chez Alfa Aesar.

Acides et bases

L'acide perchlorique (HClO₄ 99,999 % à 70 % dans l'eau), la soude (NaOH 97 %) et la 2,6-lutidine (C₇H₉N 99 % redistillée avant emploi) employés pour les solutions tampons et les solutions à pH contrôlé sont disponibles chez Aldrich.

Solvants

L'eau est distillée puis desionisée grâce à un traitement sur appareil Milli-Q-plus. La conductivité de l'eau millipore obtenue est inférieure à $6 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 20°C.

Les solvants organiques employés lors de mesures photophysiques (acétate de butyle, acétonitrile, chloroforme, dichlorométhane, diméthylformamide, diméthylsulfoxyde, dioxane, éthanol, hexane, méthanol, tétrahydrofurane) sont de pureté spectrophotométrique supérieure à 99 % et commercialisés chez Aldrich, Sigma ou Merck.

I.3.2. Mesure du coefficient d'absorption molaire et du rendement quantique

Mesure du coefficient d'absorption molaire

Le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde λ , lié à la probabilité de transition à cette longueur d'onde, est défini comme le coefficient linéaire de l'absorbance à la longueur d'onde λ avec la concentration d'après la loi de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0}{I_t} = \ell \varepsilon(\lambda) C \quad \text{eq. 6}$$

où $A(\lambda)$ est l'absorbance à la longueur d'onde λ , I_0 l'intensité du faisceau incident, I_t l'intensité du faisceau transmis, ℓ le chemin optique, $\varepsilon(\lambda)$ le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde λ et C la concentration en chromophores.

La loi de Beer-Lambert s'applique à condition que le rayonnement soit monochromatique, que le milieu soit homogène pour éviter les pertes par diffusion et réflexion et que la solution soit suffisamment diluée pour pouvoir considérer les chromophores comme indépendants les uns des

autres. La mesure de ce coefficient d'absorption molaire est traditionnellement réalisée en enregistrant les spectres d'absorption du chromophore étudié à une dizaine de concentrations différentes, puis en effectuant une régression linéaire de l'absorbance à la longueur d'onde λ en fonction de la concentration. Un écart à la linéarité aux concentrations les plus élevées est souvent le résultat d'une aggrégation des chromophores provenant d'une solubilité médiocre.

Mesure du rendement quantique

Le rendement quantique Φ_F est défini comme le rapport du nombre de photons émis par fluorescence sur le nombre de photons absorbés. Le rendement quantique d'un composé (indiqué x) est mesuré par rapport à une référence (indiqué 0) dont le rendement quantique est connu. Les rendements quantiques des deux composés sont reliés par la relation suivante :^[3]

$$\Phi_F(x) = \Phi_F(0) \frac{1 - 10^{-A_0}}{1 - 10^{-A_x}} \frac{S_x}{S_0} \left(\frac{n_x}{n_0} \right)^2 \quad \text{eq. 7}$$

où $\Phi_F(x)$ et $\Phi_F(0)$ sont respectivement les rendements quantiques du composé x et de la référence, A_x et A_0 les absorbances du composé x et de la référence, S_x et S_0 les intégrales des bandes d'émission du composé x et de la référence, n_x et n_0 les indices de réfraction des solvants dans lesquels sont dissous le composé x et la référence.

Les mesures concernant le composé x et la référence doivent être faites dans les mêmes conditions expérimentales : longueur d'onde d'excitation, gain d'appareil etc. La référence employée pour la plupart des mesures de rendements quantiques de ce travail est le sulfate de quinine, dissous dans une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 à 0,5 N d'indice $n_0 \approx 1,33$ à une concentration telle que $A_0(350 \text{ nm}) < 0,1$ et dont le rendement quantique à 5 % près est $\Phi_F(0) = 0,546$.^[3]

I.3.3. Mesure du pH en milieu non-aqueux

La mesure d'un pH en milieu non-aqueux est souvent délicate.^[4,5] Dans le cas particulier de l'électrode à hydrogène, l'expression du potentiel normal absolu (noté U°) du couple H^+ / H_2 par transfert de solvant est alors :

$$(\Delta U^\circ)_{S \rightarrow S'} = -\frac{2,3RT}{F} \log \Gamma_t(H^+)_{S \rightarrow S'} \quad \text{eq. 8}$$

où $\Gamma_t(H^+)_{S \rightarrow S'}$ est le *coefficient d'activité de transfert de solvant* pour le proton correspondant à la "réaction" de transfert de solvant $H_S^+ \rightarrow H_{S'}^+$, avec $-\Delta G_t^\circ(H^+)_{S \rightarrow S'} = 2,3 RT \log \Gamma_t(H^+)_{S \rightarrow S'}$.

Or sur le plan expérimental, il n'est possible de déterminer que des potentiels normaux relatifs E° , mesurés par rapport à une électrode de référence. Si l'on utilise, pour mesurer les valeurs de E° dans deux solvants différents S et S', la même électrode de référence (par exemple, l'électrode au calomel saturé en solution aqueuse), le potentiel absolu U_{ER} de cette électrode de référence reste inchangé ; la différence $U - U_{ER}$ présente alors la même variation que U° . Mais la jonction que cette mesure oblige à réaliser entraîne (dans le cas où cette jonction sépare deux solvants différents)

l'apparition d'un potentiel de jonction dont la valeur U_J (inconnue en raison du changement de solvant s'opérant au niveau de la jonction) ne peut être négligée *a priori*. Il en résulte que la variation $(\Delta E^\circ)_{S \rightarrow S'}$, obtenue expérimentalement ne peut pas être attribuée intégralement à la variation $(\Delta U^\circ)_{S \rightarrow S'}$.

L'électrode combinée utilisée lors de nos expériences est composée d'une électrode de verre et d'une électrode de référence au calomel saturé. Un tel système induit donc l'apparition d'un potentiel de jonction U_J entre les deux milieux, et il devient alors nécessaire de relier expérimentalement le pH^S réel de la solution non aqueuse au pH mesuré. Le pH^S réel est défini par :

$$\text{pH}^S = -\log a(\text{H}^+)^S = -\log[\text{H}^+]^S - \log \gamma_{\text{H}^+}^S \quad \text{eq. 9}$$

D'après la formule simplifiées de Henderson pour exprimer un potentiel de jonction :^[6]

$$U_J = -0,059 \log_{10} \frac{R'}{R} \quad \text{eq. 10}$$

où R et R' sont les résistances dans les milieux de part et d'autre de l'interface.

Expérimentalement, le potentiel de jonction U_J est une fonction linéaire de $[\text{H}^+]$ puisqu'on considère que ce potentiel de jonction est dû principalement aux ions H^+ très mobiles et dépend plus modérément des autres ions présents.^[7] Ceci conduit généralement à utiliser la relation suivante pour corriger la valeur de pH lue à l'électrode :^[8]

$$\text{pH}^S = a + \text{pH}_{\text{mesuré}} + b [\text{H}^+]_{\text{mesuré}} \quad \text{eq. 11}$$

La relation expérimentale entre le pH^S réel de la solution et le pH mesuré à l'électrode combinée a ainsi été déterminée en mesurant le pH d'une solution $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ 6:4 v/v contenant des quantités variables d'acide perchlorique HClO_4 qui est un acide fort dans pratiquement tous les solvants.^[9] Le calcul des activités de H^+ correspondantes tiennent compte de la force ionique dans les milieux les plus acides. La relation déduite de ces essais (Figure 4) est la suivante :

$$\text{pH}^S = 0,23 + \text{pH}_{\text{mesuré}} \quad \text{eq. 12}$$

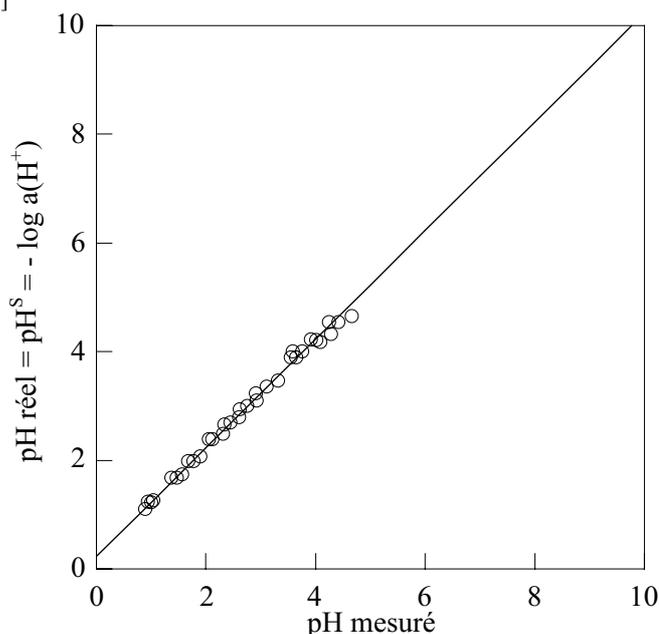


Figure 4 : Détermination expérimentale de la relation entre le pH mesuré et le pH réel de la solution $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ 6:4 v/v.

I.3.4. Mesure du pK_A et des constantes de stabilité des complexes

Protocole expérimental général

Les constantes d'équilibre d'acidité et de stabilité des complexes ont été déterminées par une méthode commune de dosage spectrophotométrique et fluorimétrique. Les spectres d'absorption et de fluorescence sont enregistrés avec des ajouts progressifs d'acide, de base ou de cations métalliques à une solution de ligand de concentration donnée C_0 . Les solutions ajoutées contiennent le ligand à la même concentration C_0 , de telle sorte que la concentration en ligand demeure inchangée avec l'addition d'acide, de base ou de cations métalliques. La force ionique n'est pas fixée par un sel externe pour minimiser le risque d'une complexation parasite avec l'un des composants du sel ou d'une possible inhibition de la fluorescence par les ions. Dans le cas où l'excitation de la fluorescence est située en-dehors d'un point isobestique, les spectres de fluorescence sont *systématiquement corrigés de l'évolution de l'absorbance* (sauf mention contraire dans le texte). De cette façon, les variations observées de l'intensité de fluorescence sont indépendantes des variations de l'absorbance.

Ajustement numérique par le logiciel SPECFIT™

Etant donnée la propriété d'additivité^[10,11] de la grandeur mesurée sur les spectres (absorbance, intensité de fluorescence aux faibles concentrations), le logiciel *SPECFIT™* Global Analysis System V3.0 32-bit pour Windows, à l'instar d'autres types d'algorithmes,^[12] est capable d'extraire des faisceaux de courbes les constantes thermodynamiques et les spectres correspondants à chacune des espèces chimiques présentes au cours de l'expérience.^[13-15]

Le tableau expérimental consiste en S spectres mesurés à L longueurs d'ondes. L'ensemble est arrangé en une matrice \mathbf{Y} de taille $S \times L$. Pour N espèces chimiques et d'après la propriété d'additivité de la grandeur mesurée, la matrice \mathbf{Y} peut être décomposée en un produit d'une matrice des concentrations \mathbf{C} ($M \times N$) et une matrice des spectres correspondant à chacune des espèces \mathbf{A} ($N \times L$). La matrice \mathbf{R} des résidus est donnée comme la différence entre \mathbf{CA} et \mathbf{Y} :

$$\mathbf{R} = \mathbf{CA} - \mathbf{Y} \quad \text{eq. 13}$$

Le logiciel effectue un calcul matriciel pour déterminer les matrices \mathbf{C} (paramètres thermodynamiques non linéaires) et \mathbf{A} (paramètres linéaires) de façon à minimiser les résidus \mathbf{R} grâce à un algorithme de type Levenberg-Marquart.^[16]

Les spectres dans leur ensemble sont exploités, ce qui conduit aux avantages suivants : d'une part les corrélations entre les paramètres non linéaires du système sont réduites (robustesse de la minimisation), d'autre part l'utilisation de la méthode de décomposition en composantes principales et l'exploitation de l'orthonormalité des vecteurs propres qui en découlent permettent de définir la complexité du système^[17] (nombre de composantes ou d'espèces dans le système étudié) et accélèrent le temps de calcul.

II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS

II.1. GÉNÉRALITÉS ET CARACTÉRISATIONS

Solvants et chromatographies

Les solvants employés lors des synthèses organiques (acétate d'éthyle, benzène, chloroforme, cyclohexane, dichlorométhane, diméthylformamide, éthanol, hexane, méthanol, pyridine et tétrahydrofurane) sont de qualité commerciale, analytique ou anhydre, disponibles chez Aldrich ou SdS. Les solvants et produits chimiques ont été distillés ou recristallisés lorsque cela a été jugé nécessaire.

Les chromatographies sur couches minces (CCM) sont réalisées sur des plaques de gel de silice 60 F₂₅₀ d'épaisseur 0,2 mm supporté sur aluminium commercialisées chez SdS. Les purifications par chromatographie sur colonne sont réalisées avec du gel de silice Merck 60 (0,063-0,200 mm).

Spectres RMN

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton (¹H) et du carbone (¹³C) ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker 300 MHz AC300. Les spectres RMN du phosphore (³¹P) ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker 400 MHz ARX400. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en parties par million (ppm). Le singulet du chloroforme étant posé égal à 7,26 ppm pour les spectres RMN ¹H et le triplet du chloroforme deutérié égal à 76,90 ppm pour les spectres RMN ¹³C par rapport au tétraméthylsilane (TMS) pris comme référence. La référence interne des spectres RMN ³¹P est H₃PO₄. Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hz.

Analyses élémentaires, spectres de masse et points de fusion

Les analyses élémentaires ont été effectuées au Service Central d'Analyse du Département d'Analyse Élémentaire du C.N.R.S. à l'I.C.S.N., Gif-sur-Yvette.

Les spectres de masse ont été enregistrés au service de spectrométrie de masse de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ionisation chimique / ammoniac).

Les températures de fusion ont été mesurées à l'aide d'un appareil à capillaires Electrothermal 9100 sans correction.

Analyse du taux de greffage par émission atomique du silicium

Le dosage du silicium dans les échantillons d'alumines greffées par spectrométrie d'émission atomique (SEA-ICP) a été réalisé par le Laboratoire d'Emission et d'Absorption Atomique de l'Institut Français du Pétrole. Ce dosage a nécessité la mise au point du traitement de l'échantillon selon un mode opératoire original. En effet, l'échantillon présente deux natures différentes, à savoir un support minéral de type alumine et un greffage de molécules organiques contenant le silicium.

Le protocole appliqué à l'échantillon doit donc permettre la destruction du support minéral et la minéralisation du greffon organique sans perte de silicium.

Le traitement de l'échantillon est effectué à l'aide d'un appareil nommé ACIDORAPID. Cet appareil utilise des creusets en carbone vitreux exempts de silicium et un mélange d'acides sulfurique et phosphorique. Ce mélange permet la dissolution de l'alumine et la destruction des chaînes carbonées. Une solution sirupeuse brune ("liqueur noire") est obtenue par chauffage, à laquelle est ajoutée de l'eau oxygénée jusqu'à obtention d'une solution limpide incolore afin d'oxyder complètement le carbone présent en CO₂. Cette solution est ensuite transvasée en fiole jaugée puis analysée par spectrométrie d'émission atomique avec atomisation par ICP.

II.2. PROTOCOLES DE SYNTHÈSE DU CHAPITRE 2 DE LA PREMIÈRE PARTIE (CALIX[4]ARENE / DANSYLAMIDE)

(5-*N,N*-Diméthylaminonaphtalène-1-sulfonyl)-acétylamide (*Dans1*) **52**

520 mg (2,1 mmol) de dansylamide **44** sont dissous sous argon dans une solution de 1,5 g d'hydrure de potassium à 35 % dans l'huile (12,5 mmol ; 6 eq.) dans 55 mL de THF anhydre. Le mélange est agité 15 min avant l'introduction de 0,45 mL (6,3 mmol ; 3 eq.) de chlorure d'acétyle fraîchement distillé. La solution est agitée une nuit à température ambiante. L'excès de KH est neutralisé par l'ajout d'éthanol et les solvants sont éliminés sous pression réduite. Le résidu est purifié sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane / acétone 90:10 ; R_f = 0,3) puis recristallisé dans le cyclohexane pour obtenir 270 mg de solide jaune **52** avec un rendement de 45 %.

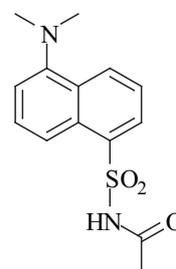
52. C₁₄H₁₆N₂O₃S (PM = 292,35 g mol⁻¹)

F : 211°C

RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 2,04 (s, 3 H, C(O)CH₃) ; 2,90 (s, 6 H, N(CH₃)₂) ; 7,20 (d, J = 7,4 Hz, 1 H, ArH) ; 7,59 (dd, J = 7,7 Hz, J = 8,5 Hz, 2 H, ArH) ; 8,20 (d, J = 8,8 Hz, 1 H, ArH) ; 8,46 (s, 1 H, NH) ; 8,47 (d, J ≈ 7,4–7,7 Hz, 1 H, ArH) ; 8,63 (d, J = 8,5 Hz, 1 H, ArH)

RMN ¹³C (CDCl₃) : δ = 23,4 (CH₃CO) ; 45,5 (N(CH₃)₂) ; 115,5 (CH Ar) ; 118,16 (CH Ar) ; 123,3 (CH Ar) ; 129,0 (CH Ar) ; 129,7 (C_q Ar) ; 130,1 (C_q Ar) ; 132,0 (CH Ar) ; 132,2 (CH Ar) ; 133,5 (C_q Ar) ; 152,5 (C_q Ar) ; 168,2 (C=O)

Microanalyses (C₁₄H₁₆N₂O₃S•0,5 H₂O) : Calculé : C : 55,80 % ; H : 5,69 % ; N : 9,30 % ; S : 10,64 %. Expérimental : C : 55,99 % ; H : 5,36 % ; N : 9,12 % ; S : 10,80 %.



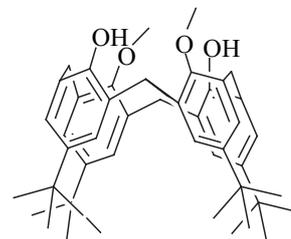
5,11,17,23-Tétra-tert-butyl-25,27-diméthoxycalix[4]arène **56**^[18]

1,69 g (12,2 mmol ; 2,0 eq.) de K₂CO₃ préalablement séchés à l'étuve sont ajoutés à une solution de 4 g (6,2 mmol) de *p*-tert-butylcalix[4]arène dans 450 mL d'acétone anhydre. Le système est agité 30 min à température ambiante sous argon. Après l'introduction de 1,2 mL (19,3 mmol ; 3,1 eq.) d'iodométhane à la seringue, le mélange est porté au reflux pendant 24 h. Le solvant est évaporé

sous pression réduite, puis 400 mL de chloroforme sont additionnés au mélange. La phase organique est d'abord lavée avec de l'acide chlorhydrique à 10 % puis à l'eau distillée jusqu'à neutralisation, séchée sur MgSO₄ et concentrée à l'évaporateur rotatif. Le produit brut obtenu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane / cyclohexane 3:4 ; R_f = 0,31) pour récupérer 3,47 g de produit pur **56** sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 84 %.

56. C₄₆H₆₀O₄ (PM = 676,97 g mol⁻¹)

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) : δ = 0,94 (s, 18 H, tBu) ; 1,31 (s, 18 H, tBu) ; 3,34 (d, J² = 13,1 Hz, 4 H, ArCH₂Ar) ; 3,95 (s, 6 H, OCH₃) ; 4,29 (d, J² = 13,1 Hz, 4 H, ArCH₂Ar) ; 6,77 (s, 4 H, ArH) ; 7,08 (s, 4 H, ArH) ; 7,25 (s, 2 H, ArOH)

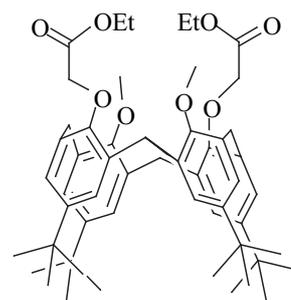


5,11,17,23-Tétra-tert-butyl-25,27-diéthoxycarbonylméthylèneoxy-26,28-diméthoxycalix[4]arène 57^[19]

1,5 g (2,2 mmol) de composé **56** sont introduits sous argon dans une suspension de 1 g d'hydrure de sodium à 60 % dans l'huile (25 mmol ; 11,3 eq.) dans 10 mL de DMF et 40 mL de THF fraîchement distillés. Après addition de 2,1 mL (19 mmol ; 8,6 eq.) de bromoacétate d'éthyle et agitation 30 min à température ambiante, le mélange est porté 6 h au reflux. Les solvants sont éliminés sur évaporateur rotatif et 50 mL de dichlorométhane sont ajoutés au résidu obtenu. La phase organique est lavée à l'acide chlorhydrique à 10 % et à l'eau distillée, séchée sur sulfate de magnésium et concentrée sous pression réduite. 1,31 g de produit **57** sont obtenus sous la forme d'un solide blanc par recristallisation dans le méthanol et chromatographie sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane / acétone 9:1 ; R_f = 0,16) avec un rendement de 70 %.

57. C₅₄H₇₂O₈ (PM = 849,14 g mol⁻¹)

RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 0,81 (s, 12 H, tBu) ; 1,04 (s, 12 H, tBu) ; 1,35 (s, 24 H, tBu+CH₂CH₃) ; 3,22 (m, 6 H, CH₂+OCH₃) ; 3,71 (s, 1 H, CH₂+OCH₃) ; 3,85 (s, 1 H, CH₂+OCH₃) ; 4,05 (s, 2 H, CH₂+OCH₃) ; 4,25 (br s, 6 H, CH₂+OCH₃) ; 4,38 (s, 2 H, CH₂+OCH₃) ; 4,42 (s, 2 H, CH₂+OCH₃) ; 4,55 (s, 1 H, CH₂+OCH₃) ; 4,73 (s, 1 H, CH₂+OCH₃) ; 6,44 (s, 2 H, ArH) ; 6,55 (s, 1 H, ArH) ; 6,90 (s, 1 H, ArH) ; 7,12 (s, 3 H, ArH) ; 7,31 (s, 1 H, ArH)



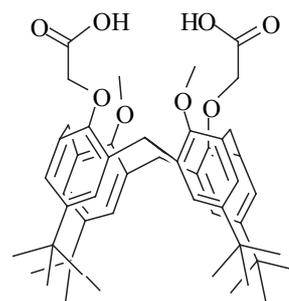
5,11,17,23-Tétra-tert-butyl-25,27-dicarboxyméthylèneoxy-26,28-diméthoxycalix[4]arène 58^[19]

3 mL d'une solution aqueuse de soude à 15 % sont ajoutés à une solution de 530 mg (0,62 mmol) du composé **57** dans 20 mL d'éthanol. L'ensemble est agité 30 min à température ambiante, puis chauffé 7 h au reflux de l'éthanol et évaporé sous pression réduite. Le mélange est additionné de 25 mL de dichlorométhane et 25 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10 %. La phase aqueuse est extraite au dichlorométhane, puis les phases organiques sont séchées sur MgSO₄

et évaporées sous pression réduite. Le résidu est purifié par recristallisation dans le cyclohexane, afin d'obtenir 440 mg d'un solide blanc de **58** avec un rendement de 90 %.

58. C₅₀H₆₄O₈ (PM = 793,04 g mol⁻¹)

RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 0,84 (s, 18 H, *t*Bu) ; 1,34 (s, 18 H, *t*Bu) ; 3,32 (d, *J* = 13,0 Hz, 4 H, ArCH₂Ar) ; 3,82 (s, 6 H, OCH₃) ; 4,19 (d, *J* = 12,9 Hz, 4 H, ArCH₂Ar) ; 4,67 (s, 4 H, OCH₂CO₂H) ; 6,60 (s, 4 H, Ar*H*) ; 7,18 (s, 4 H, Ar*H*)



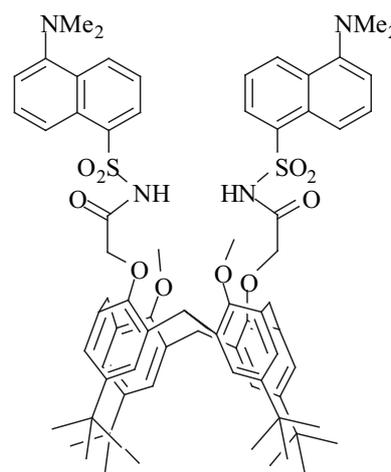
5,11,17,23-Tétra-tert-butyl-25,27-bis-[(5'-N,N-diméthylaminonaphtalène-1'-sulfonyl)carbamoylméthoxy]-26,28-diméthoxycalix[4]arène (Calix-Dans2) 53 ^[20]

A une solution de 530 mg (0,67 mmol) de composé **58** dans 15 mL de benzène sec sont introduits sous atmosphère d'argon 0,8 mL (9,2 mmol ; 13,7 eq.) de chlorure d'oxalyle. L'ensemble est porté au reflux du benzène pendant 4 h 30 puis rapidement évaporé. Le chlorure d'acyle est dissous dans le THF puis transvasé sous argon, sans autre purification, dans une solution de 0,96 g d'hydrure de potassium à 35 % dans l'huile (8,4 mmol ; 12,5 eq.) et 0,51 g (2,1 mmol ; 3,1 eq.) de dansylamide dans 25 mL de THF anhydre. Le mélange est agité 16 h à température ambiante. Après ajout d'éthanol, les solvants sont éliminés sous pression réduite. L'ensemble est additionné d'acétate d'éthyle, lavé avec une solution aqueuse de carbonate de potassium à 10 %, séché sur MgSO₄ et évaporé à l'évaporateur rotatif. L'excès de dansylamide est recristallisé dans le méthanol. Le filtrat de recristallisation est purifié deux fois par chromatographie sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane / méthanol 98:2 ; R_f = 0,09), lavé avec une solution d'acide chlorhydrique 1 M, neutralisé à l'eau millipore et enfin recristallisé dans l'hexane pour obtenir 395 mg de produit pur **53** avec un rendement de 47 %.

53. C₇₄H₈₈N₄O₁₀S₂ (PM = 1257,64 g mol⁻¹)

F : 179–181°C

RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 0,95 (s, 18 H, *t*Bu) ; 1,29 (s, 18 H, *t*Bu) ; 2,86 (s, 12 H, N(CH₃)₂) ; 3,20–3,40 (br s, 4 H, ArCH₂Ar) ; 4,00–4,30 (br m, 12 H, OCH₂+OCH₃+ArCH₂Ar) ; 6,45–6,75 (br m, 4 H, Ar*H*_{calix}) ; 7,11 (s, 4 H, Ar*H*_{calix}) ; 7,16 (d, *J* = 7,7 Hz, 2 H, Ar*H*_{dansyl}) ; 7,58 (t, *J* = 7,7 Hz, 2 H, Ar*H*_{dansyl}) ; 7,65 (t, *J* ≈ 7,4–8,5 Hz, 2 H, Ar*H*_{dansyl}) ; 8,50 (d, *J* = 8,1 Hz, 2 H, Ar*H*_{dansyl}) ; 8,60 (d, *J* = 7,4 Hz, 2 H, Ar*H*_{dansyl}) ; 9,85 (br s, 2 H, NH)



Microanalyses (C₇₄H₈₈N₄O₁₀S₂•H₂O) : Calculé : C : 69,67 % ; H : 7,11 % ; N : 4,39 %.
Expérimental : C : 69,61 % ; H : 7,04 % ; N : 4,38 %

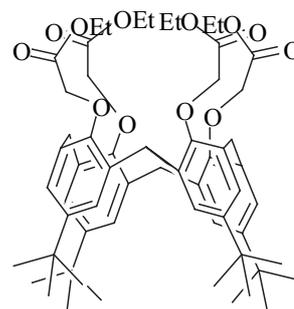
5,11,17,23-Tétra-tert-butyl-25,26,27,28-tétraéthoxycarbonylméthylèneoxy-calix[4]arène 59

3,0 g (4,6 mmol) de *p*-tert-butylcalix[4]arène sont ajoutés sous argon à une suspension de 4,0 g d'hydrure de sodium à 60 % dans l'huile (100 mmol ; 21,6 eq.) dans 20 mL de DMF et 80 mL de THF anhydres, puis laissés agiter 30 min à température ambiante. Après introduction de 8,8 mL (79,6 mmol ; 17,2 eq.) de bromoacétate d'éthyle à la seringue, le système est porté au reflux 24 h. L'excès d'hydrure de sodium est neutralisé à l'éthanol, les solvants sont évaporés sous pression réduite et du dichlorométhane ajouté au résidu. Le mélange est lavé avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10 % et à l'eau distillée. Les extraits organiques sont séchés sur MgSO₄ puis concentrés sur évaporateur rotatif. 4,15 g de produit **59** sont obtenus par recristallisation dans le méthanol sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 91 %.

59. C₆₀H₈₀O₁₂ (PM = 993,27 g mol⁻¹)

F : 153–155°C

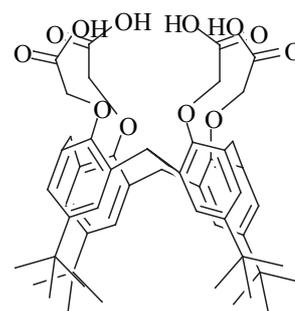
RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 1,07 (s, 36 H) ; 1,29 (t, *J* = 7,2 Hz, 12 H, OCH₂CH₃) ; 3,19 (d, *J* = 13,0 Hz, 4 H, ArCH₂Ar) ; 4,21 (q, *J* = 7,1 Hz, 8 H, OCH₂CH₃) ; 4,80 (s, 8 H, OCH₂CO₂Et) ; 4,85 (d, *J* = 12,9 Hz, 4 H, ArCH₂Ar) ; 6,77 (s, 8 H, ArH)

**5,11,17,23-Tétra-tert-butyl-25,26,27,28-tétracarboxyméthylèneoxy-calix[4]arène 60**

6,5 mL de soude aqueuse à 15 % sont introduits à une solution de 670 mg (0,68 mmol) de composé **59** dans 25 mL d'éthanol. Le mélange est agité 20 min à température ambiante, puis porté 6 h au reflux de l'éthanol. Les solvants sont éliminés à l'évaporateur rotatif, additionné de dichlorométhane et lavé avec de l'acide chlorhydrique à 10 %. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée sous pression réduite. Le résidu est recristallisé dans le cyclohexane pour fournir 450 mg de solide blanc **60** avec 76 % de rendement.

60. C₅₂H₆₄O₁₂ (PM = 881,06 g mol⁻¹)

RMN ¹H (DMSO) : δ = 1,06 (s, 36 H, *t*Bu) ; 3,22 (d, *J* = 9,4 Hz, 4 H, ArCH₂Ar) ; 4,58 (s, 8 H, OCH₂) ; 4,76 (d, *J* = 9,5 Hz, 4 H, ArCH₂Ar) ; 6,93 (s, 8 H, ArH)

**5,11,17,23-Tétra-tert-butyl-25,26,27,28-tétrakis-[(5'-N,N-diméthylaminonaphtalène-1'-sulfonyl)carbamoylméthoxy]-calix[4]arène (Calix-Dans4) 54**

640 mg (0,73 mmol) de composé **60** sont dissous sous argon dans 15 mL de benzène sec. 1,7 mL (18,3 mmol ; 25 eq.) de chlorure d'oxalyle sont lentement ajoutés à la solution. Le mélange est porté au reflux du benzène pendant 5 h, puis rapidement évaporé sous pression réduite. Le chlorure d'acyle brut formé est dissous dans le THF puis introduit sous argon dans une solution constituée de 1,1 g (4,4 mmol ; 6 eq.) de dansylamide et 1,0 g d'hydrure de potassium à 35 % dans l'huile

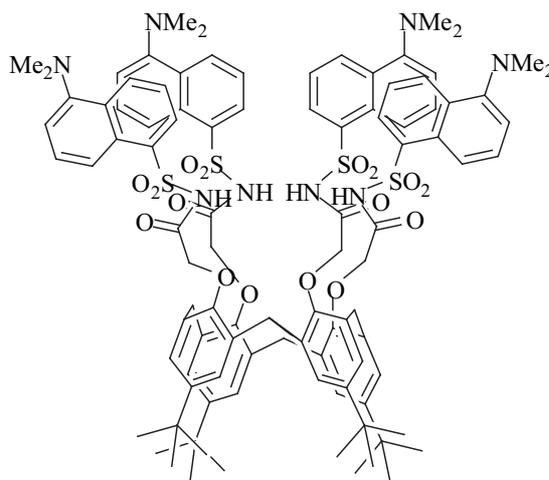
(8,7 mmol ; 12 eq.) dans 30 mL de THF sec. L'ensemble est agité une nuit à température ambiante. Après ajout d'éthanol, les solvants sont éliminés à l'évaporateur rotatif. Le résidu est additionné de dichlorométhane, et lavé avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium. La phase organique est séchée sur MgSO₄, évaporée sous pression réduite. Le résidu est ensuite chromatographié sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane / acétone 95:5 puis dichlorométhane / méthanol 98:2 et 9:1 ; R_f = 0,51). Le produit purifié est dissous dans du dichlorométhane, lavé avec une solution d'acide chlorhydrique à 1 M puis à l'eau millipore jusqu'à neutralisation, et enfin recristallisé dans le méthanol pour fournir 910 mg d'un solide jaune avec un rendement de 69 %.

54. C₁₀₀H₁₁₂N₈O₁₆S₄ (PM = 1810,27 g mol⁻¹)

F : 190–191°C

RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 1,01 (s, 36 H, *t*Bu) ; 2,80 (s, 24 H, N(CH₃)₂) ; 2,89 (d, *J* = 13,9 Hz, 4 H, ArCH₂Ar) ; 4,09 (d, *J* = 12,9 Hz, 4 H, ArCH₂Ar) ; 4,30 (s, 8 H, OCH₂) ; 6,61 (s, 8 H, ArH_{calix}) ; 7,01 (d, *J* = 7,7 Hz, 4 H, ArH_{dansyl}) ; 7,49 (t, *J* = 7,9 Hz, 8 H, ArH_{dansyl}) ; 8,41 (d, *J* = 8,8 Hz, 4 H, ArH_{dansyl}) ; 8,53 (m, 8 H, ArH_{dansyl})

Microanalyses (C₁₀₀H₁₁₂N₈O₁₆S₄•H₂O) : Calculé : C : 65,69 % ; H : 6,28 % ; N : 6,13 % ; S : 7,02 %.
Expérimental : C : 65,55 % ; H : 6,31 % ; N : 5,93 % ; S : 7,12 %



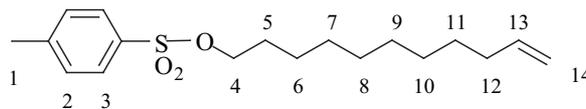
***1-tosylateundéc-10-ène* 63**

7 g (41 mmol) de 1-hydroxyundéc-10-ène et 22 g (115 mmol ; 2,8 eq.) de chlorure de tosylate sont dissous dans 35 mL de triéthylamine et 380 mL de dichlorométhane sous argon. Le mélange est agité 4 heures à température ambiante puis évaporé sous pression réduite. Après ajout de dichlorométhane, la solution est lavée à l'acide chlorhydrique 1 M et à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et le solvant éliminé à l'évaporateur rotatif. Le résidu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane / cyclohexane) pour donner 10 g de composé **63** sous forme d'une huile incolore avec 75 % de rendement.

63. C₁₈H₂₈O₃S (PM = 324,48 g mol⁻¹)

RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 1,23 (br s, 10 H, H₆₋₁₀) ; 1,36

(m, 2 H, H₁₁) ; 1,63 (m, 2 H, H₅) ; 2,03 (m, 2 H, H₁₂) ; 4,02 (t, *J* = 6,4 Hz, 2 H, H₄) ; 4,50–5,01 (m, 2 H, H₁₄) ; 5,38–5,51 (m, 1 H, H₁₃) ; 7,34 (d, *J* = 7,8 Hz, 2 H, H₂) ; 7,79 (d, *J* = 8,0 Hz, 2 H, H₃)



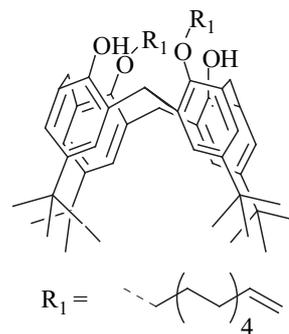
5,11,17,23-Tétra-tert-butyl-25,27-bis-(undéc-10'-ényl)oxy-calix[4]arène 64

A une solution de 3 g (4,6 mmol) de *p*-tert-butylcalix[4]arène dans 60 mL d'acétonitrile sont ajoutés 6,4 g (46,0 mmol ; 10 eq.) de carbonate de potassium. Après une heure d'agitation, 3 g (9,2 mmol ; 2 eq.) de composé tosylé **63** sont introduits dans le mélange. L'ensemble est porté au reflux pendant 20 h, puis évaporé sous pression réduite. Le résidu est dissous dans du dichlorométhane, lavé à l'acide chlorhydrique 1 M et neutralisé à l'eau distillée. La phase organique est séchée sur MgSO₄ puis évaporée. Le produit est purifié sur colonne de silice (éluant : cyclohexane / dichlorométhane 4:1) pour donner 3,95 g de composé **64**, sous la forme d'un solide blanc, avec 90 % de rendement.

64. C₆₆H₉₆O₄ (PM = 953,47 g mol⁻¹)

RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 1,01 (s, 18 H, *t*Bu) ; 1,28 (s, 18 H, *t*Bu) ; 1,30–1,50 (br m, 24 H, H₆₋₁₁) ; 1,65 (m, 4 H, H₅) ; 2,04 (m, 4 H, H₁₂) ; 3,30 (d, *J* = 12,9 Hz, 4 H, ArCH₂Ar) ; 3,96 (t, *J* = 6,6 Hz, 4 H, H₄) ; 4,29 (d, *J* = 12,9 Hz, 4 H, ArCH₂Ar) ; 4,91–5,02 (m, 4 H, H₁₄) ; 5,80–5,95 (m, 2 H, H₁₃) ; 6,84 (s, 4 H, ArH) ; 7,03 (s, 4 H, ArH)

Note : les protons des deux chaînes carbonnées sont numérotés de 4 à 14 en référence à la notation du composé 63 précédent.



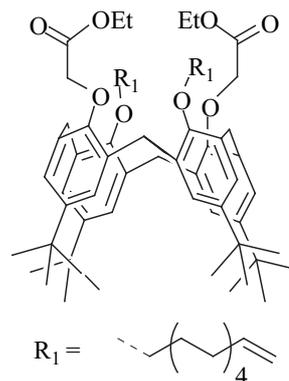
5,11,17,23-Tétra-tert-butyl-25,27-diéthoxycarbonylméthylèneoxy-26,28-bis-(undéc-10'-ényl)oxy-calix[4]arène 65

2 g (2,1 mmol) de composé **64** sont dissous dans une solution contenant 400 mg d'hydruure de sodium à 60 % dans l'huile (10,0 mmol ; 4,8 eq.), 15 mL de DMF sec et 50 mL de THF sec. Le mélange est agité une heure à température ambiante puis, après l'ajout de 1,9 mL (17,0 mmol ; 8,1 eq.) de bromoacétate d'éthyle, porté au reflux pendant 24 h. La majorité du solvant est évaporée sous pression réduite. L'huile obtenue est additionnée de dichlorométhane, lavée avec de l'acide chlorhydrique à 10 % et neutralisée à l'eau distillée. Les extraits organiques sont séchés sur MgSO₄ puis concentrés à l'évaporateur rotatif. 1,89 g de produit **65** sont obtenus sous forme d'une huile orangée après purification sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane puis dichlorométhane / méthanol 9:1 ; R_f = 0,29 dans le dichlorométhane) avec 80 % de rendement.

65. C₇₈H₁₀₈O₈ (PM = 1125,64 g mol⁻¹)

RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 0,97 (s, 18 h, *t*Bu) ; 1,17 (s, 18 H, *t*Bu) ; 1,25–1,40 (br m, , 30 H, H₆₋₁₁+OCH₂CH₃) ; 1,92 (m, 4 H, H₅) ; 2,07 (m, 4 H, H₁₂) ; 3,16 (d, *J* = 12,5 Hz, 4 H, ArCH₂Ar) ; 3,82 (t, *J* = 7,4 Hz, 4 H, H₄) ; 4,20 (m, 4 H, OCH₂CH₃) ; 4,63 (d, *J* = 12,9 Hz, 4 H, ArCH₂Ar) ; 4,82 (s, 4 H, OCH₂CO₂Et) ; 4,91–5,03 (m, 2 H, H₁₄) ; 5,75–5,88 (m, 2 H, H₁₃) ; 6,63 (s, 4 H, ArH) ; 6,90 (s, 4 H, ArH)

Note : les protons des deux chaînes carbonnées sont numérotés de 4 à 14 en référence à la notation du composé 63 précédent.



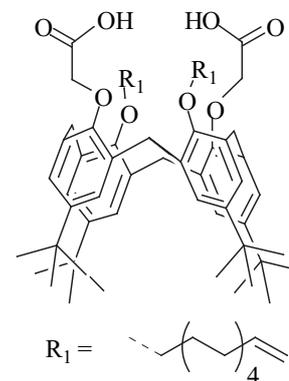
5,11,17,23-Tétra-tert-butyl-25,27-dicarboxyméthylèneoxy-26,28-bis-(undéc-10'-ényl)oxy-calix[4]arène 66

1,8 g (1,6 mmol) de composé **65** sont ajoutés à une solution de 8,5 mL de soude aqueuse à 15 % dans 60 mL d'éthanol. Le mélange est porté au reflux pendant 5 heures. Le milieu réactionnel est évaporé sous pression réduite, additionné de dichlorométhane puis traité avec de l'acide chlorhydrique aqueux à 10 %. La phase organique est séchée sur MgSO₄ puis concentrée à l'évaporateur rotatif. 1,04 g de produit **66** sont obtenus, après purification sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane / méthanol 95:5 ; R_f = 0,33), avec un rendement de 61 %.

66. C₇₀H₁₀₀O₈ (PM = 1069,54 g mol⁻¹)

RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 0,82–0,87 (br s, 9 H, *t*Bu) ; 1,05–1,25 (br s, 27 H, *t*Bu) ; 1,25–1,35 (br m, 24 H, H₆₋₁₁) ; 1,85 (br s, 4 H, H₅) ; 2,01 (m, 4 H, H₁₂) ; 3,30 (d, *J* = 12,5 Hz, 4 H, ArCH₂Ar) ; 3,89 (m, 4 H, H₄) ; 4,00–4,50 (br m, 8 H, ArCH₂Ar+OCH₂CO₂H) ; 4,89–4,99 (m, 2 H, H₁₄) ; 5,72–5,87 (m, 2 H, H₁₃) ; 7,00–7,20 (br s, 8 H, ArH)

Note : les protons des deux chaînes carbonnées sont numérotés de 4 à 14 en référence à la notation du composé 63 précédent.



5,11,17,23-Tétra-tert-butyl-25,27-[(5'-N,N-diméthylaminonaphtalène-1'-sulfonyl)carbamoylméthoxy]-26,28-bis-(undéc-10'-ényl)oxy-calix[4]arène 67

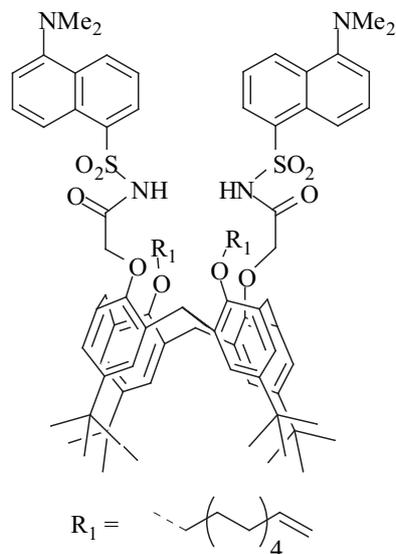
A une solution de 320 mg (0,3 mmol) de composé **66** dans 12 mL de benzène anhydre, sont ajoutés sous argon 0,25 mL (2,7 mmol ; 9 eq.) de chlorure d'oxalyle. L'ensemble est agité au reflux du benzène pendant 5 h puis concentré rapidement à l'évaporateur rotatif. Le chlorure d'acyle brut est introduit sous argon dans un mélange contenant 600 mg (2,4 mmol ; 8 eq.) de dansylamide et 450 mg d'hydrure de potassium à 35 % dans l'huile (3,9 mmol ; 13 eq.) dans 15 mL de THF anhydre. L'ensemble est agité une nuit à température ambiante. Après ajout d'éthanol, les solvants sont éliminés à l'évaporateur rotatif. Le résidu est additionné de dichlorométhane, lavé avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium puis avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 1 M et enfin abondamment avec de l'eau millipore jusqu'à neutralisation. La phase

organique est évaporée sous pression réduite et le produit est chromatographié sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane / acétone 95:5 puis dichlorométhane / méthanol 98:2 et 9:1) pour obtenir 220 mg de composé **67** sous forme d'une huile brune avec un rendement de 48 %.

67. C₉₄H₁₂₄N₄O₁₀S₂ (PM = 1534,14 g mol⁻¹)

RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 1,08 (s, 18 H, *t*Bu) ; 1,15 (s, 18 H, *t*Bu) ; 1,20–1,40 (br m, 24 H, H₆₋₁₁) ; 1,92 (br s, 4 H, H₅) ; 2,01 (m, 4 H, H₁₂) ; 2,86 (s, 12 H, N(CH₃)₂) ; 3,30 (d, *J* = 12,2 Hz, 4 H, ArCH₂Ar) ; 3,99 (m, 4 H, H₄) ; 4,29 (d, *J* = 12,4 Hz, 4 H, ArCH₂Ar) ; 4,43 (s, 4 H, OCH₂COX) ; 4,90–5,04 (m, 2 H, H₁₄) ; 5,75–5,86 (m, 2 H, H₁₃) ; 7,01 (s, 4 H, ArH_{calix}) ; 7,09 (s, 4 H, ArH_{calix}) ; 7,13 (d, *J* = 7,7 Hz, 2 H, ArH_{dansyl}) ; 7,48 (m, 4 H, ArH_{dansyl}) ; 8,34 (d, *J* = 7,4 Hz, 2 H, ArH_{dansyl}) ; 8,46 (d, *J* = 8,5 Hz, 2 H, ArH_{dansyl}) ; 8,63 (d, *J* = 8,4 Hz, 2 H, ArH_{dansyl})

Note : les protons des deux chaînes carbonnées sont numérotés de 4 à 14 en référence à la notation du composé 63 précédent.



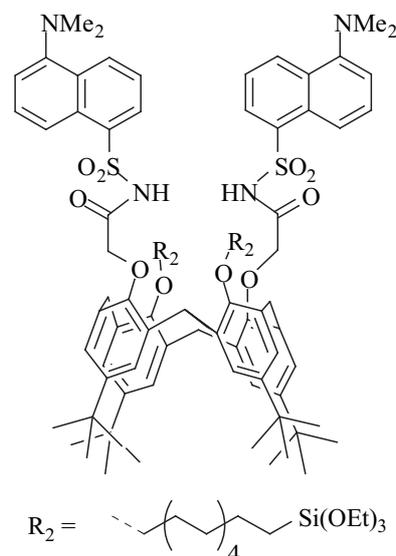
5,11,17,23-Tétra-tert-butyl-25,27-[(5'-N,N-diméthylaminonaphtalène-1'-sulfonyl)carbamoyl-méthoxy]-26,28-bis-(undéc-11'-triéthoxysilyl)oxy-calix[4]arène (Calix-Dans2-TEOS2) 61

Une solution contenant 260 mg (0,17 mmol) de composé **67** et 0,23 mL (1,2 mmol ; 7 eq.) de triéthoxysilane dans 3 mL de toluène est dégazée avec précaution puis mise sous atmosphère d'argon. 100 µL de divinyltetraméthylsiloxaneplatine (solution à 0,1 M dans le xylène ; 0,01 mmol ; 0,06 eq.) sont introduits et le mélange est porté une nuit au reflux du toluène. Les solvants sont évaporés et le résidu est rapidement purifié sur une colonne flash (éluant : dichlorométhane / acétone 7:3 puis acétone seul) pour donner 210 mg de produit **61** avec un rendement de 67 %.

61. C₁₀₆H₁₅₆N₄O₁₆S₂Si₂ (PM = 1862,69 g mol⁻¹)

RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 0,08 (m, 4 H, H₁₄) ; 1,07 (s, 18 H, *t*Bu) ; 1,15 (s, 18 H, *t*Bu) ; 1,20–1,30 (br m, 42 H, H_{6–12}+SiOCH₂CH₃) ; 1,94 (br m, 8 H, H_{5, 13}) ; 2,86 (s, 12 H, N(CH₃)₂) ; 3,30 (d, *J* = 11,8 Hz, 4 H, ArCH₂Ar) ; 3,85 (q, *J* = 7,0 Hz, 12 H, SiOCH₂CH₃) ; 3,99 (m, 4 H, H₄) ; 4,28 (d, *J* = 12,1 Hz, 4 H, ArCH₂Ar) ; 4,42 (s, 4 H, OCH₂COX) ; 7,00 (s, 4 H, ArH_{calix}) ; 7,09 (s, 4 H, ArH_{calix}) ; 7,14 (d, *J* = 7,5 Hz, 2 H, ArH_{dansyl}) ; 7,50 (m, 4 H, ArH_{dansyl}) ; 8,34 (d, *J* = 7,5 Hz, 2 H, ArH_{dansyl}) ; 8,48 (d, *J* = 8,1 Hz, 2 H, ArH_{dansyl}) ; 8,63 (d, *J* = 8,2 Hz, 2 H, ArH_{dansyl})

Note : les protons des deux chaînes carbonnées sont numérotés de 4 à 14 en référence à la notation du composé **63** précédent.



Greffage du Calix-Dans2-TEOS2 **61** sur silice mésoporeuse

Greffage : 500 mg de silice mésoporeuse, séchée au préalable pendant 4 jours à l'étuve à 150°C, sont introduits dans 10 mL de toluène fraîchement distillé. La solution est agitée 30 min avant d'ajouter 65 mg (35 μmol) du dérivé silylé **61** goutte-à-goutte dans le mélange en 15 min. L'ensemble est agité 2 h à température ambiante puis porté au reflux du toluène pendant 20 h. La silice est centrifugée pour éliminer la majeure partie du toluène.

Lavage : La silice greffée est lavée par centrifugation (agitation entre 15 min et 2 h dans le solvant, centrifugation 15 min à 2000 tour min⁻¹ puis élimination du solvant surnageant) avec 3×30 mL de chloroforme et 5×40 mL de méthanol.

Séchage : Après lavage, la silice fonctionnalisée est séchée une semaine au dessiccateur.

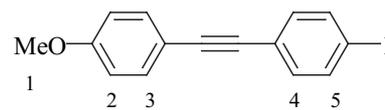
II.3. PROTOCOLES DE SYNTHÈSE DU CHAPITRE 3 DE LA PREMIÈRE PARTIE (CALIX[4,6]ARENES / PHOSPHINES)

4-(4'-méthoxyphényléthynyl)-iodobenzène **75** ^[21]

Une solution contenant 1,0 mL (7,7 mmol) de 4-méthoxyphénylacétylène et 7,7 g (23,3 mmol ; 3 eq.) de 1,4-diiodobenzène dans 105 mL de toluène sec et 20 mL de triéthylamine distillée est dégazée puis mise sous atmosphère d'argon. 275 mg (0,24 mmol ; 0,03 eq.) de Pd(PPh₃)₄ et 92 mg d'iodure cuivreux (0,48 mmol ; 0,06 eq.) sont ajoutés rapidement au mélange. L'ensemble est agité une nuit à 50°C. Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le résidu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : cyclohexane / dichlorométhane 4:1 ; R_f = 0,47). 2,16 g de composé **75** sont obtenus sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 59 %.

75. C₁₅H₁₀OI (PM = 334,15 g mol⁻¹)

RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 3,83 (s, 3 H, H₁) ; 6,87 (d, *J* = 8,8 Hz, 2 H, H₂) ; 7,23 (d, *J* = 8,4 Hz, 2 H, H₄) ; 7,45 (d, *J* = 8,8 Hz, 2 H, H₃) ; 7,67 (d, *J* = 8,6 Hz, 2 H, H₅)

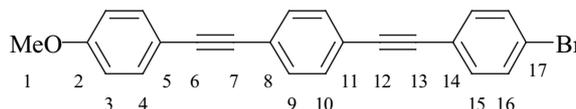


1-bromo-4-[4-(4-méthoxyphényléthynyl)-phényléthynyl]-benzène 77

Une solution contenant 3,55 g (10,7 mmol) de composé **75** et 2,25 g (12,4 mmol ; 1,2 eq.) de 4-bromophénylacétylène dans 115 mL de toluène anhydre et 25 mL de triéthylamine distillée est dégazée puis mise sous atmosphère d'argon. 365 mg (0,32 mmol ; 0,03 eq.) de Pd(PPh₃)₄ et 125 mg d'iodure cuivreux (0,65 mmol ; 0,06 eq.) sont rapidement ajoutés au mélange. L'ensemble est agité une nuit à 50°C, les solvants sont éliminés à l'évaporateur rotatif et le résidu est recristallisé dans un mélange de dichlorométhane et de toluène. 2,75 g de composé **77** sont obtenus sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 67 %.

77. C₂₃H₁₅OBr (PM = 387,27 g mol⁻¹)

RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 3,84 (s, 3 H, H₁) ; 6,88 (d, *J* = 8,8 Hz, 2 H, H₃) ; 7,39 (d, *J* = 8,5 Hz, 2 H, H₁₅) ; 7,48 (m, 8 H, H_{4, 9, 10, 16})



RMN ¹³C (CDCl₃) : δ = 55,4 (C₁) ; 87,9 (C_{6, 7, 12, 13}) ; 90,0 (C_{6, 7, 12, 13}) ; 90,4 (C_{6, 7, 12, 13}) ; 91,6 (C_{6, 7, 12, 13}) ; 114,1 (C₃) ; 115,1 (C₅) ; 122,1 (C_{8, 11, 14, 17}) ; 122,4 (C_{8, 11, 14, 17}) ; 122,8 (C_{8, 11, 14, 17}) ; 123,8 (C_{8, 11, 14, 17}) ; 131,5 (C₁₆) ; 131,6 (C_{9, 10}) ; 131,8 (C_{9, 10}) ; 133,1 (C₄) ; 133,2 (C₁₅) ; 159,9 (C₂)

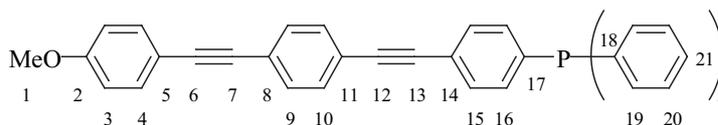
[4-(4-(4-méthoxyphényléthynyl)-phényléthynyl)-phényl]-diphénylphosphine 78

0,8 mL (1,3 mmol) de *n*-butyllithium en solution à 1,6 M dans le THF sont ajoutés sous argon à -78°C à 10 mL de THF contenant 500 mg (1,3 mmol ; 1,0 eq.) de dérivé bromé **77**. Le mélange, maintenu à -78°C, est agité 30 min puis 0,23 mL (1,3 mmol ; 1,0 eq.) de chlorodiphénylphosphine sont ajoutés goutte-à-goutte. Après être revenu à température ambiante, l'ensemble est encore agité 3 heures. L'ajout de 10 mL de méthanol provoque la précipitation d'un solide blanc, lequel est filtré et séché sous vide pour fournir 380 mg de produit **78** avec un rendement de 60 %.

78. C₃₅H₂₅PO (PM = 492,55 g mol⁻¹)

F : 231–233°C

RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 3,84 (s, 3 H, H₁) ; 6,89 (d, *J* = 8,8 Hz, 2 H, H₃) ; 7,34–7,48 (m, 20 H, H_{4, 9, 10, 15, 16, 19, 20, 21})



RMN ¹³C (CDCl₃) : δ = 55,4 (C₁) ; 87,9 (C_{6, 7, 12, 13}) ; 90,3 (C_{6, 7, 12, 13}) ; 90,9 (C_{6, 7, 12, 13}) ; 91,5 (C_{6, 7, 12, 13}) ; 114,2 (C₃) ; 115,2 (C₅) ; 122,6 (C_{8, 11, 14}) ; 123,4 (C_{8, 11, 14}) ; 123,7 (C_{8, 11, 14}) ; 128,6 (C_{20, 21}) ; 129,7 (C_{20, 21}) ; 131,4 (C_{9, 10}) ; 131,6 (d, C₁₅) ; 131,8 (C_{9, 10}) ; 133,2 (C₄) ; 133,5 (d, C₁₆) ; 133,9 (d, C₁₉) ; 136,7 (C_{17, 18}) ; 159,9 (C₂)

RMN ^{31}P (CDCl_3) : $\delta = -3,9$

Masse (IC, NH_3 , m/z) : 493 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$

Oxyde de [4-(4-(4-méthoxyphényléthynyl)-phényléthynyl)-phényl]-diphénylphosphine (PO-1)
69

A 200 mg (0,4 mmol) de phosphine **78** en solution dans 2 mL de CH_2Cl_2 / méthanol 1:1 v/v est lentement additionné 1 mL (5,9 mmol ; 15 eq.) de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 à 20 %. Après agitation une heure à température ambiante, une solution aqueuse de chlorure d'ammonium saturée est ajoutée puis extraite au dichlorométhane. La phase organique est séchée sur MgSO_4 et les solvants éliminés à l'évaporateur rotatif. Le résidu est chromatographié sur silice (éluant : dichlorométhane puis dichlorométhane / acétate d'éthyle 97:3) et fournit 60 mg de produit **69** avec un rendement de 29 %.

69. $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{PO}_2$ ($\text{PM} = 508,55 \text{ g mol}^{-1}$)

F : 217–220°C

RMN ^1H (CDCl_3) : $\delta = 3,83$ (s, 3 H, H_1) ;

6,89 (d, $J = 8,6 \text{ Hz}$, 2 H, H_3) ; 7,38–7,70

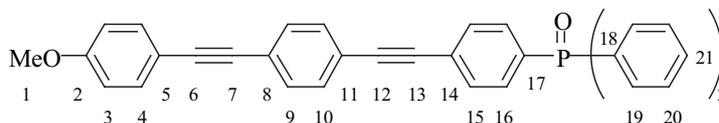
(m, 20 H, $\text{H}_4, 9, 10, 15, 16, 19, 20, 21$)

RMN ^{13}C (CDCl_3) : $\delta = 55,2$ (C_1) ; 87,7 ($\text{C}_6, 7, 12, 13$) ; 89,9 ($\text{C}_6, 7, 12, 13$) ; 91,6 ($\text{C}_6, 7, 12, 13$) ; 91,7 ($\text{C}_6, 7, 12, 13$) ; 114,0 (C_3) ; 114,9 (C_5) ; 120,1 ($\text{C}_8, 11, 14$) ; 121,9 ($\text{C}_8, 11, 14$) ; 124,0 ($\text{C}_8, 11, 14$) ; 126,8 (C_{19}) ; 128,4 (C_{21}) ; 128,6 (C_{16}) ; 131,3 (C_{20}) ; 131,5 ($\text{C}_9, 10$) ; 131,9 (C_{15}) ; 133,0 ($\text{C}_{17, 18}$) ; 133,2 (C_4) ; 159,7 (C_2)

RMN ^{31}P (CDCl_3) : $\delta = 30,0$

Masse (IC, NH_3 , m/z) : 509 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$

Microanalyses ($\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{PO}_2$) : Calculé : C : 82,66 % ; H : 4,95 %. Expérimental : C : 81,68 % ; H : 5,25 %



Tris-[4-(triméthylsilyléthynyl)-phényl]-phosphine 80

3,8 g (15,0 mmol) de 4-bromophényléthynyl-triméthylsilane dilués dans 8 mL de THF anhydre sont canulés goutte-à-goutte dans une suspension de 400 mg (16,5 mmol ; 1,1 eq.) de paillettes de magnésium activé dans 10 mL de THF sous argon. L'ensemble est porté au reflux une heure, puis refroidi à température ambiante. 0,44 mL (5,0 mmol ; 0,33 eq.) de PCl_3 fraîchement distillé sont introduits goutte-à-goutte et la solution est agitée 2 heures à température ambiante. Une solution aqueuse de chlorure d'ammonium est ajoutée puis extraite à l'éther diéthylique. La phase organique est séchée (MgSO_4) et évaporée à l'évaporateur rotatif. Le produit brut est purifié sur colonne de silice (éluant : cyclohexane / dichlorométhane 99:1 puis 97:3) pour donner 1,3 g de solide blanc **80** (47 % de rendement).

80. C₃₃H₃₉PSi₃ (PM = 550,89 g mol⁻¹)

RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 0,25 (s, 27 H, H₁) ; 7,17 (dd, J ≈ 7,6 Hz, 6 H, H₆) ;

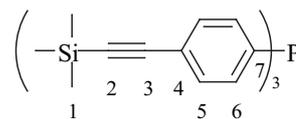
7,40 (m, 6 H, H₅)

RMN ¹³C (CDCl₃) : δ = 0,0 (C₁) ; 95,9 (C₂) ; 104,5 (C₃) ; 123,8 (C₄) ; 132,0 (d, J = 7,0 Hz, C₅) ; 132,4 (d, J = 19,6 Hz, C₆) ; 137,0 (d, J = 12,2 Hz, C₇)

RMN ³¹P (CDCl₃) : δ = -4,2

Masse (IC, NH₃, m/z) : 551 (M+H)⁺

Microanalyses (C₃₃H₃₉PSi₃) : Calculé : C : 71,95 % ; H : 7,14 %. Expérimental : C : 72,34 % ; H : 7,66 %



Oxyde de tris-[4-(triméthylsilyléthynyl)-phényl]-phosphine 81

5 mL (29,4 mmol ; 7,5 eq.) de peroxyde d'hydrogène à 20 % sont lentement ajoutés à une solution contenant 2,23 g (4,0 mmol) de phosphine **80** dans 20 mL de dichlorométhane / méthanol 1:1 v/v. Le mélange est agité 5 h à température ambiante. Une solution aqueuse de sulfate de sodium est ajoutée puis extraite au dichlorométhane. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée sous pression réduite. Le résidu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane) pour fournir 865 mg de produit **81** sous la forme d'un solide blanc avec 38 % de rendement.

81. C₃₃H₃₉POSi₃ (PM = 566,89 g mol⁻¹)

F : 255–258°C

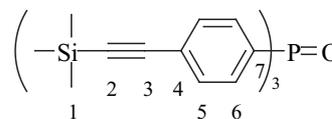
RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 0,26 (s, 27 H, H₁) ; 7,52 (s, 6 H, H₆) ; 7,54 (d, J = 4,3 Hz, 6 H, H₅)

RMN ¹³C (CDCl₃) : δ = -0,1 (C₁) ; 98,0 (C₂) ; 103,8 (C₃) ; 127,3 (C₄) ; 131,8 (d, J = 104,3 Hz, C₇) ; 131,9 (d, J = 10,2 Hz, C₅) ; 132,0 (d, J = 12,7 Hz, C₆)

RMN ³¹P (CDCl₃) : δ = 29,3

Masse (IC, NH₃, m/z) : 567 (M+H)⁺

Microanalyses (C₃₃H₃₉POSi₃) : Calculé : C : 69,92 % ; H : 6,93 %. Expérimental : C : 69,80 % ; H : 7,12



Oxyde de tris-[4-éthynylphényl]-phosphine 82

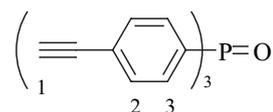
56 mg (0,41 mmol ; 1 eq.) de carbonate de potassium sont introduits dans une solution contenant 230 mg (0,41 mmol) d'oxyde de phosphine **81** dans un mélange de 2 mL de dichlorométhane et de 4 mL de méthanol. Celle-ci est agitée 30 min à température ambiante puis évaporée sous pression réduite. Le résidu est filtré sur silice (éluant : dichlorométhane / méthanol 95:5 ; Rf = 0,47) pour donner 134 mg de composé **82** sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 94 %.

82. C₂₄H₁₅PO (PM = 350,35 g mol⁻¹)

RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 3,23 (s, 3 H, H₁) ; 7,61 (m, 12 H, H_{2,3})

RMN ³¹P (CDCl₃) : δ = 28,7

Masse (IC, NH₃, m/z) : 351 (M+H)⁺, 368 (M+NH₄)⁺



Oxyde de tris-[4-(4-(4-méthoxyphényléthynyl)-phényléthynyl)-phényl]-phosphine (PO-3) 70

Une solution contenant 130 mg (0,37 mmol) de composé **82** et 640 mg (1,86 mmol ; 5 eq.) de 4-(4'-méthoxyphényléthynyl)-iodobenzène **75** dans 22 mL de toluène anhydre et 4 mL de triéthylamine distillée est dégazée puis mise sous atmosphère d'argon. 47 mg (0,04 mmol ; 0,1 eq.) de Pd(PPh₃)₄ et 17 mg d'iodure cuivreux (0,08 mmol ; 0,2 eq.) sont ajoutés rapidement au mélange. L'ensemble est agité 30 h à 50°C. Les solvants sont éliminés à l'évaporateur rotatif et le résidu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane / méthanol 98:2 ; R_f = 0,56) puis recristallisé dans un mélange de dichlorométhane et de méthanol. 240 mg de composé PO-3 (**70**) sont obtenus sous la forme d'un solide jaune vif avec un rendement de 67 %.

70. C₆₉H₄₅PO₄ (PM = 969,07 g mol⁻¹)

F : 231–234°C

RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 3,84 (s, 9 H, H₁) ; 6,89

(d, J = 9,2 Hz, 6 H, H₃) ; 7,48 (d, J = 8,8 Hz,

6 H, H₄) ; 7,51 (br s, 12 H, H_{9,10}) ; 7,60–7,72 (m,

12 H, H_{15,16})

RMN ¹³C (CDCl₃) : δ = 55,2 (C₁) ; 87,7 (C_{6,7,12,13}) ; 89,8 (C_{6,7,12,13}) ; 91,7 (C_{6,7,12,13}) ; 92,1

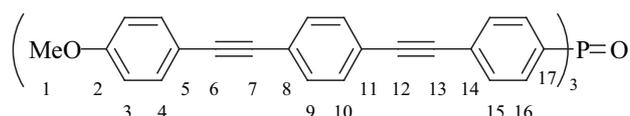
(C_{6,7,12,13}) ; 114,0 (C₃) ; 114,9 (C₅) ; 121,8 (C₈) ; 124,1 (C₁₁) ; 127,2 (d, J = 3,3 Hz, C₁₄) ; 131,3

(C_{9,10}) ; 131,5 (d, J = 11,9 Hz, C₁₆) ; 131,6 (C_{9,10}) ; 131,7 (d, J = 104,3 Hz, C₁₇) ; 131,9 (d,

J = 10,1 Hz, C₁₅) ; 133,0 (C₄) ; 159,8 (C₂)

RMN ³¹P (CDCl₃) : δ = 29,2

Microanalyses (C₆₉H₄₅PO₄) : Calculé : C : 85,52 % ; H : 4,68 %. Expérimental : C : 85,35 % ; H : 4,79 %



Oxide d'éthyldiphénylphosphine 85

Voie (1) : A une solution de 990 mg (3,8 mmol ; 2,7 eq.) de triphénylphosphine dans 3,5 mL de THF anhydre sont ajoutés sous argon 60 mg (8,6 mmol ; 6,1 eq.) de lithium métallique finement coupé. Le milieu réactionnel est agité 2 heures à température ambiante, jusqu'à l'apparition d'une couleur orangée très foncée. 0,41 mL (3,8 mmol ; 2,7 eq.) de chlorure de *tert*-butyle dilués au préalable dans 1,5 mL de THF sont introduits goutte-à-goutte à température ambiante. 280 mg (1,4 mmol) d'éthane tosylé dilués dans 1,5 mL de THF sont ajoutés goutte-à-goutte à 0°C. Le mélange, agité 2 heures à 0°C puis une nuit à température ambiante, devient jaune et opaque. Les solvants sont éliminés à l'évaporateur rotatif, le résidu est dilué au dichlorométhane et lavé avec une

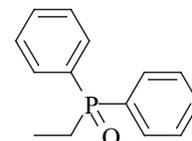
solution aqueuse saturée de chlorure de sodium. La phase organique est séchée sur MgSO_4 et concentrée sous pression réduite.

La phosphine brute est directement oxydée dans 20 mL d'acétone par 0,5 mL (4,4 mmol ; 3,1 eq.) de peroxyde d'hydrogène à 30 %. La solution est agitée 1 heure à 0°C puis 8 heures à température ambiante. Le mélange est évaporé sous pression réduite, additionné de dichlorométhane et d'une solution aqueuse de sulfate de sodium. La phase aqueuse est extraite au dichlorométhane. Les phases organiques organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO_4 et concentrées sous pression réduite. Le résidu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane / méthanol 95:5 ; $R_f = 0,58$) pour donner 260 mg de composé **85** sous la forme d'un liquide incolore avec 81 % de rendement.

Voie (2) : 600 mg (2,1 mmol ; 3,5 eq.) d'oxyde de diphenylphosphine sont introduits sous argon dans une solution de 180 mg d'hydrure de sodium (à 60 % dans l'huile ; 4,5 mmol ; 7,5 eq.) dans 2,5 mL de THF sec. Le mélange, devenu jaune, est agité 40 min à température ambiante. 120 mg (0,6 mmol) d'éthane tosylé dilué dans 1,5 mL de THF sont ajoutés goutte-à-goutte dans la solution à 0°C. Le mélange réactionnel est agité 2 heures à 0°C et une nuit à température ambiante. L'ensemble est évaporé sous pression réduite. Le résidu est dilué dans du dichlorométhane, lavé avec une solution aqueuse de chlorure d'ammonium saturée. La phase organique est séchée sur MgSO_4 et concentrée sous pression réduite. 140 mg de composé **85** sont obtenus après purification sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane / méthanol 95:5 ; $R_f = 0,58$) sous la forme d'un liquide incolore avec un rendement quantitatif.

85. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{PO}$ (PM = 230,24 g mol⁻¹)

RMN ¹H (CDCl_3) : $\delta = 1,10$ (t, $J = 7,7$ Hz, 3 H, CH_3) ; 2,09 (q, $J = 7,7$ Hz, 2 H, CH_2) ; 7,35 (m, 6 H, ArH) ; 7,45 (m, 4 H, ArH)

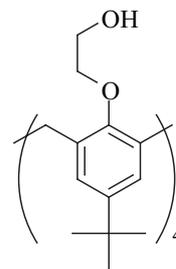


5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25,27,26,28-tetrahydroxyéthylèneoxy-calix[4]arène 86

6,4 mL d'hydrure de diisobutylaluminium (DIBAL) en solution à 1,5 M dans le toluène (9,6 mmol ; 24 eq.) sont ajoutés sous argon à une solution de 395 mg (0,4 mmol) de composé **59** dans 12 mL de toluène anhydre. Le milieu réactionnel est laissé 20 h sous agitation à température ambiante. Après ajout de grands volumes de dichlorométhane et de méthanol, le précipité inorganique formé est filtré et abondamment lavé au dichlorométhane chaud. Le filtrat est évaporé sous pression réduite. Le résidu obtenu est dilué dans le dichlorométhane et lavé avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium. Les phases organiques sont séchées sur MgSO_4 et concentrées à l'évaporateur rotatif. 265 mg de composé **86** sont obtenus sous forme d'un solide blanc par recristallisation dans l'éthanol avec un rendement de 81 %.

86. C₅₂H₇₂O₈ (PM = 825,12 g mol⁻¹)

RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 1,09 (s, 36 H, *t*Bu) ; 3,23 (d, *J* = 12,8 Hz, 4 H, ArCH₂Ar) ; 3,99 (br s, 16 H, OCH₂CH₂OTs + OCH₂CH₂OTs) ; 4,35 (d, *J* = 12,5 Hz, 4 H, ArCH₂Ar) ; 5,13 (br s, 4 H, OH) ; 6,85 (s, 8 H, ArH)

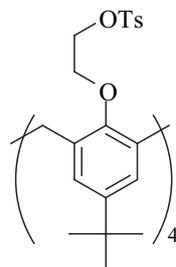


5,11,17,23–Tétra–tert–butyl–25,27,26,28–tétraatosylateéthylèneoxy–calix[4]arène 87

2,9 g (15,2 mmol ; 20 eq.) de chlorure de tosyloxy sont ajoutés sous argon à une solution contenant 630 mg (0,76 mmol) de composé **86** dans 7,5 mL de pyridine distillée. Le milieu réactionnel est agité 1 heure à 0°C puis 4 jours à -15°C. La solution est filtrée, additionnée de 25 mL d'eau distillée glacée et agitée 1 heure. Le précipité blanc obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée puis dissous dans le dichlorométhane. Le solvant est éliminé sur évaporateur rotatif et le résidu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane / cyclohexane 3:1) pour obtenir 740 mg de composé **87** sous la forme d'un solide blanc avec 67 % de rendement.

87. C₈₀H₉₆O₁₆S₄ (PM = 1441,87 g mol⁻¹)

RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 1,05 (s, 36 H, *t*Bu) ; 2,43 (s, 12 H, ArCH₃) ; 2,99 (d, *J* = 12,8 Hz, 4 H, ArCH₂Ar) ; 4,09 (t, *J* = 4,6 Hz, 8 H, OCH₂CH₂OTs) ; 4,22 (d, *J* = 12,6 Hz, 4 H, ArCH₂Ar) ; 4,39 (t, *J* = 4,6 Hz, 8 H, OCH₂CH₂OTs) ; 6,70 (s, 8 H, ArH_{calix}) ; 7,33 (d, *J* = 8,1 Hz, 8 H, ArH_{tosyle}) ; 7,79 (d, *J* = 8,1 Hz, 8 H, ArH_{tosyle})



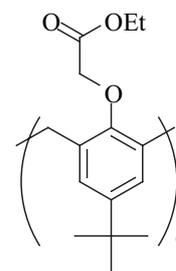
5,11,17,23,29,35–Hexa–tert–butyl–37,38,39,40,41,42–hexaéthoxycarbonylméthylèneoxy–calix[6]arène 88

6,7 g (48,5 mmol ; 9,1 eq.) de K₂CO₃ sec sont introduits sous atmosphère d'argon dans un mélange contenant 5,2 g (5,3 mmol) de *p*-tert-butylcalix[4]arène dans 450 mL d'acétone anhydre. Le mélange réactionnel est agité 30 min à température ambiante, additionné de 7,4 mL (66,7 mmol ; 12,5 eq.) de bromoacétate d'éthyle puis chauffé au reflux de l'acétone pendant 22 h. Les résidus solides sont filtrés et lavés au dichlorométhane et le filtrat est évaporé sous pression réduite. Le résidu est recristallisé dans l'éthanol afin d'obtenir le composé **88** sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 76 %.

88. C₉₀H₁₂₀O₁₈ (PM = 1489,90 g mol⁻¹)

F : 272–274°C

RMN¹H (CDCl₃) : δ = 0,96 (s, 54 H, *t*Bu) ; 1,26 (s, 18 H, OCH₂CH₃) ; 4,05 (br s, 12 H, OCH₂CH₃) ; 4,18 (s, 12 H, ArCH₂Ar) ; 4,53 (s, 12 H, OCH₂COOX) ; 6,95 (br s, 12 H, ArH)

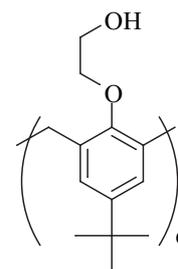


5,11,17,23,29,35–Hexa–tert–butyl–37,38,39,40,41,42–hexahydroxyéthylèneoxy–calix[6]arène 89

2,91 g (2,0 mmol) de composé **88** sont dissous sous argon dans 60 mL de toluène anhydre. 31,5 mL d'hydruure de diisobutylaluminium (DIBAL) en solution à 1,5 M dans le toluène (47,3 mmol ; 24 eq.) sont introduits dans le milieu réactionnel et laissés 2 jours à température ambiante sous agitation. Après addition de dichlorométhane, l'excès de DIBAL est neutralisé par du méthanol. Le précipité inorganique est filtré et abondamment lavé au dichlorométhane chaud. Le filtrat est évaporé sous pression réduite. Le résidu obtenu est dilué dans le dichlorométhane et lavé avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et concentrée à l'évaporateur rotatif. 2,3 g de composé **89** sont obtenus sous forme d'un solide blanc par recristallisation dans l'éthanol avec un rendement de 95 %.

89. C₇₈H₁₀₈O₁₂ (PM = 1237,68 g mol⁻¹)

RMN¹H (CDCl₃) : δ = 1,18 (s, 54 H, *t*Bu) ; 3,30 (br s, 6 H, OH) ; 3,50–3,80 (br m, 36 H, ArCH₂Ar + OCH₂CH₂OTs + OCH₂CH₂OTs) ; 7,01 (s, 12 H, ArH)

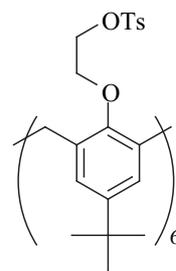


5,11,17,23,29,35–Hexa–tert–butyl–37,38,39,40,41,42–hexatosylateéthylèneoxy–calix[6]arène 90

560 mg (0,45 mmol) de composé **89** sont dissous sous argon dans 7 mL de pyridine distillée. 1,61 g (8,4 mmol ; 18,5 eq.) de chlorure de tosyle sont introduits rapidement. La solution est agitée 2 heures à 0°C, puis 3 jours à –15°C. Le mélange est filtré et lavé à la pyridine. Le filtrat est additionné de 25 mL d'eau distillée glacée et agité 1 h 30. Le précipité blanc obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée puis à l'éthanol chaud. 640 mg de composé **90** sont obtenus sous la forme d'un solide blanc après recristallisation dans l'éthanol avec 66 % de rendement.

90. C₁₂₀H₁₄₄O₂₄S₆ (PM = 2162,81 g mol⁻¹)

RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 1,00 (s, 54 H, *t*Bu) ; 2,35 (s, 18 H, ArCH₃) ; 3,24 (m, 6 H, ArCH₂Ar) ; 3,71 (s, 12 H, OCH₂CH₂OTs) ; 4,01–4,31 (br m, 18 H, ArCH₂Ar + OCH₂CH₂OTs) ; 6,75 (s, 12 H, ArH_{calix}) ; 7,27 (d, *J* = 7,7 Hz, 12 H, ArH_{tosyle}) ; 7,79 (d, *J* = 8,1 Hz, 12 H, ArH_{tosyle})



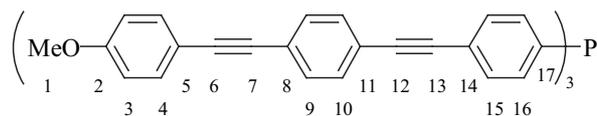
Tris-[4-(4-(4-méthoxyphényléthynyl)-phénylacétynyl)-phényl]-phosphine 91

0,2 mL de *n*-butyllithium (en solution à 2,4 M dans le THF ; 0,5 mmol ; 1,1 eq.) sont introduits lentement sous argon à une solution de 180 mg (0,46 mmol) de composé **77** dans 3 mL de THF sec. Le mélange est agité 45 min à -78°C puis 14 µL (0,15 mmol ; 0,33 eq.) de trichlorure de phosphore sont ajoutés goutte-à-goutte. L'ensemble est laissé agiter 15 h à température ambiante. Une solution aqueuse de chlorure d'ammonium est ajoutée au mélange, lequel est ensuite extrait au dichlorométhane. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et concentrée sous vide. Le résidu est purifié sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane, acétate d'éthyle 90:10) pour donner 21 mg du composé **91** sous forme d'un solide jaune pâteux avec 15 % de rendement.

91. C₆₉H₄₅PO₃ (PM = 953,07 g mol⁻¹)

RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 3,83 (s, 9 H, H₁) ; 6,89 (d, *J* = 8,8 Hz, 6 H, H₃) ; 7,35–7,40 (m, 6 H, H₁₆) ; 7,47–7,50 (m, 24 H, H_{4,9,10,15})

RMN ³¹P (CDCl₃) : δ = -13,7



Oxyde de bis-[4-(triméthylsilyléthynyl)-phényl]-phosphine 93

3,0 g (11,6 mmol) de 4-bromophényléthynyl-triméthylsilane dilués dans 8 mL de THF sec sont canulés goutte-à-goutte dans une suspension de 300 mg (12,3 mmol ; 1,1 eq.) de paillettes de magnésium activé dans 10 mL de THF sous argon. L'ensemble est porté au reflux 2 h 30, puis refroidi à température ambiante. Parallèlement, 0,80 mL (3,9 mmol ; 0,33 eq.) de dibutylphosphite dilués dans 3 mL de THF sont canulés goutte-à-goutte dans une solution de 900 mg d'hydruure de potassium (à 35 % dans l'huile ; 7,8 mmol ; 0,67 eq.) dans 4 mL de THF et agités 6 h à température ambiante. Le surnageant de cette dernière préparation est canulé goutte-à-goutte pendant 45 min dans le milieu réactionnel contenant l'organomagnésien. L'ensemble est agité une nuit à température ambiante, évaporé sous pression réduite, additionné de dichlorométhane et lavé avec de l'acide chlorhydrique à 1 M. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et concentrée à l'évaporateur rotatif. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane / acétone 95:5 ; R_f = 0,39) pour fournir 310 mg de composé **93** sous la forme d'un solide brun avec 20 % de rendement. Le produit est stocké à 0°C pour éviter toute dégradation.

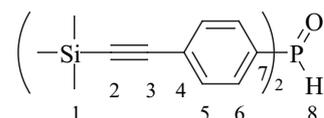
93. C₂₂H₂₇POSi₂ (PM = 394,59 g mol⁻¹).

RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 0,23 (s, 18 H, H₁) ; 7,55–7,62 (m, 8 H, H_{5, 6}) ;

8,03 (d, *J* = 485 Hz, 1 H, H₈)

RMN ¹³C (CDCl₃) : δ = -0,1 (C₁) ; 98,0 (C₂) ; 103,6 (C₃) ; 127,8 (C₄) ; 130,6 (d, *J* = 11,9 Hz, C₅) ; 131,0 (d, *J* = 101,1 Hz, C₇) ; 132,3 (d, *J* = 13,4 Hz, C₆)

RMN ³¹P (CDCl₃) : δ = 21,3



II.4. PROTOCOLES DE SYNTHÈSE DU CHAPITRE 2 DE LA DEUXIÈME PARTIE (PYRENE)

1-allyloxyméthyl-pyrène 4

4 g (17,2 mmol) de pyrène méthanol **3** sont ajoutés à 100 mL de DMF et 896 mg d'hydrure de sodium (à 60 % dans l'huile ; 22,4 mmol ; 1,3 eq.). L'ensemble est agité 1 h à température ambiante puis 1,7 mL de bromure d'allyle sont ajoutés lentement au mélange réactionnel sous argon. La solution est laissée sous agitation à température ambiante pendant 24 h. L'excès d'hydrure de sodium est neutralisé à l'éthanol. Après évaporation sous pression réduite, 100 mL d'eau distillé sont ajoutés. Le produit est extrait à l'acétate d'éthyle, la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et évaporée sous pression réduite. Le résidu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : cyclohexane / acétate d'éthyle 90:10 ; R_f = 0,51) pour obtenir 1,9 g de produit **4** avec 41 % de rendement.

4. C₂₀H₁₆O (PM = 272,34 g mol⁻¹)

RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 4,17 (dt, *J* = 5,69 Hz, *J* = 1,40 Hz, 2 H, H₁₁) ;

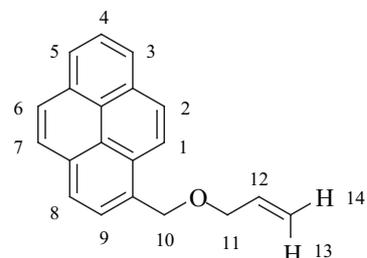
5,25 (s, 2 H, H₁₀) ; 5,26 (ddt, *J* = 10,37 Hz, *J* = 1,68 Hz, *J* = 1,25 Hz,

1 H, H₁₄) ; 5,38 (dq, *J* = 17,25 Hz, *J* = 1,65 Hz, 1 H, H₁₃) ; 6,05 (ddt,

J = 17,22 Hz, *J* = 10,36 Hz, *J* = 5,68 Hz, 1 H, H₁₂) ; 8,02 (m, 4 H,

H_{1, 2, 6, 7}) ; 8,17 (m, 4 H, H_{4, 5, 8, 9}) ; 8,37 (d, *J* = 9,26 Hz, 1 H, H₃)

Microanalyses (C₂₀H₁₆O) : Calculé : C : 88,20 % ; H : 5,92 %. Expérimental : C : 88,47 % ; H : 5,98 %

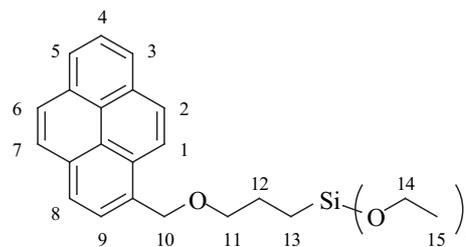


[3-(pyren-1-ylméthoxy)-propyl]-triéthoxysilane (PPTEOS) 2

0,034 mL d'acide hexachloroplatinique à 0,1 M dans l'isopropanol (83 mg de H₂PtCl₆ solide dans 2 mL de propan-2-ol ; 0,0034 mmol) sont ajoutés sous argon à une solution de 450 mg (1,65 mmol) du composé **4** dans 10 mL de toluène fraîchement distillé. L'ensemble est agité une heure puis 0,365 mL (1,88 mmol ; 1,14 eq.) de triéthoxysilane sont ajoutés. La solution est chauffée 4 h au reflux du toluène et évaporée sous pression réduite. Le résidu est rapidement purifié sur une colonne flash (éluant cyclohexane / acétate d'éthyle 90:10 ; R_f = 0,26) pour récupérer le composé **2** sous forme d'une huile brune avec un rendement de 49 %. Le composé **2** est ensuite conservé sous vide afin d'éviter toute dégradation ultérieure.

2. C₂₆H₃₂O₄Si (PM = 436,62 g mol⁻¹)

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) : δ = 0,69 (t, *J* = 8,31 Hz, 2 H, H₁₃) ; 1,20 (t, *J* = 7,03 Hz, 9 H, H₁₅) ; 1,79 (q, *J* ≈ 6-7 Hz, 2 H, H₁₂) ; 3,61 (t, *J* = 6,78 Hz, 2 H, H₁₁) ; 3,79 (q, *J* = 7,00 Hz, 6 H, H₁₄) ; 5,23 (s, 2 H, H₁₀) ; 8,02 (m, 4 H, H_{1,2,6,7}) ; 8,16 (m, 4 H, H_{4,5,8,9}) ; 8,39 (d, *J* = 9,26 Hz, 1H, H₃)



Microanalyses (C₂₆H₃₂O₄Si) : Calculé : C : 71,52 % ; H : 7,39 %. Expérimental : C : 71,44 % ; H : 7,42 %

Protocole général de greffage du PPTEOS 2 sur alumine

Greffage : Dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, sont introduits sous atmosphère d'argon 20 mL de toluène fraîchement distillé et 1,2 g d'alumine. Le mélange est agité 30 min avant d'y ajouter goutte-à-goutte en 15 min le dérivé silylé **2** dissous dans le dichlorométhane. La solution est agitée à température ambiante pendant 1 h 30 puis chauffée au reflux du toluène pendant 20 h. L'alumine est centrifugée puis séchée 24 h à l'étuve à 50°C.

Lavage : L'alumine greffée est lavée par centrifugation (agitation 20 min dans le solvant, centrifugation 10 min à 3000 tour / min puis élimination du solvant surnageant) avec 5 × 30 mL de chloroforme et 5 × 40 mL de méthanol.

Séchage : Après lavage, l'alumine fonctionnalisée est séchée 2 jours à l'étuve (50°C) et une semaine au dessiccateur.

Références bibliographiques

1. D.V. O'Connor and D. Phillips. *"Time-Correlated Single-Photon Counting"*, **1984**, Academic Press: London.
2. E. Guiot. *"Microscopie de fluorescence sous excitation à deux photons: applications à des études de corrélations et de déclins de fluorescence en milieu biologique"*, Université de Paris-Sud, UFR Scientifique Paris XI, Thèse Spécialité Optique, **2001**.
3. J.N. Demas and G.A. Crosby. *"The Measurement of Photoluminescence Quantum Yields. A Review"*, J. Phys. Chem., **1971**, 75 (8), 991-1024.
4. G. Charlot. *"Chimie Analytique Quantitative. I. Méthodes chimiques et physico-chimiques"*, **1974**, Masson et Cie Editeurs: Paris.
5. B. Trémillon. *"La chimie en solvant non-aqueux"*, **1971**, Presses Universitaires de France: Paris.
6. A.J. Bard and L.R. Faulkner. *"Electrochemical methods: fundamentals and applications"*, **2001**, John Wiley & Sons, Inc.: New York.
7. M. Haeringer and J.-P. Schwing. *"Influence de la force ionique sur les équilibres de condensation des molybdates. I. Etude potentiométrique"*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1967**, 2, 708-718.
8. F. Arnaud-Neu, G. Barrett, S.J. Harris, M. Owens, M.A. McKervey, M.-J. Schwing-Weill and P. Schwinté. *"Cation Complexation by Chemically Modified Calixarenes. 5. Protonation Constants for Calixarene Carboxylates and Stability Constants of Their Alkali and Alkaline-Earth Complexes"*, Inorg. Chem., **1993**, 32, 2644-2650.
9. G. Charlot. *"Chimie Analytique Générale. Solutions aqueuses et non aqueuses"*, **1967**, Masson et Cie Editeurs: Paris.
10. I. Jano and J.E. Hardcastle. *"General equation for determining the dissociation constants of polyprotic acids and bases from additive properties. Part I. Theory"*, Anal. Chim. Acta, **1999**, 390, 261-266.
11. I. Jano and J.E. Hardcastle. *"General equation for determining the dissociation constants of polyprotic acids and bases from additive properties. Part II. Applications"*, Anal. Chim. Acta, **1999**, 390, 267-274.
12. V.I. Vetrogon, N.G. Lukyanenko, M.-J. Schwing-Weill and F. Arnaud-Neu. *"A PC compatible computer program for the calculation of equilibrium constants by the simultaneous processing of different sets of experimental results"*, Talanta, **1994**, 41 (12), 2105-2112.
13. H. Gampp, M. Maeder, C.J. Meyer and A.D. Zuberbühler. *"Calculation of equilibrium constants from multiwavelength spectroscopic data-I. Mathematical considerations"*, Talanta, **1985**, 32 (2), 95-101.
14. H. Gampp, M. Maeder, C.J. Meyer and A.D. Zuberbühler. *"Calculation of equilibrium constants from multiwavelength spectroscopic data-II. Specfit: two user-friendly programs in Basic and standard Fortran 77"*, Talanta, **1985**, 32 (4), 257-264.
15. H. Gampp, M. Maeder, C.J. Meyer and A.D. Zuberbühler. *"Calculation of equilibrium constants from multiwavelength spectroscopic data-III. Model-free analysis of spectrophotometric and ESR titrations"*, Talanta, **1985**, 32 (12), 1133-1139.
16. M. Maeder and A.D. Zuberbühler. *"Nonlinear Least-Squares Fitting of Multivariate Absorption Data"*, Anal. Chem., **1990**, 62 (20), 2220-2224.
17. H. Gampp, M. Maeder, C.J. Meyer and A.D. Zuberbühler. *"Calculation of equilibrium constants from multiwavelength spectroscopic data-IV. Model-free least-squares refinement by use of evolving factor analysis"*, Talanta, **1986**, 33 (12), 943-951.
18. P.J. Dijkstra, J.A.J. Brunink, K.E. Bugge, D.N. Reinhoudt, S. Harkema, R. Ungaro, F. Ugozzoli and E. Ghidini. *"Kinetically Stable Complexes of Alkali Cations with Rigidified Calix[4]arenes: Synthesis, X-ray Structures, and Complexation of Calixcrowns and Calixspherand"*, J. Am. Chem. Soc., **1989**, 111 (19), 7567-7575.

19. N. Sabbatini, A. Casnati, C. Fischer, R. Girardini, M. Guardigli, I. Manet, G. Sarti and R. Ungaro. "*Luminescence of Eu³⁺ and Tb³⁺ complexes of new macrobicyclic ligands derived from p-tert-butylcalix[4]arene*", *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, 252 (1-2), 19-24.
20. G.G. Talanova, N.S.A. Elkarim, V.S. Talanov and R.A. Bartsch. "*A Calixarene-Based Fluorogenic Regent for Selective Mercury(II) Recognition*", *Anal. Chem.*, **1999**, 71, 3106-3109.
21. O. Mongin and A. Gossauer. "*Synthesis of Nanometer-sized Homo- and Heteroorganometallic Tripodaphyrins*", *Tetrahedron*, **1997**, 53 (20), 6835-6846.

Annexe

Annexe : Simulation de Monte Carlo

Méthodologie de l'algorithme

N.B. : Les variables également utilisées dans le codage du programme sont notées *Variable* (unité).

Une surface arbitrairement carrée *Surface* (nm²) contient une quantité *Ntot* (unité) de sondes considérées comme des disques de rayon *Rayon* (nm). La concentration de sondes en surface est notée *Concentration* (unité.nm⁻²) : $Concentration = \frac{Ntot}{Surface}$

Un tirage aléatoire des positions de *Ntot* sondes conduit dans un premier temps à la construction d'une matrice des positions *P* contenant *Ntot* × 2 éléments : P[i][j] représente la position (nm) de la i^{ème} sonde (0 ≤ i < *Ntot* ; j = 0 ou 1). Les cas pour lesquels la distance entre deux sondes est inférieure à 2 × *Rayon* sont éliminés. Une deuxième matrice des distances *D* symétrique, contenant *Ntot* × *Ntot* éléments, est ensuite calculée : D[i][j] = D[j][i] représente la distance (nm) entre la i^{ème} et le j^{ème} sonde (0 ≤ i, j < *Ntot*) avec la diagonale D[i][i] fixée arbitrairement à $\sqrt{Surface}$. La matrice *W* de distribution des distances entre plus proches voisins, contenant *Ncanaux* × 2 éléments, est enfin construite. L'abscisse est graduée en *Ncanaux* (unité) intervalles correspondant à un incrément de *Definition* (nm). Ainsi, W[i][j] indique le nombre de plus proches voisins situés à une distance comprise entre i × *Definition* et (i + 1) × *Definition* (0 ≤ i < *Ncanaux* ; j = 0 ou 1).

Chaque tirage aléatoire conduit à de nouvelles matrices *P* et *D*. La matrice *W* de distribution est incrémentée en fonction des distances entre plus proches voisins, et ainsi de suite. Lorsqu'un nouveau tirage conduit à une évolution de la matrice W suffisamment petite, il suffit d'écrire le résultat final de la matrice *W* dans un fichier spécifié par l'utilisateur. La condition d'arrêt des tirages aléatoires est définie par :

$$\forall i, \frac{W2[i][1] - W1[i][1]}{W1[i][1]} < Epsilon \quad (\text{entre 0 et 1, défini par l'utilisateur})$$

avec *W1* et *W2* la matrice de distribution respectivement avant et après le nouveau tirage.

Listing du programme C++

```
/*
*****
*****BIBLIOTHEQUES & DECLARATIONS*****
*****
*/

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <string.h>
#include <math.h>

void lecture_donnees1(int* Ntot, float* Concentration, float* Rayon, float* Definition,
    int* Ncanaux);
void lecture_donnees2(float* Epsilon, int* Hasard);
void circuit_aleatoire(int Hasard);
float** matrice_2D(int nl, int nc);
float** init_matrice_distribution(int Ncanaux, float Definition);
float calcul_distance(float xa, float ya, float xb, float yb);
bool test_distance(int Numero, float xa, float ya, float** P, float Rayon);
float** matrice_positions(int Ntot, float Surface, float Rayon);
float arrondi(float distance);
float** matrice_distances(int Ntot, float** P, float Surface, float Definition);
void suite_matrice_distribution(float** W1, float** D, int Ntot, float Definition, int Ncanaux);
float minimum(float** D, int Ntot, int colonne);
int numero_distance(float distance, float Definition, int Ncanaux);
bool test_precision_tirage(float** W1, float** W2, int Ncanaux, float Epsilon);
void affiche_matrice(float** mat, int nl, int nc);
void ecriture_fichier(float** W1, int Ncanaux);

/*
*****
*****FONCTIONS ET PROCEDURES*****
*****
*/

/*
***** Saisie des paramètres utilisateur *****
*/

void lecture_donnees1(int* Ntot, float* Concentration, float* Rayon, float* Definition,
    int* Ncanaux)
{ printf("Nombre de sondes par iterations ");
  scanf("%d", Ntot);
  printf("Concentration en sonde (molecules/nm2) ");
  scanf("%f", Concentration);
  printf("Rayon d'une sonde (nm) ");
  scanf("%f", Rayon);
```

```

printf("Definition en distances (nm) ");
scanf("%f", Definition);
printf("Nombre de canaux ");
scanf("%d", Ncanaux);
}

void lecture_donnees2(float* Epsilon, int* Hasard)
{ printf("Epsilon(0-1) ");
  scanf("%f", Epsilon);
  printf("Donnez un chiffre au hasard (<2000) ");
  scanf("%d", Hasard);
}

/***** Boucles pour tirages aléatoires ultérieurs *****/

void circuit_aleatoire(int Hasard)
{ int i, j;
  for (i=0; i<Hasard; i++) for (j=0; j<Hasard; j++) rand();
}

/***** Allocation dynamique de mémoire pour matrice 2D *****/

float** matrice_2D(int nl, int nc)
{ float* p; float** mat; int i;
  p=(float*)malloc((size_t)nl*nc*sizeof(float));
  mat=(float**)malloc((size_t)nl*sizeof(float*));
  for (i=0; i<nl; i++) mat[i]=p+i*nc;
  return(mat);
}

/***** Initialisation des matrices W de distribution *****/

float** init_matrice_distribution(int Ncanaux, float Definition)
{ int i; float** W;
  W=matrice_2D(Ncanaux, 2);
  for (i=0; i<Ncanaux; i++)
  { W[i][0]=i*Definition;
    W[i][1]=0;
  }
  return(W);
}

```

```

/***** Calcul de distance entre deux points *****/

float calcul_distance(float xa, float ya, float xb, float yb)
{ float dist;
  dist=sqrt((xa-xb)*(xa-xb)+(ya-yb)*(ya-yb));
  return(dist);
}

/***** Vérification de distance supérieure à 2 rayons *****/

bool test_distance(int Numero, float xa, float ya, float** P, float Rayon)
{ bool resultat; int i;
  resultat=true;
  for (i=0; i<Numero; i++)
  { if (calcul_distance(xa, ya, P[i][0], P[i][1])<2*Rayon) resultat=false;
  }
  return(resultat);
}

/***** Tirage des positions et création de la matrice P des positions *****/

float** matrice_positions(int Ntot, float Surface, float Rayon)
{ float x,y; float** P;
  float Largeur; int i;
  Largeur=sqrt(Surface);
  P=matrice_2D(Ntot, 2);
  for (i=0; i<Ntot; i++)
  { P[i][0]=0.0;
    P[i][1]=0.0;
  }
  P[0][0]=Largeur*rand()/RAND_MAX;
  P[0][1]=Largeur*rand()/RAND_MAX;
  for (i=1; i<Ntot; i++)
  { do
    { x=Largeur*rand()/RAND_MAX;
      y=Largeur*rand()/RAND_MAX;
    } while (!test_distance(i, x, y, P, Rayon));
    P[i][0]=x;
    P[i][1]=y;
  }
  return(P);
}

```

```
/****** Calcul de l'arrondi d'une distance *****/
```

```
float arrondi(float distance, float Definition)
{ float result;
  result=ceil(distance/Definition)*Definition;
  return(result);
}
```

```
/****** Calcul et création de la matrice D des distances *****/
```

```
float** matrice_distances(int Ntot, float** P, float Surface, float Definition)
{ int i, j; float** D;
  float Largeur, dist;
  Largeur=sqrt(Surface);
  D=matrice_2D(Ntot, Ntot);
  D[0][0]=arrondi(Largeur, Definition);
  for (i=1; i<Ntot; i++)
  { D[i][i]=arrondi(Largeur, Definition);
    for (j=0; j<i; j++)
    { dist=calcul_distance(P[i][0], P[i][1], P[j][0], P[j][1]);
      D[i][j]=arrondi(dist, Definition);
      D[j][i]=arrondi(dist, Definition);
    }
  }
  return(D);
}
```

```
/****** Incrémentation de la matrice W de distribution *****/
```

```
void suite_matrice_distribution(float** W, float** D, int Ntot, float Definition, int Ncanaux)
{ int i, canal; float min;
  for (i=0; i<Ntot; i++)
  { min=minimum(D, Ntot, i);
    canal=numero_distance(min, Definition, Ncanaux);
    W[canal][1]=W[canal][1]+1;
  }
}
```

```
/****** Calcul de la distance du plus proche voisin *****/
```

```
float minimum(float** D, int Ntot, int colonne)
{ int i; float result;
  result=D[0][colonne];
```

```

    for (i=1; i<Ntot; i++)
    { if (D[i][colonne]<result) result=D[i][colonne];
      }
    return(result);
}

/***** Détermination du canal correspondant à une distance *****/

int numero_distance(float distance, float Definition, int Ncanaux)
{ int result;
  result=distance/Definition;
  if (distance>=Definition*Ncanaux) result=Ncanaux-1;
  return(result);
}

/***** Condition d'arrêt des tirages *****/

bool test_precision_tirage(float** W1, float** W2, int Ncanaux, float Epsilon)
{ bool resultat; int i; float a;
  resultat=false;
  for (i=0; i<Ncanaux; i++)
  { a=abs(((float)W2[i][1])-((float)W1[i][1]));
    if (a>Epsilon*((float)W1[i][1])) resultat=true;
  }
  return(resultat);
}

/***** Affichage à l'écran du contenu d'une matrice 2D *****/

void affiche_matrice(float** mat, int nl, int nc)
{ int i, j;
  printf("matrice");
  printf("\n");
  for (i=0; i<nl; i++)
  { for (j=0; j<nc; j++) printf("%f\t", mat[i][j]);
    printf("\n");
  }
}

/***** Ecriture de la matrice W de distribution dans un fichier de données *****/

void ecriture_fichier(float** W1, int Ncanaux)
{ int i; char fname[25];

```

```

FILE* fich;
printf("nom de fichier ? ");
scanf("%s", fname);
fich=fopen(fname, "w");
for (i=0; i<Ncanaux; i++)
{ fprintf(fich, "\t%f\t%f\n", W1[i][0], W1[i][1]);
}
fclose(fich);
}

/*****
*****PROGRAMME PRINCIPAL*****
*****/

void main(void)
{ int Ntot, Ncanaux, Hasard; float** P; float** D; float** W1; float** W2;
float Concentration, Rayon, Definition, Surface, Epsilon; int i;
lecture_donnees1(&Ntot, &Concentration, &Rayon, &Definition, &Ncanaux);
lecture_donnees2(&Epsilon, &Hasard);
circuit_aleatoire(Hasard);
Surface=Ntot/Concentration;
P=matrice_2D(Ntot, 2);
D=matrice_2D(Ntot, Ntot);
W1=matrice_2D(Ncanaux, 2);
W2=matrice_2D(Ncanaux, 2);
W1=init_matrice_distribution(Ncanaux, Definition);
W2=init_matrice_distribution(Ncanaux, Definition);
do
{ for (i=0; i<Ncanaux; i++) W1[i][1]=W2[i][1];
P=matrice_positions(Ntot, Surface, Rayon);
D=matrice_distances(Ntot, P, Surface, Definition);
suite_matrice_distribution(W2, D, Ntot, Definition, Ncanaux);
} while (test_precision_tirage(W1, W2, Ncanaux, Epsilon));
affiche_matrice(P, Ntot, 2);
printf("\n");
affiche_matrice(D, Ntot, Ntot);
printf("\n");
affiche_matrice(W2, Ncanaux, 2);
ecriture_fichier(W2, Ncanaux);
}

```

Liste des publications et communications

Liste des publications et communications

Articles publiés

- R. Métivier, I. Leray and B. Valeur.
“A highly sensitive and selective fluorescent molecular sensor for Pb(II) based on a calix[4]arene bearing four dansyl groups”
Chemical Communications, **2003**, 996-997.
- R. Métivier, I. Leray, M. Roy-Auberger, N. Zanier-Szydłowski, J.P. Lefèvre and B. Valeur.
“Characterization of alumina surfaces by fluorescence spectroscopy. Part 2. Photophysics of a bound pyrene derivative as a probe of the spatial distribution of reactive hydroxyl groups”
Physical Chemistry Chemical Physics, **2003**, 5 (4), 758-766.
- R. Métivier, I. Leray, M. Roy-Auberger, N. Zanier-Szydłowski and B. Valeur.
“Characterization of alumina surfaces by fluorescence spectroscopy. Part 1. Grafting a pyrene derivative on γ - and δ -alumina supports”
New Journal of Chemistry, **2002**, 26, 411-415.

Communications orales

- I. Leray, R. Métivier, J.P. Lefèvre and B. Valeur.
“Lead-induced photophysical effects in a calixarene bearing four dansyl groups. Application to lead sensing”
2nd Mediterranean Meeting on Photochemistry, Giardini Naxos, Sicile, Juillet **2003**.
- R. Métivier, I. Leray, J.P. Lefèvre and B. Valeur.
“Deux nouvelles sondes moléculaires fluorescentes pour une détection sensible et sélective du plomb”
2^{ème} Journée des Doctorants de Physico-Chimie du Sud de Paris, Orsay, France, Janvier **2003**.
- R. Métivier, I. Leray, J.P. Lefèvre and B. Valeur.
“Nouvelles sondes fluorescentes à base de calixarènes pour la détection de cations lourds : synthèse et étude photophysique”
Journées du Groupe Français de Photochimie, Paris, France, Novembre **2002**.
- R. Métivier, I. Leray, M. Roy-Auberger, N. Zanier, J.P. Lefèvre and B. Valeur.
“Fluorescence studies of excimer formation of pyrene grafted on alumina”
Spectroscopy and Catalysis on Oxides and Zeolithes, Louvain-la-Neuve, Belgique, Mai **2001**.
- R. Métivier, I. Leray, N. Zanier, M. Roy-Auberger, J.P. Lefèvre and B. Valeur.
“Caractérisation de la surface d'alumines par greffage de dérivés silylés du pyrène et spectroscopie de fluorescence”
Journées du Groupe Français de Photochimie, Paris, France, Novembre **2000**.

Communications par affiches

- R. Métivier, I. Leray, M. Roy-Auberger, N. Zanier, J.-P. Lefèvre and B. Valeur.
“Photophysics of pyrene grafted on γ and δ alumina supports for surface characterization”
2nd Mediterranean Meeting on Photochemistry, Giardini Naxos, Sicile, Juillet **2003**.

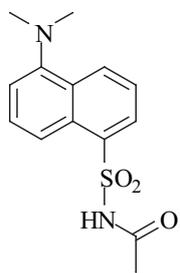
- R. Métivier, I. Leray and B. Valeur.
“Calixarene-based fluorescent sensors for selective detection of mercury and lead cations : synthesis and photophysical studies”
SFC Eurochem, Toulouse, France, Juin **2002**.

- R. Métivier, I. Leray and B. Valeur.
“Synthèse et étude de calixarènes fluorescents comme capteurs sélectifs du plomb et du mercure”
1^{ère} Journée des Doctorants de Physico-Chimie du Sud de Paris, Orsay, France, Février **2002**.

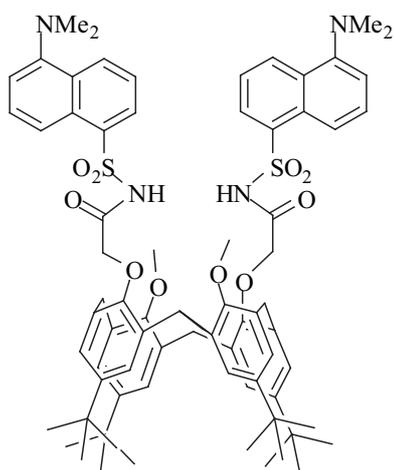
- R. Métivier, I. Leray, M. Roy-Auberger, N. Zanier, J.-P. Lefèvre and B. Valeur.
“Photophysique du pyrene greffé sur alumine. Etude de la distribution des hydroxyles réactifs en surface”
Lumière sur la nanophotonique (8^{ème} rencontre), Paris, France, Décembre **2001**.

- I. Leray, R. Métivier and B. Valeur.
“Calixarene-based fluorescent molecular sensors for cation recognition”
7th Conference on Methods and Applications of Fluorescence, Amsterdam, Hollande, Septembre **2001**.

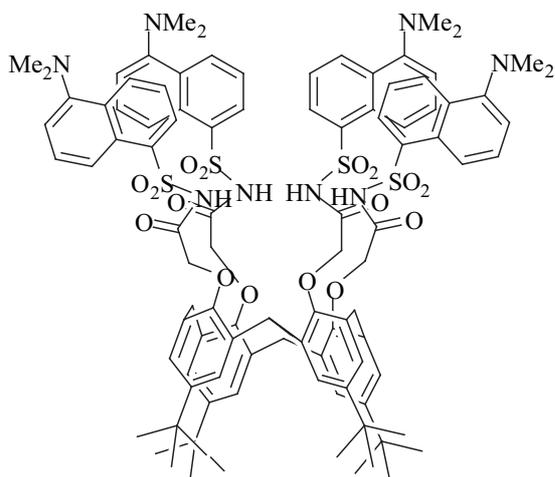
- R. Métivier, I. Leray, N. Zanier, M. Roy-Auberger, J.P. Lefevre and B. Valeur.
“Caractérisation de la distribution des hydroxyles à la surface d’aluminés par greffage de dérivés silylés du pyrène et mesures de fluorescence”
Lumière sur les Systèmes Moléculaires Organisés (7^{ème} rencontre), Marly-Le-Roi, France, Juin **2000**.



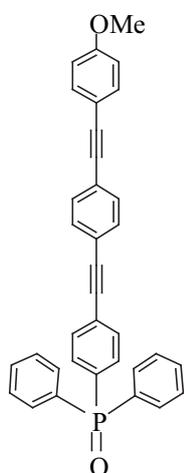
Dans1



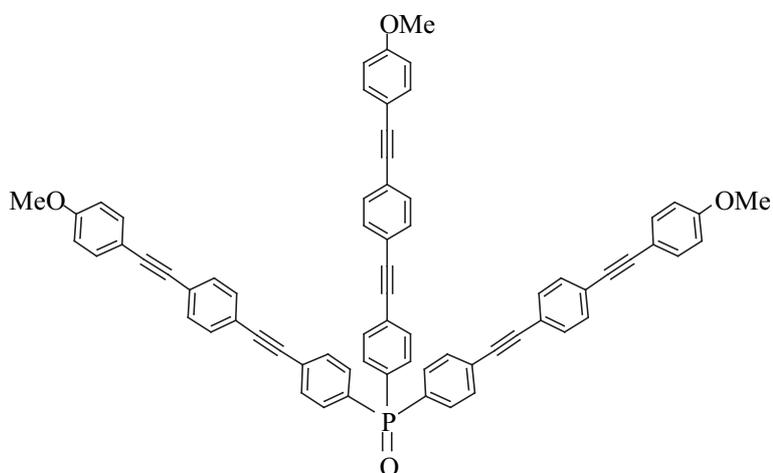
Calix-Dans2



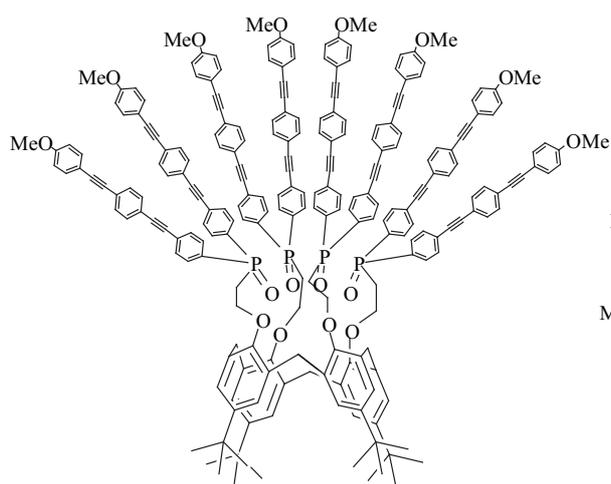
Calix-Dans4



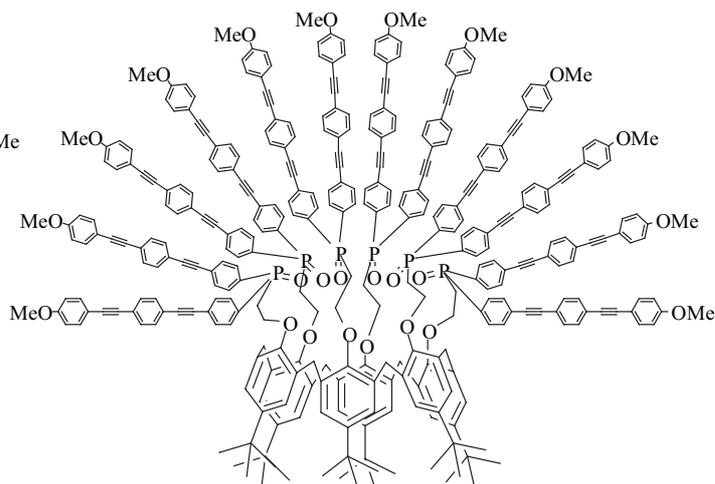
PO-1



PO-3



Calix-PO-8



Calix-PO-12

PPTEOS

