

ÉPREUVE COMMUNE DE TIPE 2005 - Partie D**TITRE :****Détection de cations polluants à l'aide de fluoroionophores sélectifs**

Temps de préparation :2 h 15 minutes

Temps de présentation devant le jury :10 minutes

Entretien avec le jury :10 minutes

GUIDE POUR LE CANDIDAT :

Le dossier ci-joint comporte au total : 18 pages

Document principal : 14 pages

Documents complémentaires : annexe (2 pages, choix des atomes donneurs).

glossaire (1 page, les mots définis sont écrits en gras, soulignés et suivis d'un astérisque lors de leur première apparition dans le texte).

Travail suggéré au candidat

Le candidat pourra au choix s'intéresser au phénomène de fluorescence et l'illustrer par l'exemple traité dans ce dossier ou alors rendre compte de la démarche mise en œuvre dans un travail de recherche comme celui présenté ici.

CONSEILS GENERAUX POUR LA PREPARATION DE L'EPREUVE :

* Lisez le dossier en entier dans un temps raisonnable.

* Réservez du temps pour préparer l'exposé devant le jury.

- Vous pouvez écrire sur le présent dossier, le surligner, le découper ... mais tout sera à remettre au jury en fin d'oral.
- En fin de préparation, rassemblez et ordonnez soigneusement TOUS les documents (transparents, *etc.*) dont vous comptez vous servir pendant l'oral, ainsi que le dossier, les transparents et les brouillons utilisés pendant la préparation. En entrant dans la salle d'oral, vous devez être prêts à débiter votre exposé.
- A la fin de l'oral, vous devez remettre au jury le présent dossier, les transparents et les brouillons utilisés pour cette partie de l'oral, ainsi que TOUS les transparents et autres documents présentés pendant votre prestation.

Détection de cations polluants à l'aide de fluoroionophores sélectifs

Introduction et contexte

Seuls deux métaux parmi la vingtaine d'éléments minéraux considérés comme des éléments traces 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 en particulier 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.

Le mercure

Le mercure est responsable de plusieurs catastrophes écologiques. Il est aussi à l'origine de maladies 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 organomercuriels. Le mercure inorganique Hg^{2+} 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 (Me_2Hg) 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. Les signes précoces et réversibles de neurotoxicité apparaissent à la suite de l'ingestion à long terme de 200 à 400 $\mu\text{g}\cdot\text{jour}^{-1}$ de méthylmercure chez l'adulte (dose équivalente : 2,8-5,7 $\mu\text{g}\cdot\text{jour}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$). Le fœtus est 10 fois plus sensible au mercure que l'adulte. Par conséquent, certains toxicologues proposent d'abaisser la dose ingérée tolérable à 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{jour}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$. Le taux de mercure dans le sang est généralement compris entre 5 et 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. La valeur maximale admissible est de 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

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. 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. La plombémie (taux de plomb dans le sang) est habituellement comprise entre 70 et 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Les valeurs maximales admissibles sont de 350 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'adulte et 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'enfant.

Une directive européenne votée en octobre 2000 prévoit l'adoption de mesures spécifiques au niveau communautaire contre la pollution des eaux. 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 contexte, il apparaît indispensable de développer des méthodes de détection et de dosage de ces composés. Parmi les méthodes analytiques classiques de détection de ces cations métalliques, les capteurs optiques basés sur la reconnaissance sélective et la fluorescence s'avèrent être une technique prometteuse en terme de performances, de coût et de souplesse d'utilisation.

| | Mercure | Plomb |
|---------------------------------------|--|---|
| C.M.A. en France | 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ | 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ depuis 2003 |
| C.M.A. en U.E. | 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ | 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ pour 2013 |
| Limite de détection exigée par l'U.E. | 20 % | 10 % |
| Valeur-guide de l'O.M.S. | 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ | 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ |
| D.H.T.P. | 300 $\mu\text{g semaine}^{-1}$ | 1500 $\mu\text{g semaine}^{-1}$ |
| Dose équivalente | 0,7 $\mu\text{g jour}^{-1} \text{kg}^{-1}$ | 25 $\mu\text{g jour}^{-1} \text{kg}^{-1}$ |

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

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

Tableau 1 : quelques données concernant le mercure et le plomb

Ce dossier présente un travail de recherche mené au sein du laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires. Ce travail a consisté à mettre au point

de nouveaux **fluoroionophores*** sélectifs du mercure et du plomb pour la détection de ces cations par fluorescence.

Quelques notions de photophysique et de photochimie

60

Afin de mieux comprendre la démarche mise en œuvre et les résultats de ces travaux, il est nécessaire de présenter quelques principes de photophysique et de présenter ce qu'est un fluoroionophore.

Absorption de la lumière par une molécule organique : principes de base

65 Lorsqu'on irradie une molécule avec des photons d'énergie appropriée, il est possible de promouvoir cette molécule dans un état d'énergie excitée. Cette transition correspond au passage d'un électron d'une orbitale moléculaire occupée vers une orbitale moléculaire vide d'énergie supérieure. Au sein d'une molécule organique, les orbitales moléculaires sont de trois types : σ (recouvrement axial de deux ou plusieurs orbitales atomiques), π (recouvrement latéral), ou n (orbitale non liante). Ceci permet de classer les différentes transitions électroniques qui ont lieu
70 lors de l'absorption d'un photon. Par exemple, si l'électron passe d'une orbitale moléculaire liante π dans une orbitale antiliante π^* , la transition sera appelée $\pi \rightarrow \pi^*$. En général dans une molécule, les transitions suivent l'ordre énergétique suivant :

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$$

75 On peut pour illustrer s'intéresser aux transitions électroniques dans le méthanal (cf. figure 1).

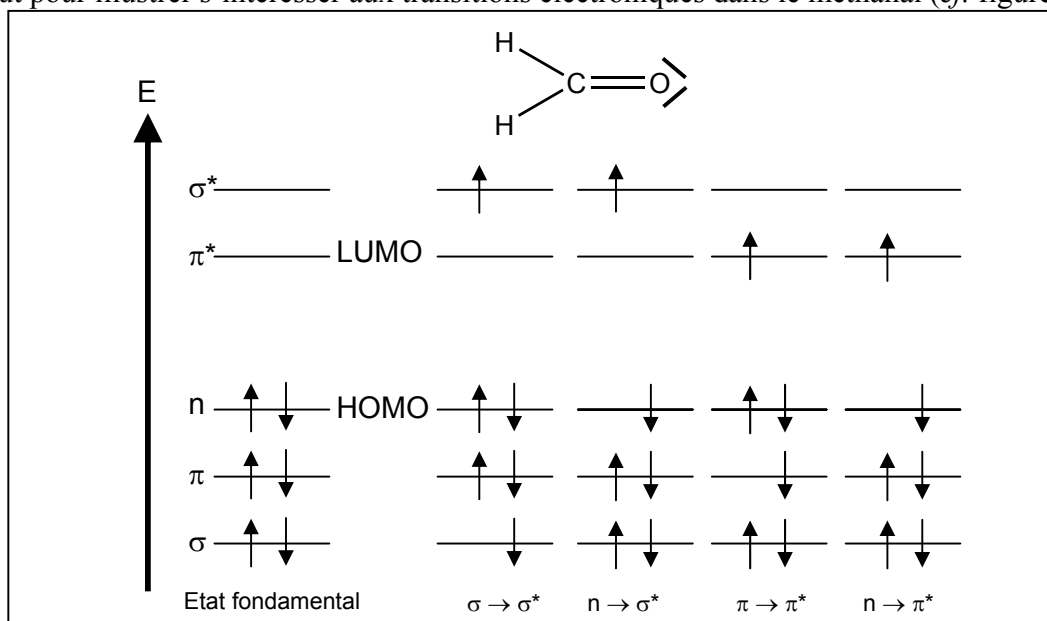


Figure 1 : diagramme d'orbitales moléculaires et transitions électroniques dans le méthanal

Présentation du phénomène de fluorescence

Une fois la molécule portée dans un état excité par l'absorption d'un photon, plusieurs
80 voies de désexcitation sont possibles. Ces phénomènes sont résumés dans le diagramme de
Perrin-Jablonski (cf. figure 2).

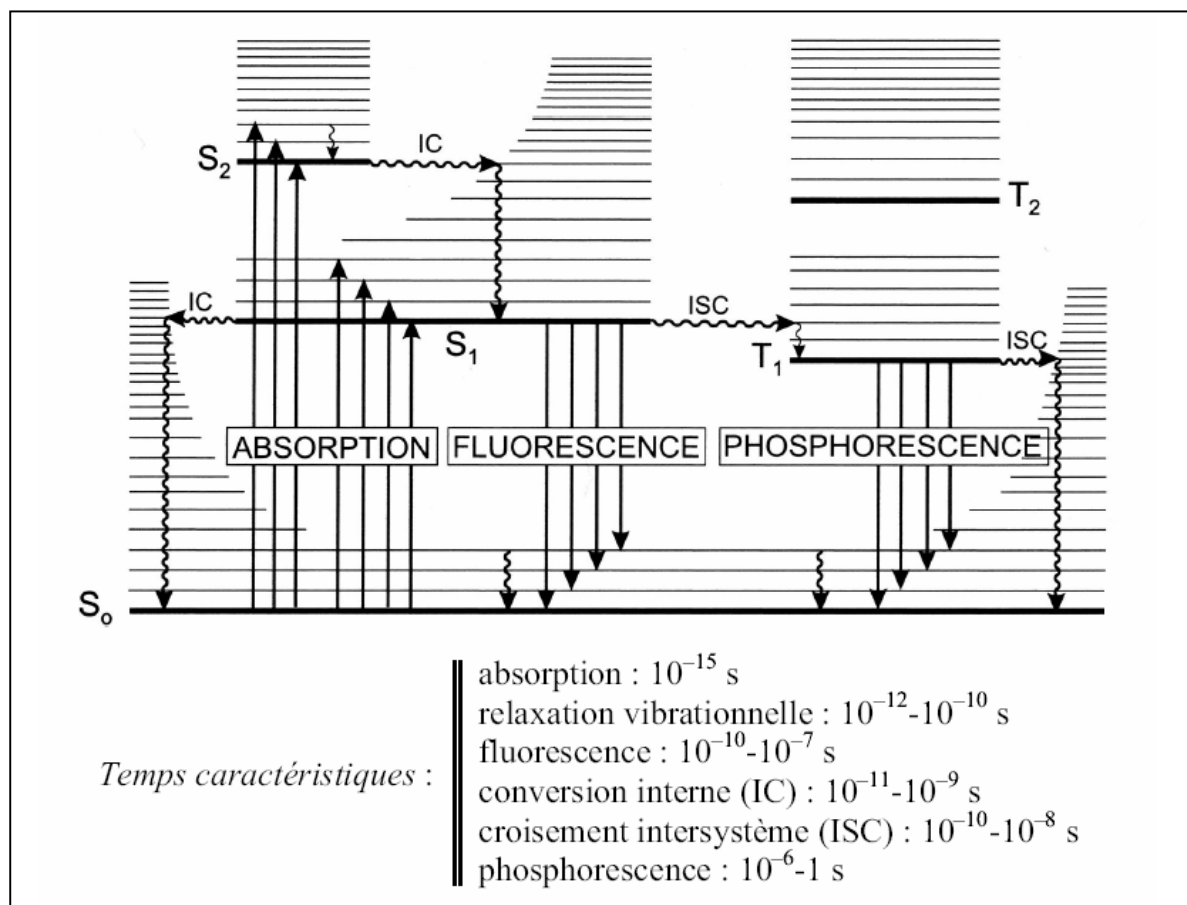


Figure 2 : diagramme de Perrin-Jablonski et temps caractéristiques des processus photophysiques

85 Dans ce diagramme, les niveaux d'énergie électronique de la molécule sont représentés
par des traits horizontaux gras, les niveaux d'énergie vibrationnelle par des traits horizontaux
fins, les transitions radiatives (avec absorption ou émission de lumière) par des flèches verticales
droites et les transitions non radiatives (sans émission de lumière) par des flèches ondulées. Le
niveau S₀ correspond à l'état fondamental de la molécule et les niveaux S₁, S₂, T₁ et T₂
90 correspondent aux états singulets* et triplets* excités de la molécule.

Suite à l'absorption d'un photon, la molécule se retrouve dans l'état excité S₁ (si la
transition fait passer la molécule dans l'état S₂, elle se retrouve très rapidement dans S₁ grâce à un
phénomène de relaxation non radiatif) et dès lors trois processus sont possibles :

- Conversion interne (IC, Internal Conversion) vers un niveau vibrationnel excité de S_0 , suivie de relaxation vibrationnelle vers le niveau vibrationnel fondamental de S_0 . Ce processus est non radiatif et est très rapide ($10^{-11} - 10^{-9}$ s).
- Fluorescence : retour à l'état S_0 accompagnée de l'émission d'un photon d'énergie correspondante. Ce phénomène a lieu en général entre 10^{-10} et 10^{-7} s.
- Croisement intersystème (ISC, Intersystem Crossing) : passage non radiatif vers un état triplet (donc modification de la **multiplicité de spin*** de la molécule). Ce phénomène peut être suivi ou non de l'émission d'un photon pour revenir au niveau S_0 (dans ce cas on parle de phosphorescence, ce phénomène est beaucoup plus lent que la fluorescence : 10^{-6} à 1 s).

Les principales caractéristiques de l'émission de fluorescence d'une molécule organique sont :

- la longueur d'onde d'émission (λ_{em}).
- la durée de vie de fluorescence τ_F : c'est le temps que passe la molécule à l'état excité avant d'émettre le photon.
- le rendement quantique de fluorescence Φ_F : c'est, par définition le nombre de photon émis par photon absorbé. Cette grandeur (comprise entre 0 et 1) caractérise en quelque sorte l'efficacité du phénomène de fluorescence pour une molécule.

Expérimentalement, on peut mesurer ces caractéristiques. Deux grands types d'expériences existent : la fluorimétrie stationnaire, qui donne accès aux grandeurs indépendantes du temps (λ_{em} et Φ_F), et la fluorimétrie résolue en temps (à l'aide par exemple d'une source laser ultrabrève ps) qui permet d'accéder aux durées de vie de fluorescence τ_F .

- Si ces dernières années la fluorescence a connu un très fort développement dans de nombreux domaines (physique, biologie, médecine, environnement, industries pharmaceutiques...), c'est en particulier du fait de la très grande dépendance de la lumière émise par une molécule à son environnement (polarité, pH, température, pression, viscosité, liaisons hydrogènes...). Dans ce sujet, c'est la dépendance de la fluorescence vis-à-vis de la complexation de cations qui va être mise à profit. Pour cela, une classe de molécule est très souvent utilisée : les fluoroionophores*.

Conception de ligands fluorescents originaux

Présentation générale des fluoroionophores

Un fluoroionophore est une molécule constituée de deux entités : un **ionophore*** et un **fluorophore***. L'ionophore est une molécule capable de complexer un ion. Le fluorophore est lui une molécule fluorescente. Le principe de fonctionnement d'un fluoroionophore est de voir les caractéristiques de l'émission de fluorescence de la partie fluorophore (λ_{em} , τ_F , Φ_F) modifiée du fait de la complexation d'un ion par l'ionophore (*cf.* figure 3). Ces modifications peuvent être dues à divers phénomènes comme des transferts d'énergie, des transferts d'électron, de charges (modification de la répartition électronique sur la molécule)...

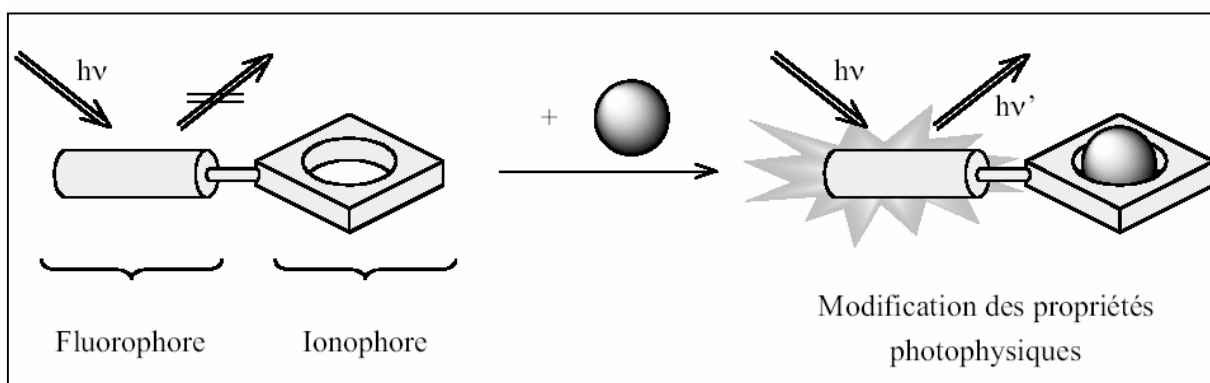


Figure 3 : principe général de fonctionnement d'un fluoroionophore

La conception de nouveaux fluoroionophores nécessite d'optimiser les caractéristiques de chaque partie de la molécule. Par exemple, l'ionophore devra être le plus sélectif possible de l'ion à détecter, les complexes formés devront être les plus stables possibles. Pour cela, on va jouer sur la nature des atomes complexant et sur la géométrie de l'ionophore. De plus, il faut tenir compte du milieu dans lequel on va utiliser le fluoroionophore. Le pH, la force ionique du milieu peuvent en effet affecter à la fois l'efficacité de complexation de la molécule mais aussi ses propriétés photophysiques. Finalement, même si les fluoroionophores sont constitués de deux entités distinctes, il est nécessaire de les envisager comme une unité à part entière car leur sensibilité et leur sélectivité proviennent de la conjonction des propriétés spécifiques aussi bien du fluorophore que de l'ionophore.

Choix des fluoroionophores pour la détection du mercure et du plomb

L'étude de la littérature existante sur les fluoroionophores et la détection de cations lourds a permis de dégager des structures de départ intéressantes pour le but fixé ici. En effet, une équipe américaine avait mis au point des ligands utilisés pour l'extraction du mercure (II) basés sur des calix[4]arènes (*cf.* figure 4) fonctionnalisés par deux fonctions sulfonamide (-SO₂-NH-). Ces composés présentaient une très bonne affinité et une bonne sélectivité pour le mercure, qui se complexait au niveau des fonctions sulfonamide.

A partir de là, l'idée est apparue d'utiliser ces résultats pour synthétiser des ligands similaires mais fluorescents. Pour cela, le calix[4]arène a été fonctionnalisé avec des groupes dansylamide (*cf.* figure 4) connus pour leur remarquables propriétés de fluorescence.

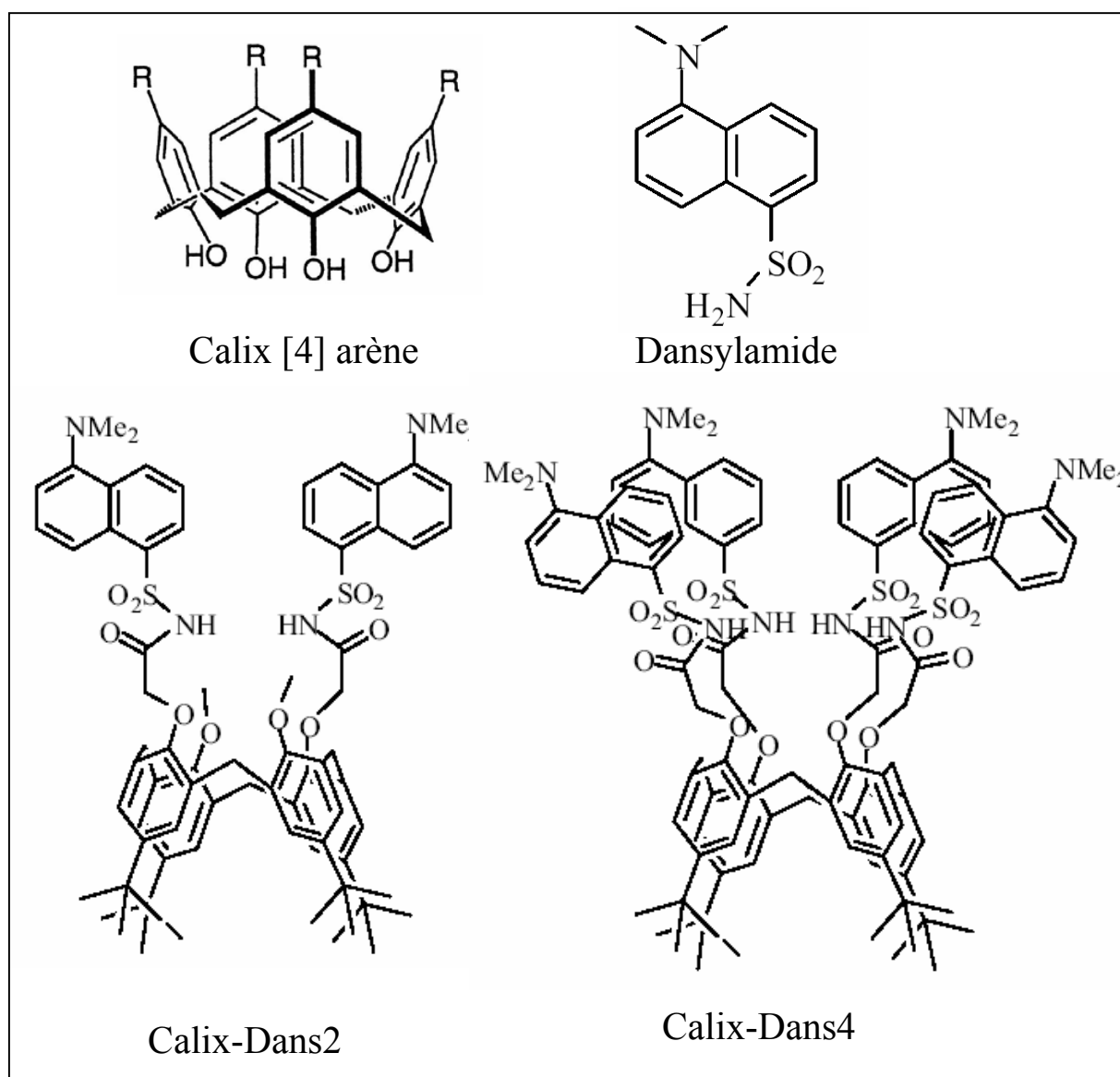


Figure 4 : structures du calix[4]arène, du dansylamide et des fluoroionophores Calix-Dans2 et Calix-Dans4

Les ligands envisagés, Calix-Dans2 et Calix-Dans4 (*cf.* figure 4) permettent de tirer parti de l'organisation spatiale des fluorophores induite par la conformation du calix[4]arène. De plus, le dansylamide est connu pour voir son émission de fluorescence modifiée lors de la complexation d'un cation sur l'azote de la fonction sulfonamide, or c'est sur cet atome que le mercure ou le plomb vont se complexer (*cf.* annexe pour le choix des atomes donneurs). Ceci permet d'espérer des complexes stables et de fortes modifications de la fluorescence des molécules lors de la complexation. Tous ces facteurs sont bénéfiques dans le but d'augmenter la sensibilité des ligands pour le dosage du plomb et du mercure.

Synthèse des ligands pour le mercure et le plomb

Une fois ces ligands imaginés, l'étape suivante consiste à en réaliser la synthèse. Les synthèses des ligands Calix-Dans2 et Calix-Dans4 sont présentées respectivement sur les figures 5 et 6.

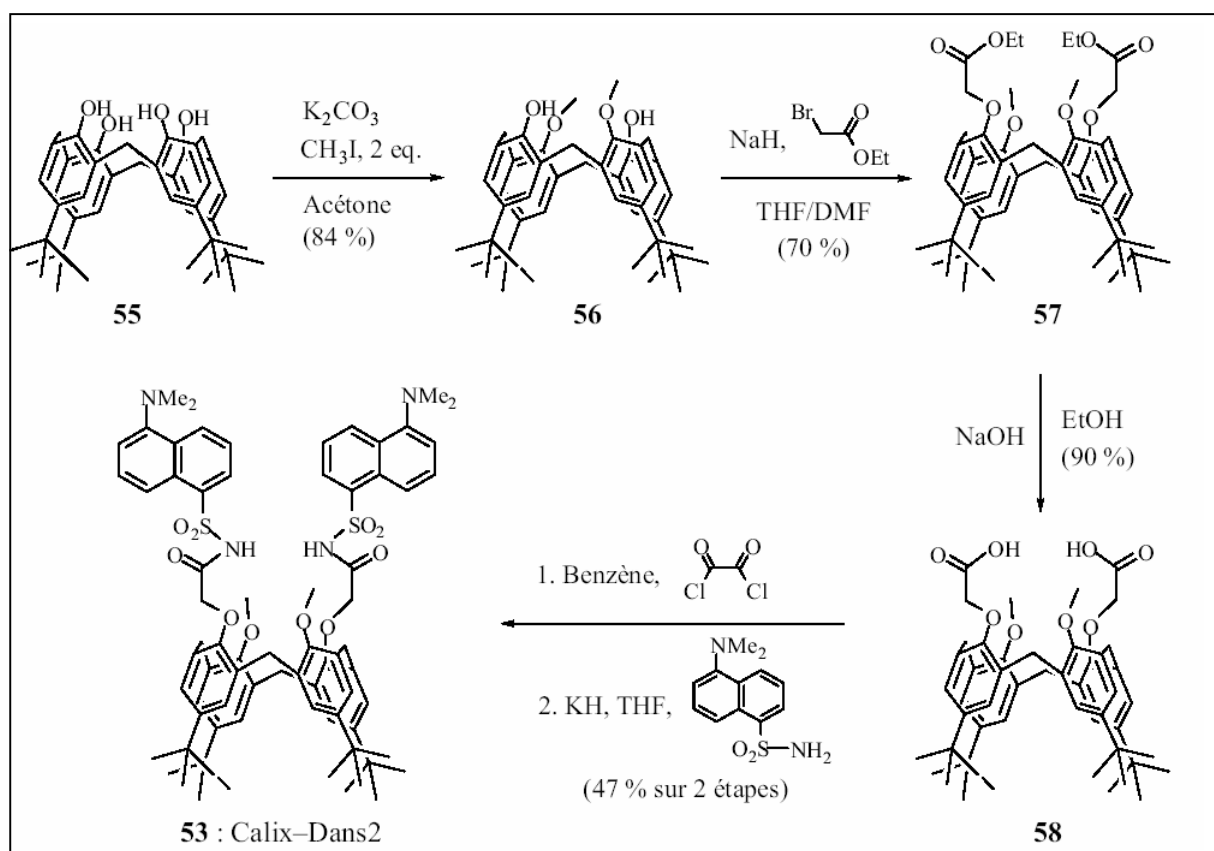


Figure 5 : schéma de synthèse du ligand Calix-Dans2

La principale différence entre ces deux synthèses réside dans la nécessité de méthyler sélectivement deux des quatre fonctions hydroxyle du calix[4]arène. Il est à noter aussi que dans

ce type de synthèse, l'objectif principal est d'obtenir les produits désirés, certes avec le meilleur rendement possible, mais surtout avec une très grande pureté. En effet du fait de la très grande sensibilité de la fluorescence, il faut éviter au maximum les impuretés qui pourraient fausser les résultats des dosages.

185

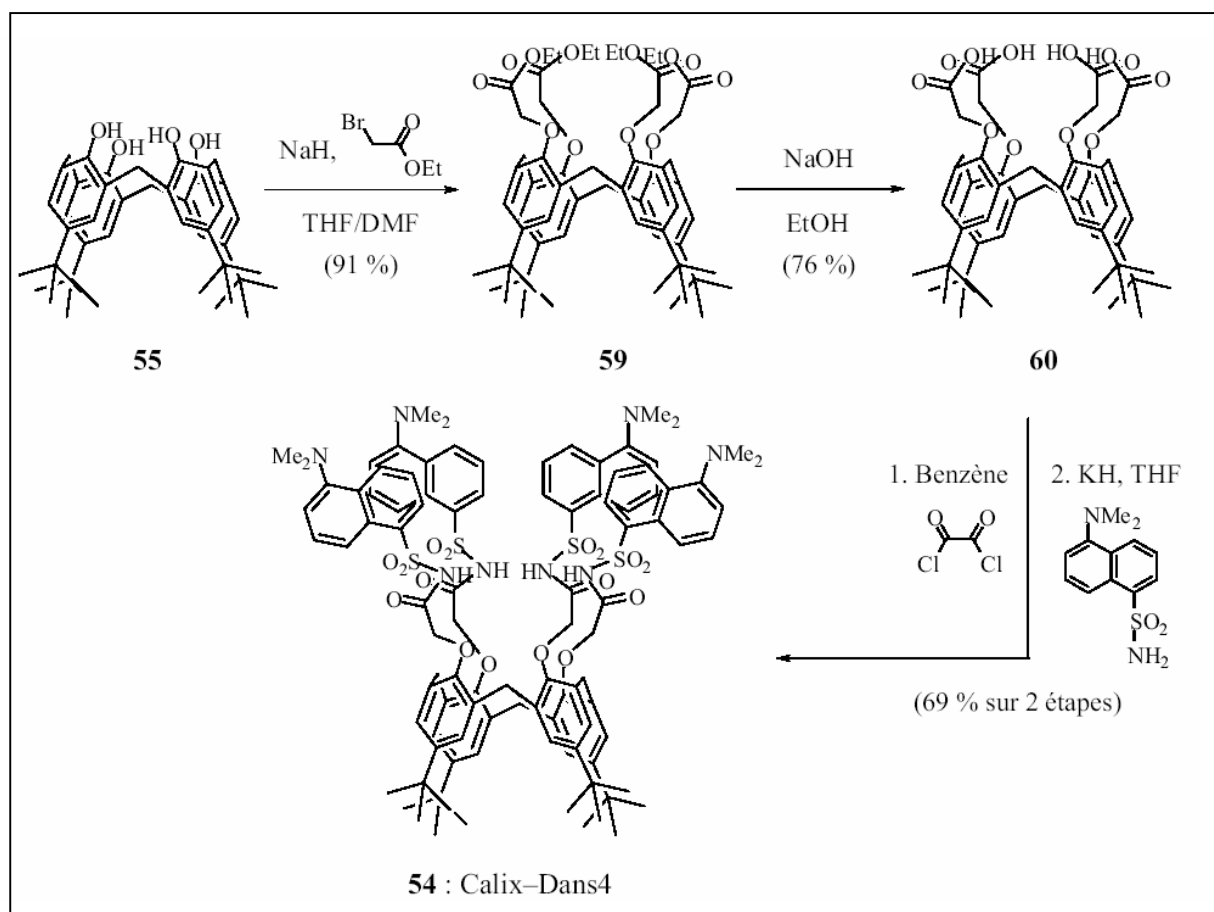


Figure 6 : schéma de synthèse du ligand Calix-Dans4

190 Détection du plomb et du mercure en milieu partiellement aqueux

Une fois les ligands synthétisés, la dernière étape consiste à passer à l'étude de la complexation des cations. Pour cela, de nombreuses études préliminaires sont indispensables afin, par exemple, d'optimiser les conditions opératoires utilisées ou de comprendre les phénomènes photophysiques engendrés par la complexation. Ces études préliminaires ne seront pas présentées ici. Cependant, elles ont permis de déterminer que le solvant le mieux approprié au problème était un mélange acétonitrile (CH_3CN)/eau 6/4 v/v¹ (pH = 4) et que le mercure présentait une très forte affinité pour le Calix-Dans2 et le plomb, lui, par le Calix-Dans4. On

195

¹ 6/4 v/v : proportions volumiques

s'attardera plus sur les principaux résultats liés à la complexation du mercure ou du plomb. Les techniques utilisées ont été la spectroscopie d'absorption UV-visible, la fluorimétrie stationnaire et la fluorimétrie résolue en temps.

Etude de la complexation du mercure et du plomb par fluorimétrie stationnaire

Les expériences menées consistent à ajouter une quantité croissante de cation métallique dans un milieu contenant une concentration constante en ligand. Les spectres d'absorption et de fluorescence stationnaire sont alors enregistrés. L'évolution des spectres est présentée dans la figure 7 dans le cas de la complexation du plomb par Calix-Dans4.

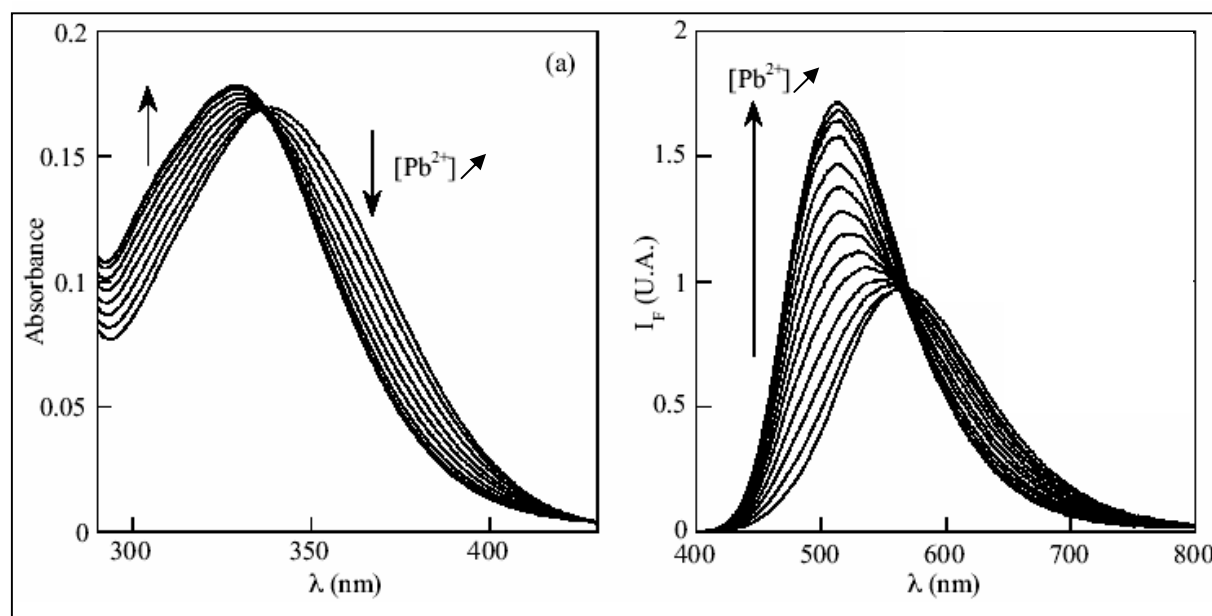


Figure 7 : évolution des spectres d'absorption et d'émission de fluorescence (excitation à 350 nm) de Calix-Dans4 avec des ajouts croissants de plomb

Ces faisceaux de spectres obtenus sont alors analysés grâce à un logiciel approprié ce qui permet d'obtenir différentes informations :

- la nature et la stœchiométrie des complexes présents
- les constantes de stabilité des complexes formés

Dans le cas de la complexation du mercure par Calix-Dans2, il y a formation d'un unique complexe de stœchiométrie (1:1) (1 mercure pour un ligand). La constante de formation de ce complexe à pH = 4 vaut alors $\log(K) = 7,18 \pm 0,28$. Pour les complexes formés entre le plomb et Calix-Dans4, la situation est un peu plus compliquée puisque les analyses des spectres montrent la formation de deux complexes, l'un de stœchiométrie (2:3) (2 plomb pour trois ligands), avec

220 une constante de formation apparente $\log(K) = 33,15 \pm 1,5$ et l'autre de stœchiométrie (1:1) tel
que $\log(K) = 10,0 \pm 0,5$.

Etude de la complexation du mercure et du plomb par fluorimétrie résolue en temps

225 Ces études de fluorimétrie stationnaires sont alors complétées par des études résolues en
temps qui permettent d'accéder aux durées de vie de fluorescence caractéristiques des espèces en
solution. Des informations complémentaires en sont tirées, en particulier concernant les structures
des complexes formés. Les déclinés de fluorescence des ligands et des complexes sont enregistrés
et ajustés numériquement en sommes d'exponentielles (on peut montrer par un calcul cinétique
simple que l'intensité de fluorescence décroît de manière exponentielle en fonction du temps). La
230 figure 8 présente l'allure et l'évolution des déclinés de fluorescence enregistrés dans le cas de la
complexation du mercure par Calix-Dans2.

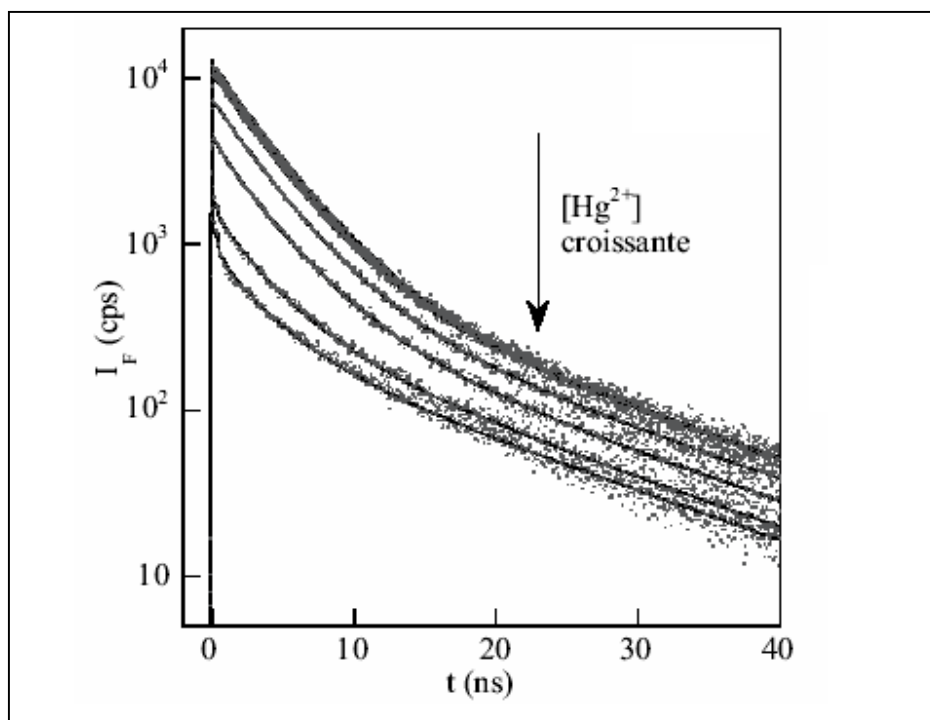


Figure 8 : évolution des déclinés de fluorescence de Calix-Dans2 pour des ajouts croissants de mercure (excitation à $\lambda = 330$ nm, émission pour $\lambda > 375$ nm)

235 Dans le cas de la complexation du mercure par Calix-Dans2, trois durées de vie ont été
nécessaires pour ajuster les déclinés. On obtient deux durées de vie longues minoritaires ($14,4 \pm 0,6$ ns et $3,70 \pm 0,11$ ns) correspondant aux durées de vie des fluorophores dansylamide et dansylamide déprotoné (forme basique) dans le Calix-Dans2 libre. La troisième durée de vie,
240 courte et majoritaire (20 à 80 ps) correspond à la durée de vie du fluorophore complexé au

mercure. L'évolution des différentes espèces obtenue par analyse des déclin est en accord avec celle obtenue grâce aux constantes de complexation tirées des expériences stationnaires.

En ce qui concerne la complexation du plomb par Calix-Dans4, les résultats des expériences résolues en temps confirment également ceux obtenus par les méthodes stationnaires.

| | Stoechiométries (Métal:Ligand) | log(K) à pH = 4 |
|-------------------------|---|------------------------|
| Hg / Calix-Dans2 | (1:1) | 7,18 ± 0,28 |
| Pb / Calix-Dans4 | (2:3) | 33,15 ± 1,5 |
| | (1:1) | 10,0 ± 0,5 |

245

Tableau 2 : récapitulatif des caractéristiques des complexes Hg-Calix-Dans2 et Pb-Calix-Dans4

Sensibilité et sélectivité des fluoroionophores Calix-Dans2 et Calix-Dans4

Les dernières études concernent la sélectivité et la sensibilité des fluoroionophores. En effet, on a montré qu'ils pouvaient complexer le plomb et le mercure mais il importe de vérifier que dans un milieu « réel », la complexation se fera bien en faveur de ces cations et non d'un autre cation du milieu. De plus il est important de connaître la limite de détection de ces ligands, pour pouvoir déterminer les concentrations minimales analysables par cette méthode.

250

| | Hg-Calix-Dans2 | Pb-Calix-Dans4 |
|----------------------------|---|---|
| Limite de détection | 3,02 × 10 ⁻⁷ mol.L ⁻¹ 60,5 µg.L ⁻¹ | 2,01 × 10 ⁻⁸ mol.L ⁻¹ 4,2 µg.L ⁻¹ |
| Limite de quantification | 5,03 × 10 ⁻⁷ mol.L ⁻¹ 100,8 µg.L ⁻¹ | 3,35 × 10 ⁻⁸ mol.L ⁻¹ 6,9 µg.L ⁻¹ |
| Norme en vigueur en France | 1 µg.L ⁻¹ | 25 µg.L ⁻¹ (10 µg.L ⁻¹ en 2013) |

255

Tableau 3 : limites de détection et de quantification pour les systèmes Hg-Calix-Dans2 et Pb-Calix-Dans4

Deux grandeurs sont importantes pour quantifier la sensibilité d'un fluoroionophore, la limite de détection et la limite de quantification. Ce sont respectivement la valeur de concentration de l'espèce à détecter à partir de laquelle la détection devient qualitative et la valeur à partir de laquelle elle devient quantitative. Les valeurs des limites de détection et de

260

quantification pour les systèmes Hg – Calix-Dans2 et Pb – Calix-Dans4 sont regroupées dans le tableau 3. On remarque que la limite de détection du mercure par Calix-Dans2 est supérieure à la norme en vigueur en France. Cependant, sa valeur reste satisfaisante pour la détection du mercure dans les zones de pollution industrielle où la concentration en mercure inorganique est très élevée. En revanche, la sensibilité de la détection du plomb par Calix-Dans4 est particulièrement intéressante, puisque la limite de détection atteinte est largement inférieure à la norme en vigueur en France. De plus, 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.

Pour réaliser les études de sélectivité des fluoroionophores, leurs constantes de complexation avec 8 cations ont été mesurées :

- Na^+ , K^+ , Ca^{2+} : ces cations sont présents en grande quantité dans les eaux de boisson et sont pour cette raison de possibles cations interférents.
- Cu^{2+} et Zn^{2+} : ces cations sont connus pour être bien complexés par des fluoroionophores de type dansylamide et peuvent donc interférer avec les cations étudiés.
- Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} : ce sont des cations lourds toxiques dont la détection efficace fait l'objet d'une demande importante de nos jours.

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

Tableau 4 : constantes de stabilité des complexes formés par Calix-Dans2 et Calix-Dans4 avec différents cations potentiellement interférents

Le tableau 4 regroupe toutes ces valeurs. Lorsqu'aucune valeur de $\log(K)$ n'est indiquée cela signifie qu'aucune complexation n'a été détectée dans les conditions opératoires de l'étude. Il en ressort que pour les systèmes Hg-Calix-Dans2 et Pb-Calix-Dans4 la sélectivité est très bonne.

Ceci permet d'envisager une utilisation de ces fluoroionophores dans des milieux complexes contenant un mélange de différents cations (certains à des concentrations très supérieures à celle du cation à détecter).

290 **Conclusion**

Le but de ce travail de recherche était de synthétiser, d'étudier et de mettre en application des fluoroionophores originaux pour la détection du mercure et du plomb. La démarche d'ingénierie moléculaire a permis de mettre au point des molécules nouvelles. Ces molécules ont montré, grâce à des études en fluorimétries stationnaire et résolue en temps, qu'elles étaient capables de complexer les cations visés mais ceci avec une très bonne sélectivité et des limites de détection et de quantification tout à fait intéressantes. Tous ces résultats permettent d'envisager l'incorporation de ces ligands dans un capteur en vue de dosages in situ du mercure et du plomb, ce qui répond à une demande sociétale forte.

Annexe : choix des atomes donneurs.

300 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*. Comme le mentionne le Tableau 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
 305 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". C'est un principe expérimental qui sous-tend plusieurs
 310 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".

| 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, 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 5 : Classification des acides et des bases selon le principe de Pearson

315 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, et pour parvenir à une sélectivité effective, il est nécessaire d'affiner ces considérations. Quelques tendances très générales se dégagent à partir des données expérimentales accessibles
 320 pour un grand nombre de ligands en solution aqueuse.

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

325 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+} .

330 **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.

335 **4) L'azote insaturé** (azoïque, imine, pyridine) est un très mauvais atome donneur en milieu aqueux.

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.

Glossaire

345 **Fluoroionophore** : les fluoroionophores sont des molécules comportant une partie complexante (ionophore) assurant la reconnaissance d'un ion et une partie fluorescente (fluorophore) assurant la transduction de l'information chimique en information lumineuse.

Ionophore : molécule organique possédant une forte affinité pour un ion particulier en solution (un ionophore forme, de manière réversible, avec cet ion des complexes stables).

350 **Fluorophore** : molécule fluorescente.

Etat singulet : état énergétique d'une molécule dont la multiplicité de Spin ($2S+1$, avec S le nombre quantique de Spin total) est égale à 1 (cf. figure 9 cas a).

Etat Triplet : état énergétique d'une molécule dont la multiplicité de Spin est égale à 3 (cf. figure 9 cas b).

355 **Multiplicité de Spin** : $2S+1$ avec S le nombre quantique de spin total. Par exemple, pour deux électrons appariés (cf. figure 9 cas a) le nombre quantique de spin total vaut $S = +1/2 + (-1/2) = 0$. La multiplicité de spin est alors égale à 1 : on parle d'un état singulet.

