

Sommaire

Introduction générale 5

Chapitre 1 - Bibliographie 13

1.1. Toxicité du plomb et techniques d'extraction/préconcentration ou de détection 13

1.1.1. Impact du plomb sur le corps humain et dans l'environnement 13

1.1.1.1. Effets du plomb sur le corps humain 13

1.1.1.2. Impact du plomb dans l'environnement 14

1.1.2. Techniques utilisées pour l'extraction/préconcentration et la détection du plomb ... 16

1.1.2.1. Techniques utilisées pour l'extraction/préconcentration du plomb (I) 16

1.1.2.2. Techniques utilisées pour quantifier ou détecter le plomb 17

1.1.2.2.1. Capteurs passifs de type DGT (Diffuse Gradient in Thin film) 17

1.1.2.2.2. Capteurs actifs 19

1.2. Polymères à empreintes ioniques (IIP) 21

1.2.1. Polymères à empreintes moléculaires 21

1.2.2. Polymères à empreintes ioniques 22

1.2.2.1. Synthèse des IIPs 22

1.2.2.1.1. Immobilisation chimique 23

1.2.2.1.2. Piégeage d'un ligand non-polymérisable dans un réseau polymère 24

1.2.2.1.3. Réticulation de chaînes de polymères linéaires 25

1.2.2.1.4. Impression de surface 26

1.2.2.2. Composants nécessaires pour la synthèse des IIPs 26

1.2.2.2.1. Ligand et comonomères 26

1.2.2.2.2. Agents de réticulation 27

1.2.2.2.3. Amorceur 29

1.2.2.2.4. Porogène 29

1.2.3. Applications des polymères à empreintes ioniques 30

1.2.3.1. Extraction et préconcentration 30

1.2.3.2. Détection 30

1.3. IIPs pour le plomb (II) 31

1.3.1. Ligands utilisés pour les IIPs du plomb (II) 37

1.3.2. IIPs spécifiques du plomb (II) pour l'extraction ou la préconcentration 38

1.3.2.1. Préparation d'adsorbants par polymérisation en masse 39

1.3.2.2. <i>Préparation d'adsorbants par polymérisation en suspension, polymérisation en émulsion et polymérisation par dispersion</i>	40
1.3.2.3. <i>Préparation d'adsorbants par polymérisation par précipitation</i>	41
1.3.2.4. <i>Préparation d'adsorbants par impression de surface</i>	42
1.3.2.5. <i>Préparation d'adsorbants par processus sol-gel</i>	43
1.3.3. IIPs spécifiques au plomb (II) pour la détection	44
1.4. Etat de l'art des IIPs fluorescents.....	45
1.5. Positionnement de la thèse.....	48
Références	51

Chapitre 2 - Synthèses et caractérisations de monomères fluorescents spécifiques pour le plomb (II)71

2.1. Choix d'un fluoroionophore pour le plomb (II).....	71
2.1.1. Fluoroionophore	71
2.1.2. Processus photo-induits.....	72
2.1.2.1. Processus de transfert d'électron photo-induit.....	72
2.1.2.2. Processus de transfert de charge photo-induit (PCT).....	73
2.1.3. Critères de sélection du fluoroionophore sélectif pour le plomb (II)	74
2.1.4. Sondes fluorescentes pour le plomb (II)	75
2.1.5. Etude du fluoroionophore choisi : ANQ	77
2.1.5.1. Synthèse de la 5-((anthracène-9-ylméthylène)amino)quinolin-10-ol (ANQ)	77
2.1.5.2. Propriétés photophysiques.....	77
2.1.5.3. Détection du plomb (II) par fluorescence	78

2.2. Rétrosynthèse et synthèse de monomères fluoroionophores à base de ANQ pour le plomb (II).....79

2.2.1. Rétrosynthèse	79
2.2.1.1. Choix des monomères	79
2.2.1.2. Analyse rétrosynthétique	80
2.2.2. Synthèse des monomères	82
2.2.2.1. Synthèse de ANQ-MMA et ANQ-ST.....	82
2.2.2.1. Synthèse de ANQ-V	84
2.3. Caractérisations des monomères	84

2.3.1. Absorption UV-visible de ANQ-MMA et ANQ-ST	84
2.3.2. Etude de la complexation du plomb (II) par ANQ-MMA et ANQ-ST.....	85
2.3.3. Détection du plomb (II) par fluorescence.....	87
2.3.3.1. <i>Etude de la fluorescence de ANQ-MMA et ANQ-ST en présence de plomb (II).....</i>	87
2.3.3.2. <i>Décomposition PARAFAC</i>	88
2.3.3.2.1. <i>Décomposition PARAFAC pour ANQ-ST.....</i>	89
2.3.3.2.2. <i>Décomposition PARAFAC pour ANQ-MMA</i>	90
2.3.4. Etude de la sélectivité de ANQ-MMA et ANQ-ST.....	93
2.3.4.1. <i>Etude de la fluorescence de ANQ-MMA et ANQ-ST en présence de différentes espèces ioniques.....</i>	93
2.3.4.2. <i>Etude d'interférence.....</i>	94
2.4. Conclusions	95

Références	97
-------------------------	-----------

Chapitre 3 - Synthèses et caractérisations physico-chimiques de nouveaux IIPs fluorescents pour le plomb (II) 105

3.1. Elaboration de polymères à empreintes ioniques pour le plomb (II)	105
3.1.1. Choix du mode de polymérisation.....	105
3.1.2. Mise au point de la polymérisation	107
3.1.2.1. <i>Test de polymérisation de ANQ-MMA et ANQ-ST.....</i>	107
3.1.2.2. <i>Choix du solvant/porogène</i>	109
3.1.2.3. <i>Etude préliminaire des conditions de synthèse</i>	110
3.1.3. Synthèse des IIP/NIP par polymérisation par précipitation	113
3.2. Caractérisations physico-chimiques des polymères	116
3.2.1. Caractérisation morphologique.....	116
3.2.1.1. <i>Caractérisation par microscopie électronique à balayage.....</i>	116
3.2.1.2. <i>Propriétés texturales déterminées par adsorption-désorption d'azote.....</i>	119
3.2.2. Caractérisation de la composition des polymères	122
3.2.2.1. <i>Caractérisation visuelle des polymères</i>	122
3.2.2.2. <i>Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....</i>	123
3.2.2.3. <i>Caractérisation par RMN du solide ¹³C CP-MAS.....</i>	126
3.2.2.3.1. <i>Cas de polymères synthétisés avec l'EGDMA : IIP A, NIP A, IIP B, NIP B, IIP C, NIP C, IIP D et NIP D</i>	126
3.2.2.3.2. <i>Cas des polymères synthétisés avec le DVB : IIP E, NIP E et IIP F</i>	128

<u>3.3. Conclusions</u>	<u>130</u>
<u>Références</u>	<u>131</u>
Chapitre 4 - Application des IIPs fluorescents pour la détection du plomb (II) d'une matrice simple à des échantillons naturels	137
<u>4.1. Propriétés de rétention du plomb (II)</u>	<u>137</u>
4.1.1. Isothermes d'adsorption.....	137
4.1.2. Application de modèles théoriques d'adsorption.....	140
<u>4.2. Propriétés de fluorescence des IIPs/NIPs.....</u>	<u>143</u>
4.2.1. Mise au point de la caractérisation des polymères par fluorescence	143
4.2.2. Etude de la fluorescence des polymères en présence d'une espèce ionique	144
4.2.3. Etude des interférents	146
4.2.4. Détection du plomb (II) par fluorescence.....	151
4.2.4.1. Etude dans un mélange acétone-eau (4:1, v/v)	151
4.2.4.2. Etude dans l'eau.....	156
4.2.4.3. Effet de l'influence du pH et de différentes matrices sur le signal de fluorescence....	160
4.2.4.4. Comparaison des résultats avec la littérature	162
4.2.5. Etude de solutions réelles	162
<u>4.3. Conclusions</u>	<u>163</u>
<u>Références</u>	<u>165</u>
Conclusions générales et perspectives	169
Partie Expérimentale	177
<u>5.1. Produits chimiques et équipements</u>	<u>177</u>
5.1.1. Solvants	177
5.1.2. Produits chimiques	177
5.1.3. Equipements	178
5.1.3.1. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	178
5.1.3.2. Spectroscopie UV-Visible.....	178
5.1.3.3. Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse.....	179
5.1.3.4. Point de fusion	179

5.1.3.5. <i>Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS)</i>	179
5.1.3.6. <i>Mesures d'adsorption et de désorption de diazote</i>	179
5.1.3.7. <i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	179
5.1.3.8. <i>Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)</i>	180
5.1.3.9. <i>Spectroscopie de fluorescence</i>	180
5.2. <i>Synthèses de ANQ, ANQ-MMA et ANQ-ST (Chapitre 2)</i>	180
5.2.1. <i>Synthèse de 5-((anthracène-9-ylméthylène)quinolin-10-ol (ANQ)</i>	180
5.2.2. <i>Synthèse des monomères ANQ-V, ANQ-MMA et ANQ-ST</i>	183
5.2.2.1. <i>Synthèse de ANQ-V</i>	183
5.2.2.1.1. <i>Etape 1 :Synthèse du 9,10-bis(chlorométhyle)anthracène</i>	183
5.2.2.1.2. <i>Etape 2 : Synthèse du 9,10-anthracènedialdéhyde</i>	184
5.2.2.1.3. <i>Etape 3 : Synthèse du 9-vinylanthracène-10-carbaldéhyde</i>	185
5.2.2.2. <i>Synthèse de ANQ-MMA</i>	186
5.2.2.2.1. <i>Etape 1 : Synthèse de trans-dispiro[oxirane-2,9'[10'H]-anthracène-10,2"-oxirane]</i>	186
5.2.2.2.2. <i>Etape 2 : Synthèse du 10-(hydroxyméthyl)anthracène-9-carbaldéhyde</i>	188
5.2.2.2.3. <i>Etape 3 : Synthèse du (10-formylanthracène-9-yl)méthyl-méthacrylate</i>	190
5.2.2.2.4. <i>Etape 4 : Synthèse du ((10-(8-hydroxyquinolin-5-ylimino)méthyl)anthracène-9-yl)méthyl-méthacrylate (ANQ-MMA)</i>	193
5.2.2.3. <i>Synthèse de ANQ-ST</i>	196
5.2.2.3.1. <i>Synthèse de l'iodure de 4-vinylbenzyle</i>	196
5.2.2.3.2. <i>Etape 3' : synthèse du 9-((4-vinylbenzyloxy)méthyl)anthracène-10-carbaldéhyde</i>	199
5.2.2.3.3. <i>Etape 4' : synthèse de ((10-((4-vinylbenzyloxy)méthyl)anthracène-9-yl)méthylèneamino)quinoline-8-ol (ANQ-ST)</i>	202
5.3. <i>Absorption UV-visible</i>	205
5.3.1. <i>Spectres d'absorption de ANQ, ANQ-MMA et ANQ-ST (Chapitre 2)</i>	205
5.3.2. <i>Etude de la complexation du plomb (II) par ANQ-MMA ou ANQ-ST (Chapitre 2)</i>	205
5.3.3. <i>Etude préalable de la complexation des monomères avant polymérisation (Chapitre 3)</i>	206
5.4. <i>Elaboration des IIPs et NIPs (Chapitre 3)</i>	207
5.4.1. <i>Test de polymérisation de ANQ-MMA et ANQ-ST</i>	207
5.4.2. <i>Synthèse des IIPs et NIPs</i>	207
5.4.3. <i>Test de lavage des polymères à l'acide nitrique et à l'EDTA</i>	209
5.4.4. <i>Procédure de lavage des polymères</i>	210
5.5. <i>Détermination des propriétés d'adsorption des polymères (Chapitre 4)</i>	211

5.6. Mesures de spectroscopie de fluorescence.....	211
5.6.1. Fluorescence de ANQ et des monomères ANQ-MMA et ANQ-ST (Chapitre 2)	211
5.6.2. Fluorescence des polymères (Chapitre 4)	212
5.6.3. Décomposition PARAFAC.....	213
Références	215

Liste des abréviations

2-VP	2-vinylpyridine
4-VP	4-vinylpyridine
AA	Acide acrylique
AAS	Spectrométrie d'absorption atomique
ACN	Acétonitrile
AcOH	Acide acétique
AIBN	Azobisisobutyronitrile
AIBN	Azobisisobutyronitrile
ANQ	5-((anthracène-9-ylméthylène)amino)quinolin-10-ol
ANQ-MMA	(10-(8-hydroxyquinolin-5-ylimino)méthyl)anthracène-9-yl)méthyl-méthacrylate
ANQ-ST	((10-((4-vinylbenzyloxy)méthyl)anthracène-9-yl)méthylèneamino)quinoline-8-ol
ANQ-V	5-((vinylanthracène-9-yl)méthylèneamino)quinolin-8-ol
CPE	Electrode de pâte de carbone
DEM	(diéthylamino)éthylméthacrylate
DGT[©]	Diffuse gradient in thin film
DMF	N,N-diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DVB	Divinylbenzène
ECH	Epichlorohydrine
EDTA	Acide éthylènediaminetétraacétique
EGDMA	Diméthacrylate d'éthylène glycol
EtOH	Ethanol
FAAS	Spectroscopie d'adsorption atomique de flamme
GLA	Glutaraldéhyde
HEMA	Hydroxyéthylméthacrylate
HEPES	Acide 4-(2-hydroxyéthyl)-1-pipérazine éthane sulfonique
ICP-AES	Spectrométrie d'émission atomique à couplage inductif
ICP-MS	Spectroscopie de masse à couplage inductif
ICP-OES	Spectrométrie d'émission optique à couplage inductif

IIP	Polymères à empreintes ioniques
IRTF	Infra-rouge à transformée de Fourier
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
LC-MS	Chromatographie liquide couplée à la spectroscopie de masse
LOD	Limite de détection
LOQ	Limite de quantification
MAA	Acide méthacrylique
MBAA	N-N'-méthylèneisacrylamide
MEB	Microscopie électronique à balayage
MEEF	Matrice d'excitation-émission de fluorescence
MeOH	Méthanol
MIP	Polymères à empreintes moléculaires
MMA	Méthacrylate de méthyle
NIP	Polymères non-imprimés
NIPAM	N-Isoprolacrylamide
OM-BV	Orbitale moléculaire la plus basse vacante
OM-HO	Orbitale moléculaire la plus haute occupée
OMS	Organisation mondiale de la santé
PCT	Transfert de charge photo-induit
PET	Transfert d'électron photo-induit
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SPE	Extraction en phase solide
TEMED	Tétraméthylène diamide
TEOS	Orthosilicate de tétraéthyle
THF	Tétrahydrofurane
TMPTMA	Triméthacrylate de triméthylolpropane

Introduction générale

Introduction générale

La pollution de l'eau par les métaux est une question cruciale dans la perspective de la Directive Cadre Stratégie pour le Milieu Marin (Directive 2008/56/CE du Parlement Européen) visant à atteindre ou maintenir le bon état écologique de ce milieu mais également, plus largement, dans l'optique d'un impact raisonné de l'Homme sur la nature. L'anthropisation est la principale cause de cette pollution, au travers de rejets industriels, agricoles ou urbains. Ces apports mènent à des concentrations importantes de métaux dans les eaux de mer, eaux souterraines et eaux douces. Parmi les contaminants métalliques, le plomb est un des plus toxiques pour les écosystèmes. C'est un élément particulièrement dangereux car il s'accumule dans les sols et les organismes vivants, ce qui entraîne un impact avéré sur les divers maillons des chaînes alimentaires et l'équilibre même des écosystèmes. A cause de sa toxicité, de nombreuses institutions liées à la surveillance de la santé humaine (le Code du travail, par exemple) fixent le niveau maximal de plomb dans le sang à $30 \mu\text{g.dL}^{-1}$. Lorsqu'il est ingéré ou inhalé, il peut avoir de graves conséquences sur le système nerveux ou le système digestif. Cette nocivité est maintenant pleinement admise par la réglementation, ainsi la Directive Européenne 98/83/CE relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine a fixé la concentration limite en plomb à $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ en 2013.

Les milieux portuaires et côtiers sont parmi les milieux les plus pollués puisque ce sont non seulement les zones de réceptacle ultime des eaux fluviales et de ruissellement, mais ils concentrent également un grand nombre d'activités humaines. La majorité des contaminants se retrouve dans les sédiments qui peuvent devenir ainsi source de contamination pour la colonne d'eau. Initié en 2015, le projet PREVENT (PRotection du littoral méditerranéen : Evaluation, surveillancE, conséqueNces), coordonné par l'Axe Mer Environnement et Développement Durable (MEDD) de l'Université de Toulon, et associant neuf laboratoires de l'Université, cherche à mieux évaluer l'impact de l'anthropisation que subissent les zones côtières, notamment en mer Méditerranée. Un des objectifs principaux de ce projet PREVENT est de développer de nouveaux outils permettant la surveillance de polluants et un meilleur contrôle de l'impact des activités humaines sur l'écosystème. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de thèse.

Les polymères à empreintes ioniques représentent une solution attractive pour le développement de nouveaux outils visant à une détection optimale du plomb (II) et à une surveillance active des milieux. Ces matériaux poreux sont préparés en présence d'une espèce ionique cible autour de laquelle est construit un réseau polymère tridimensionnel. Ainsi, après le relargage de l'ion cible, des cavités, dites empreintes, spécifiques à l'espèce ionique cible, sont générées. Ces matériaux présentent donc un fort pouvoir de reconnaissance. Plusieurs techniques de détection peuvent leur être associées. Parmi celles-ci, la fluorescence, simple à mettre en œuvre, très sensible et permettant de réaliser des mesures rapides, est particulièrement attractive. Par conséquent, l'objectif principal de ce travail de thèse est d'élaborer de nouveaux polymères à empreintes ioniques dits « fluorescents » pour la détection du plomb en milieu naturel. Le but est de mettre au point un polymère dont le signal de fluorescence augmente en présence de plomb (II).

Après une présentation de l'impact du plomb sur les écosystèmes et des techniques usuelles de détection de cet élément, ainsi qu'un rappel sur les points clés des stratégies de synthèse des polymères à empreintes ioniques, le premier chapitre fait un point sur l'état de l'art concernant les polymères à empreintes ioniques spécifiques pour le plomb (II) et les polymères à empreintes ioniques fluorescents. Cette recherche permet notamment d'étudier les propriétés et caractéristiques des polymères à empreintes ioniques pour le plomb (II) décrits dans la littérature et de sélectionner des critères concernant l'élaboration des polymères de ce travail.

Débutant par une explication sur le principe de fonctionnement des fluoroionophores, molécules fluorescentes dont les propriétés optiques changent selon leur chélation avec une espèce ionique cible, le deuxième chapitre traite de la rétrosynthèse et de la synthèse de monomères fluorescents originaux spécifiques au plomb (II) développés dans ce travail. Les propriétés de fluorescence de ces fluoroionophores ont été évaluées en milieu simple et complexe.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse et aux caractérisations physico-chimiques de nouveaux polymères à empreintes ioniques pour le plomb (II). Ainsi, utilisant les monomères synthétisés, l'élaboration des polymères par polymérisation par précipitation a été réalisée. Les diverses caractérisations ont permis d'étudier la porosité des matériaux obtenus et de vérifier l'intégration des monomères dans la matrice polymère.

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude des performances des polymères et de leurs propriétés de fluorescence pour la détection du plomb (II). Par conséquent, les capacités d'adsorption des polymères ont été déterminées et leurs caractéristiques de fluorescence ont été évaluées. Enfin, leur efficacité en milieu naturel a été validée.

Chapitre 1 - Bibliographie

Chapitre 1 - Bibliographie	13
1.1. <u>Toxicité du plomb et techniques d'extraction/préconcentration ou de détection</u>	13
1.1.1. Impact du plomb sur le corps humain et dans l'environnement	13
1.1.1.1. <i>Effets du plomb sur le corps humain.....</i>	13
1.1.1.2. <i>Impact du plomb dans l'environnement</i>	14
1.1.2. Techniques utilisées pour l'extraction/préconcentration et la détection du plomb ...	16
1.1.2.1. <i>Techniques utilisées pour l'extraction/préconcentration du plomb (I).....</i>	16
1.1.2.2. <i>Techniques utilisées pour quantifier ou détecter le plomb</i>	17
1.1.2.2.1. <i>Capteurs passifs de type DGT (Diffuse Gradient in Thin film)</i>	17
1.1.2.2.2. <i>Capteurs actifs</i>	19
1.2. Polymères à empreintes ioniques (IIP)	21
1.2.1. Polymères à empreintes moléculaires.....	21
1.2.2. Polymères à empreintes ioniques	22
1.2.2.1. <i>Synthèse des IIPs</i>	22
1.2.2.1.1. <i>Immobilisation chimique.....</i>	23
1.2.2.1.2. <i>Piégeage d'un ligand non-polymérisable dans un réseau polymère</i>	24
1.2.2.1.3. <i>Réticulation de chaînes de polymères linéaires.....</i>	25
1.2.2.1.4. <i>Impression de surface</i>	26
1.2.2.2. <i>Composants nécessaires pour la synthèse des IIPs</i>	26
1.2.2.2.1. <i>Ligand et comonomères.....</i>	26
1.2.2.2.2. <i>Agents de réticulation</i>	27
1.2.2.2.3. <i>Amorceur.....</i>	29
1.2.2.2.4. <i>Porogène</i>	29
1.2.2.3. Applications des polymères à empreintes ioniques.....	30
1.2.3.1. <i>Extraction et préconcentration</i>	30
1.2.3.2. <i>Détection.....</i>	30
1.3. IIPs pour le plomb (II).....	31
1.3.1. Ligands utilisés pour les IIPs du plomb (II)	37
1.3.2. IIPs spécifiques du plomb (II) pour l'extraction ou la préconcentration.....	38
1.3.2.1. <i>Préparation d'adsorbants par polymérisation en masse</i>	39
1.3.2.2. <i>Préparation d'adsorbants par polymérisation en suspension, polymérisation en émulsion et polymérisation par dispersion</i>	40
1.3.2.3. <i>Préparation d'adsorbants par polymérisation par précipitation</i>	41
1.3.2.4. <i>Préparation d'adsorbants par impression de surface</i>	42

1.3.2.5. <i>Préparation d'adsorbants par processus sol-gel</i>	43
1.3.3. IIPs spécifiques au plomb (II) pour la détection.....	44
1.4. <u>Etat de l'art des IIPs fluorescents</u>.....	45
1.5. <u>Positionnement de la thèse</u>.....	48
Références	51

Chapitre 1 - Bibliographie

1.1. Toxicité du plomb et techniques d'extraction/préconcentration ou de détection

1.1.1. Impact du plomb sur le corps humain et dans l'environnement

Le plomb est l'un des métaux les plus anciennement connus et travaillés par l'homme. Ce métal a ainsi été utilisé dès l'âge de bronze. Des pigments à base de plomb ont été retrouvés dans des tombes et dépouilles préhistoriques.¹ Dès l'antiquité, il est utilisé dans les cosmétiques comme le fard blanc et dans l'élaboration de pigments comme le minium retrouvé dans des peintures murales ou des fresques. Les premiers caractères d'imprimerie de Gutenberg étaient en plomb.² Malgré une utilisation importante depuis l'ère industrielle, la forte toxicité du plomb a amené à reconsidérer ses usages et à l'interdire, notamment dans les canalisations.³ Cependant, le plomb est toujours à l'origine d'intoxications sévères, plus couramment désormais dans le cas de pollutions accidentelles, tel que, par exemple, l'incendie de Notre-Dame de Paris survenu en avril 2019.^{4,5}

1.1.1.1. Effets du plomb sur le corps humain

Au Moyen-Âge, les alchimistes associaient le plomb à la planète Saturne, c'est pourquoi l'intoxication au plomb porte le nom de saturnisme. Le plomb peut pénétrer le corps humain par inhalation ou ingestion mais ne passe pas à travers la peau. L'ingestion de plomb peut provenir de certains aliments, comme les végétaux, les produits de la mer, les boissons et les viandes susceptibles d'être contaminés.⁶⁻⁸ De très faibles quantités sont aussi présentes dans la fumée de cigarette. Le plomb peut également être retrouvé dans l'eau potable suite à la corrosion des tuyaux d'adduction. Ce métal ne joue aucun rôle dans le corps humain et ne compte pas parmi les éléments nécessaires à la vie, il n'a que des effets nocifs.⁹ Dans l'organisme, il s'accumule, notamment dans les os et se diffuse dans le sang. Des dizaines d'années sont nécessaires pour l'éliminer. D'après le Ministère des Solidarités et de la Santé, même à de faibles concentrations dans le sang, cet élément peut provoquer des troubles irréversibles (Tableau 1-1).^{10,11} Les effets toxiques du plomb (II) sur le corps humain dépendent

de la durée et du temps d'exposition. Ce métal a surtout un effet néfaste sur la moelle osseuse, les systèmes nerveux et digestif.

Tableau 1-1. Effets du plomb sur le corps humain^{10,11}

Concentration en plomb dans le sang ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Effets du plomb sur le corps humain
50-100	Hypertension artérielle - Troubles cognitifs - Retard de développement chez l'enfant - Risques de maladies rénales - Diminution de l'acuité visuelle
100-500	Risque d'infertilité – Problèmes de développement du fœtus – Inhibition d'hémoglobine et de la synthèse de la vitamine D – Troubles mentaux (saturnisme) – Risque de maladie encéphaliques
500-1000	Anémie – Troubles digestifs
>1000	Coma - Risque d'intoxication mortelle

Cette toxicité du plomb a été prise en compte par les instances décisionnaires. Ainsi, la concentration maximale en plomb contenu dans l'eau destinée à la consommation a été fixée par l'Union Européenne à $25 \mu\text{g.L}^{-1}$ en 1998 et a été abaissée à $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ en 2013^{12,13} conformément à la valeur recommandée par l'Organisation Mondiale de la Santé.¹⁴ Suivant les aliments, la concentration dans la nourriture est limitée de $0,02$ à 1 mg.kg^{-1} .¹⁵ Les peintures au plomb ont été interdites en France en 1948 mais l'interdiction des canalisations en plomb date seulement de 1995.^{16,17}

1.1.1.2. Impact du plomb dans l'environnement

En milieu marin, le plomb est présent sous différentes formes. Une partie du plomb s'adsorbe sur les organismes vivants et sur les particules en suspension, ce qui correspond à la fraction particulaire. Le plomb possède ainsi une forte affinité avec des oxydes comme l'oxyde de manganèse et l'oxyde de fer.¹⁸ L'autre partie est la phase dissoute qui est composée de la forme ionique libre Pb^{2+} , d'hydroxydes, de complexes inorganiques et de complexes organiques. Dans l'eau de mer, c'est à dire pour un pH variant de 7 à 9, les complexes

inorganiques PbCO_3 , PbCl^+ et PbCl_2 sont prédominants (Figure 1-1).¹⁹ A l'heure actuelle est considéré comme toxique la fraction labile composée de la forme libre Pb^{2+} , des complexes inorganiques et des hydroxydes.

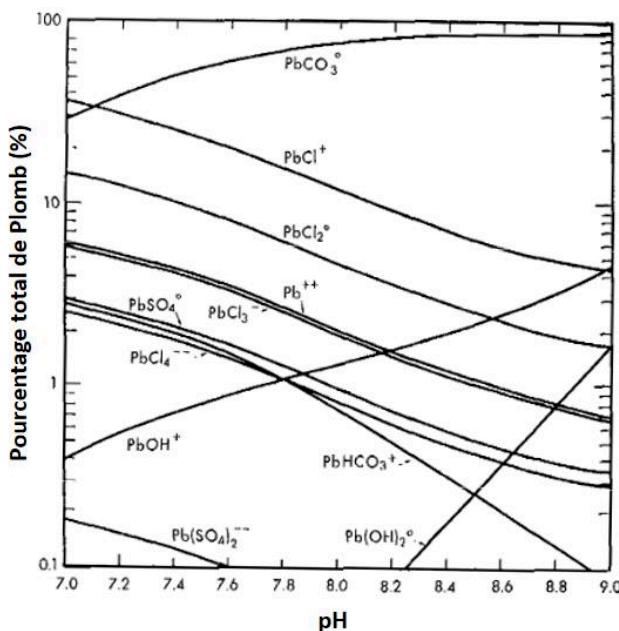


Figure 1-1. Distribution des espèces chimiques du plomb dans l'eau de mer à 25°C à pression atmosphérique en fonction du pH.¹⁹

Le plomb est naturellement présent dans l'environnement. Cependant avec l'activité humaine, les concentrations de plomb dans la nature peuvent devenir trop élevées et mettre en péril les écosystèmes.⁸ La majeure partie de la contamination dans l'environnement provient d'activités industrielles comme l'activité minière, l'imprimerie ou la métallurgie qui déversent des quantités non-négligeables de plomb (II) dans la nature.²⁰

D'après l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement, le plomb est le deuxième métal lourd le plus polluant.²¹ Au travers de processus d'adsorption, ce métal a tendance à s'accumuler dans les sols et la chaîne alimentaire.²²

La remise en suspension des sédiments contaminés (activités industrielles, eaux de ruissellement), par exemple par le trafic maritime, est le principal risque de pollution.²³ Dans la Rade de Toulon, par exemple, 102 tonnes de plomb sont stockées dans une tranche de 0 à 5 cm de profondeur ce qui représente un risque important de contamination.²⁴ La Figure 1-2 représente le gradient de concentration en plomb dans la Rade de Toulon, allant de très faibles concentrations, proches des concentrations du fond géochimique de la mer Méditerranée, à

des concentrations plus importantes pouvant atteindre 13 nmol.L^{-1} .²⁵ La toxicité et la capacité de bioaccumulation du plomb (II) expliquent la nécessité de détecter le plomb dans l'environnement, même à de faibles concentrations. La concentration maximale acceptable en plomb en milieu marin a été fixée à $7 \mu\text{g.L}^{-1}$ par un arrêté relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface.²⁶

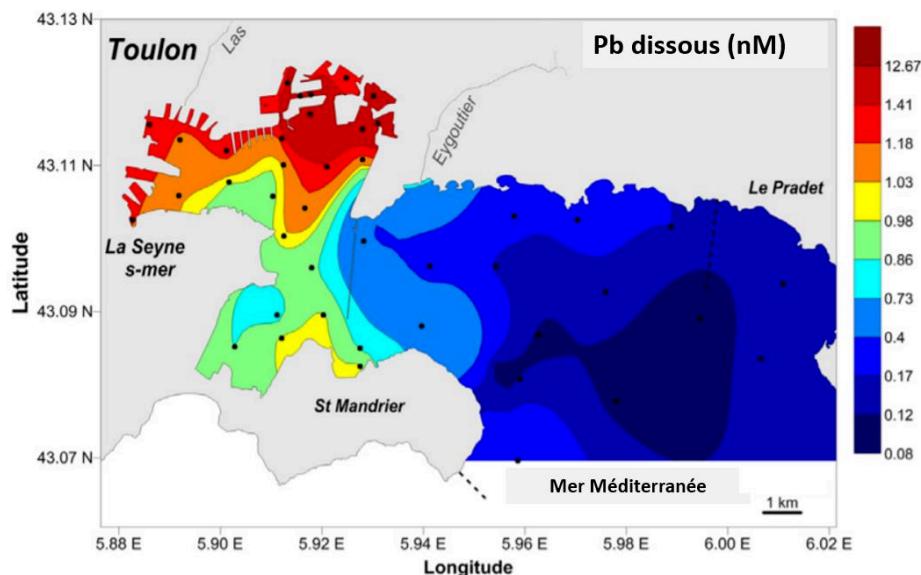


Figure 1-2. Carte du plomb dissous dans la Rade de Toulon en février 2015²⁵

1.1.2. Techniques utilisées pour l'extraction/préconcentration et la détection du plomb

1.1.2.1. Techniques utilisées pour l'extraction/préconcentration du plomb (II)

Pour extraire ou préconcentrer le plomb des matrices environnementales, différentes techniques sont utilisées comme la précipitation²⁷, la flocculation²⁸, la filtration par des membranes²⁹ ou l'osmose inverse³⁰. Mais la technique la plus utilisée est l'extraction en phase solide (SPE de l'anglais « Solid Phase Extraction »). En effet, cette méthode est peu onéreuse en termes d'équipement, flexible, rapide, elle consomme peu de solvant et elle est compatible avec de nombreuses techniques de mesures. Le principal objectif de la SPE est de séparer une cible d'une matrice liquide en l'adsorbant sur un solide poreux puis en l'éluant sélectivement.³¹ Les étapes de l'extraction en phase solide sont décrites dans la Figure 1-3.^{32,33} La première étape consiste à conditionner un adsorbant piégé entre deux frittés avec un

solvant comparable à la solution à analyser. L'échantillon est ensuite percollé sur l'adsorbant puis lavé avec un solvant ayant un faible pouvoir d'élution dans le but d'éliminer les composants indésirables. Enfin, l'analyte ciblé peut être extrait avec un solvant approprié. La SPE permet ainsi l'extraction ou la préconcentration d'une grande quantité d'éléments traces ciblés.



Figure 1-3. Etapes de l'extraction en phase solide^{32,33}

Le choix de l'adsorbant est crucial pour une bonne extraction ou préconcentration. Les adsorbants les plus souvent utilisés pour le plomb (II) sont la bentonite³⁴, la silice³⁵, des déchets naturels³⁶, le charbon actif ou des résines polymères^{37,38}. Ces adsorbants ont une importante surface spécifique, une bonne stabilité et physique et permettent souvent d'avoir une capacité d'adsorption supérieure à 230 mg.g⁻¹ mais manquent de sélectivité dans des échantillons réels.³⁹ Ainsi, d'autres espèces peuvent être co-extraietées en même temps que le plomb.

1.1.2.2. Techniques utilisées pour quantifier ou détecter le plomb

1.1.2.2.1. Capteurs passifs de type DGT (Diffuse Gradient in Thin film)

Dans le domaine environnemental, les capteurs dits passifs présentent un grand intérêt car ils permettent d'étudier l'accumulation d'un polluant sur une période déterminée, pouvant varier de quelques heures à quelques semaines. Leur principe est basé sur la capture d'éléments cibles par une phase de reconnaissance suivie d'une étape de relargage en solution avant une quantification en laboratoire. Un type de capteur passif spécifique au dosage des éléments métalliques est particulièrement intéressant de par sa souplesse de mise en œuvre

et son faible coût : il s'agit des systèmes dits DGT[©] (Diffuse Gradient in Thin film, dispositif de gradient de diffusion en couche mince).⁴⁰

Un dispositif DGT[©] est composé d'un support sur lequel est déposée une résine chélatante, permettant l'adsorption des espèces ciblées, associée à un hydrogel, souvent de type polyacrylamide (Figure 1-4).⁴¹ La diffusion, contrôlée par les propriétés physiques du gel et la concentration en métal dans le milieu à échantillonner, détermine la cinétique d'accumulation sur la résine. Cette dernière phase, contenant une fonction chélatante, permet d'accumuler les analytes. Un des points les plus importants pour développer des DGTs est donc de bien choisir la résine chélatante pour avoir une accumulation sélective. Le filtre, souvent en cellulose ou en polyéthersulfone, protège l'hydrogel.⁴² Un des grands avantages de ce type de capteurs est qu'ils ne mesurent pas toutes les espèces présentes dans le milieu analysé mais seulement les espèces qui peuvent diffuser à travers l'hydrogel et qui peuvent s'accumuler sur la résine chélatante.

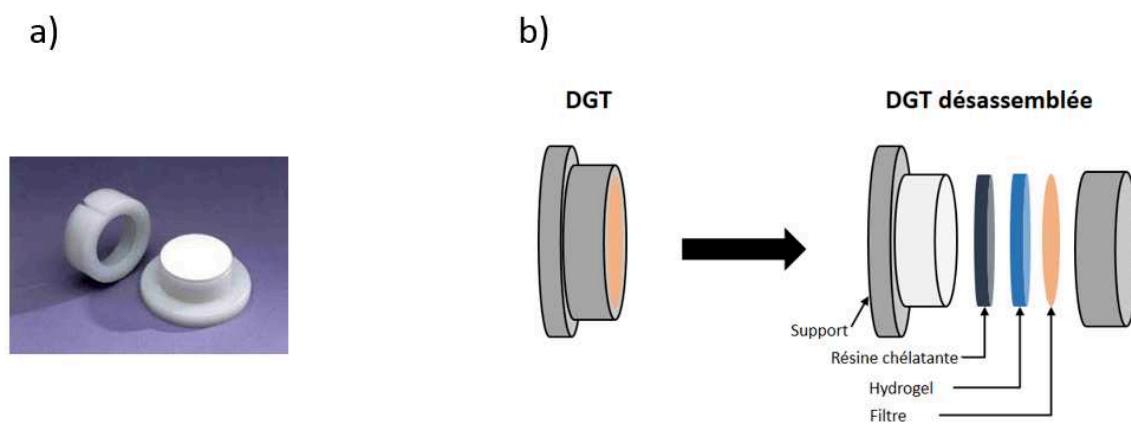


Figure 1-4. a) Image d'un dispositif DGT et b) schéma de sa structure

Ce dispositif permet de relier la quantité de métal accumulé à la concentration en métaux dits "labiles" (fraction assimilable) présents dans l'échantillon à analyser.⁴³ La détermination des métaux se fait en laboratoire après récupération de la DGT[©], séparation de la résine, extraction de la fraction accumulée au moyen de solutions en général acides puis utilisation de techniques d'analyses classiques. Ces différentes étapes peuvent introduire non seulement un biais temporel dans l'obtention d'une réponse mais également un risque non négligeable de contamination. Un autre inconvénient est que la plupart DGTs sont basées sur des résines non sélectives, complexant ainsi une large gamme d'éléments métalliques.

Les résines chélatantes classiquement utilisées dans des capteurs de type DGT[©] pour la détection du plomb (II) sont la résine Chelex-100⁴⁴ ou le poly(éthylènime)^{45,46}. Par exemple, Desaulty et al. ont utilisé des DGT[©] de l'entreprise DGT[©] Research.⁴² Ces capteurs sont composés d'un filtre avec des pores de 0,45 µm, d'un hydrogel et d'une résine chélatante classique (Chelex-100). Après immersion dans des rivières ou des eaux souterraines, la DGT[©] a été désassemblée et la concentration en plomb a été mesurée. Cependant, les capteurs n'ont pas été testés en milieu naturel. Sui et al. ont utilisé le poly(éthylènime) comme agent chélatant pour développer des DGTs pour la mesure de plomb (II) et d'autres métaux lourds.⁴⁵ Le capteur a permis de mesurer avec précision la concentration de plomb (II) mais n'est pas sélectif pour cet ion. En effet, le système DGT[©] a mesuré 99,2 % ± 3,4 % du plomb (II) d'une solution synthétique.

1.1.2.2.2. Capteurs actifs

Pour quantifier le plomb, plusieurs méthodes analytiques, souvent associées à une étape de préconcentration, ont été développées dont un grand nombre de techniques spectroscopiques permettant de cibler des gammes différentes : la spectroscopie de fluorescence à rayon X (limite de détection moyenne de 20 µg.L⁻¹)⁴⁷, la spectroscopie d'absorption atomique de flamme (FAAS de l'anglais « Flame Atomic Absorption Spectroscopy ») (limite de détection de 2,6 µg.L⁻¹)⁴⁸, la spectroscopie d'absorption atomique par four graphite (limite de détection de 0,9 µg.L⁻¹)⁴⁹, la spectroscopie d'absorption atomique par génération d'hydrure (limite de détection de 0,02 µg.L⁻¹)⁵⁰, ou encore la spectroscopie de masse à couplage inductif (ICP-MS de l'anglais « Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry ») (limite de détection pouvant atteindre 0,005 µg.L⁻¹)^{51,52}. L'électrochimie (sur goutte de mercure) est également utilisée car la limite de détection correspondante est très basse (environ 0,005 µg.L⁻¹)⁵³. Cependant son utilisation demande des précautions contraignantes (e.g. sensibilité aux contaminations, gamme plus restreinte de métaux analysables).

La surveillance d'une pollution chimique en milieu aqueux passe souvent par l'utilisation de capteurs. Les capteurs actifs permettent de faire une mesure directe en transformant la détection d'une espèce cible en un signal mesurable. Ils comportent donc une phase de reconnaissance physiquement associée à une phase de transduction. Cette phase de

transduction a pour rôle de transmettre la modulation d'une grandeur chimique ou physique à un détecteur sous forme d'une variation mesurable.⁵⁴

Il existe trois grandes catégories de capteurs selon leur mode de transduction : optique, électrochimique ou piézoélectrique. La solution optique (par mesure d'absorbance ou de fluorescence) est une méthode très sensible qui toutefois se prête difficilement à la miniaturisation en raison d'un rapport bruit/signal qui augmente. Les capteurs électrochimiques présentent l'avantage de pouvoir être miniaturisés sans perte de sensibilité en raison d'un rapport bruit/signal qui diminue, tout en maintenant un faible coût de production. Bien qu'en cours de développement, la voie piézoélectrique reste délicate à mettre en œuvre dans le cas d'analyses dans un milieu liquide.

Il existe quelques capteurs commerciaux pour le plomb (II). Ces capteurs potentiométriques (ELTA ®, Metrohm ®), voltammétriques (AQUAVO ®, APPLITEK ®) ou spectrométriques (AWA Instruments ®, ABB Instrumentations ®) permettent une détection du plomb (II) pour des concentrations de l'ordre du mg.L⁻¹. Plusieurs types de capteurs actifs pour la détection du plomb (II) ont été développés à travers des recherches académiques : des capteurs voltammétriques⁵⁵⁻⁵⁸, des capteurs potentiométriques⁵⁹ et des capteurs optiques avec système de détection utilisant l'absorption UV-visible⁶⁰ ou par fluorescence⁶¹. Ils présentent comme avantages d'être facile à utiliser, d'avoir une bonne sensibilité et un faible coût mais manquent de sélectivité. D'autres capteurs électrochimiques ont aussi vu le jour pour améliorer la sélectivité et la sensibilité pour la détection et la quantification du plomb. Ces capteurs ont par exemple été développés à partir d'électrodes modifiées avec du bismuth⁶², des groupements organiques chélatants⁶³⁻⁶⁵, des particules d'argiles⁶⁶, de la zéolite⁶⁷ ou des oxides⁶⁸. Cependant, l'application de ces capteurs est souvent limitée à cause d'un manque de sélectivité dans des échantillons réels. De plus, bien que ce type de capteurs donne une réponse immédiate sur les concentrations in situ, leur coût relativement élevé et leur procédé de fabrication assez complexe limitent leur utilisation à grande échelle. Ainsi, il est difficilement envisageable de faire un suivi en temps réel de différents points chauds de pollution par de tels capteurs. Un analyseur en flux a été développé pour la détection du plomb (II). Ce système présente, après une étape de préconcentration du plomb (II) et une étape d'élution et optimisation des conditions d'injection, une limite de détection de 2,7 µg.L⁻¹.

¹.⁶⁹

1.2. Polymères à empreintes ioniques (IIP)

1.2.1. Polymères à empreintes moléculaires

A l'origine des polymères à empreintes, les polymères à empreintes moléculaires (MIP, de l'anglais Molecularly Imprinted Polymer) ont commencé à être étudiés suite à l'observation inattendue par Polyakov en 1931 de l'adsorption de dérivés benzéniques par des particules de silice⁷⁰. Ces dérivés avaient été utilisés lors de la synthèse des particules. Les matériaux à empreintes font alors l'objet de recherches et c'est en 1972 que sont synthétisés les premiers polymères à empreintes moléculaires. Wulff développe ainsi des polymères dans le but de résoudre des mélanges racémiques⁷¹ et Klotz élabore des polymères réticulés capables d'adsorber spécifiquement l'hélianthine.⁷²

La technologie des polymères à empreintes moléculaires repose sur la reconnaissance sélective d'une molécule cible.⁷³ Ce sont des matériaux présentant des cavités spécifiques en forme, en taille et pouvant avoir des fonctionnalités complémentaires par rapport à une molécule cible donnée.⁷⁴ Cette propriété particulière vient de leur mode de préparation. Tout d'abord, un monomère fonctionnel interagit avec une molécule cible de manière covalente ou non (liaison de van der Waals, liaison hydrogène, interaction ionique). Après l'addition d'éventuels comonomères, d'un solvant appelé porogène nécessaire à la création de pores dans le matériau final et d'un agent de réticulation, l'étape de polymérisation fournit un polymère hautement réticulé. Une série de lavages, permettant d'extraire du polymère la molécule cible, donne un matériau possédant des cavités spécifiques à cette molécule. Cette technique permet d'avoir une reconnaissance spécifique d'un composé donné. En effet, grâce aux cavités spécifiques formées, appelées « cavités empreintes », la molécule cible peut être captée de façon sélective.⁷⁵

Les propriétés physico-chimiques, la capacité d'adsorption et la sélectivité du matériau peuvent être optimisées en adaptant le choix des monomères, de l'agent réticulant, du porogène et de la technique de polymérisation. Pour vérifier les propriétés de sélectivité du MIP obtenu, un polymère non-imprimé (NIP, de l'anglais Non-Imprinted Polymer) est classiquement synthétisé. Son mode de préparation est identique à celui du MIP mais il n'y a pas d'introduction de molécule cible lors de l'étape initiale.

Les propriétés de sélectivité des MIPs rendent ces matériaux intéressants pour des applications comme la chromatographie⁷⁶, la séparation de mélanges chiraux⁷⁷, la catalyse⁷⁸, l'extraction en phase solide⁷⁹ ou les capteurs⁸⁰.

1.2.2. Polymères à empreintes ioniques

Les premiers polymères à empreintes ioniques (IIP, de l'anglais Ion Imprinted Polymer) sont apparus en 1976.⁸¹ Nishide et al. réalisent la réticulation de la poly(4-vinylpyridine) par du 1,4-dibromobutane en présence d'un ion métallique. Le cuivre (II), le fer (III), le cobalt (II) et le zinc (II) ont été testés en tant qu'ions cibles avec succès. La méthode de génération des IIPs est similaire à celle des MIPs, la seule différence étant la cible qui est une espèce ionique. Tout l'enjeu de la synthèse d'un IIP réside dans la préparation d'un complexe métal-ligand avant sa polymérisation avec un agent réticulant dans le but de créer le réseau tridimensionnel.

1.2.2.1. Synthèse des IIPs

Différentes approches ont été étudiées pour élaborer des polymères à empreintes ioniques. Cela peut être réalisé en présence d'un ligand polymérisable, d'un ligand non-polymérisable ou à l'aide de chaînes linéaires de polymères. Quatre voies de synthèse sont décrites (Figure 1-5) : (a) l'immobilisation chimique d'un ligand polymérisable par copolymérisation avec un agent réticulant, (b) le piégeage d'un ligand non-polymérisable dans un réseau polymère, (c) la réticulation de chaînes polymères linéaires portant des groupements chélateurs de métaux, et (d) l'impression de surface.⁸²

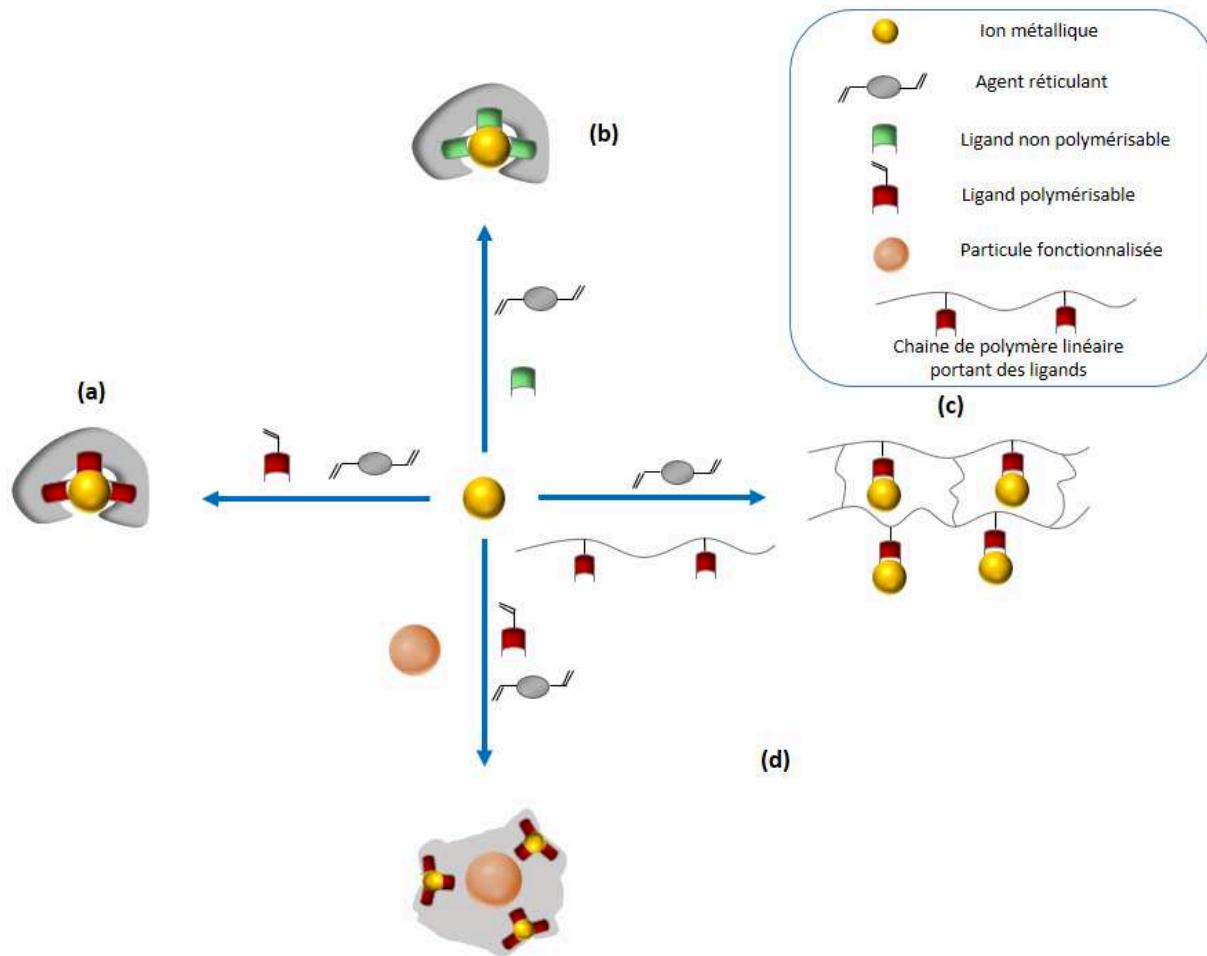


Figure 1-5. Schéma des différentes approches pour l'élaboration de polymères à empreintes ioniques : (a) l'immobilisation chimique, (b) le piégeage d'un ligand non polymérisable dans un réseau polymère, (c) la réticulation de chaînes polymères linéaires et (d) l'impression de surface

1.2.2.1.1. Immobilisation chimique

L'immobilisation chimique est l'une des approches les plus utilisées pour élaborer des polymères à empreintes ioniques. Deux stratégies de synthèse sont possibles. La méthode la plus simple à mettre en place consiste à mélanger l'espèce ionique cible, le ligand polymérisable et l'agent de réticulation (Figure 1-6.a) et ainsi de préparer le complexe ligand/ion métallique in-situ juste avant l'étape de polymérisation. Après polymérisation, une étape de lavage, pour extraire l'ion cible utilisé lors de la synthèse, permet d'obtenir les IIPs. L'autre stratégie consiste à isoler le complexe formé entre l'espèce ionique cible et le ligand fonctionnalisé avant de l'introduire dans le milieu de polymérisation (Figure 1-6.b). Cette méthode permet d'apporter du contrôle dans la structure du matériau final.⁸² Pour cela, il est

possible d'isoler le complexe par précipitation. Une autre méthode consiste à préparer le complexe en optimisant les quantités d'ion cible et de ligand fonctionnalisé. En effet, Laatikainen et al. ont montré qu'isoler le complexe par précipitation ou en optimisant le rapport espèce ionique cible/ligand fonctionnalisé permet d'obtenir des IIPs avec des performances similaires.⁸³

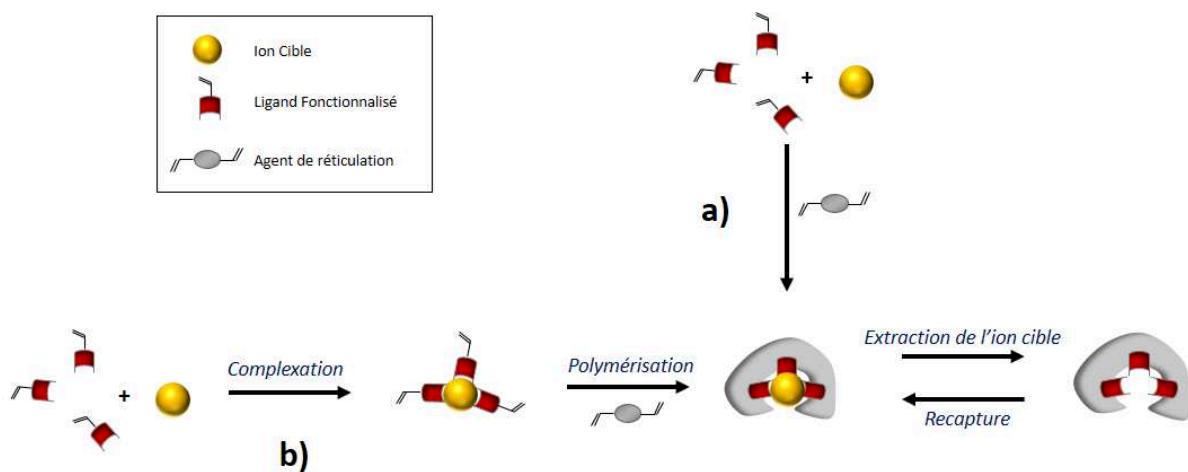


Figure 1-6. Schéma de l'élaboration d'IIPs par immobilisation chimique a) sans isolation du complexe formé entre le ligand fonctionnalisé et l'ion cible ou b) avec isolation du complexe⁸²

Dans le but de simplifier encore plus la procédure, des monomères commerciaux peuvent être utilisés en tant que ligand polymérisable. Ainsi la 4-vinylpyridine a été utilisée pour complexer le mercure (II)⁸⁴, la 1-vinylimidazole pour le cadmium (II)⁸⁵ et l'acrylamide pour le cuivre (II)⁸⁶. Ces ligands polymérisables interagissent avec les ions métalliques par leurs atomes d'azote et d'oxygène. Cependant, la synthèse d'un ligand polymérisable présentant une sélectivité initiale par rapport à l'ion ciblé peut permettre d'améliorer les propriétés de reconnaissance du matériau final.

1.2.2.1.2. Piégeage d'un ligand non-polymérisable dans un réseau polymère

L'élaboration de polymères à empreintes ioniques par immobilisation chimique nécessite un ligand polymérisable avec, de préférence, de bonnes propriétés chélatantes pour l'ion ciblé. Or, il est parfois difficile, voire impossible, d'introduire une fonction polymérisable à un ligand qui peut être relativement complexe. Pour contrer ce problème, piéger un ligand non-polymérisable dans une matrice durant la formation du polymère est une solution. Cette idée

a été introduite pour la première fois par Rao et coll. en 2003 pour extraire le dysprosium (III).⁸⁷ Le complexe formé avec la 5,7-dichloroquinoline-8-ol a été copolymérisé avec de la 4-vinylpyridine, du styrène et du divinylbenzène. L'IIP obtenu présente des coefficients de sélectivité de 2,49 et 2,99 par rapport à l'yttrium (I) et au lutécium (I) respectivement.

Les coefficients de sélectivité k sont définis suivant l'équation suivante :

$$k = \frac{K_d(\text{ion cible})}{K_d(\text{ion interférent})}$$

avec K_d , le coefficient de distribution défini comme étant le rapport de la capacité d'adsorption sur la concentration à l'équilibre.

Pour cette méthode de piégeage, il est nécessaire de vérifier la bonne incorporation du ligand non-polymérisable dans la matrice polymère. De plus, il faut également s'assurer que celui-ci n'est pas non plus relargué lors de l'étape de lavage qui sert à enlever l'ion ciblé. Certains auteurs réalisent cette vérification par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) ou spectroscopie à rayons X.^{88,89}

A travers une étude sur des IIPs spécifiques aux lanthanides dans laquelle jusqu'à 51 % de ligand « piégé » a été relargué, Moussa et al. ont démontré les limites de la synthèse d'IIP par piégeage d'un ligand non polymérisable.⁹⁰ Ainsi bien qu'un des avantages de l'approche par rapport à l'immobilisation chimique soit qu'il n'est pas nécessaire de modifier le ligand pour le rendre polymérisable, le piégeage d'un ligand non polymérisable dans un réseau polymère est très peu stable et il est préférable d'intégrer de façon covalente le ligand au réseau polymère. Cela permet d'augmenter la stabilité du matériau final et d'éviter un possible relargage, une évaporation ou une recristallisation de composants.⁹¹

1.2.2.1.3. Réticulation de chaines de polymères linéaires

La réticulation de chaines de polymères linéaires portant des groupements métaux/ligand est la technique la plus ancienne pour élaborer des polymères à empreintes ioniques. En effet, c'est cette technique qui a été utilisée en 1976 par Nishide et al. lors de la préparation des premiers IIPs par réticulation de chaines linéaires de poly(4-vinylpyridine) avec du 1,4-dibromobutane en présence de différents ions⁸¹. Ensuite, en 1979, Kabanov et al. réticulent

un copolymère de diéthylester d'acide vinylphosphonique avec de l'acide acrylique en présence d'ions métalliques⁹². Depuis, la réticulation de chaînes de polymères linéaires est réalisée principalement sur des polymères linéaires naturels comme la cellulose ou le chitosane. Par exemple, Chen et al. préparent des nanoparticules de chitosane imprimées avec Cu(II), Zn(II), Ni(II), ou Pb(II) en réticulant les chaînes avec de l'épichlorohydrine ou du glutaraldéhyde.⁹³ La complexation a été réalisée avant la réticulation avec les fonctions amines ou hydroxyles.

1.2.2.1.4. Impression de surface

Les IIPs élaborés par immobilisation chimique ou par piégeage d'un ligand non-polymérisable dans un réseau polymère permettent de former des matériaux ayant une bonne sélectivité. Mais la capacité et la cinétique d'adsorption de l'ion cible par ces IIPs peuvent être limitées par une accessibilité difficile des ions aux sites spécifiques incorporés au sein du réseau polymère hautement réticulé. Le risque d'un lavage du polymère insuffisant pour enlever l'ion cible utilisé lors de la synthèse est également non négligeable. L'impression de surface apparaît comme étant une solution à ces problèmes. Elle consiste généralement à introduire à la surface de particules préformées une couche de polymère à empreintes. Après polymérisation et extraction de l'ion cible, les cavités empreintes sont accessibles car principalement situées à la surface du matériau qui peut être de la silice⁹⁴, des nanotubes de carbone⁹⁵, de l'oxyde de titane⁹⁶ ou des particules magnétiques⁹⁷. Ainsi, Saya et al intègrent des polymères à empreintes ioniques pour le plomb (II) par impression de surface sur des nanoparticules de magnétite qui présentent l'avantage d'être facilement isolables.⁹⁸

1.2.2.2. Composants nécessaires pour la synthèse des IIPs

1.2.2.2.1. Ligand et comonomères

Les polymères à empreintes ioniques possèdent des propriétés de sélectivité remarquables pour un ion métallique donné grâce à la méthode de préparation utilisée. La sélectivité du matériau final est fortement influencée par la taille et la forme des cavités formées dans le réseau tridimensionnel et par l'affinité du ligand avec l'ion métallique ciblé. Ce dernier

interagit par les orbitales vides de sa dernière couche de valence avec des électrons donnés par un hétéroatome. Il est très important de choisir un bon ligand pour avoir une reconnaissance spécifique du matériau final.

Des comonomères sont parfois ajoutés comme le méthacrylate de méthyle (MMA)⁹⁹, le styrène¹⁰⁰, la 4-vinylpyridine (4-VP)¹⁰¹, le 2-(diéthylamino) éthyle méthacrylate (DEM)¹⁰², le N-isopropylacrylamide (NIPAM)¹⁰³, l'hydroxyéthylméthacrylate (HEMA)¹⁰⁴, l'acide méthacrylique (MAA)¹⁰⁵ ou le styrène¹⁰⁶. Quelques comonomères fréquemment utilisés sont représentés Figure 1-7.

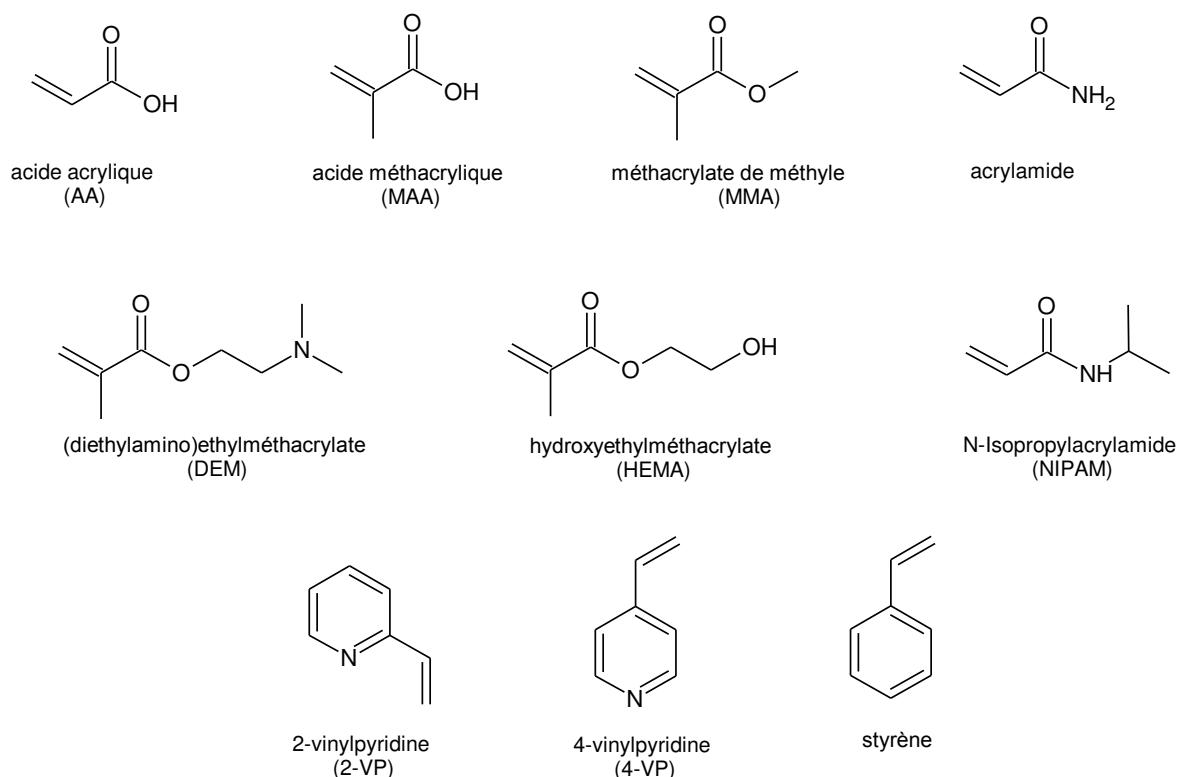


Figure 1-7. Monomères fréquemment utilisés pour la préparation d'IIPs

1.2.2.2.2. Agents de réticulation

Un agent de réticulation est un monomère dont la fonctionnalité est strictement supérieure à 2. Son utilisation est nécessaire pour la formation d'un réseau tridimensionnel rigide. Le matériau final ainsi obtenu est hautement réticulé avec des cavités empreintes piégées dans la matrice polymère. Plus ces cavités sont stables et meilleures seront les performances du polymère. L'agent de réticulation utilisé lors de la synthèse des IIPs a également un impact sur

la porosité du matériau final.⁸² Le diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA) est largement utilisé pour jouer ce rôle. Un autre agent réticulant largement retrouvé dans la littérature est le divinylbenzène (DVB). Etant moins polaire, ce composé a moins de chance d'interagir avec le ligand et l'espèce ionique.¹⁰⁷ Les agents de réticulation fréquemment utilisés pour la préparation d'IIPs sont représentés Figure 1-8. Certains de ces agents de réticulation sont utilisés dans le cas de polycondensation. C'est le cas de l'orthosilicate tétraéthyle (TEOS), du glutaraldéhyde (GLA) et de l'épichlorohydrine (ECH).

L'optimisation du ratio monomère fonctionnel/agent réticulant est intéressante pour optimiser à la fois la porosité et les propriétés de rétention des IIPs. Par exemple, dans une étude, Dam et al. ont utilisé l'acide méthacrylique (MAA) en tant que ligand du cuivre (II) et l'EGDMA comme agent réticulant et montrent qu'en augmentant la proportion d'EGDMA, les particules forment moins d'agrégats, leur diamètre diminue et l'uniformité de l'IIP final est meilleure.¹⁰⁸ Pour la préparation de leurs IIPs, Rammika et al.¹⁰⁷ et Alizadeh et al.¹⁰⁹ remarquent aussi qu'un excès d'agent réticulant est favorable. Meouche et al. observent que le nombre de cavités spécifiques augmente avec la quantité de ligand mais qu'un ratio ligand/agent réticulant optimal peut être trouvé pour améliorer les propriétés de sélectivité du matériau final.¹¹⁰

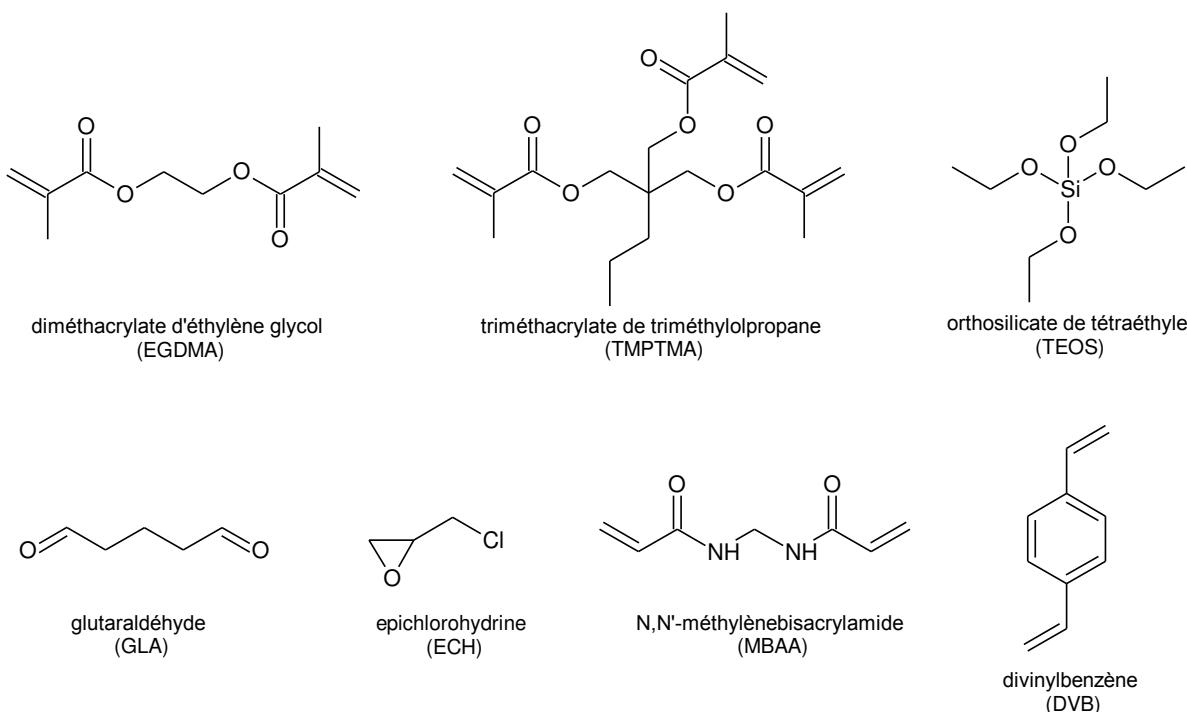


Figure 1-8. Agents de réticulation usuellement utilisés pour la préparation d'IIPs

1.2.2.2.3. Amorceur

L'amorceur est introduit dans le milieu réactionnel dans le but de produire des radicaux et ainsi de permettre la formation du polymère par voie radicalaire. Les radicaux peuvent être créés par décomposition thermique, ionisation ou photolyse.⁸² Dans la majorité des études réalisées, les radicaux sont produits par une rupture homolytique due à une dégradation thermique. Du fait de la compatibilité de sa température de dégradation avec les solvants de polymérisation classiques, l'azobisisobutyronitrile (AIBN) est généralement utilisé. Le peroxyde de benzoyle⁵⁶, le peroxyde d'hydrogène, la tétraméthylène diamine (TEMED)¹¹² ou encore le persulfate de potassium sont également parfois utilisés.¹¹³

Certaines études montrent qu'il est possible de jouer sur la concentration de l'amorceur pour optimiser les propriétés finales. Par exemple, Dam et al. ont observé qu'en augmentant la quantité d'AIBN lors de l'étape d'amorçage, la taille des particules formées diminue et la capacité d'adsorption du polymère finale augmente.¹⁰⁸ Ceci s'explique par le nombre plus important de nuclei dans le milieu réactionnel.

1.2.2.2.4. Porogène

Le porogène joue un rôle essentiel dans la polymérisation d'un IIP puisqu'il impacte directement la structure poreuse du matériau final. Or, il est important d'avoir un grand nombre de cavités accessibles pour la recapture d'ions métalliques. Lors de la synthèse des polymères, tous les composés doivent être solubles dans le porogène : les monomères, le ligand fonctionnalisé, l'amorceur mais aussi l'ion cible sous sa forme libre ou complexée. Cela complique le choix du solvant. De plus, la polarité du solvant peut influencer les interactions entre l'ion cible et le ligand et par conséquent les cavités empreintes, la sélectivité du polymère et les propriétés finales du matériau.¹¹⁴

Le volume de porogène influe également sur la morphologie du matériau final. Par exemple, pour leurs IIPs, Trzonkowska et al. ont observé qu'en multipliant le volume de porogène (ACN) par 2,5, la formation de pores et la surface spécifique augmentent.¹⁰⁶ De plus, le pourcentage d'ion cible imprimé passe de 44 % à 76 %.

Les porogènes les plus utilisés sont le diméthylsulfoxyde (DMSO) et l'acétonitrile (ACN) en tant que solvant polaires aprotiques et l'éthanol, le 2-méthoxyéthanol et le méthanol en tant que solvants polaires protiques.

1.2.3. Applications des polymères à empreintes ioniques

1.2.3.1. Extraction et préconcentration

L'une des plus grandes applications des polymères à empreintes ioniques est l'extraction et la préconcentration de métaux. La préconcentration d'ions métalliques peut s'avérer nécessaire pour réaliser des analyses de milieux complexes, peu concentrés. Les IIPs représentent une nouvelle classe de substrat très intéressante du fait de leur grande stabilité et de la possibilité d'utiliser ces matériaux dans une large gamme de milieux.¹¹⁵ L'extraction en phase solide (SPE) est un domaine pour lequel les IIPs sont les plus largement utilisés.

Un des défis pour l'extraction et la préconcentration des métaux lourds de milieux aqueux pollués est de réussir à adsorber sélectivement une cible donnée. Les polymères à empreintes ioniques offrent une réponse intéressante pour faire face à ce challenge. Un des métaux les plus étudiés, du fait de sa grande toxicité, est le mercure. Liu et al. utilisent le diazoaminobenzène en tant que ligand et l'EGDMA en tant qu'agent de réticulation pour préparer des IIPs spécifiques aux ions mercure (II).¹¹⁶ Le copolymère imprimé est directement intégré dans une colonne pour l'extraction et la préconcentration de mercure (II) de solutions aqueuses. L'IIP a une capacité d'adsorption de 44 mg.g⁻¹ et des coefficients de sélectivité de 132 ; 83,7 et 60,1 par rapport au zinc (II), au cuivre (II) et au cadmium (II), respectivement. De plus les propriétés d'adsorption du polymère imprimé sont recouvrées à 95% après 20 utilisations.

1.2.3.2. Détection

Les polymères à empreintes ioniques présentent de nombreux avantages pour la détection d'ions métalliques. Ils sont stables chimiquement et mécaniquement, permettent notamment d'avoir une bonne sélectivité et d'atteindre des limites de détection basses. Les IIPs sont utilisés comme phase de reconnaissance dans certains capteurs électrochimiques comme des

capteurs potentiométriques¹¹⁷ ou des capteurs voltammétriques.¹¹⁸ Pour ce type de capteurs, un potentiel électrique est créé à la surface d'électrodes. Cela est dû à un processus d'échange d'ions qui a lieu à la surface des deux électrodes dans une solution contenant les ions. C'est ce type de capteurs qui est le plus commercialisé. Afin d'améliorer la sélectivité de tels capteurs, une des électrodes peut être modifiée par intégration d'un IIP.

L'utilisation d'électrodes à base de pâte de carbone (CPE) est la technique la plus commune pour utiliser les polymères à empreintes ioniques pour la détection. Des électrodes à pâte de carbone ont, par exemple, été préparées pour développer des capteurs voltammétriques sélectifs spécifiques au cadmium (II).¹¹⁹ Pour cela, le polymère imprimé spécifique au cadmium (II) synthétisé à l'aide de la 4-vinylpyridine et de l'acide quinaldique a été mélangé à de la pâte de carbone. Les électrodes fabriquées présentent de bonnes caractéristiques analytiques pour la détection de traces de cadmium (II) avec notamment l'absence d'interférences avec des ions tels que le cuivre (II), le mercure (II) et le plomb (II). Il est également possible de les réutiliser sans perte d'efficacité après plusieurs mois de stockage.

1.3. IIPs pour le plomb (II)

Dans le but de mettre en évidence des critères de recherches pour l'élaboration de nouveaux polymères à empreintes ioniques spécifiques pour le plomb (II), un état de l'art des IIPs pour le plomb (II), publiés jusqu'en 2018, a été réalisé. Parmi les 61 études dénombrées, deux principaux groupes ont été mis en évidence suivant l'application directe des polymères.

Un premier groupe d'IIPs ayant pour application l'extraction ou la préconcentration du plomb (II) est affiché dans le Tableau 1-2. Les principales caractéristiques de synthèse de ces polymères comme le choix du ligand, important pour une reconnaissance sélective du plomb (II), de l'agent de réticulation, du porogène ou de la technique de polymérisation utilisée y sont répertoriées. De plus, quelques propriétés sur leurs caractérisations et leur(s) application(s), comme la technique choisie pour la détection du plomb (II), la capacité d'adsorption maximale, importante pour une application visant à extraire ou à pré-concentrer le plomb (II), ou la nature des échantillons analysés, sont données.

Un deuxième groupe d'IIPs préparés pour la détection du plomb (II) est affiché dans le Tableau 1-3. De même, leurs principales conditions de synthèse sont indiquées ainsi que quelques

informations sur leur caractérisation et leur application comme la méthode choisie pour détecter le plomb (II), le domaine de linéarité, la limite de détection, importante pour une application concrète de détection, et la nature des échantillons testés.

Chapitre 1 - Bibliographie

Tableau 1-2. IIPs élaborés pour l'extraction ou la préconcentration du plomb (II), leurs principales caractéristiques de synthèse et leurs propriétés

CARACTERISTIQUES DE SYNTHESE				PROPRIETES				Réf.	
Ligand	Agent de réticulation	Porogène	Technique de préparation	Technique de détection	Application	Capacité d'adsorption (mg.g ⁻¹)	Echantillons étudiés		
I	chitosane	GLA	n-octane, eau	Polymérisation par dispersion	AAS	Extraction	50,89	/	120
	chitosane	GLA	/	Electrospinning	AAS	Extraction	570	solutions aqueuses	121
	chitosane	GLA	eau	Polymérisation par précipitation	FAAS	Extraction	359,68	eau naturelle	122
	chitosane	GLA	n-octanol, eau	Polymérisation en suspension	AAS	Extraction	76,8	solutions aqueuses	123
	chitosane	GLA	eau	Polymérisation par précipitation	AAS	Extraction	105,7	solutions aqueuses	93
	chitosane	SiO ₂	eau	Impression de surface (sur silice)	FAAS	Extraction	38,01	/	124
	chitosane	γ-(2,3-époxypropoxy) propyltriméthoxysilane	eau	Impression de surface (sur silice)	FAAS	Extraction	36,56	eau de rivière, eaux usées, boues	125
	chitosane	glycidoxypyropyltriméthoxysilane	eau	Impression de surface (sur nanoparticule de TiO ₂), Processus sol-gel	FAAS	Séparation, Préconcentration	22,7	eau naturelle	96
	chitosane	ECH	eau	Polymérisation par précipitation	AAS	Extraction	30,5	solutions aqueuses	126
	polyéthylèneimine	ECH	EtOH	Impression de surface (sur gel de silice)	AAS	Extraction	30,69	/	127
	polyéthylèneimine	époxychloropropane	eau	Impression de surface (sur Fe ₃ O ₄)	FAAS	Extraction	123	eaux usées	128
	fucoidan (polysaccharide)	TMOS	eau	Polymérisation par précipitation	AAS	Extraction en Phase Solide	30	/	129
	chondroïtine sulfate	SiO ₂	eau	Processus sol-gel	AAS	Extraction en Phase Solide	20	/	130
	poly(vinyl alcool), acide polyacrylique	GLA	eau	Polymérisation en solution	ICP-OES	Extraction	207,6	solutions aqueuses	131
	morin (3,5,7,2',4'-pentahydroxyflavone), 4-VP	EGDMA	/	Polymérisation en masse	GF-AAS	Extraction	39	eaux du robinet, rivière, lac, souterraine, minérale	132
II	acide acrylique	GLA	eau	Greffage sur du chitosane	Titrage EDTA	Extraction	734,3	effluents	133

Chapitre 1 - Bibliographie

CARACTERISTIQUES DE SYNTHESE				PROPRIETES				Réf.
Ligand	Agent de réticulation	Porogène	Technique de préparation	Technique de détection	Application	Capacité d'adsorption (mg.g ⁻¹)	Echantillons étudiés	
MAA	EGDMA, TEOS	toluène	Polymérisation par précipitation	MP-AES	Extraction	41,23	eaux usées	134
MAA, AA, 1,4-butanedioldiacrylate	triéthylènetétramine	MeOH	Polymérisation par précipitation	AAS	Préconcentration	138,6	eau de rivière, sédiments, sols	
imidazole, 4-VP	EGDMA	MeOH	Impression de surface (sur nanoparticules de Fe ₃ O ₄ -SiO ₂)	FAAS	Extraction en Phase Solide	108	fruits et légumes	
MAA, 4-VP	EGDMA	eau, toluène, DMF, acétone	Polymérisation en suspension, Polymérisation en masse	AAS	Extraction en Phase Solide	/	eau du robinet, eau de lac	
4-VP	EGDMA	/	Polymérisation en émulsion inverse	ICP-OES	Extraction	108	légumes	
4-VP, diphénylcarbazone	EGDMA	ACN	Polymérisation en masse	FAAS	Extraction en Phase Solide	75,4	légumes, riz, poisson	
4-VP, acide 1,12-dodecanediol-O,O'-diphényl-phosphonique	TMPTMA	toluène, 2-éthylhexanol	Polymérisation en émulsion	ICP-AES	Extraction	116,9	/	
2-VP, 2-amino-pyridine	EGDMA	ACN, tolène	Polymérisation par précipitation	FAAS	Extraction en Phase Solide, Détection	85,6	eau de mer, eau du robinet	
2-VP	EGDMA	EtOH, eau	Polymérisation en masse	ICP-AES	Extraction	150	/	
dithizone, acrylamide	N,N - méthylène bisacrylamide	DMSO	Impression de surface (sur argile)	FAAS	Extraction	301	/	
hydroxylamine hydrochloride	diéthylènetriamine	eau	Impression de surface (sur nanofibres de carbone)	AAS	Préconcentration, Extraction	883	eaux usées industrielles	143
1-vinylimidazole, 3-(trimethoxysilyl)propylméthacrylate	TEOS	THF	Processus sol-gel	FAAS	Extraction	7,6	solutions aqueuses	144
1-vinylimidazole, 3-(trimethoxysilyl)propylméthacrylate	TEOS	THF	Processus sol-gel	TS-FF-AAS	Préconcentration, Extraction, Détection	3,5	eaux du robinet, minérale, mer synthétique, urine, sédiments marins	145
allythiourea	EGDMA	eau	Impression de surface (sur nanofibres de carbone) - polymérisation en suspension	FAAS	Extraction	47	effluents industriels	146
3-mercaptopropyl triméthoxysilane	TEOS	MeOH, DMF, eau	Processus sol-gel, Impression de surface (sur nanoparticules de Fe ₃ O ₄ -SiO ₂)	FAAS	Extraction	32,58	/	147
3-mercaptopropyl triméthoxysilane	TEOS	MeOH	Impression de surface (sur SiO ₂), Processus sol-gel	FAAS	Préconcentration, Extraction	221	eaux naturelles	148
3-(2-aminoéthylamino) propyltriméthoxysilane	TEOS	EtOH, eau	Impression de surface (sur nanoparticules de Fe ₃ O ₄ -SiO ₂)	FAAS	Extraction	19,61	eau du robinet, eaux de lacs et de rivières	149

Chapitre 1 - Bibliographie

CARACTERISTIQUES DE SYNTHESE				PROPRIETES				Réf.
Ligand	Agent de réticulation	Porogène	Technique de préparation	Technique de détection	Application	Capacité d'adsorption (mg.g ⁻¹)	Echantillons étudiés	
3-aminopropyltriméthoxysilane	gel de silice fonctionnalisé (amino)	MeOH	Impression de surface (sur SiO ₂)	ICP-OES	Extraction en Phase Solide	19,66	eau du robinet, eau de rivière, sédiments	94
acide 2-(allyl sulfure) nicotinique	EGDMA	MeOH, eau	Polymérisation par précipitation	AAS	Extraction	29,67	eaux usées	
3-allylrhodamine	EGDMA	ACN	Polymérisation RAFT	AAS	Extraction	53,8	eaux usées industrielles	
1-2-pyridylazo-2-naphthol	EGMA	DMSO	Polymérisation par précipitation	FAAS	Préconcentration en Phase Solide	41,4	échantillons d'eaux, sédiments marins	
poly(vinyl alcool) - (aminoéthylamino)propyl triméthoxysilane	GLA	eau	Processus sol-gel	Titrage EDTA	Extraction	67,56	eaux usées	
4-vinylbenzo-18-crown-6	EGDMA	toluène, DMF, eau	Polymérisation en émulsion inverse	AAS	Extraction	27,95	eaux naturelles	
1,5-DPC diphénylcarbazide	EGDMA	acétone	Impression de surface (sur nanoparticules de Fe ₃ O ₄)	FAAS	Extraction	124	eaux usées	
8- hydroxyquinoléine	génipine	eau	Greffage sur du chitosane	ICP-MS	Extraction en Phase Solide	235,7	eau du robinet, eaux naturelles	
8- hydroxyquinoléine	DVB	ACN, toluène	Polymérisation par précipitation	ICP-OES	Extraction en Phase Solide	/	eau de mer	
acide N-méthacryloyl-L-aspartique (MAAsp) - HEMA	N,N - méthylène bisacrylamide	eau	Polymérisation radicalaire, Electrophorèse sur gel	ICP-AAS	Membranes cryogels, Recyclage de métaux	122,7	eaux usées synthétiques	104
N-méthacryloyl-(L)-cystéine	EGDMA	toluène	Polymérisation en masse	FAAS	Extraction en Phase Solide	2,01	sédiments	157
3-triéthoxysilyl)propyl-tetrasulfide silice	gel de silice	EtOH	Impression de surface (sur gel de silice)	FAAS	Extraction	46,3	milieux aqueux	158
acide 4-(vinylamino)pyridine-2,6-dicarboxylique	EDGMA	MeOH	Impression de surface (sur des nanoparticules de Fe ₃ O ₄ -SiO ₂)	FAAS	Préconcentration, Extraction	55,89	eau du robinet, eau de mer, eaux du robinet	98
4-(di(1H-pyrazol-1-yl)methyl)phenol (DPP)	3-(triéthoxysilyl)-propyl-isocyanate	THF	Impression de surface (sur silice mésoporeuse)	ICP-AES	Extraction, Détection	344,8	eaux naturelles	159
Base de Schiff (à partir de 2-thiophenecarboxaldéhyde et 3-aminopropyltriméthoxysilane)	TEOS	EtOH	Processus sol-gel	FAAS	Extraction	54,9	/	160
Base de Schiff: 6,6'-(1E,1'E)-(pyridine-2,6-diylbis(azanylil)) bis(methanylidyne)) bis-(2-allylphenol)	EDGMA	MeOH, DMF	Impression de surface (sur nanotubes de carbone)	AAS	Séparation, Préconcentration	115,5	eau de rivière, eau du robinet, eaux usées	95

Tableau 1-3. IIPs élaborés pour la détection du plomb (II), leurs principales caractéristiques de synthèse et de détection

CARACTERISTIQUES DE SYNTHESE				CARACTERISTIQUES DE DETECTION					Réf.	
	Ligand	Agent de réticulation	Porogène	Technique de préparation	Technique de détection	Application	limite de détection ($\mu\text{g.L}^{-1}$) (nmol.L^{-1})	domaine de linéarité ($\mu\text{g.L}^{-1}$) (nmol.L^{-1})	Echantillons étudiés	
II	MAA	EGDMA	ACN	Polymérisation par précipitation	voltammetrie	Electrodes à pâte de carbone	2,7.10 ⁻³ 0,013	0,2 – 160 0,97 – 773	eau de rivière, eau du robinet, farine, riz	161
	MAA	EGMDA	ACN	Polymérisation par précipitation	voltammetrie	Electrodes à pâte de carbone	0,12 0,58	0,2 – 170 0,97 – 821	eau du robinet, eau de rivière, eaux usées	118
	2-VP	EGMDA	DMSO, ACN	Impression de surface (sur nanotubes de carbone)	voltammetrie, AAS	Electrodes à pâte de carbone	0,5 2,4	3,0 – 55,0 14,5 – 266	eau naturelle	162
III	dithizone	EGDMA	DMSO, THF	Polymérisation par précipitation	voltammetrie	Electrodes à pâte de carbone	3,0.10 ⁻⁴ 1,4.10 ⁻³	0,06 – 0,21 0,29 – 1,0	eau du robinet, cosmétiques	163
	terpyridine	EGMDA	DMF	Polymérisation par précipitation	voltammetrie	Electrodes à pâte de carbone	0,023 0,11	0,08 – 2,1 0,39 – 10,1	solutions aqueuses	164
	acide itaconique	EGDMA	ACN	Polymérisation par précipitation	voltammetrie	Electrodes à pâte de carbone	7,9.10 ⁻⁴ 3,8.10 ⁻³	2,1.10 ⁻³ – 16,6 0,010 – 80,2	solutions aqueuses	165
	4-VP, 4-(2-pyridylazo)résorcinol	EGMDA	ACN	Polymérisation par précipitation	voltammetrie	Electrodes à pâte de carbone	6,2.10 ⁻³ 0,030	0,02 – 2,1 0,097 – 10,1	eau naturelle	166
	vinyl-diphénylcarbazide	EGDMA	ACN	Impression de surface (sur des nanoparticules de Fe ₃ O ₄ -SiO ₂)	FAAS	Particules magnétiques	1,3 6,3	/	viandes	167
	arginine	nanotubes de carbone	eau	Impression de surface (sur des nanotubes de carbones), Electropolymerisation	voltammetrie, AAS	Electrodes de graphite	1,6 7,7	6,7 – 204 32,4 – 986	fruits, légumes	168
	3-mercaptopropyl trimethoxysilane	TEOS	EtOH, eau	Processus sol-gel	spectroscopie de fluorescence atomique	DGT	/	/	eau naturelle, eau industrielle	169
	8-hydroxyquinoléine, MAA	EGDMA	DMSO	Polymérisation par précipitation	voltammetrie	Electrodes de carbone	2,1 10,1	10,4 – 1,24.10 ⁴ 50,2 – 6,0.10 ⁴	eaux usées, riz	170
IV	Base de Schiff (à partir de L-cystéine et salicylaldéhyde)	/	EtOH, eau	Impression de surface (sur des électrodes en or)	voltammetrie	Electrodes d'or	41,4 200,0	62,1 – 1,04.10 ⁴ 300 – 5,0.10 ⁴	eau de rivière	171

1.3.1. Ligands utilisés pour les IIPs du plomb (II)

La synthèse des polymères à empreintes ioniques comprend généralement la préparation d'un complexe métal-ligand puis sa copolymérisation avec un agent de réticulation pour obtenir un réseau polymère tridimensionnel comprenant des sites de reconnaissance spécifique. Le choix du ligand est essentiel et joue un rôle important pour la sélectivité du matériau final. Plusieurs types de ligands ou monomères fonctionnalisés ont été répertoriés pour former un complexe avec le plomb (II).

Une première catégorie de ligands est composée de chaînes polymères qui ont été fonctionnalisées (Tableau 1-2 partie I). Parmi ces chaînes de polymères, le poly((β -1,4)-2-amino-2-déoxy-D-glucopyranose) ou chitosane a été souvent retrouvé. Ce biopolymère extrait des coquilles de crustacés est biocompatible, très bon marché, biodégradable et est l'un des polymères les plus présents et accessibles dans la nature.¹⁷² Il présente donc un potentiel intéressant pour des applications telles que les produits biomédicaux, l'industrie agroalimentaire ou le traitement d'eaux usées. Le chitosane est connu pour son fort pouvoir complexant avec de nombreux ions métalliques divalents et plus particulièrement avec les métaux lourds. C'est pourquoi, malgré une bonne stabilité thermique et de bonnes capacités d'adsorption, les IIPs pour le plomb (II) préparés à base de chitosane manquent de sélectivité. De plus, les fonctions hydroxyles et amines du chitosane ne servent pas seulement de sites de complexation mais aident aussi à réticuler les chaînes avec des agents tels que le glutaraldéhyde, par exemple. Ainsi pour améliorer la sélectivité, des groupements fonctionnels sont souvent greffés et d'autres monomères ajoutés. Par exemple, Hande et al. ont utilisé le chitosane réticulé avec du TEOS associé avec un autre réseau polymère utilisant de l'acide méthacrylique et l'EGDMA pour préparer des IIPs spécifiques du plomb (II) avec des coefficients de sélectivités de 39, 53 et 45 par rapport au cuivre (II), au manganèse (II) et au magnésium (II), respectivement.¹³⁴ Ge et al. ont greffé de l'acide acrylique sur le chitosane et utilisé le glutaraldéhyde en tant qu'agent de réticulation.¹³³ Les nanoparticules ainsi préparées présentent une capacité d'adsorption très élevée de 734,3 mg.g⁻¹ et une sélectivité correcte par rapport au mercure (II), au cuivre (II) et au zinc (II). Ces propriétés d'adsorption sont supérieures à celles d'adsorbants plus classiques comme les argiles pour lesquelles les capacités d'adsorption sont au maximum de l'ordre de 240 mg.g⁻¹.³⁹

Une deuxième catégorie de ligands utilisés regroupe les monomères commerciaux classiquement retrouvés lors de la synthèse d'IIPs (Tableau 1-2 et Tableau 1-3 parties II). Par exemple, l'acide méthacrylique (MAA)^{105,134} et la 4-vinylpyridine (4-VP)¹⁶⁶ sont amplement retrouvés pour complexer le plomb (II). Mais les IIPs préparés avec ces ligands ont généralement une faible sélectivité car ils présentent aussi une affinité non négligeable pour de nombreux autres ions métalliques. Ainsi, le développement de nouveaux ligands fonctionnels spécifiques au plomb (II) est nécessaire pour avoir une bonne sélectivité.

La troisième catégorie de ligands retrouvés pour la préparation d'IIPs pour le plomb (II) sont des ligands non classiques, originaux et commerciaux (Tableau 1-2 et Tableau 1-3 parties III). Par exemple, la 8-hydroxyquinoléine (8-HQ) est un agent chélatant bidentate intéressant pour la complexation du plomb (II). Ainsi Huang et al ont greffé cette molécule sur du chitosane pour préparer des IIPs spécifiques au plomb (II) avec une capacité d'adsorption de 235,7 mg.g⁻¹ et des coefficients de sélectivité de 4,5 ; 4,2 ; 9,2 ; 4,1 et 3,8 par rapport au cuivre (II), au zinc (II), à l'argent (I), au magnésium (II) et au fer (III), respectivement.¹⁵⁵ Hu et al. ont utilisé ce ligand pour préparer des capteurs voltamétriques avec une limite de détection de 0,1 µmol.L⁻¹ avec des coefficients de sélectivité de 25, 33 et 33 par rapport au cuivre (II), au cadmium (II) et au manganèse (II), respectivement. Cependant, tout comme pour l'étude de Garcia-Otero et al.¹⁵⁶, le ligand non polymérisable 8-HQ est piégé dans un réseau polymère ce qui est peu stable.

Enfin la dernière catégorie de ligands répertoriés pour l'élaboration d'IIPs spécifique pour le plomb (II) sont des ligands originaux non commerciaux (Tableau 1-2 et Tableau 1-3 parties IV). En effet, l'intérêt de développer de nouveaux ligands est intéressant pour apporter de la sélectivité par rapport à l'ion cible. Certaines bases de Schiff, faciles à synthétiser, produits de la condensation entre une amine primaire et un composé carbonylé, représentent ainsi des ligands appropriés pour complexer le plomb (II).^{95,160,171}

1.3.2. IIPs spécifiques du plomb (II) pour l'extraction ou la préconcentration

L'utilisation de polymères à empreintes ioniques en tant que nouveaux adsorbants présente de nombreux avantages par rapport aux techniques classiquement utilisées pour l'extraction ou la préconcentration du plomb (II). Cela permet notamment d'améliorer la sélectivité, point

clé lorsque les échantillons sont des milieux complexes dans lesquels des impuretés peuvent interférer. L'ensemble des IIPs ayant pour application l'extraction ou la préconcentration de plomb (II) sont regroupés dans le Tableau 1-2.

Plusieurs techniques de polymérisation ont été utilisées pour préparer des IIPs spécifiques du plomb (II). La forme des IIPs obtenus dépend de la technique utilisée : la polymérisation en masse conduit à la formation d'un matériau monolithique, à l'inverse les polymérisations de type hétérogène (polymérisation en suspension et polymérisation en émulsion) ainsi que la polymérisation en dispersion et la polymérisation par précipitation, des polymérisations homogènes, mènent à la création de particules bien définies.

1.3.2.1. Préparation d'adsorbants par polymérisation en masse

La polymérisation en masse est une des techniques de polymérisation les plus utilisées pour préparer des IIPs. Pour ce processus, l'amorceur est introduit avec les monomères dans une très faible quantité de solvant. L'amorceur de polymérisation doit être soluble dans le mélange constitué par les monomères, l'agent réticulant et le solvant.¹⁷³ Après quelques heures, la réaction de polymérisation exothermique génère un bloc de polymère monolithique qui peut alors être broyé et tamisé pour obtenir des particules. Mais cette étape est souvent longue avec une perte de produit.

Esen et al. ont préparé des IIPs spécifiques du plomb (II) par polymérisation en masse et obtiennent après broyage des particules testées en tant que nouvel adsorbant pour l'extraction en phase solide de ce métal de solutions aqueuses avec des coefficients de sélectivité de 68, 110 et 78 par rapport au nickel (II), au cuivre (II) et au cadmium (II), respectivement.¹⁵⁷ Behbahani et al. ont également préparé des IIPs par polymérisation en masse pour l'extraction et la préconcentration du plomb (II) de matrices complexes comme les légumes, le riz ou le poisson, préalablement dissoutes dans de l'acide nitrique et filtrées.¹³⁸ Le ligand employé, la 4-vinylpyridine, permet d'obtenir des particules avec une capacité d'adsorption de 75,4 mg.g⁻¹. Cai et al. ont comparé les propriétés de sélectivité d'IIPs pour le plomb (II) préparés par polymérisation en masse et polymérisation en suspension en choisissant la 4-vinylpyridine et l'acide méthacrylique comme monomère. Les adsorbants ont

été testés pour la préconcentration de plomb (II) et les IIPs obtenus par polymérisation en suspension montrent les propriétés les plus intéressantes.¹⁰⁵

1.3.2.2. Préparation d'adsorbants par polymérisation en suspension, polymérisation en émulsion et polymérisation par dispersion

La polymérisation en dispersion est une polymérisation homogène. Les monomères, l'amorceur et l'ion cible sont dissous dans un porogène. Des particules se forment alors et gonflent dans le milieu au cours de la réaction. Il est nécessaire d'incorporer un stabilisant dans le milieu pour éviter une coagulation.¹⁷⁴ Ce type de polymérisation est très peu utilisé pour la préparation d'IIPs.¹²⁰

La polymérisation en suspension est une technique de polymérisation hétérogène avec deux phases non miscibles : une phase dispersée et une phase continue. Dans la phase dispersée, qui est généralement une phase organique dispersée dans une phase aqueuse, sont solubilisés les monomères, l'amorceur, le porogène et l'ion cible. Cette phase peut être stabilisée par de la gélatine, de l'alcool polyvinyle ou de l'hydroxyéthylcellulose.⁸² Cette technique de polymérisation nécessite un mélange permanent pour générer les gouttelettes de monomère qui agissent comme des mini-réacteurs de polymérisation en masse.¹⁷⁵ L'avantage de cette technique par rapport à la polymérisation en masse est qu'il n'y a plus de problèmes de transfert de chaleur. Il est également possible d'avoir un contrôle sur la taille et la porosité des particules créées en ajustant des paramètres tels que la vitesse d'agitation, la quantité d'agent stabilisant et le porogène utilisé. Des billes sphériques de quelques dizaines de micromètres sont généralement obtenues.¹⁷⁶

Comme la polymérisation en suspension, la polymérisation en émulsion est une polymérisation hétérogène : deux phases sont en jeu. Des gouttelettes de monomères sont mises en émulsion dans une phase continue contenant l'amorceur. L'utilisation d'un tensioactif est nécessaire pour stabiliser l'émulsion qui est dans la plupart des cas une émulsion directe. Un avantage de cette technique de polymérisation est que la viscosité du mélange reste relativement peu élevée malgré une proportion de solide qui dépasse les 50%. De plus, les particules obtenues sont homogènes et de taille régulière.¹⁷⁷ Cependant il reste difficile d'isoler les particules et une contamination par le tensioactif est possible. C'est

pourquoi cette technique est peu utilisée. Zhu et al. ont préparé des microbilles pour l'extraction sélective de plomb (II) de milieux aqueux par polymérisation en émulsion. Le matériau obtenu présente une capacité d'adsorption de $116,9 \text{ mg.g}^{-1}$ et une haute sélectivité par rapport aux ions cobalt (II) et cadmium (II).¹³⁹ Luo et al. ont produit par polymérisation en émulsion inverse des IIPs pour l'extraction sélective de plomb (II) d'échantillons d'eau provenant de milieux naturels.¹⁵⁴ Les coefficients de sélectivité du polymère de 618, 500, 52 et 201 par rapport au zinc (II), au cobalt (II), au nickel (II) et au cadmium (II), respectivement, montrent la bonne efficacité des IIPs.

1.3.2.3. Préparation d'adsorbants par polymérisation par précipitation

La polymérisation par précipitation est proche de la polymérisation en masse. La différence est que la réaction se fait dans un large volume de solvant porogène.¹⁷⁸ Tous les réactifs doivent être au départ solubles dans le porogène. Le polymère formé n'est pas soluble dans le solvant et précipite au fur et à mesure de sa formation. La réaction se poursuit grâce à l'adsorption du monomère sur les particules de polymère.¹⁷⁹ La préparation des polymères dans un large excès de porogène permet de diminuer la viscosité du mélange et de faciliter les transferts de chaleur. Des particules de taille nanométrique à micrométrique sont obtenues ce qui facilite leur utilisation.¹⁷⁹ De plus, aucun additif n'est employé, ce qui facilite les étapes de lavage. Cette technique de polymérisation présente de nombreux avantages qui en font une méthode privilégiée pour la synthèse d'IIPs.

Ainsi, la polymérisation par précipitation est une des techniques de polymérisation les plus utilisées pour préparer des polymères à empreintes ioniques spécifiques au plomb (II). Par exemple, Hande et al. ont obtenu par polymérisation par précipitation des particules de 30-50 nm de diamètres avec une capacité d'adsorption de $41,2 \text{ mg.g}^{-1}$, en synthétisant deux réseaux imprimés pour le plomb (II) en même temps : le premier réseau à partir de chitosane réticulé avec de l'orthosilicate de tétraéthyle, le deuxième à partir d'acide méthacrylique et d'EGDMA.¹³⁴ Ebrahimzadeh et al. ont utilisé la 2-aminopyridine comme ligand du plomb (II) pour préparer des IIPs par polymérisation par précipitation pour l'extraction et la préconcentration de plomb (II) dans des échantillons d'eaux mer avec une capacité d'adsorption de $85,6 \text{ mg.g}^{-1}$.¹⁴⁰

1.3.2.4. Préparation d'adsorbants par impression de surface

L'impression de surface consiste à greffer un polymère à la surface d'un matériau. C'est une technique très utilisée pour l'extraction et la préconcentration du plomb (II).¹⁴⁷ Les matériaux préparés par cette technique possèdent aussi de grandes surfaces spécifiques et une bonne capacité d'adsorption.¹⁴⁶ Pour l'impression de surface, un matériau servant de support est nécessaire. La silice^{94,124,125,127,148,158,159}, des particules magnétiques^{97,128,136,147,149,167}, des nanotubes de carbones^{95,162}, des nanofibres de carbones^{143,146} ou des particules de titane⁹⁶ sont souvent utilisés dans le cas du plomb (II). Sur ce support est greffée une couche de polymère à empreintes ioniques qui capture de façon sélective les ions ciblés grâce aux cavités spécifiques présentes en surface.

Les nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4) sont un des supports les plus utilisés pour l'extraction de plomb (II). Cette catégorie de nanoparticules présente d'excellentes propriétés comme une bonne biocompatibilité, une faible toxicité et a surtout des propriétés magnétiques permettant une récupération aisée en appliquant un champ magnétique.¹²⁸ Ainsi Jiang et al. ont préparé des nanoparticules magnétiques de Fe_3O_4 fonctionnalisées avec du polyéthylèneimine pour élaborer des IIPs spécifiques au plomb (II).¹²⁸ Les nanoparticules magnétiques ainsi préparées ont une capacité d'adsorption de 123 mg.g^{-1} et ont pu extraire le plomb (II) pour cinq cycles sans perte de performances. De même, Dahaghin et al. ont greffé, sur des nanoparticules de magnétite, un IIP spécifique du plomb (II) en utilisant l'imidazole comme ligand et la 4-vinylpyridine pour la préconcentration dans des échantillons de produits agricoles. Les IIPs obtenus ont une capacité d'adsorption de 105 mg.g^{-1} .¹³⁶

La silice mésoporeuse est un matériau également particulièrement utilisé pour l'adsorption de substances toxiques, pour la séparation et la préconcentration de métaux lourds comme le plomb (II). Ce support pour impression de surface dispose d'une forte surface spécifique et d'une bonne stabilité chimique. Cui et al. ont utilisé un monomère bidentate pour fonctionnaliser différents types de silices mésoporeuses. En plus d'une capacité d'adsorption de 344 mg.g^{-1} , les matériaux préparés peuvent extraire le plomb (II) d'échantillons aqueux sans perte d'efficacité après plusieurs utilisations.¹⁵⁹

Pour ses propriétés de surface spécifiques et de stabilité mécanique, le gel de silice sert également de support pour l'impression de surface pour l'extraction sélective du plomb (II).¹⁵⁸

An et al. ont par exemple greffé du polyéthylèneimine, sur des particules de gels de silice.¹²⁷ Les particules présentent des coefficients de sélectivité de 32 et 68 par rapport au zinc (II) et au chrome (III), respectivement. De même, les nanofibres et les nanotubes de carbone sont également utilisés comme support pour l'impression de surface. Ils ont l'avantage de présenter une grande surface spécifique, d'être stables chimiquement et thermiquement et d'avoir un réseau carbone hybridé sp². Ainsi, du fait de leur réactivité, il est facile de fonctionnaliser de tels supports.¹⁴⁶ D'autres types de support plus originaux ont été employés pour préparer des adsorbants modifiés par impression de surface pour l'extraction de plomb. Ainsi, Saadi et al. ont greffé sur des particules d'argile fonctionnalisées des IIPs spécifiques pour le plomb (II). Les particules greffées avec des polymères imprimés sont 180 fois plus efficaces que celles greffés avec des polymères non imprimés. Le matériau final présente une capacité d'adsorption de 301 mg.g⁻¹.¹⁴²

1.3.2.5. Préparation d'adsorbants par processus sol-gel

Le processus sol-gel peut être défini comme la création d'un réseau par une succession de réactions de polycondensation dans un milieu liquide.¹⁰⁵ Ainsi, Fan et al. ont développé de nouveaux adsorbants pour l'extraction de plomb (II) de solutions aqueuses en combinant le processus sol-gel avec l'impression de surface et ont préparé des IIPs greffés sur de la silice avec une capacité d'adsorption de 54,9 mg.g⁻¹ et des coefficients de sélectivité de 2,1 ; 3,0 ; 2,5 et 2,8 par rapport au cuivre (II), au cadmium (II), au nickel (II) et au zinc (II), respectivement.¹⁶⁰ De même, Jiang et al. ont combiné le processus sol-gel avec l'impression de surface en greffant des IIPs pour le plomb (II) sur de la magnétite.¹²⁸ Les particules obtenues ont pu être utilisées pour cinq cycles sans perte d'efficacité avec une capacité d'adsorption de 123 mg.g⁻¹. Tarley et al. ont préparé un nouvel adsorbant organique-inorganique hybride par processus sol-gel.¹⁴⁴ Pour cela, le plomb a tout d'abord été complexé avec le 1-vinylimidazole puis après une étape de polymérisation avec un acrylate et une étape de condensation avec le tétraéthoxysilane, des particules avec une faible capacité d'adsorption de 7,6 mg.g⁻¹ mais une forte sélectivité ont été obtenues. L'adsorbant préparé est utilisé pour l'extraction en phase solide du plomb de divers échantillons comme l'urine ou des solutions pharmaceutiques.

1.3.3. IIPs spécifiques au plomb (II) pour la détection

Peu d'IIPs ont été développés pour la détection du plomb (II) (Tableau 1-3). La majorité des études réalisées ont opté pour une détection par voie électrochimique en fabriquant des électrodes à base d'IIPs.

Ainsi Bahrami et al. ont préparé par polymérisation par précipitation des nanoparticules d'IIPs à base de dithizone comme ligand du plomb(II) qui ont été mélangées avec de la poudre de graphite et de la paraffine pour former des électrodes de pâte de carbone modifiées.¹⁶³ Ces électrodes ont permis la détection du plomb (II) avec une très basse limite de détection de $3,0 \cdot 10^{-4} \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. De la même façon, Luo et al.¹⁶¹ et Alizadeh et al.¹¹⁹ ont fabriqués des électrodes à pâte de carbone en intégrant des IIPs spécifiques pour le plomb (II). Les électrodes présentent de basses limites de détection de $0,0027$ et $0,108 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ respectivement et des domaines de linéarité similaires de $0,2\text{-}155$ et $0,2\text{-}108 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ respectivement permettant une détection du plomb (II) dans des échantillons d'eaux réelles. Cependant, les deux études ont noté des interférences en présence de cuivre (II) et de fer (III). Wang et al. ont modifié des électrodes d'or par des IIPs pour le plomb (II).¹⁷¹ Pour cela, la surface d'électrodes d'or classiques a été traitée puis modifiée par impression de surface en utilisant une base de Schiff comme ligand du plomb. Les électrodes, caractérisées par voltammetrie cyclique, ont été appliquées pour la détection de plomb (II) dans des échantillons d'eaux de rivière avec peu d'interférence en présence de zinc (II) de cobalt (II), de magnésium (II), de nickel (II) ou de cuivre (II). En effet, le pic du signal électrochimique subit une diminution inférieure à 3 % en présence de ces différents ions. Cependant la limite de détection de $41,4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ déterminée est supérieure à la limite de $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ fixée par l'OMS.

Un autre type de capteur pour la détection du plomb (II) fabriqué à partir d'IIP consiste à utiliser l'IIP en tant que résine chélatante d'un capteur de type DGT®. Ainsi, Sui et al. ont intégré un IIP spécifique du plomb (II) à base de silice dans des DGT®.¹⁶⁹ Les capteurs ont donné des résultats prometteurs dans des échantillons d'eaux usées et d'eaux de rivière puisqu'ils ont mesuré les mêmes valeurs que des électrodes classiques. Cependant, un retour des capteurs en laboratoire a été nécessaire pour extraire le plomb (II) accumulé dans la couche chélatante et analyser les résultats.

1.4. Etat de l'art des IIPs fluorescents

Pour l'élaboration de capteurs, différents mécanismes de transduction sont possibles. La fluorescence est un des plus puissants et des plus attractifs.⁵⁴ En effet, la spectroscopie de fluorescence est simple à mettre en œuvre, permet d'avoir une bonne sensibilité et de réaliser des mesures rapides.¹⁸⁰ Pour ces raisons, les polymères à empreintes ioniques dits « fluorescents » pour le développement de capteurs sélectifs et sensibles sont intéressants.¹⁸¹ Ce sont des IIPs qui contiennent, en tant que monomère fonctionnel, un monomère possédant des propriétés de fluorescence qui varient lors de la chélation de l'espèce ionique cible. Ainsi, la reconnaissance de cette dernière par l'IIP fluorescent se traduit par une modification de sa fluorescence.

L'ensemble des IIPs fluorescents décrits à l'heure actuelle sont regroupés dans le Tableau 1-4. L'application visée de ces polymères étant une détection d'une espèce ionique cible, la limite de détection et la zone de linéarité de détection sont indiquées ainsi que les principales caractéristiques de synthèse comme le choix du ligand fluorescent, de la technique de préparation, de l'agent de réticulation et du porogène. Le type de réponse (exaltation ou quenching) et la méthode employée pour détecter l'ion cible par fluorescence sont également présentés. Le défi principal pour élaborer des IIPs fluorescents est de trouver ou de synthétiser un monomère possédant plusieurs qualités. Tout d'abord, ce doit être un ligand sélectif pour chélater l'ion ciblé. De plus, il faut que ses propriétés de fluorescence soient modifiées lors la complexation de l'ion cible.¹⁸¹ Deux types de réponse peuvent observés : soit une diminution (« quenching ») soit une exaltation de l'intensité de fluorescence.

Tableau 1-4. IIPs fluorescents décrits dans la littérature, leurs paramètres de synthèse et leurs principales caractéristiques de détection

CARACTERISTIQUES DE SYNTHESE					CARACTERISTIQUES DE DETECTION				Réf.
Espèce ionique cible	Ligand fluorescent	Agent de réticulation	Porogène	Technique de préparation	Méthode pour mesurer la fluorescence	Effet de la complexation	limite de détection (nmol.L ⁻¹)	domaine de linéarité (μmol.L ⁻¹)	
Cu ²⁺	Ligand polymérisable non commercial (Figure 1-9a)	3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl méthacrylate	MeOH	polymérisation en solution	particules conditionnées dans des cellules	quenching	40	0,16-8,29	182
Hg ²⁺	Ligand polymérisable non commercial (Figure 1-9b)	polyéthylène glycol diacrylate	eau	impression de surface (sur la surface de fibres optiques)	fibre optique	exaltation	150	0-28	183
	Ligand polymérisable non commercial (Figure 1-9c)				dispersion de particules	quenching	20	0,05-1,2	184
Zn ²⁺ et Cd ²⁺	Ligand polymérisable non commercial (Figure 1-9d)	TEOS	eau	impression de surface (silice mésoporeuse)	dispersion de particules	exaltation	/	/	185
Cu ²⁺	Ligand polymérisable non commercial (Figure 1-9e)	EGDMA	DMSO	impression de surface (membranes de polyfluorure de vinylène)	membrane	quenching	140	0-70	186
Ag ⁺	Ligand polymérisable non commercial (Figure 1-9f)	EGDMA	ACN			exaltation	/	10-60	181
Hg ²⁺	Carbazole, Ligand polymérisable commercial (Figure 1-9g)	EGDMA	éthoxyéthanol	polymérisation en masse	membrane	quenching	/	/	187
Hg ²⁺	Ligand non-polymérisable non-commercial (Figure 1-9h)	EGDMA	eau	polymérisation par précipitation	dispersion de particules	exaltation	/	/	188
Al ³⁺	Morin, Ligand non-polymérisable commercial (Figure 1-9i)	EGDMA	ACN / toluène	polymérisation par précipitation	particules conditionnées dans des cellules	exaltation	/	/	189

Concernant le choix du ligand, différentes stratégies sont observées dans la littérature. La majorité des études réalisées ont opté pour la synthèse d'un nouveau ligand fluorescent polymérisable spécifique à l'espèce ionique ciblée.¹⁸¹⁻¹⁸⁶ L'ensemble des ligands fluorescents utilisés pour l'élaborations d'IIPs retrouvés dans la littérature sont représentés Figure 1-9. Par exemple, Pinheiro et al. ont synthétisé un ligand fluorescent polymérisable à base de bipyridine (Figure 1-9.a) pour préparer des IIPs spécifiques au cuivre (II).¹⁸² Après polymérisation en masse, le bloc monolithique obtenu a été fragmenté pour être placé dans des cuves pour caractérisation. Un quenching de fluorescence a été observé en présence de cuivre (II). Les capteurs obtenus ont été utilisés pendant plus de cinquante cycles sans perte d'intensité de fluorescence avec une limite de détection de $0,04 \mu\text{mol.L}^{-1}$. Hande et al.¹⁸⁴ et Nguyen et al.¹⁸³ ont synthétisé deux ligands fluorescents polymérisables différents dérivés de la coumarine (Figure 1-9.b et Figure 1-9.c) avec respectivement un quenching et une exaltation du signal de fluorescence en présence de mercure (II). Des limites de détection de $0,02 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et $0,15 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ont été déterminées montrant l'efficacité de ces IIPs pour la détection de l'espèce ionique cible. Tan et al. ont développé des capteurs fluorescents en greffant des IIPs spécifiques du cadmium (II) et du zinc (II) sur de la silice mésoporeuse.¹⁸⁵ Le monomère fluorescent choisi est à base de 8-hydroxyquinoline (Figure 1-9.d). Xu et al.¹⁸⁶ et Sun et al.¹⁸¹ ont élaborés des IIPs par impression de surface et ont choisi comme support des membranes de polyfluorure de vinyldène. Des monomères fluorescents non commerciaux ont été utilisés (Figure 1-9.e et Figure 1-9.f). La sélectivité, évaluée en mettant en contact les membranes obtenues avec différents ions et en regardant l'impact sur le signal de fluorescence, montre que seul les espèces ioniques cibles impliquent des changement significatifs sur l'intensité de fluorescence. Enfin Güney et al. ont préparé des IIPs fluorescents pour la détection du mercure (II) avec un ligand polymérisable fluorescent, le vinylcarbazole (Figure 1-9.g), et un ligand polymérisable non fluorescent, la 4-VP.¹⁸⁷ Cependant quelques interférences du signal de fluorescence ont été observées en présence de plomb (II).

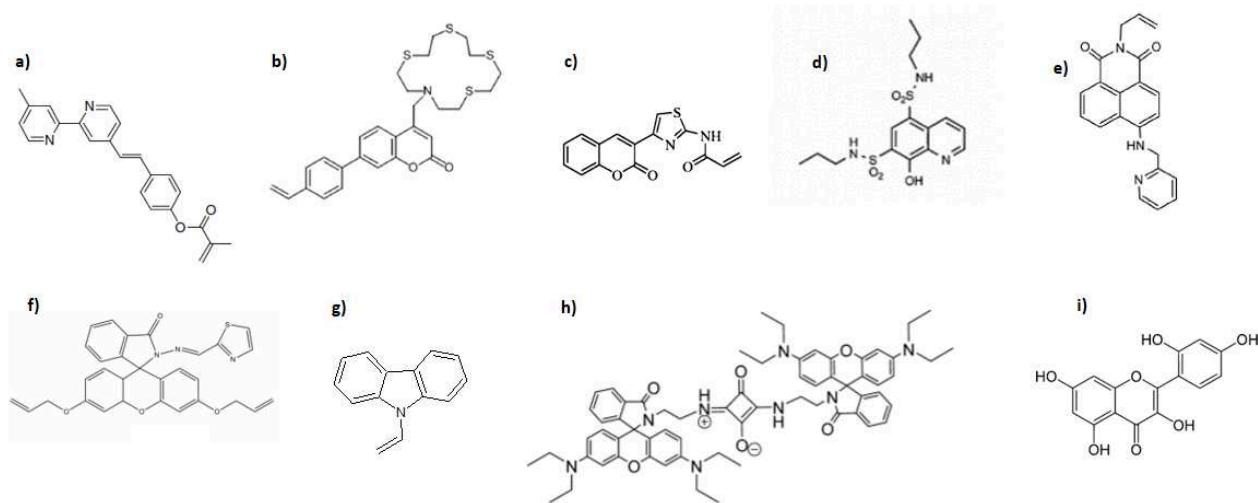


Figure 1-9. Ligands fluorescent retrouvés dans la littérature pour l’élaboration d’IIPs fluorescents

(références données dans le Tableau 1-4)

Une autre stratégie, peu utilisée concernant le choix du ligand fluorescent, consiste à choisir ou à synthétiser un ligand fluorescent non polymérisable et à le piéger dans un réseau polymère. Par exemple, Lee et al. ont préparé des IIPs en synthétisant un dérivé de la rhodamine comme ligand fluorescent (Figure 1-9.h).¹⁸⁵ Ce ligand a été piégé dans une matrice polymère d’EGDMA. Ils ont aussi observé une augmentation de l’intensité de fluorescence avec la complexation du mercure (II). Cependant, aucune limite de détection ou zone de linéarité de détection n’est donnée. De la même façon, Al Kindy et al. utilisent un ligand fluorescent, le Morin (Figure 1-9.i), une molécule commerciale, pour complexer l’aluminium (III).¹⁸⁹ Le complexe formé a été piégé dans une matrice composée de MAA et d’EGDMA par polymérisation par précipitation. Une augmentation de l’intensité de fluorescence suivant la capture des ions cibles est notée mais avec une sélectivité moyenne. En effet, une exaltation de la fluorescence a également été observée en présence de magnésium (II).

Il est important de noter que très peu de polymères à empreintes ioniques fluorescents ont été développés, dont aucun à l’heure actuelle pour le plomb (II).

1.5. Positionnement de la thèse

Le but de ce travail est d’élaborer des IIPs fluorescents ayant pour application la détection du plomb (II) ce qui n’a donc jamais été décrit dans la littérature. Pour cela, la stratégie vise à utiliser un ligand polymérisable spécifique pour le plomb (II) avec des propriétés de

fluorescence susceptibles d'être modifiées par complexation avec cette espèce ionique. L'objectif est d'utiliser ce monomère fluorescent pour élaborer des IIPs dont le signal de fluorescence augmenterait avec la chélation du plomb (II) (Figure 1-10).

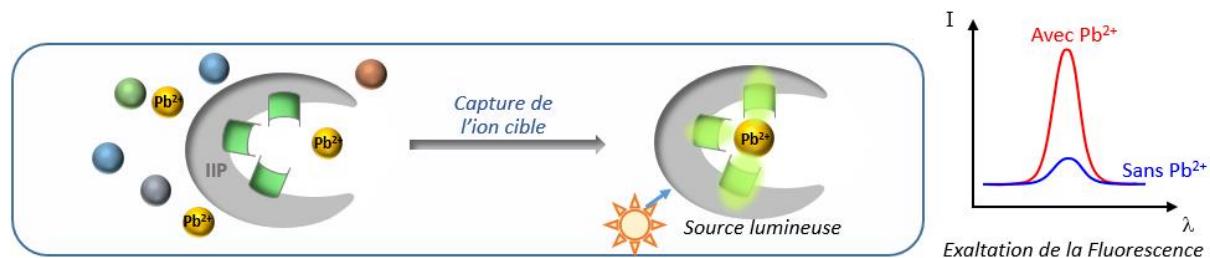


Figure 1-10. Schéma du principe de fonctionnement des IIPs fluorescents de ce travail de thèse

Ainsi, ce travail de recherche s'est articulé autour de trois grandes étapes. Dans un premier temps, il s'est agi de choisir d'un ligand fluorescent spécifique du plomb (II) et de le transformer en un monomère fonctionnel, ceci afin de privilégier l'obtention d'IIPs par immobilisation chimique et d'éviter le relargage de ligand. La deuxième étape du projet a consisté à élaborer plusieurs IIPs fluorescents spécifiques du plomb (II), et leurs NIPs correspondants, grâce au monomère synthétisé et à les caractériser. Enfin la dernière phase de ce travail de thèse a pour but d'évaluer les performances de ces polymères pour la détection du plomb (II) par fluorescence en visant une limite de détection inférieure à la recommandation l'Organisation Mondiale de la Santé ($10 \mu\text{g.L}^{-1}$).¹⁴

Références

- (1) Lessler, M. A. Lead and Lead Poisoning from Antiquity to Modern Times. *The Ohio Journal of Science* **1988**, *88* (3), 78–84.
- (2) Sharma, P.; Dubey, R. S. Lead Toxicity in Plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology* **2005**, *17* (1), 35–52. <https://doi.org/10.1590/S1677-04202005000100004>.
- (3) Commission Européenne. Rapport de Synthèse Sur La Qualité de L'eau Potable Dans l'Union Européenne: Examen Des Rapports Des Etats Membres Pour La Période 2011-2019, Présenté Conformément à L'article 13, Paragraphe 5, de La Directive 98/83/CE. **2016**.
- (4) Notre-Dame : la pollution au plomb, un « risque sanitaire majeur », alertent des associations. *Le Monde*. **Mai 2019**.
- (5) Incendie de Notre-Dame : du plomb détecté dans le sang d'un enfant. *Le Monde*. **Juin 2019**.
- (6) Goyer R A. Lead Toxicity: Current Concerns. *Environmental Health Perspectives* **1993**, *100*, 177–187. <https://doi.org/10.1289/ehp.93100177>.
- (7) Ghani, A.; Shah, A. U.; Akhtar, U. Effect of Lead Toxicity on Growth, Chlorophyll and Lead Contents of Two Varieties of Maize (Zea Mays L.). *Pakistan Journal of Nutrition* **2010**, *9* (9), 887–891.
- (8) Tiwari, S.; Tripathi, I. P.; Tiwari, H. L. Effects of Lead on Environment. *International Journal of Emerging Research in Management & Technology* **2013**, *2* (6), 1–5.
- (9) Flora, G.; Gupta, D.; Tiwari, A. Toxicity of Lead: A Review with Recent Updates. *Interdisciplinary Toxicology* **2012**, *5* (2), 47–58. <https://doi.org/10.2478/v10102-012-0009-2>.
- (10) Haut Conseil de la Santé Publique. Détermination de Nouveaux Objectifs de Gestion Des Expositions Au Plomb. Synthèse et Recommandations. **2014**.
- (11) Goullié, J.-P.; Guerbet, M. Recensement Des Niveaux D'intoxications Mortelles Par L'arsenic, Le Chrome, Le Mercure, Le Plomb, Le Thallium. *Toxicologie Analytique et Clinique* **2016**, *28* (1), 16–27. <https://doi.org/10.1016/j.toxac.2015.08.001>.
- (12) The European Union. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the Quality of Water Intended for Human Consumption. *Official Journal of the European Communities* **1998**, *L 330*, 32–54.
- (13) Hospitalier-Rivillon, J.; Poirier, R. L'eau Destinée à La Consommation Humaine. *Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement* **2008**, *69* (3), 496–505. <https://doi.org/10.1016/j.admp.2008.06.004>.
- (14) Tong, S.; von Schirnding; Praparmontol. Environmental Lead Exposure: A Public Health Problem of Global Dimensions. *Bulletin of the World Health Organization* **2000**, *78* (9), 1068–1077.
- (15) The European Union. Commission Regulation (EC) No 188/2006 of 19 December 2006 Setting Maximum Levels for Certain Contaminants in Foodstuffs. **2006**.
- (16) Lucas, J.-P. Historique de La Réglementation Relative à L'emploi de La Céruse et Des Dérivés Du Plomb Dans La Peinture En France. *Environnement, Risques & Santé* **2011**, *10* (4), 316–322.
- (17) Solbes, V. Exposition Au Plomb : Pas de Dose Connue sans Danger. *La revue Prescrire* **2014**, *34* (372), 776–780.

- (18) Cossa; Elbaz-Poulichet; Gnassia-Barelli. *Le Plomb En Milieu Marin. Biologie et Ecotoxicologie.*, Repères Océan.; IFREMER; **1993**; Vol. 3.
- (19) Zirino, A.; Yamamoto, S. A pH-DEPENDENT MODEL FOR THE CHEMICAL SPECIATION OF COPPER, ZINC, CADMIUM, AND LEAD IN SEAWATER. *Limnology and Oceanography* **1972**, *17* (5), 661–671. <https://doi.org/10.4319/lo.1972.17.5.0661>.
- (20) Reimann, C.; Flem, B.; Fabian, K.; Birke, M.; Ladenberger, A.; Négrel, P.; Demetriadès, A.; Hoogewerff, J. Lead and Lead Isotopes in Agricultural Soils of Europe – The Continental Perspective. *Applied Geochemistry* **2012**, *27* (3), 532–542. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.12.012>.
- (21) U.S. Environmental Protection Agency. Water Quality Criteria Summary List. **1991**.
- (22) Chow, T. J. Lead Accumulation in Roadside Soil and Grass. *Nature* **1970**, *225* (5229), 295. <https://doi.org/10.1038/225295a0>.
- (23) Dang, D. H.; Schäfer, J.; Brach-Papa, C.; Lenoble, V.; Durrieu, G.; Dutruch, L.; Chiffolleau, J.-F.; Gonzalez, J.-L.; Blanc, G.; Mullot, J.-U. Evidencing the Impact of Coastal Contaminated Sediments on Mussels through Pb Stable Isotopes Composition. *Environmental science & technology* **2015**, *49* (19), 11438–11448.
- (24) Tessier, E. Diagnostic de La Contamination Sédimentaire Par Les Métaux/métalloïdes Dans La Rade de Toulon et Mécanismes Controlant Leur Mobilité. thesis, Toulon, **2012**.
- (25) Coclet, C.; Garnier, C.; Delpy, F.; Jamet, D.; Durrieu, G.; Le Poupon, C.; Mayer, M.; Misson, B. Trace Metal Contamination as a Toxic and Structuring Factor Impacting Ultraphytoplankton Communities in a Multicontaminated Mediterranean Coastal Area. *Progress in Oceanography* **2018**, *163*, 196–213. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2017.06.006>.
- (26) Arrêté Du 25 Janvier **2010** Relatif Aux Méthodes et Critères D'évaluation de L'état écologique, de L'état Chimique et Du Potentiel écologique Des Eaux de Surface Pris En Application Des Articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 Du Code de L'environnement.
- (27) Matlock, M. M.; Howerton, B. S.; Atwood, D. A. Chemical Precipitation of Lead from Lead Battery Recycling Plant Wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, *6* (41), 1579–1582. <https://doi.org/10.1021/ie010800y>.
- (28) Karbassi, A. R.; Nadjafpour, S. Flocculation of Dissolved Pb, Cu, Zn and Mn during Estuarine Mixing of River Water with the Caspian Sea. *Environmental Pollution* **1996**, *93* (3), 257–260. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(96\)00047-4](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(96)00047-4).
- (29) Zhao, D.; Yu, Y.; Chen, J. P. Treatment of Lead Contaminated Water by a PVDF Membrane That Is Modified by Zirconium, Phosphate and PVA. *Water Research* **2016**, *101*, 564–573. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.078>.
- (30) Naushad, M.; Ahamad, T.; Al-Maswari, B. M.; Abdullah Alqadami, A.; Alshehri, S. M. Nickel Ferrite Bearing Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon as Efficient Adsorbent for the Removal of Highly Toxic Metal Ion from Aqueous Medium. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *330*, 1351–1360. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.079>.
- (31) Liška, I. Fifty Years of Solid-Phase Extraction in Water Analysis – Historical Development and Overview. *Journal of Chromatography A* **2000**, *885* (1), 3–16. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)01144-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)01144-9).
- (32) J. S. Fritz. Analytical Solid-Phase Extraction. Wiley - VCG: New York **1998**, *4*, 63–89.
- (33) E. M. Thurmann; M. S. Mills. Solid-Phase Extraction. John Wiley and Sons: New York **1998**, *1*, 1–23.
- (34) Hamidpour, M.; Kalbasi, M.; Afyuni, M.; Shariatmadari, H.; Holm, P. E.; Hansen, H. C. B. Sorption Hysteresis of Cd(II) and Pb(II) on Natural Zeolite and Bentonite. *Journal of*

- Hazardous Materials **2010**, 181 (1), 686–691.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.067>.
- (35) Showkat, A. M.; Zhang, Y.-P.; Kim, M.-S.; Gopalan, A. I.; Reddy, K. R.; Lee, K.-P. Analysis of Heavy Metal Toxic Ions by Adsorption onto Amino-Functionalized Ordered Mesoporous Silica. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2007**, 28 (11), 1985–1992. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2007.28.11.1985>.
- (36) Amarasinghe, B. M. W. P. K.; Williams, R. A. Tea Waste as a Low Cost Adsorbent for the Removal of Cu and Pb from Wastewater. *Chemical Engineering Journal* **2007**, 132 (1), 299–309. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.01.016>.
- (37) León-González, M. E.; Pérez-Arribas, L. V. Chemically Modified Polymeric Sorbents for Sample Preconcentration. *Journal of Chromatography A* **2000**, 902 (1), 3–16. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00942-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00942-0).
- (38) Er, C.; Filiz Senkal, B.; Yaman, M. Determination of Lead in Milk and Yoghurt Samples by Solid Phase Extraction Using a Novel Aminothioazole-Polymeric Resin. *Food Chemistry* **2013**, 137 (1), 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.10.013>.
- (39) Uddin, M. K. A Review on the Adsorption of Heavy Metals by Clay Minerals, with Special Focus on the Past Decade. *Chemical Engineering Journal* **2017**, 308, 438–462. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>.
- (40) Davison, W.; Zhang, H. In Situ Speciation Measurements of Trace Components in Natural Waters Using Thin-Film Gels. *Nature* **1994**, 367 (6463), 546. <https://doi.org/10.1038/367546a0>.
- (41) Zhang, H.; Davison, W. Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution. *Analytical Chemistry* **1995**, 67, 3391–3400.
- (42) Desaulty, A.-M.; Méheut, M.; Guerrot, C.; Berho, C.; Millot, R. Coupling DGT Passive Samplers and Multi-Collector ICP-MS: A New Tool to Measure Pb and Zn Isotopes Composition in Dilute Aqueous Solutions. *Chemical Geology* **2017**.
- (43) Menegário, A. A.; Yabuki, L. N. M.; Luko, K. S.; Williams, P. N.; Blackburn, D. M. Use of Diffusive Gradient in Thin Films for in Situ Measurements: A Review on the Progress in Chemical Fractionation, Speciation and Bioavailability of Metals in Waters. *Analytica Chimica Acta* **2017**, 983, 54–66. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.06.041>.
- (44) Garmo, O. A.; Royset, O.; Steinnes, E.; Flaten, T. P. Performance study of diffusive gradients in thin films for 55 elements. *Analytical Chemistry* **2003**, 75 (14), 3241.
- (45) Sui, D.-P.; Fan, H.-T.; Li, J.; Li, Y.; Li, Q.; Sun, T. Application of Poly (ethyleneimine) Solution as a Binding Agent in DGT Technique for Measurement of Heavy Metals in Water. *Talanta* **2013**, 114, 276–282. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.05.027>.
- (46) Fan, H.-T.; Liu, J.-X.; Sui, D.-P.; Yao, H.; Yan, F.; Sun, T. Use of Polymer-Bound Schiff Base as a New Liquid Binding Agent of Diffusive Gradients in Thin-Films for the Measurement of Labile Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺. *Journal of Hazardous Materials* **2013**, 260, 762–769. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.049>.
- (47) Eksperiandova, L. P.; Blank, A. B.; Makarovskaya, Y. N. Analysis of Waste Water by X-Ray Fluorescence Spectrometry. *X-Ray Spectrometry* **2002**, 31 (3), 259–263. <https://doi.org/10.1002/xrs.533>.
- (48) Soylak, M.; Tuzen, M. Coprecipitation of gold(III), palladium(II) and lead(II) for Their Flame Atomic Absorption Spectrometric Determinations. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 152 (2), 656–661. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.027>.

- (49) Behbahani, M.; Hassanlou, P. G.; Amini, M. M.; Moazami, H. R.; Abandansari, H. S.; Bagheri, A.; Zadeh, S. H. Selective Solid-Phase Extraction and Trace Monitoring of Lead Ions in Food and Water Samples Using New Lead-Imprinted Polymer Nanoparticles. *Food Anal. Methods* **2015**, *8* (3), 558–568. <https://doi.org/10.1007/s12161-014-9924-5>.
- (50) Karadeniz Korkmaz, D.; Ertaş, N.; Yavuz Ataman, O. A Novel Silica Trap for Lead Determination by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2002**, *57* (3), 571–580. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00379-2](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00379-2).
- (51) Jenner, G. A.; Longerich, H. P.; Jackson, S. E.; Fryer, B. J. ICP-MS — A Powerful Tool for High-Precision Trace-Element Analysis in Earth Sciences: Evidence from Analysis of Selected U.S.G.S. Reference Samples. *Chemical Geology* **1990**, *83* (1), 133–148. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(90\)90145-W](https://doi.org/10.1016/0009-2541(90)90145-W).
- (52) Evans Analytical Group. ICP-OES and ICP-MS Detection Limit Guidance. **2007**.
- (53) Geca, I.; Korolczuk, M. Anodic Stripping Voltammetry Following Double Deposition and Stripping Steps: Application of a New Approach in the Course of Lead Ion Determination. *Talanta* **2017**, *171*, 321–326. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.05.008>.
- (54) Haupt, K.; Mosbach, K. Molecularly Imprinted Polymers in Chemical and Biological Sensing. *Biochem. Soc. Trans.* **1999**, *27* (2), 344–350.
- (55) Chomisteková, Z.; Sochr, J.; Svítková, J.; Švorc, L. 'ubomír. Boron-Doped Diamond as the New Electrode Material for Determination of Heavy Metals. *Acta Chimica Slovaca* **2011**, *4* (2), 11–17.
- (56) Culkova, E.; Švorc, L.; Tomcik, P.; Durdík, J.; Rievaj, M.; Bustin, D.; Brescher, R.; Lokaj, J. Boron-Doped Diamond Electrode as Sensitive and Selective Green Electroanalytical Tool for Heavy Metals Environmental Monitoring: Zinc Detection in Rubber Industry Waste. *Polish Journal of Environmental Studies* **2013**, *5* (22).
- (57) Moraes, J. T.; Salamanca-Neto, C. A. R.; Švorc, I.; Sartori, E. R. Advanced Sensing Performance towards Simultaneous Determination of Quaternary Mixture of Antihypertensives Using Boron-Doped Diamond Electrode. *Microchemical Journal* **2017**, *134*, 173–180. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.06.001>.
- (58) Stanković, D. M.; Ognjanović, M.; Martin, F.; Švorc, I.; Mariano, J. F. M. L.; Antić, B. Design of Titanium Nitride- and Wolfram Carbide-Doped RGO/GC Electrodes for Determination of Gallic Acid. *Analytical Biochemistry* **2017**, *539*, 104–112. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2017.10.018>.
- (59) Elmosallamy, M. A. F.; Fathy, A. M.; Ghoneim, A. K. Lead(II) Potentiometric Sensor Based on 1,4,8,11-Tetrathiacyclotetradecane Neutral Carrier and Lipophilic Additives. *Electroanalysis* **2008**, *20* (11), 1241–1245. <https://doi.org/10.1002/elan.200704178>.
- (60) Ensafi, A. A.; Meghdadi, S. Highly Selective Optical-Sensing Film for lead(II) Determination in Water Samples. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *172*, 1069–1075.
- (61) Chan, W.-H.; Yang, R.-H.; Mo, T.; Wang, K.-M. Lead-Selective Fluorescent Optode Membrane Based on 3,3',5,5'-Tetramethyl-N-(9-Anthrylmethyl)benzidine. *Analytica Chimica Acta* **2002**, *460* (1), 123–132. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00203-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00203-9).

- (62) Sochr, J.; Machková, M.; Machyňák, L.; Čacho, F.; Švorc, L. Heavy Metals Determination Using Various in Situ Bismuth Film Modified Carbon-Based Electrodes. *Acta Chimica Slovaca* **2016**, *9* (1), 28–35. <https://doi.org/10.1515/acs-2016-0006>.
- (63) Honeychurch, K. C.; Hart, J. P.; Cowell, D. C. Voltammetric Studies of Lead at a 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol Modified Screen-Printed Carbon Electrode and Its Trace Determination in Water by Stripping Voltammetry. *Analytica Chimica Acta* **2001**, *431* (1), 89–99. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)01294-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)01294-0).
- (64) Hu, C.; Wu, K.; Dai, X.; Hu, S. Simultaneous Determination of lead(II) and cadmium(II) at a Diacetyl dioxime Modified Carbon Paste Electrode by Differential Pulse Stripping Voltammetry. *Talanta* **2003**, *60* (1), 17–24. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(03\)00116-4](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(03)00116-4).
- (65) Wagner, K.; Strojek, J. W.; Koziel, K. Processes during Anodic Stripping Voltammetry Determination of Lead in the Presence of Copper on a Solid Electrode Modified with 2,2'-Bipyridyl in Polyaniline. *Analytica Chimica Acta* **2001**, *447* (1), 11–21. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)01309-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01309-5).
- (66) Yuan, S.; Chen, W.; Hu, S. Simultaneous Determination of Cadmium (II) and Lead (II) with Clay Nanoparticles and Anthraquinone Complexly Modified Glassy Carbon Electrode. *Talanta* **2004**, *64* (4), 922–928. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.04.008>.
- (67) Senthilkumar, S.; Saraswathi, R. Electrochemical Sensing of Cadmium and Lead Ions at Zeolite-Modified Electrodes: Optimization and Field Measurements. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2009**, *141* (1), 65–75. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.05.029>.
- (68) Ghiaci, M.; Rezaei, B.; Kalbasi, R. J. High Selective SiO₂–Al₂O₃ Mixed-Oxide Modified Carbon Paste Electrode for Anodic Stripping Voltammetric Determination of Pb(II). *Talanta* **2007**, *73* (1), 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.02.026>.
- (69) Mattio, E.; Robert-Peillard, F.; Branger, C.; Puzio, K.; Margaillan, A.; Brach-Papa, C.; Knoery, J.; Boudenne, J.-L.; Coulomb, B. 3D-Printed Flow System for Determination of Lead in Natural Waters. *Talanta* **2017**, *168*, 298–302.
- (70) Polyakov, M. V. Adsorption Properties and Structure of Silica Gel. *Zhur Fiz Khim* **1931**, *2*, 799–805.
- (71) Wulff, G.; Vesper, W.; Grobe-Einsler, R.; Sarhan, A. Enzyme-Analogue Built Polymers, 4. On the Synthesis of Polymers Containing Chiral Cavities and Their Use for the Resolution of Racemates. *Die Makromolekulare Chemie* **1977**, *178* (10), 2799–2816. <https://doi.org/10.1002/macp.1977.021781004>.
- (72) Takagishi, T.; Klotz, I. M. Macromolecule-Small Molecule Interactions; Introduction of Additional Binding Sites in Polyethyleneimine by Disulfide Cross-linkages. *Biopolymers* **1972**, *11* (2), 483–491. <https://doi.org/10.1002/bip.1972.360110213>.
- (73) Arshady, R.; Mosbach, K. Synthesis of Substrate-Selective Polymers by Host-Guest Polymerization. *Die Makromolekulare Chemie* **1981**, *182* (2), 687–692. <https://doi.org/10.1002/macp.1981.021820240>.
- (74) Andersson, L.; Sellergren, B.; Mosbach, K. Imprinting of Amino Acid Derivatives in Macroporous Polymers. *Tetrahedron Letters* **1984**, *25* (45), 5211–5214. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)81566-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)81566-5).
- (75) Kempe, H.; Kempe, M. Molecularly Imprinted Polymers. In *The Power of Functional Resins in Organic Synthesis*; Wiley-Blackwell, 2009; pp 15–44.

- (76) Hagiwara, J. Monodispersed, Molecularly Imprinted Polymers as Affinity-Based Chromatography Media. *Journal of Chromatography B* **2008**, *866* (1), 3–13. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2007.07.019>.
- (77) Hart, B. R.; Rush, D. J.; Shea, K. J. Discrimination between Enantiomers of Structurally Related Molecules: Separation of Benzodiazepines by Molecularly Imprinted Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (3), 460–465. <https://doi.org/10.1021/ja9926313>.
- (78) Sellergren, B.; Karmalkar, R. N.; Shea, K. J. Enantioselective Ester Hydrolysis Catalyzed by Imprinted Polymers. *J. Org. Chem.* **2000**, *65* (13), 4009–4027. <https://doi.org/10.1021/jo000014n>.
- (79) Beltran, A.; Borrull, F.; Marcé, R. M.; Cormack, P. A. G. Molecularly-Imprinted Polymers: Useful Sorbents for Selective Extractions. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2010**, *29* (11), 1363–1375. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.07.020>.
- (80) Haupt, K.; Mosbach, K. Molecularly Imprinted Polymers and Their Use in Biomimetic Sensors. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (7), 2495–2504. <https://doi.org/10.1021/cr990099w>.
- (81) Nishide, H.; Deguchi, J.; Tsuchida, E. Selective Adsorption of Metal Ions on Crosslinked Poly(vinylpyridine) Resin Prepared with a Metal Ion as a Template. *Chem. Lett.* **1976**, *5* (2), 169–174. <https://doi.org/10.1246/cl.1976.169>.
- (82) Branger, C.; Meouche, W.; Margallan, A. Recent Advances on Ion-Imprinted Polymers. *Reactive and Functional Polymers* **2013**, *73* (6), 859–875. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2013.03.021>.
- (83) Laatikainen, K.; Branger, C.; Coulomb, B.; Lenoir, V.; Sainio, T. In Situ Complexation versus Complex Isolation in Synthesis of Ion Imprinted Polymers. *Reactive and Functional Polymers* **2018**, *122*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.10.022>.
- (84) Alizadeh, T.; Ganjali, M. R.; Zare, M. Application of an Hg^{2+} Selective Imprinted Polymer as a New Modifying Agent for the Preparation of a Novel Highly Selective and Sensitive Electrochemical Sensor for the Determination of Ultratrace Mercury Ions. *Analytica Chimica Acta* **2011**, *689* (1), 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.01.036>.
- (85) Ng, S.-M.; Narayanaswamy, R. Demonstration of a Simple, Economical and Practical Technique Utilising an Imprinted Polymer for Metal Ion Sensing. *Microchim Acta* **2010**, *169* (3), 303–311. <https://doi.org/10.1007/s00604-010-0357-6>.
- (86) Segatelli, M. G.; Santos, V. S.; Presotto, A. B. T.; Yoshida, I. V. P.; Tarley, C. R. T. Cadmium Ion-Selective Sorbent Preconcentration Method Using Ion Imprinted Poly(ethylene Glycol Dimethacrylate-Co-Vinylimidazole). *Reactive and Functional Polymers* **2010**, *70* (6), 325–333. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.02.006>.
- (87) Biju, V. M.; Gladis, J. M.; Rao, T. P. Ion Imprinted Polymer Particles: Synthesis, Characterization and Dysprosium Ion Uptake Properties Suitable for Analytical Applications. *Analytica Chimica Acta* **2003**, *478* (1), 43–51. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)01416-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)01416-2).
- (88) Liu, Y.; Zai, Y.; Chang, X.; Guo, Y.; Meng, S.; Feng, F. Highly Selective Determination of Methylmercury with Methylmercury-Imprinted Polymers. *Analytica Chimica Acta* **2006**, *575* (2), 159–165. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.05.081>.
- (89) Ahmadi, S. J.; Noori-Kalkhoran, O.; Shirvani-Arani, S. Synthesis and Characterization of New Ion-Imprinted Polymer for Separation and Preconcentration of Uranyl (UO_{22+})

- Ions. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *175* (1), 193–197. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.148>.
- (90) Moussa, M.; Pichon, V.; Mariet, C.; Vercouter, T.; Delaunay, N. Potential of Ion Imprinted Polymers Synthesized by Trapping Approach for Selective Solid Phase Extraction of Lanthanides. *Talanta* **2016**, *161*, 459–468. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.08.069>.
- (91) D. James; J. Mary Gladis; A.K. Pandey; G.R.K. Naidu; T. Prasada Rao. Design of Two-Dimensional Biomimetic Uranyl Optrode and Its Application to the Analysis of Natural Waters. *Talanta* **2008**, *74*, 1420–1427.
- (92) Kabanov, V. A.; Efendiev, A. A.; Orujev, D. D. Complex-Forming Polymeric Sorbents with Macromolecular Arrangement Favorable for Ion Sorption. *Journal of Applied Polymer Science* **1979**, *24* (1), 259–267. <https://doi.org/10.1002/app.1979.070240123>.
- (93) Chen, A.-H.; Yang, C.-Y.; Chen, C.-Y.; Chen, C.-Y.; Chen, C.-W. The Chemically Crosslinked Metal-Complexed Chitosans for Comparative Adsorptions of Cu(II), Zn(II), Ni(II) and Pb(II) Ions in Aqueous Medium. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *163* (2), 1068–1075. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.073>.
- (94) Zhu, X.; Cui, Y.; Chang, X.; Zou, X.; Li, Z. Selective Solid-Phase Extraction of lead(II) from Biological and Natural Water Samples Using Surface-Grafted lead(II)-Imprinted Polymers. *Microchim Acta* **2009**, *164* (1), 125–132. <https://doi.org/10.1007/s00604-008-0045-y>.
- (95) Zhang, H.; Zhou, W.; Wang, H.; Wang, Y.; He, F.; Cheng, Z.; Li, H.; Tang, J. Selective Separation and Analysis of Pb(II) Using a New Surface Imprinted Multi-Walled Carbon Nanotubes Combined with AAS. *Journal of Analytical Sciences, Methods and Instrumentation* **2012**, *02*, 60. <https://doi.org/10.4236/jasmi.2012.22012>.
- (96) Li, C.; Gao, J.; Pan, J.; Zhang, Z.; Yan, Y. Synthesis, Characterization, and Adsorption Performance of Pb(II)-Imprinted Polymer in Nano-TiO₂ Matrix. *Journal of Environmental Sciences* **2009**, *21* (12), 1722–1729. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62479-1](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62479-1).
- (97) Adibmehr, Z.; Faghihian, H. Novel Ion-Imprinted Adsorbent for Lead Removal from Aqueous Solutions, Selectivity and Adsorption Capacity Improvement, and Evaluation of Adsorption Isotherms and Kinetic. *Separation Science and Technology* **2018**, *53* (15), 2388–2400. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1459703>.
- (98) Sayar, O.; Akbarzadeh Torbati, N.; Saravani, H.; Mehrani, K.; Behbahani, A.; Moghadam Zadeh, H. R. A Novel Magnetic Ion Imprinted Polymer for Selective Adsorption of Trace Amounts of lead(II) Ions in Environment Samples. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, *20* (5), 2657–2662. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.052>.
- (99) Godlewska-Żytkiewicz, B.; Zambrzycka, E.; Leśniewska, B.; Wilczewska, A. Z. Separation of Ruthenium from Environmental Samples on Polymeric Sorbent Based on Imprinted Ru(III)-Allyl Acetoacetate Complex. *Talanta* **2012**, *89*, 352–359. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.12.040>.
- (100) Tobiasz, A.; Walas, S.; Trzewik, B.; Grzybek, P.; Zaitz, M. M.; Gawin, M.; Mrowiec, H. Cu(II)-Imprinted Styrene–divinylbenzene Beads as a New Sorbent for Flow Injection-Flame Atomic Absorption Determination of Copper. *Microchemical Journal* **2009**, *93* (1), 87–92. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2009.05.002>.
- (101) Chauvin, A.-S.; Bünzli, J.-C. G.; Bochud, F.; Scopelliti, R.; Froidevaux, P. Use of Dipicolinate-Based Complexes for Producing Ion-Imprinted Polystyrene Resins for the

- Extraction of Yttrium-90 and Heavy Lanthanide Cations. *Chemistry – A European Journal* **2006**, 12 (26), 6852–6864. <https://doi.org/10.1002/chem.200501370>.
- (102) Otero-Romaní, J.; Moreda-Piñeiro, A.; Bermejo-Barrera, P.; Martin-Esteban, A. Ionic Imprinted Polymer for Nickel Recognition by Using the Bi-Functionalized 5-Vinyl-8-Hydroxyquinoline as a Monomer: Application as a New Solid Phase Extraction Support. *Microchemical Journal* **2009**, 93 (2), 225–231. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2009.07.011>.
- (103) Wu, H.-G.; Ju, X.-J.; Xie, R.; Liu, Y.-M.; Deng, J.-G.; Niu, C. H.; Chu, L.-Y. A Novel Ion-Imprinted Hydrogel for Recognition of Potassium Ions with Rapid Response. *Polymers for Advanced Technologies* **2011**, 22 (9), 1389–1394. <https://doi.org/10.1002/pat.1843>.
- (104) Jalilzadeh, M.; Uzun, L.; Şenel, S.; Denizli, A. Specific Heavy Metal Ion Recovery with Ion-Imprinted Cryogels. *Journal of Applied Polymer Science* **2016**, 133 (10). <https://doi.org/10.1002/app.43095>.
- (105) Cai, X.; Li, J.; Zhang, Z.; Yang, F.; Dong, R.; Chen, L. Novel Pb²⁺ Ion Imprinted Polymers Based on Ionic Interaction via Synergy of Dual Functional Monomers for Selective Solid-Phase Extraction of Pb²⁺ in Water Samples. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6 (1), 305–313. <https://doi.org/10.1021/am4042405>.
- (106) Trzonkowska, L.; Leśniewska, B.; Godlewska-Żytkiewicz, B. Studies on the Effect of Functional Monomer and Porogen on the Properties of Ion Imprinted Polymers Based on Cr(III)-1,10-Phenanthroline Complex Designed for Selective Removal of Cr(III) Ions. *Reactive and Functional Polymers* **2017**, 117, 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.04.006>.
- (107) Rammika, M.; Darko, G.; Torto, N. Optimal Synthesis of a Ni(II)-Dimethylglyoxime Ion-Imprinted Polymer for the Enrichment of Ni(II) Ions in Water, Soil and Mine Tailing Samples. *Water SA* **2012**, 38 (2), 261–268. <https://doi.org/10.4314/wsa.v38i2.12>.
- (108) Dam, A. H.; Kim, D. Metal Ion-Imprinted Polymer Microspheres Derived from Copper Methacrylate for Selective Separation of Heavy Metal Ions. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 108 (1), 14–24. <https://doi.org/10.1002/app.26923>.
- (109) Alizadeh, T. An Imprinted Polymer for Removal of Cd²⁺ from Water Samples: Optimization of Adsorption and Recovery Steps by Experimental Design. *Chin J Polym Sci* **2011**, 29 (6), 658. <https://doi.org/10.1007/s10118-011-1082-2>.
- (110) Meouche, W.; Branger, C.; Beurroies, I.; Denoyel, R.; Margallan, A. Inverse Suspension Polymerization as a New Tool for the Synthesis of Ion-Imprinted Polymers. *Macromolecular Rapid Communications* **2012**, 33 (10), 928–932. <https://doi.org/10.1002/marc.201200039>.
- (111) Walas, S.; Tobiasz, A.; Gawin, M.; Trzewik, B.; Strojny, M.; Mrowiec, H. Application of a Metal Ion-Imprinted Polymer Based on salen–Cu Complex to Flow Injection Preconcentration and FAAS Determination of Copper. *Talanta* **2008**, 76 (1), 96–101. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.02.008>.
- (112) Özkar, S.; Andaç, M.; Karakoç, V.; Say, R.; Denizli, A. Ion-Imprinted PHEMA Based Monolith for the Removal of Fe³⁺ Ions from Aqueous Solutions. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 120 (3), 1829–1836. <https://doi.org/10.1002/app.33400>.
- (113) Demiralay, E. Ç.; Andac, M.; Say, R.; Alsancak, G.; Denizli, A. Nickel(II)-Imprinted Monolithic Columns for Selective Nickel Recognition. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 117 (6), 3704–3714. <https://doi.org/10.1002/app.32269>.

- (114) Meouche, W.; Laatikainen, K.; Margaillan, A.; Silvonen, T.; Siren, H.; Sainio, T.; Beurroies, I.; Denoyel, R.; Branger, C. Effect of Porogen Solvent on the Properties of Nickel Ion Imprinted Polymer Materials Prepared by Inverse Suspension Polymerization. *European Polymer Journal* **2017**, *87*, 124–135. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.12.022>.
- (115) Rao, T. P.; Kala, R.; Daniel, S. Metal Ion-Imprinted Polymers—novel Materials for Selective Recognition of Inorganics. *Analytica Chimica Acta* **2006**, *578* (2), 105–116.
- (116) Liu, Y.; Chang, X.; Yang, D.; Guo, Y.; Meng, S. Highly Selective Determination of Inorganic mercury(II) after Preconcentration with Hg(II)-Imprinted Diazoaminobenzene–vinylpyridine Copolymers. *Analytica Chimica Acta* **2005**, *538* (1), 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.02.017>.
- (117) Kirowa-Eisner, E.; Brand, M.; Tzur, D. Determination of Sub-Nanomolar Concentrations of Lead by Anodic-Stripping Voltammetry at the Silver Electrode. *Analytica Chimica Acta* **1999**, *385* (1), 325–335. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00663-1](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00663-1).
- (118) Alizadeh, T.; Amjadi, S. Preparation of Nano-Sized Pb²⁺ Imprinted Polymer and Its Application as the Chemical Interface of an Electrochemical Sensor for Toxic Lead Determination in Different Real Samples. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *190* (1), 451–459. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.067>.
- (119) Alizadeh, T.; Ganjali, M. R.; Nourozi, P.; Zare, M.; Hoseini, M. A Carbon Paste Electrode Impregnated with Cd²⁺ Imprinted Polymer as a New and High Selective Electrochemical Sensor for Determination of Ultra-Trace Cd²⁺ in Water Samples. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2011**, *657* (1), 98–106. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.03.029>.
- (120) He, J.; Lu, Y.; Luo, G. Ca(II) Imprinted Chitosan Microspheres: An Effective and Green Adsorbent for the Removal of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from Aqueous Solutions. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *244*, 202–208. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.096>.
- (121) Li, Y.; Qiu, T.; Xu, X. Preparation of Lead-Ion Imprinted Crosslinked Electro-Spun Chitosan Nanofiber Mats and Application in Lead Ions Removal from Aqueous Solutions. *European Polymer Journal* **2013**, *49* (6), 1487–1494. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.04.002>.
- (122) Liu, B.; Lv, X.; Meng, X.; Yu, G.; Wang, D. Removal of Pb(II) from Aqueous Solution Using Dithiocarbamate Modified Chitosan Beads with Pb(II) as Imprinted Ions. *Chemical Engineering Journal* **2013**, *220*, 412–419. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.071>.
- (123) Lu, Y.; He, J.; Luo, G. An Improved Synthesis of Chitosan Bead for Pb(II) Adsorption. *Chemical Engineering Journal* **2013**, *226*, 271–278. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.078>.
- (124) Liu, Y.; Liu, Z.; Gao, J.; Dai, J.; Han, J.; Wang, Y.; Xie, J.; Yan, Y. Selective Adsorption Behavior of Pb(II) by Mesoporous Silica SBA-15-Supported Pb(II)-Imprinted Polymer Based on Surface Molecularly Imprinting Technique. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *186* (1), 197–205. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.105>.
- (125) Liu, Y.; Liu, Z.; Wang, Y.; Dai, J.; Gao, J.; Xie, J.; Yan, Y. A Surface Ion-Imprinted Mesoporous Sorbent for Separation and Determination of Pb(II) Ion by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Microchim Acta* **2011**, *172* (3), 309–317. <https://doi.org/10.1007/s00604-010-0491-1>.
- (126) Chen, C.-Y.; Yang, C.-Y.; Chen, A.-H. Biosorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II) and Pb(II) Ions by Cross-Linked Metal-Imprinted Chitosans with Epichlorohydrin. *Journal of*

- Environmental Management* **2011**, *92* (3), 796–802. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.10.029>.
- (127) An, F.; Gao, B.; Feng, X. Adsorption and Recognition Properties of Ionic Imprinted Polyamine IIP-PEI/SiO₂ towards Pb²⁺ Ion. *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *112* (4), 2241–2246. <https://doi.org/10.1002/app.29751>.
- (128) Jiang, H.; Zhang, Y.; Chen, R.; Sun, M.; Tong, H.; Xu, J. Preparation of Ion Imprinted Magnetic Fe₃O₄ Nanoparticles for Selective Remediation of Pb(II). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2017**, *80*, 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.06.047>.
- (129) Ferreira, V. R. A.; Azenha, M. A.; Pereira, C. M.; Fernando Silva, A. Preparation and Evaluation of Pb(II)-Imprinted Fucoidan-Based Sorbents. *Reactive and Functional Polymers* **2017**, *115*, 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.04.001>.
- (130) Ferreira, V. R. A.; Azenha, M. A.; Mêna, M. T.; Moura, C.; Pereira, C. M.; Pérez-Martín, R. I.; Vázquez, J. A.; Silva, A. F. Cationic Imprinting of Pb(II) within Composite Networks Based on Bovine or Fish Chondroitin Sulfate. *Journal of Molecular Recognition* **2018**, *31* (3), e2614. <https://doi.org/10.1002/jmr.2614>.
- (131) He, J.; Liu, A.; Paul Chen, J. Introduction and Demonstration of a Novel Pb(II)-Imprinted Polymeric Membrane with High Selectivity and Reusability for Treatment of Lead Contaminated Water. *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, *439*, 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.09.073>.
- (132) Khajeh, M.; Heidari, Z. S.; Sanchooli, E. Synthesis, Characterization and Removal of Lead from Water Samples Using Lead-Ion Imprinted Polymer. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *166* (3), 1158–1163. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.018>.
- (133) Ge, H.; Hua, T.; Chen, X. Selective Adsorption of Lead on Grafted and Crosslinked Chitosan Nanoparticles Prepared by Using Pb²⁺ as Template. *Journal of Hazardous Materials* **2016**, *308*, 225–232. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.042>.
- (134) Hande, P. E.; Kamble, S.; Samui, A. B.; Kulkarni, P. S. Chitosan-Based Lead Ion-Imprinted Interpenetrating Polymer Network by Simultaneous Polymerization for Selective Extraction of Lead(II). *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55* (12), 3668–3678. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04889>.
- (135) Pan, J.; Wang, S.; Zhang, R. A Novel Pb(II)-Imprinted IPN for Selective Preconcentration of Lead from Water and Sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **2006**, *86* (11), 855–865. <https://doi.org/10.1080/03067310600665654>.
- (136) Dahaghin, Z.; Mousavi, H. Z.; Sajjadi, S. M. A Novel Magnetic Ion Imprinted Polymer as a Selective Magnetic Solid Phase for Separation of Trace lead(II) Ions from Agricultural Products, and Optimization Using a Box–Behnken Design. *Food Chemistry* **2017**, *237*, 275–281. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.05.118>.
- (137) Wei, S.; Liu, Y.; Shao, M.; Liu, L.; Wang, H.; Liu, Y. Preparation of Magnetic Pb(II) and Cd(II) Ion-Imprinted Microspheres and Their Application in Determining the Pb(II) and Cd(II) Contents of Environmental and Food Samples. *RSC Adv.* **2014**, *4* (56), 29715–29723. <https://doi.org/10.1039/C4RA01948B>.
- (138) Behbahani, M.; Bagheri, A.; Taghizadeh, M.; Salarian, M.; Sadeghi, O.; Adlnasab, L.; Jalali, K. Synthesis and Characterisation of Nano Structure Lead (II) Ion-Imprinted Polymer as a New Sorbent for Selective Extraction and Preconcentration of Ultra Trace Amounts of Lead Ions from Vegetables, Rice, and Fish Samples. *Food Chemistry* **2013**, *138* (2), 2050–2056. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.11.042>.

- (139) Zhu, L.; Zhu, Z.; Zhang, R.; Hong, J.; Qiu, Y. Synthesis and Adsorption Performance of Lead Ion-Imprinted Micro-Beads with Combination of Two Functional Monomers. *Journal of Environmental Sciences* **2011**, *23* (12), 1955–1961. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60611-0](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60611-0).
- (140) Ebrahimbzadeh, H.; Behbahani, M. A Novel Lead Imprinted Polymer as the Selective Solid Phase for Extraction and Trace Detection of Lead Ions by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry: Synthesis, Characterization and Analytical Application. *Arabian Journal of Chemistry* **2017**, *10*, S2499–S2508. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.09.017>.
- (141) Yusof, N. A.; Beyan, A.; Haron, J.; Ibrahim, N. A. Synthesis and Characterization of a Molecularly Imprinted Polymer for Pb²⁺ Uptake Using 2-Vinylpyridine as the Complexing Monomer. *Sains Malaysiana* **2010**, *39* (5), 829–835.
- (142) Msaadi, R.; Ammar, S.; Chehimi, M. M.; Yagci, Y. Diazonium-Based Ion-Imprinted Polymer/clay Nanocomposite for the Selective Extraction of Lead (II) Ions in Aqueous Media. *European Polymer Journal* **2017**, *89*, 367–380. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.02.029>.
- (143) Tong, L.; Chen, J.; Yuan, Y.; Cui, Z.; Ran, M.; Zhang, Q.; Bu, J.; Yang, F.; Su, X.; Xu, H. A Novel Lead Ion-Imprinted Chelating Nanofiber: Preparation, Characterization, and Performance Evaluation. *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, *132* (8). <https://doi.org/10.1002/app.41507>.
- (144) Tarley, C. R. T.; Andrade, F. N.; Santana, H. de; Zaia, D. A. M.; Beijo, L. A.; Segatelli, M. G. Ion-Imprinted Polyvinylimidazole-Silica Hybrid Copolymer for Selective Extraction of Pb(II): Characterization and Metal Adsorption Kinetic and Thermodynamic Studies. *Reactive and Functional Polymers* **2012**, *72* (1), 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2011.10.008>.
- (145) Tarley, C. R. T.; Andrade, F. N.; de Oliveira, F. M.; Corazza, M. Z.; de Azevedo, L. F. M.; Segatelli, M. G. Synthesis and Application of Imprinted Polyvinylimidazole-Silica Hybrid Copolymer for Pb²⁺ Determination by Flow-Injection Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **2011**, *703* (2), 145–151. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.07.029>.
- (146) Mishra, S.; Verma, N. Surface Ion Imprinting-Mediated Carbon Nanofiber-Grafted Highly Porous Polymeric Beads: Synthesis and Application towards Selective Removal of Aqueous Pb(II). *Chemical Engineering Journal* **2017**, *313*, 1142–1151. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.006>.
- (147) Guo, B.; Deng, F.; Zhao, Y.; Luo, X.; Luo, S.; Au, C. Magnetic Ion-Imprinted and –SH Functionalized Polymer for Selective Removal of Pb(II) from Aqueous Samples. *Applied Surface Science* **2014**, *292*, 438–446. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.156>.
- (148) Wang, L.; Zhou, M.; Jing, Z.; Zhong, A. Selective Separation of Lead from Aqueous Solution with a Novel Pb(II) Surface Ion-Imprinted Sol-Gel Sorbent. *Microchim Acta* **2009**, *165* (3), 367–372. <https://doi.org/10.1007/s00604-009-0146-2>.
- (149) Zhang, M.; Zhang, Z.; Liu, Y.; Yang, X.; Luo, L.; Chen, J.; Yao, S. Preparation of Core–shell Magnetic Ion-Imprinted Polymer for Selective Extraction of Pb(II) from Environmental Samples. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *178*, 443–450. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.035>.
- (150) Ao, X.; Guan, H. Preparation of Pb(II) Ion-Imprinted Polymers and Their Application in Selective Removal from Wastewater. *Adsorption Science & Technology* **2018**, *36* (1-2), 774–787. <https://doi.org/10.1177/0263617417722262>.

- (151) Luo, X.; Yu, H.; Xi, Y.; Fang, L.; Liu, L.; Luo, J. Selective Removal Pb(II) Ions Form Wastewater Using Pb(II) Ion-Imprinted Polymers with Bi-Component Polymer Brushes. *RSC Advances* **2017**, *7* (42), 25811–25820. <https://doi.org/10.1039/C7RA03536E>.
- (152) M. Basaglia, A.; Z. Corazza, M.; G. Segatelli, M.; T. Tarley, C. R. Synthesis of Pb(II)-Imprinted Poly(methacrylic Acid) Polymeric Particles Loaded with 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol (PAN) for Micro-Solid Phase Preconcentration of Pb 2+ on-Line Coupled to Flame Atomic Absorption Spectrometry. *RSC Advances* **2017**, *7* (52), 33001–33011. <https://doi.org/10.1039/C7RA02964K>.
- (153) Prakash, S.; Kumar, M.; Tripathi, B. P.; Shahi, V. K. Sol–gel Derived Poly(vinyl Alcohol)-3-(2-Aminoethylamino) Propyl Trimethoxysilane: Cross-Linked Organic–inorganic Hybrid Beads for the Removal of Pb(II) from Aqueous Solution. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *162* (1), 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.04.048>.
- (154) Luo, X.; Liu, L.; Deng, F.; Luo, S. Novel Ion-Imprinted Polymer Using Crown Ether as a Functional Monomer for Selective Removal of Pb(II) Ions in Real Environmental Water Samples. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (28), 8280–8286. <https://doi.org/10.1039/C3TA11098B>.
- (155) Huang, K.; Li, B.; Zhou, F.; Mei, S.; Zhou, Y.; Jing, T. Selective Solid-Phase Extraction of Lead Ions in Water Samples Using Three-Dimensional Ion-Imprinted Polymers. *Analytical Chemistry* **2016**, *88* (13), 6820–6826. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b01291>.
- (156) García-Otero, N.; Teijeiro-Valiño, C.; Otero-Romaní, J.; Peña-Vázquez, E.; Moreda-Piñeiro, A.; Bermejo-Barrera, P. On-Line Ionic Imprinted Polymer Selective Solid-Phase Extraction of Nickel and Lead from Seawater and Their Determination by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry. *Anal Bioanal Chem* **2009**, *395* (4), 1107–1115. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3044-x>.
- (157) Esen, C.; Andac, M.; Bereli, N.; Say, R.; Henden, E.; Denizli, A. Highly Selective Ion-Imprinted Particles for Solid-Phase Extraction of Pb2+ Ions. *Materials Science and Engineering: C* **2009**, *29* (8), 2464–2470. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.07.012>.
- (158) Fan, H.-T.; Wu, J.-B.; Fan, X.-L.; Zhang, D.-S.; Su, Z.-J.; Yan, F.; Sun, T. Removal of cadmium(II) and lead(II) from Aqueous Solution Using Sulfur-Functionalized Silica Prepared by Hydrothermal-Assisted Grafting Method. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *198-199*, 355–363. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.109>.
- (159) Cui, H.-Z.; Li, Y.-L.; Liu, S.; Zhang, J.-F.; Zhou, Q.; Zhong, R.; Yang, M.-L.; Hou, X.-F. Novel Pb(II) Ion-Imprinted Materials Based on Bis-Pyrazolyl Functionalized Mesoporous Silica for the Selective Removal of Pb(II) in Water Samples. *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, *241*, 165–177. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.12.036>.
- (160) Fan, H.-T.; Sun, X.-T.; Li, W.-X. Sol–gel Derived Ion-Imprinted Silica-Supported Organic–inorganic Hybrid Sorbent for Selective Removal of lead(II) from Aqueous Solution. *J Sol-Gel Sci Technol* **2014**, *72* (1), 144–155. <https://doi.org/10.1007/s10971-014-3436-z>.
- (161) Luo, X.; Huang, W.; Shi, Q.; Xu, W.; Luan, Y.; Yang, Y.; Wang, H.; Yang, W. Electrochemical Sensor Based on Lead Ion-Imprinted Polymer Particles for Ultra-Trace Determination of Lead Ions in Different Real Samples. *RSC Adv.* **2017**, *7* (26), 16033–16040. <https://doi.org/10.1039/C6RA25791G>.
- (162) Ghanei-Motlagh, M.; Taher, M. A. An Electrochemical Sensor Based on Novel Ion Imprinted Polymeric Nanoparticles for Selective Detection of Lead Ions. *Analytical and*

- Bioanalytical Chemistry Research* **1999**, 4 (2), 295–306.
<https://doi.org/10.22036/abcr.2017.82766.1143>.
- (163) Bahrami, A.; Besharati-Seidani, A.; Abbaspour, A.; Shamsipur, M. A Highly Selective Voltammetric Sensor for Sub-Nanomolar Detection of Lead Ions Using a Carbon Paste Electrode Impregnated with Novel Ion Imprinted Polymeric Nanobeads. *Electrochimica Acta* **2014**, 118, 92–99.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.180>.
- (164) Shamsipur, M.; Samandari, L.; Besharati-Seidani, A.; Pashabadi, A. Synthesis, Characterization and Using a New Terpyridine Moiety-Based Ion-Imprinted Polymer Nanoparticle: Sub-Nanomolar Detection of Pb(II) in Biological and Water Samples. *Chem. Pap.* **2018**, 72 (11), 2707–2717. <https://doi.org/10.1007/s11696-018-0523-6>.
- (165) Alizadeh, T.; Hamidi, N.; Ganjali, M. R.; Rafiei, F. An Extraordinarily Sensitive Voltammetric Sensor with Picomolar Detection Limit for Pb²⁺ Determination Based on Carbon Paste Electrode Impregnated with Nano-Sized Imprinted Polymer and Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2017**, 5 (5), 4327–4336. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.009>.
- (166) Bojdi, M. K.; Mashhadizadeh, M. H.; Behbahani, M.; Farahani, A.; Davarani, S. S. H.; Bagheri, A. Synthesis, Characterization and Application of Novel Lead Imprinted Polymer Nanoparticles as a High Selective Electrochemical Sensor for Ultra-Trace Determination of Lead Ions in Complex Matrixes. *Electrochimica Acta* **2014**, 136, 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.095>.
- (167) Aboufazeli, F.; Lotfi Zadeh Zhad, H. R.; Sadeghi, O.; Karimi, M.; Najafi, E. Novel Ion Imprinted Polymer Magnetic Mesoporous Silica Nano-Particles for Selective Separation and Determination of Lead Ions in Food Samples. *Food Chemistry* **2013**, 141 (4), 3459–3465. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.06.062>.
- (168) Roy, E.; Patra, S.; Madhuri, R.; Sharma, P. K. Simultaneous Determination of Heavy Metals in Biological Samples by a Multiple-Template Imprinting Technique: An Electrochemical Study. *RSC Adv.* **2014**, 4 (100), 56690–56700. <https://doi.org/10.1039/C4RA08875A>.
- (169) Sui, D.-P.; Chen, H.-X.; Liu, L.; Liu, M.-X.; Huang, C.-C.; Fan, H.-T. Ion-Imprinted Silica Adsorbent Modified Diffusive Gradients in Thin Films Technique: Tool for Speciation Analysis of Free Lead Species. *Talanta* **2016**, 148, 285–291. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.11.003>.
- (170) Hu, S.; Xiong, X.; Huang, S.; Lai, X. Preparation of Pb(II) Ion Imprinted Polymer and Its Application as the Interface of an Electrochemical Sensor for Trace Lead Determination. *Analytical Sciences* **2016**, 32 (9), 975–980. <https://doi.org/10.2116/analsci.32.975>.
- (171) Wang, Z.; Qin, Y.; Wang, C.; Sun, L.; Lu, X.; Lu, X. Preparation of Electrochemical Sensor for lead(II) Based on Molecularly Imprinted Film. *Applied Surface Science* **2012**, 258 (6), 2017–2021. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.05.005>.
- (172) Ge, H.; Wang, S. Thermal Preparation of Chitosan–acrylic Acid Superabsorbent: Optimization, Characteristic and Water Absorbency. *Carbohydrate Polymers* **2014**, 113, 296–303. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.06.078>.
- (173) Sadeghi, S.; Mofrad, A. A. Synthesis of a New Ion Imprinted Polymer Material for Separation and Preconcentration of Traces of Uranyl Ions. *Reactive and Functional Polymers* **2007**, 67 (10), 966–976. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.05.020>.

- (174) Arshady, R. Suspension, Emulsion, and Dispersion Polymerization: A Methodological Survey. *Colloid Polym Sci* **1992**, *270* (8), 717–732. <https://doi.org/10.1007/BF00776142>.
- (175) Tobiasz, A.; Walas, S.; Landowska, L.; Konefał-Góral, J. Improvement of Copper FAAS Determination Conditions via Preconcentration Procedure with the Use of Salicylaldoxime Complex Trapped in Polymer Matrix. *Talanta* **2012**, *96*, 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.02.005>.
- (176) Mafu, L. D.; Msagati, T. A.; Mamba, B. B. Ion-Imprinted Polymers for Environmental Monitoring of Inorganic Pollutants: Synthesis, Characterization, and Applications. *Environmental Science and Pollution Research* **2013**, *20* (2), 790–802.
- (177) Yoshida, M.; Uezu, K.; Goto, M.; Furusaki, S. Metal Ion Imprinted Microsphere Prepared by Surface Molecular Imprinting Technique Using Water-in-Oil-in-Water Emulsions. *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, *73* (7), 1223–1230. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990815\)73:7<1223::AID-APP16>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990815)73:7<1223::AID-APP16>3.0.CO;2-Y).
- (178) Chaitidou, S.; Kotrotsiou, O.; Kiparissides, C. On the Synthesis and Rebinding Properties of $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{z-Histidine})]$ Imprinted Polymers Prepared by Precipitation Polymerization. *Materials Science and Engineering: C* **2009**, *29* (4), 1415–1421. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.11.011>.
- (179) Shamsipur, M.; Besharati-Seidani, A. Synthesis of a Novel Nanostructured Ion-Imprinted Polymer for Very Fast and Highly Selective Recognition of copper(II) Ions in Aqueous Media. *Reactive and Functional Polymers* **2011**, *71* (2), 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.11.002>.
- (180) Valeur, B.; Leray, I. Design Principles of Fluorescent Molecular Sensors for Cation Recognition. *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *205* (1), 3–40. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00246-0](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00246-0).
- (181) Sun, H.; Lai, J.-P.; Lin, D.-S.; Huang, X.-X.; Zuo, Y.; Li, Y.-L. A Novel Fluorescent Multi-Functional Monomer for Preparation of Silver Ion-Imprinted Fluorescent On-off Chemosensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2016**, *224*, 485–491. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.10.052>.
- (182) Lopes Pinheiro, S. C.; Descalzo, A. B.; Raimundo, I. M.; Orellana, G.; Moreno-Bondi, M. C. Fluorescent Ion-Imprinted Polymers for Selective Cu(II) Optosensing. *Anal Bioanal Chem* **2012**, *402* (10), 3253–3260. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5620-0>.
- (183) Nguyen, T. H. A Turn-on Fluorescence-Based Fibre Optic Sensor for the Detection of Mercury. *Sensors* **2019**, *19*, 2142.
- (184) Hande, P. E.; Samui, A. B.; Kulkarni, P. S. Selective Nanomolar Detection of Mercury Using Coumarin Based Fluorescent Hg(II)–Ion Imprinted Polymer. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2017**, *246*, 597–605. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.02.125>.
- (185) Tan, J.; Wang, H.-F.; Yan, X.-P. A Fluorescent Sensor Array Based on Ion Imprinted Mesoporous Silica. *Biosensors and Bioelectronics* **2009**, *24* (11), 3316–3321. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2009.04.024>.
- (186) Xu, Z.; Deng, P.; Li, J.; Tang, S. Fluorescent Ion-Imprinted Sensor for Selective and Sensitive Detection of Copper (II) Ions. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2018**, *255*, 2095–2104. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.09.007>.

- (187) Güney, O.; Cebeci, F. Ç. Molecularly Imprinted Fluorescent Polymers as Chemosensors for the Detection of Mercury Ions in Aqueous Media. *Journal of applied polymer science* **2010**, *117* (4), 2373–2379.
- (188) Lee, S.; Rao, B. A.; Son, Y.-A. A Highly Selective Fluorescent Chemosensor for Hg²⁺ Based on a Squaraine–bis(rhodamine-B) Derivative: Part II. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2015**, *210*, 519–532. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.01.008>.
- (189) Al-Kindy, S.; Badia, R.; Diaz-Garcia, M. E. Fluorimetric Monitoring of Molecular Imprinted Polymer Recognition Events for Aluminium. *Analytical letters* **2002**, *35* (11), 1763–1774.

Chapitre 2 – Synthèses et caractérisations de monomères fluorescents pour le plomb (II)

Chapitre 2 - Synthèses et caractérisations de monomères fluorescents spécifiques pour le plomb (II)	71
2.1. Choix d'un fluoroionophore pour le plomb (II).....	71
2.1.1. Fluoroionophore	71
2.1.2. Processus photo-induits.....	72
2.1.2.1. Processus de transfert d'électron photo-induit.....	72
2.1.2.2. Processus de transfert de charge photo-induit (PCT).....	73
2.1.3. Critères de sélection du fluoroionophore sélectif pour le plomb (II)	74
2.1.4. Sondes fluorescentes pour le plomb (II)	75
2.1.5. Etude du fluoroionophore choisi : ANQ	77
2.1.5.1. Synthèse de la 5-((anthracène-9-ylméthylène)amino)quinolin-10-ol (ANQ)	77
2.1.5.2. Propriétés photophysiques.....	77
2.1.5.3. Détection du plomb (II) par fluorescence	78
2.2. Rétrosynthèse et synthèse de monomères fluoroionophores à base de ANQ pour le plomb (II)	79
2.2.1. Rétrosynthèse	79
2.2.1.1. Choix des monomères	79
2.2.1.2. Analyse rétrosynthétique	80
2.2.2. Synthèse des monomères	82
2.2.2.1. Synthèse de ANQ-MMA et ANQ-ST	82
2.2.2.1. Synthèse de ANQ-V	84
2.3. Caractérisations des monomères	84
2.3.1. Absorption UV-visible de ANQ-MMA et ANQ-ST	84
2.3.2. Etude de la complexation du plomb (II) par ANQ-MMA et ANQ-ST.....	85
2.3.3. Détection du plomb (II) par fluorescence.....	87
2.3.3.1. Etude de la fluorescence de ANQ-MMA et ANQ-ST en présence de plomb (II).....	87
2.3.3.2. Décomposition PARAFAC	88
2.3.3.2.1. Décomposition PARAFAC pour ANQ-ST.....	89
2.3.3.2.2. Décomposition PARAFAC pour ANQ-MMA	90
2.3.4. Etude de la sélectivité de ANQ-MMA et ANQ-ST.....	93
2.3.4.1. Etude de la fluorescence de ANQ-MMA et ANQ-ST en présence de différentes espèces ioniques.....	93
2.3.4.2. Etude d'interférence.....	94

2.4. <u>Conclusions</u>	95
Références	97

Chapitre 2 - Synthèses et caractérisations de monomères fluorescents spécifiques pour le plomb (II)

Ce chapitre présente les caractéristiques d'un fluoroionophore, molécule dont les propriétés de fluorescence varient suivant la complexation avec une espèce ionique, ainsi que les paramètres permettant de sélectionner le fluoroionophore optimal pour le plomb (II). Cette molécule a été modifiée chimiquement pour en faire des monomères fluorescents qui pourront être intégrés dans des IIPs pour le plomb (II). Après avoir caractérisé les propriétés photophysiques des monomères, la complexation du plomb (II) par ces molécules et son impact sur leurs propriétés de fluorescence ont été étudiées.

2.1. Choix d'un fluoroionophore pour le plomb (II)

2.1.1. Fluoroionophore

Les « chemosensors »ⁱ sont des molécules capables de capter de façon sélective et réversible une espèce cible. La chélation de cet analyte entraîne alors un changement d'une ou de plusieurs propriétés du chemosensor. Cela peut être, par exemple, un changement du potentiel d'oxydo-réduction, des propriétés d'absorption ou de fluorescence. Pendant la détection, deux processus entrent donc en jeu : la phase de reconnaissance de l'analyte et la phase de transduction. C'est pourquoi les chemosensors sont généralement composés de deux parties : une partie servant de récepteur responsable de la capture et de la reconnaissance de l'analyte et une partie active qui voit ses propriétés modifiées suivant la complexation.^{1,2}

Les fluoroionophores sont des chemosensors destinés à la détection d'espèces ioniques via un mécanisme de transduction par fluorescence. Ils sont composés de deux parties reliées entre elles par une liaison chimique : une partie appelée fluorophore et une partie ionophore.³ Le fluorophore est la partie qui joue le rôle de transducteur. Cette partie de la molécule

ⁱ Le terme « chemosensor » a été privilégié au terme « capteur chimique » (pouvant également décrire des molécules jouant le rôle de capteur) de façon à ne pas générer de confusion avec les capteurs chimiques décrits dans le chapitre 1, qui sont eux des dispositifs.

convertit l'information de complexation de l'espèce cible en un signal optique qui se caractérise par un changement des propriétés photophysiques du fluorophore. L'ionophore est la partie servant de récepteur et joue un rôle essentiel quant à la sélectivité du chemosensor pour une espèce ionique ciblée. La réponse du fluoroionophore dépend de la nature du solvant utilisé, de la structure chimique du ligand et des caractéristiques de l'espèce ionique ciblée comme son rayon ionique, sa charge ou son nombre de coordination.³ La partie fluorophore pouvant également présenter des fonctions participant à la complexation, la sélectivité de ce processus dépend donc de la structure entière du fluoroionophore.

2.1.2. Processus photo-induits

La complexation de l'espèce ionique cible entraîne une perturbation des processus-photo-induits au sein du fluorophore, expliquant le changement des propriétés de fluorescence du fluoroionophore. Les processus les plus couramment retrouvés sont le transfert d'électron et le transfert de charge.

2.1.2.1. Processus de transfert d'électron photo-induit

Un des mécanismes possibles de processus de transfert d'électron photo-induit (PET, de l'anglais Photo-induced Electron Transfer) est représenté Figure 2-1.³ Dans cet exemple, l'ionophore est donneur d'électron (par exemple, via un groupement amino). Lors de l'excitation du fluorophore, un électron de son orbitale moléculaire la plus haute (noté OM-HO) passe alors sur son orbitale moléculaire la plus basse vacante (noté OM-BV). Ensuite, deux cas de figures sont possibles. Si le fluoroionophore n'a pas formé de complexe, un transfert d'électron intramoléculaire de l'OM-HO de la partie ionophore vers l'OM-HO de la partie fluorophore est possible. Dans ce cas, le fluoroionophore ne peut pas fluorescer car son OM-HO est remplie empêchant la désexcitation radiative. En revanche, si le fluoroionophore a formé un complexe avec une espèce ionique, l'énergie de l'OM-HO de la partie ionophore devient inférieure à celle de l'OM-HO de la partie fluorophore. La désexcitation de l'électron de l'OM-BV est alors possible et le fluoroionophore fluoresce. Cela signifie que l'intensité de fluorescence augmente avec la formation du complexe, le système est alors dit « OFF-ON ».⁴

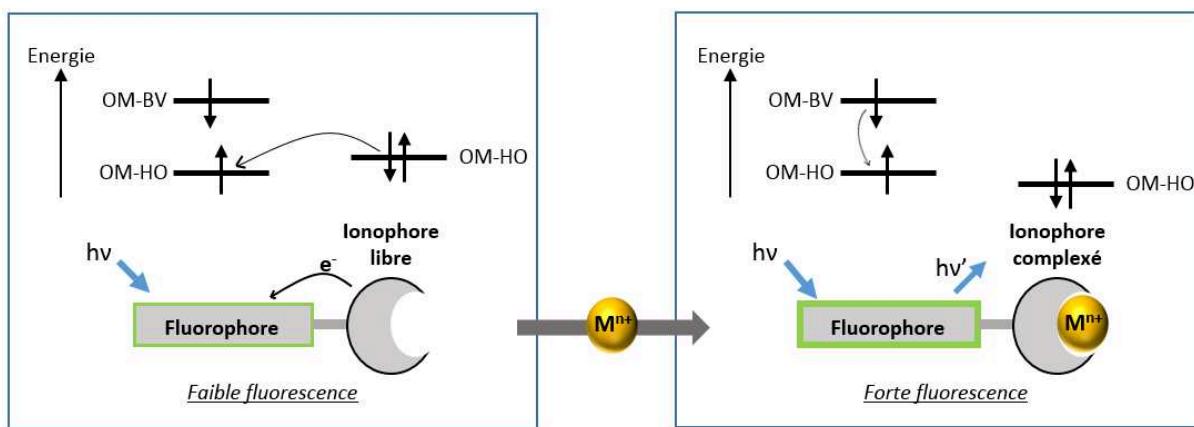


Figure 2-1. Principe de la reconnaissance d'une espèce ionique par un fluoroionophore avec un principe de fonctionnement suivant un processus PET³

La plupart des fluoroionophores avec un PET fonctionnent suivant ce mécanisme intramoléculaire, mécanisme pour lequel la partie ionophore est un donneur d'électron. C'est, par exemple, le cas des fluoroionophores présentant une partie ionophore avec un groupe amino et une partie fluorophore aromatique (Figure 2-2).³

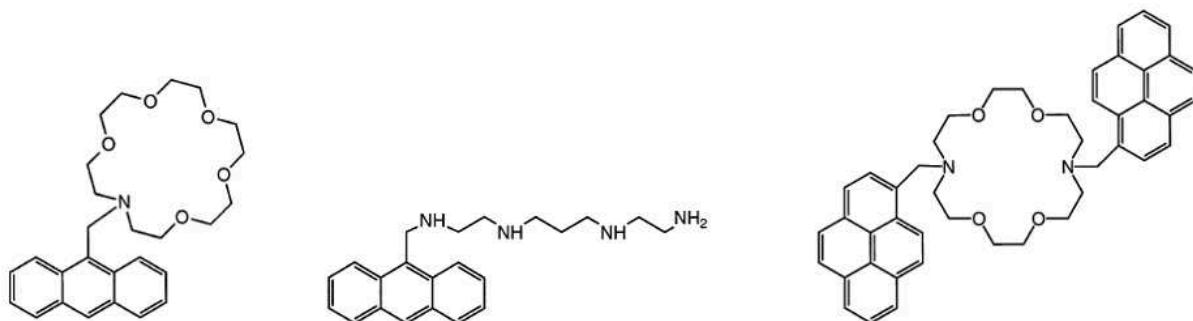


Figure 2-2. Exemple de fluoroionophores fonctionnant suivant un processus PET³

2.1.2.2. Processus de transfert de charge photo-induit (PCT)

Le processus de transfert de charge photo-induit (PCT, de l'anglais Photo-induced Charge Transfer) peut avoir lieu lorsqu'un transfert de charge intramoléculaire est possible entre le fluorophore et l'ionophore.³ Dans le cas de la complexation d'un cation, qui est le cœur de ce travail, deux possibilités sont alors envisageables (Figure 2-3). Si un groupe donneur d'électron (noté D) du fluorophore interagit avec le cation lors de la complexation, le caractère donneur d'électron de ce groupe diminue (Figure 2-3.a). Cela implique une diminution du transfert de

charge au sein du fluoroionophore et donc une augmentation d'énergie, due à une déstabilisation de l'OM-HO associée à une déstabilisation encore plus forte pour l'OM-BV. Comme l'écart entre ces deux orbitales augmente, le spectre d'absorption du fluoroionophore subit un décalage vers les faibles longueurs d'onde (« blue-shift », effet hypsochrome). Inversement, un cation interagissant avec un groupe accepteur d'électron (A) du fluorophore augmente le caractère accepteur de ce groupe lors de la complexation et le spectre d'absorption subit un décalage vers les fortes longueurs d'onde (« red-shift », effet bathochrome) (Figure 2-3.b). Les longueurs d'onde des pics d'intensité maximale des spectres de fluorescence subissent en général le même décalage, avec parfois de faibles variations d'intensité.

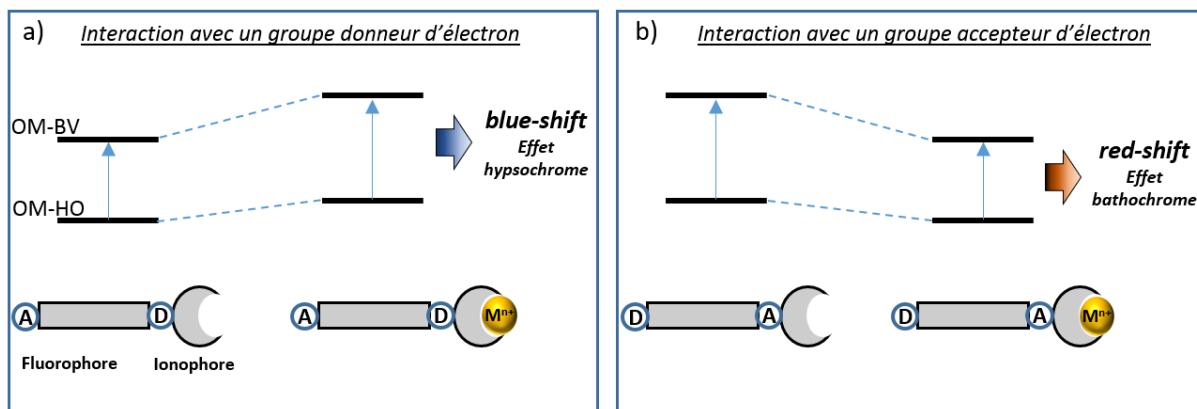


Figure 2-3. Principe de la reconnaissance d'une espèce ionique par un fluoroionophore avec un exemple de fonctionnement suivant un processus de transfert de charge photo-induit PCT³

2.1.3. Critères de sélection du fluoroionophore sélectif pour le plomb (II)

En se basant sur le décalage en fluorescence lors du processus PCT vu précédemment, il est envisageable de suivre la complexation si les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont choisies de façon appropriée.³ Dans le cas des fluoroionophores avec un processus PET, les pics des spectres de fluorescence ne subissent pas de décalage mais les variations d'intensité sont telles qu'ils sont qualifiés de fluoroionophore « OFF-ON » lorsque l'intensité de fluorescence augmente avec la complexation, et de fluoroionophore « ON-OFF » lorsque celle-ci diminue.

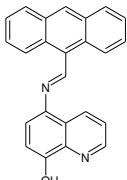
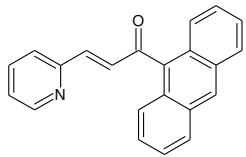
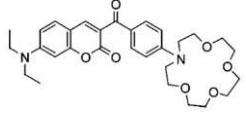
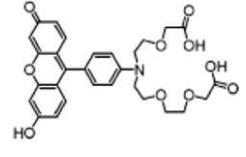
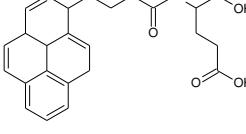
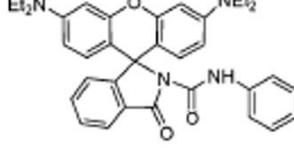
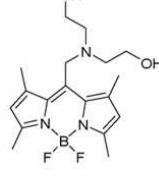
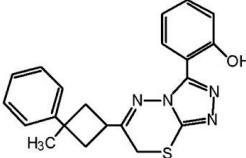
Pour la suite de ce travail, le but a été de choisir un fluoroionophore présentant plusieurs caractéristiques : tout d'abord, une bonne sélectivité pour le plomb (II), afin de limiter les

interférences liées à la présence d'autres ions. Ensuite, le fluoroionophore choisi doit avoir une bonne sensibilité, c'est-à-dire présenter un changement de propriétés de fluorescence significatif avec la chélation du plomb (II). Ainsi, les fluoroionophores avec un processus PET « OFF-ON » sont privilégiés car ce processus permet une détection plus sensible que les processus PET « ON-OFF » et PCT. Dans la mesure où l'objectif final est de rendre le fluoroionophore polymérisable pour être intégré dans un IIP, il doit être simple à synthétiser, avec un bon rendement et pouvoir être modifié pour introduire une fonction de type vinyle. Enfin, un des critères de choix concerne la stœchiométrie du complexe formé avec le plomb (II) : la formation d'un complexe 1:2 est préférée à celle d'un complexe 1:1. En effet, les propriétés de reconnaissance de l'IIP associé seront meilleures car une cavité formée par deux ligands présente une géométrie plus spécifique que celle formée par un seul ligand, améliorant d'autant la sélectivité du polymère final.⁵

2.1.4. Sondes fluorescentes pour le plomb (II)

Une étude bibliographique a été réalisé pour déterminer les possibles fluoroionophores spécifiques au plomb (II). Le Tableau 2-1 regroupe les fluoroionophores avec un processus PET de type « OFF-ON ». L'unité de ces fluoroionophore servant de transducteur est une partie aromatique qui possède de bonnes propriétés de fluorescence. Cela permet d'avoir une bonne sensibilité de détection pour le plomb (II). Par exemple, les fluorophores sont à base d'anthracène^{6,7}, de coumarine⁸, de fluorescéine⁹, de pyrène¹⁰, ou de rhodamine¹¹. Cependant, seules deux de ces molécules possèdent de bonnes propriétés de sélectivité et de sensibilité pour le plomb (II) avec un processus de transfert d'électron photo-induit de type « OFF-ON » et présentent une synthèse simple avec une unique étape de synthèse et un bon rendement. Il s'agit des deux fluoroionophore dérivés de l'anthracène.^{6,7} De plus, le plomb (II) forme un complexe 1:1 avec le fluoroionophore synthétisé par Prabhu et al.⁷ alors qu'il forme un complexe 1:2 avec le fluoroionophore (ANQ) synthétisé par Anand et al.⁶ C'est donc ce dernier qui a été choisi pour la suite de l'étude.

Tableau 2-1. Fluoroionophores du plomb (II) recensés dans la littérature pour un processus PET de type « OFF-ON »

Fluoroionophore	Fluorophore	Points forts	Inconvénients	Réf.
	anthracène	- bonne sensibilité - bonne sélectivité - 1 étape de synthèse avec $\eta = 95\%$		6
	anthracène	- bonne sensibilité - bonne sélectivité - 1 étape de synthèse avec $\eta = 81\%$		7
	coumarine	- bonne sélectivité - bonne sensibilité	- 6 étapes de synthèse avec $\eta = 6\%$	8
	fluorescéine	- ligand commercialisé	- interférences avec Cu^{2+} - 6 étapes de synthèse	9
	pyrène	- bonne sensibilité	- 3 étapes de synthèse avec $\eta = 28\%$ - ligand pas assez sélectif	10
	rhodamine	- bonne sélectivité	- sonde pour Hg^{2+}	11
	indacène	- bonne sensibilité	- interférences avec Ca^{2+} et Fe^{3+} - 3 étapes de synthèse avec $\eta = 23\%$	12
	thiadiazole	- bonne sélectivité	- sensibilité moyenne - molécule avec des cycles tendus	13

2.1.5. Etude du fluoroionophore choisi : ANQ

Avant de synthétiser le monomère à partir du fluoroionophore sélectionné, ses propriétés de fluorescence ont été étudiées pour vérifier que cette molécule présente bien une exaltation du signal en présence de plomb (II). Cette étude a nécessité la synthèse du fluoroionophore ANQ.

2.1.5.1. Synthèse de la 5-((anthracène-9-ylméthylène)amino)quinolin-10-ol (ANQ)

La synthèse du 5-((anthracène-9-ylméthylène)amino)quinolin-10-ol (ANQ) a été décrite dans la littérature par Anand et al.⁶ Ce fluoroionophore a été obtenu en une étape par condensation d'un aldéhyde, l'anthracène-9-carboxaldéhyde, avec une amine primaire, 5-amino-8-hydroxyquinoline dichlorhydrate, avec un bon rendement de 78 % (Figure 2-4). En raison de son caractère nucléophile, l'amine s'additionne sur le carbone électrophile de l'aldéhyde pour donner un α -aminoalcool qui se déhydrate en imine pour donner ANQ.

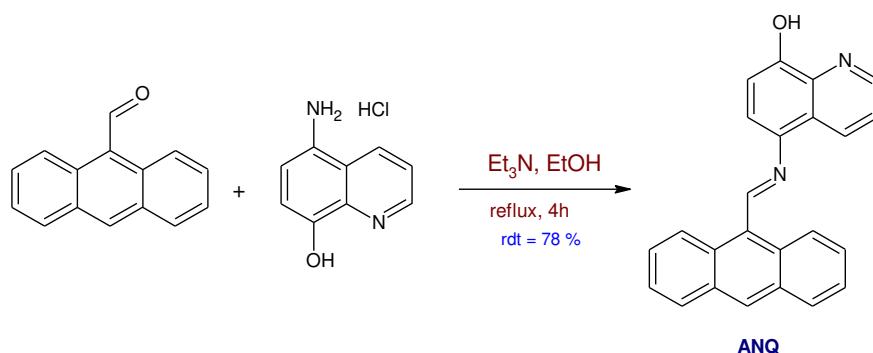


Figure 2-4. Schéma de synthèse du 5-((anthracène-9-ylméthylène)amino)quinolin-10-ol (ANQ)

2.1.5.2. Propriétés photophysiques

ANQ est une base de Schiff. La partie fluorophore de ANQ est basée sur l'anthracène, l'ionophore est la partie hydroxyquinoline, la complexation impliquant les atomes d'azote et d'oxygène. Les propriétés photophysiques de ANQ ont été étudiées. Une large bande d'absorption à 405 nm est observée (Figure 2-5). Avec l'ajout de plomb (II), cette bande d'absorption subit un déplacement bathochrome de 10 nm. Cette observation met en évidence un effet photophysique dû à la complexation du plomb (II). Pour cette étude, le nitrate de plomb (II) PbNO_3 a été utilisé comme source de plomb (II).

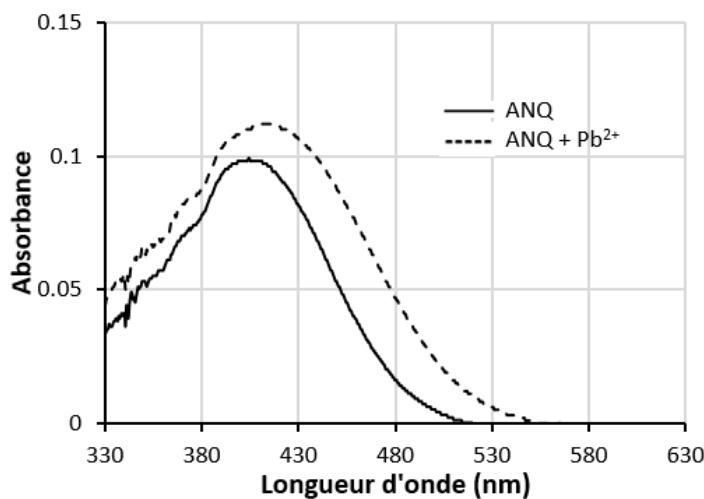


Figure 2-5. Spectres d'absorption de ANQ ($50 \mu\text{mol.L}^{-1}$) seul et en présence de $100 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} dans un mélange acétone-eau (4:1, v/v).

2.1.5.3. Détection du plomb (II) par fluorescence

Toutes les études de fluorescence ont été réalisées à l'aide de matrices de fluorescence 3D. En fixant une longueur d'onde d'excitation λ_{ex} puis en mesurant l'intensité de fluorescence en balayant la longueur d'onde d'émission λ_{em} , un spectre d'émission de fluorescence 2D est classiquement obtenu. Pour obtenir une matrice de fluorescence 3D, la méthode consiste à construire une matrice d'intensité de fluorescence à partir de spectres d'émission mesurés à différentes longueurs d'onde d'excitation. La matrice d'excitation et d'émission de fluorescence (MEEF) peut alors être représentée sous forme d'une image, ayant pour abscisse la longueur d'onde d'émission λ_{em} et pour ordonnée la longueur d'onde d'excitation λ_{ex} . Sur cette image, l'intensité de fluorescence est modélisée en couleur. Plus l'intensité de fluorescence est importante plus la couleur est rouge (voir par exemple, Figure 2-6.a-f). Avant analyse, un traitement permet d'éliminer la diffusion élastique Rayleigh, observée à $\lambda_{\text{em}} = \lambda_{\text{ex}}$ et à $\lambda_{\text{em}} = 2\lambda_{\text{ex}}$, ainsi que la diffusion inélastique Raman. Ce traitement a été réalisé en appliquant la procédure Zepp.¹⁴

La fluorescence de ANQ a été étudiée suivant l'ajout de plomb (II) (Figure 2-6). Un pic artefact de fluorescence, facilement observable en absence de plomb (II) (Figure 2-6.a), pour $(\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}) = 340/420 \text{ nm}$ est observable sur les MEEFs. Un pic important de fluorescence est localisé à $(\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}) = 383/480 \text{ nm}$. L'intensité relative I^*100/I_0 de ce pic de fluorescence augmente linéairement pour des concentrations en plomb (II) allant de 0 à $500 \mu\text{mol.L}^{-1}$

(Figure 2-6.g), avec I l'intensité de fluorescence du fluorooionophore à une concentration de plomb (II) donnée et I_0 l'intensité de fluorescence du fluorooionophore sans plomb (II). Ce résultat confirme les bonnes propriétés de ANQ pour la détection du plomb (II).

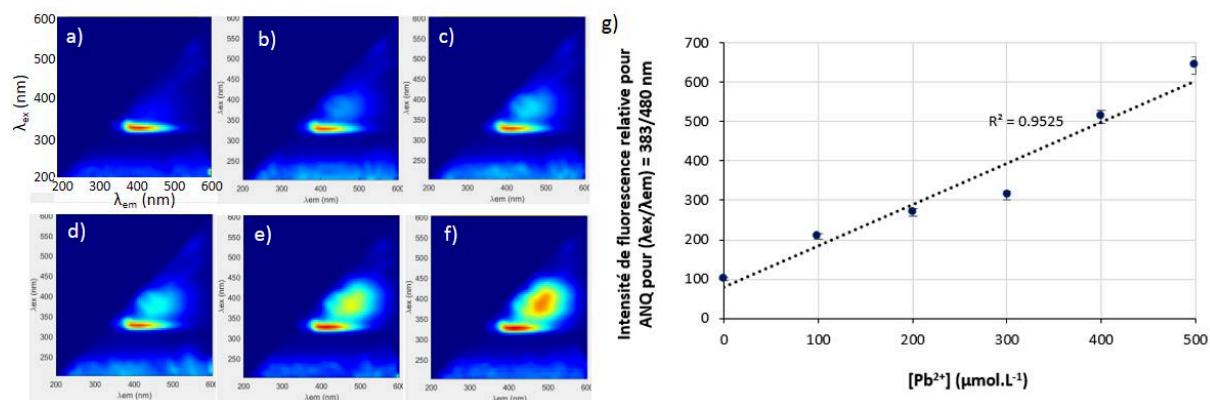


Figure 2-6. MEEFs obtenues dans un mélange acétone-eau (4:1, v/v) pour des solutions contenant $50 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de ANQ et a)0, b)100, c)200 d)300, e)400 ou f)500 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} et g) intensités de fluorescence relatives $I*100/I_0$ en fonction de la concentration en Pb^{2+} pour $(\lambda_{ex}/\lambda_{em}) = 383/480 \text{ nm}$ (avec I intensité de fluorescence à une concentration de Pb^{2+} et I_0 intensité de fluorescence sans Pb^{2+})

2.2. Rétrosynthèse et synthèse de monomères fluorooionophores à base de ANQ pour le plomb (II)

2.2.1. Rétrosynthèse

2.2.1.1. Choix des monomères

L'objectif est de transformer le fluorooionophore ANQ pour en faire un monomère qui sera intégré dans un IIP du plomb (II). En d'autres termes, le but est d'introduire une fonction polymérisable sur ce ligand. Les critères suivants ont été pris en compte dans le cahier des charges : la synthèse ne doit pas comporter un grand nombre d'étapes et les précurseurs employés ne doivent pas avoir un coût trop élevé.

Plusieurs choix ont été effectués pour commencer l'étude. D'abord, la rétrosynthèse a été envisagée en ajoutant les fonctions polymérisables méthacrylique, styrénique et vinylique. De plus, il a été choisi de greffer ces fonctions polymérisables sur l'anthracène en para de la partie ionophore de ANQ, afin de ne pas perturber les propriétés photophysiques du

fluoroionophore. Les trois monomères faisant l'objet de cette étude rétrosynthétique sont appelés ANQ-MMA, ANQ-ST et ANQ-V (Figure 2-7) dans la suite de ce travail.

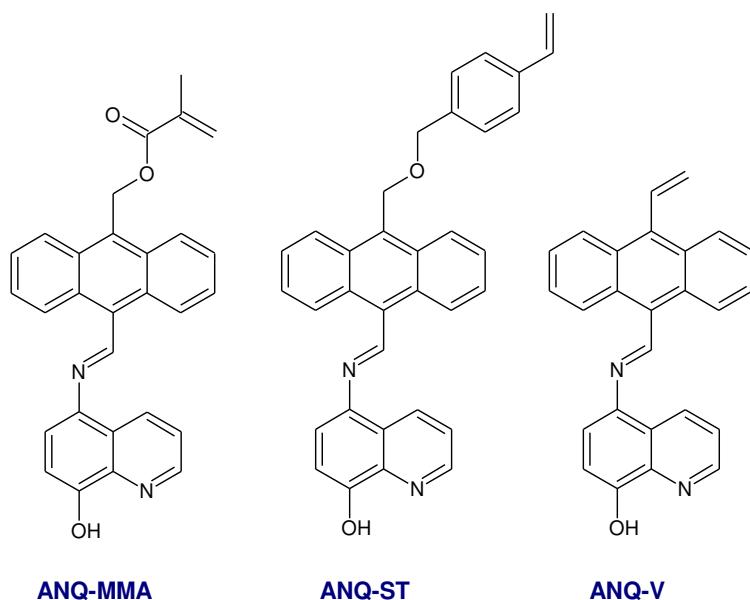


Figure 2-7. Structure chimique de ANQ-MMA, ANQ-ST, ANQ-V

2.2.1.2. Analyse rétrosynthétique

La molécule ANQ est composée de deux synthons : l'aldéhyde anthracène-9-carboxaldéhyde et l'amine 5-amino-8-hydroxyquinoline. La fonction hydroxyle est susceptible de réagir lors d'une étape de synthèse. Ainsi pour éviter de rajouter des étapes de protection/déprotection de cette fonction qui rallongerait la synthèse, la formation de l'imine a été placée en dernière étape de synthèse. Pour les trois monomères, la stratégie a donc été de modifier l'aldéhyde anthracène-9-carboxaldéhyde pour greffer la fonction polymérisable sur l'anthracène en para de la fonction aldéhyde.

Dans le cas de ANQ-V, l'introduction de la fonction vinylique a été envisagée grâce à une réaction de Wittig d'une fonction aldéhyde en para de la fonction aldéhyde de l'anthracène-9-carboxaldéhyde. Cette réaction a déjà été réalisée par Chàvez et al. avec un rendement de 63 %.¹⁵ Ce dernier réactif a été obtenu à partir de l'anthracène, en deux étapes décrites par plusieurs auteurs dans la littérature.¹⁵⁻¹⁷ Ainsi, la synthèse du monomère ANQ-V ne comporte que quatre étapes. Le schéma rétrosynthétique est représenté Figure 2-8.

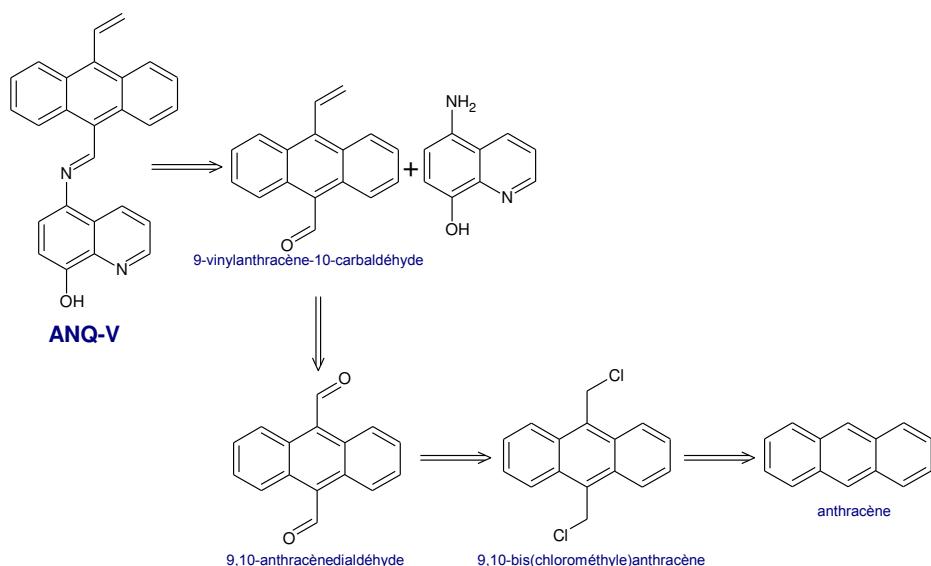


Figure 2-8. Schéma de rétrosynthèse du monomère ANQ-V

Le schéma de rétrosynthèse de ANQ-MMA et ANQ-ST est représenté Figure 2-9. Dans le cas de ANQ-MMA, l'introduction du groupe méthacrylate de méthyle a été envisagée grâce à l'estérification d'une fonction hydroxyle greffée sur l'anthracène-9-carboxaldéhyde en para de la fonction aldéhyde. Dans le cas de ANQ-ST, l'insertion du groupe styrénique a également été envisagée à l'aide d'une fonction hydroxyle en para de l'aldéhyde et ce par réaction de Williamson avec l'iodure de 4-vinylbenzyle. Pour ces deux monomères, le même synthon a donc été nécessaire : le 10-hydroxyméthyl-9-anthracène carbaldéhyde. Cette molécule peut être obtenue en deux étapes à partir de l'anthraquinone. Ces deux réactions ont été décrites dans la littérature par plusieurs auteurs.¹⁸⁻²⁰ Un grand avantage de la synthèse de ANQ-MMA et ANQ-ST est que les deux premières étapes sont identiques.

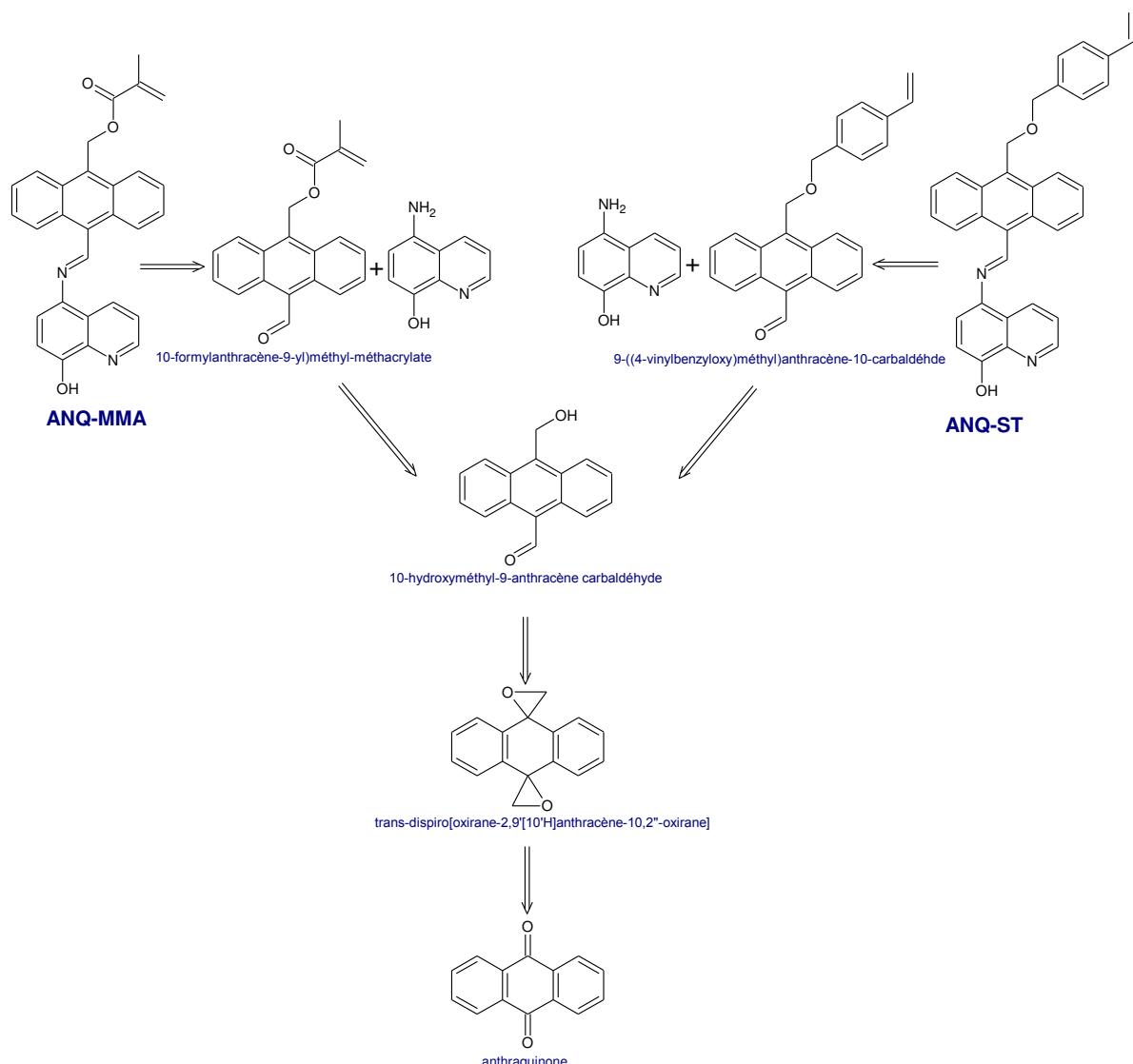


Figure 2-9. Schéma rétrosynthétique des monomères ANQ-MMA et ANQ-ST

2.2.2. Synthèse des monomères

2.2.2.1. Synthèse de ANQ-MMA et ANQ-ST

La synthèse de ANQ-MMA s'est déroulée en quatre étapes avec un rendement global de 63 %.

Le schéma de synthèse est représenté Figure 2-10. La première réaction, inspirée de la littérature¹⁸⁻²⁰, est une époxydation de Corey-Chaykovsky des deux fonctions cétone de l'anthraquinone qui a été réalisée avec un bon rendement (95 %). Pour cela, un ylure de soufre a été généré in-situ par déprotonation du cation triméthylsulfonium par la base forte NaH. La deuxième étape a également été décrite dans la littérature.¹⁸⁻²⁰ Sous l'action du bromure de

lithium, les fonctions époxydes s'ouvrent pour donner le 10-hydroxymethyl-9-anthracène carbaldéhyde avec un très bon rendement (99 %). La troisième étape est une réaction d'estérification du composé obtenu avec un chlorure d'acyle, le chlorure de méthacryloyle. Cette réaction est catalysée par la triéthylamine qui permet l'activation du chlorure d'acyle.²¹ Enfin, la dernière étape est la réaction de condensation de l'aldéhyde synthétisé avec l'amine primaire 5-amino-8-hydroxyquinoline.

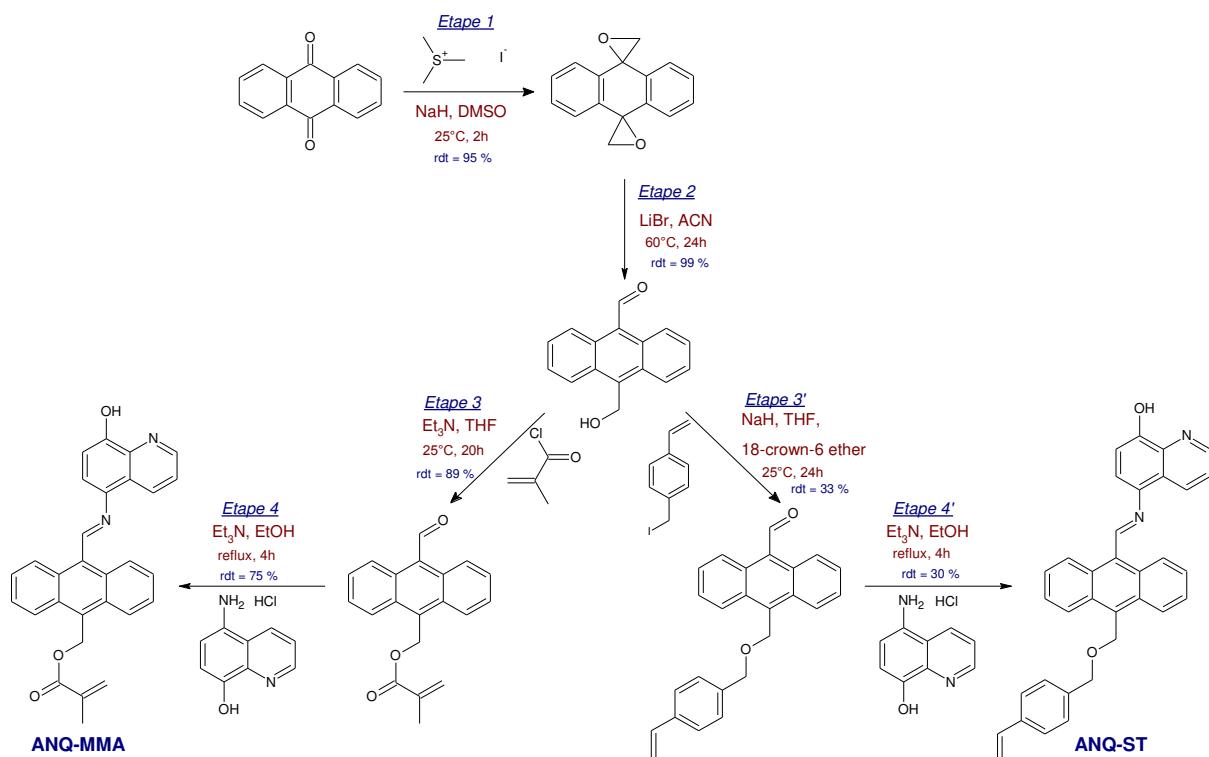


Figure 2-10. Schéma de synthèse de ANQ-MMA et ANQ-ST

La synthèse de ANQ-ST s'est déroulée en quatre étapes également, avec un rendement global de 10 % (Figure 2-10). Les deux premières étapes de synthèse sont les mêmes que celle de ANQ-MMA. La troisième étape est une réaction de Williamson qui a d'abord été tentée en utilisant le chlorure de 4-vinylbenzyle, sans succès. L'iode de 4-vinylbenzyle a alors été préparé à partir du chlorure de 4-vinylbenzyle avec un rendement de 99 %. L'iode est un meilleur nucléofuge que le chlore, ce qui facilite la substitution nucléophile qui a pu être réalisée avec un rendement de 33 %. La dernière étape de condensation pour préparer l'ANQ-ST est obtenue avec un rendement de 30 %.

2.2.2.1. Synthèse de ANQ-V

Concernant la synthèse de ANQ-V, les deux premières étapes, la chlorométhylation et la carbonylation, ont été effectuées avec de bons rendements (respectivement 55 % et 63 %) (Figure 2-11). Cependant, la réaction de Wittig, visant à transformer l'une des fonctions aldéhydes en alcène, de l'intermédiaire anthracène-9-carboxaldéhyde a été réalisée avec un rendement inférieur à 5 %. Cela n'a pas permis pas d'envisager la synthèse du monomère ANQ-V avec un rendement quantitatif. Ainsi seuls les monomères ANQ-MMA et ANQ-ST ont été synthétisés et étudiés.

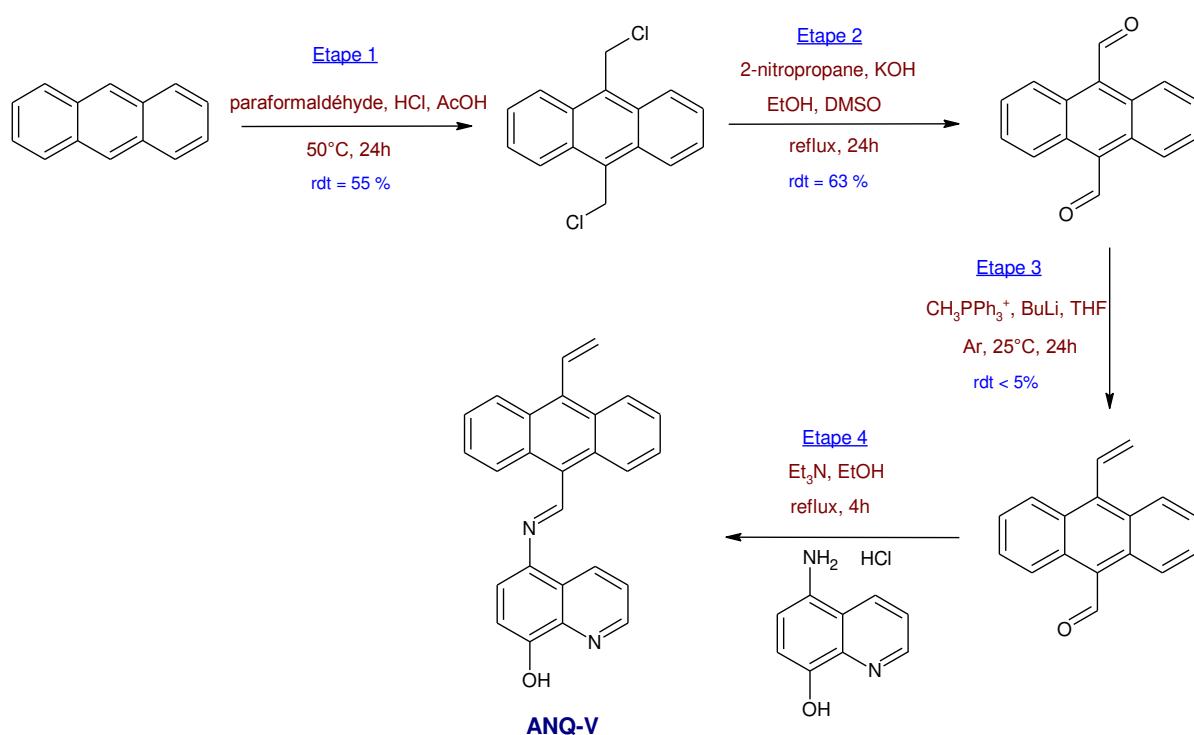


Figure 2-11. Schéma de synthèse de ANQ-V

2.3. Caractérisations des monomères

2.3.1. Absorption UV-visible de ANQ-MMA et ANQ-ST

Les propriétés photophysiques des deux monomères synthétisés ont été étudiées. Pour les deux molécules, une large bande d'absorption à 405 nm est observée. Cette bande d'adsorption est similaire à celle observée pour le fluoroionophore ANQ. Avec l'ajout de plomb (II), cette bande d'absorption subit un effet bathochrome important de 25 nm pour

ANQ-MMA (Figure 2-12.a) et un faible effet bathochrome de 3 nm avec une diminution de l'intensité pour ANQ-ST (Figure 2-12.b). Cette observation met en évidence un effet photophysique dû à la complexation de plomb (II).

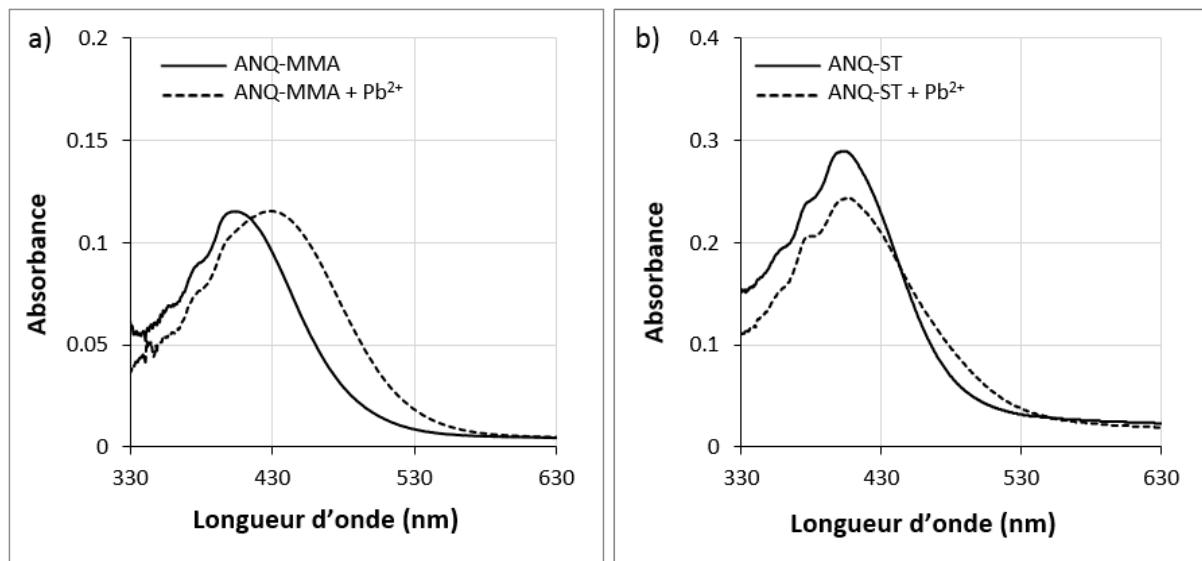


Figure 2-12. Spectres d'absorption de a) ANQ-MMA et b) ANQ-ST (50 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) seuls dans un mélange acétone-eau (4:1, v/v) et en présence de 100 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} .

2.3.2. Etude de la complexation du plomb (II) par ANQ-MMA et ANQ-ST

La complexation du plomb(II) a été étudiée par le biais de spectres d'absorption de solutions contenant le plomb (II) et ANQ-MMA ou ANQ-ST en gardant la concentration totale (plomb (II) + fluorionophore) constante et en variant leur rapport molaire. A l'équilibre, la distribution des différentes espèces (ligand libre, complexe 1:1, complexe 1:2) et les constantes de stabilité ont été calculées par le Dr Katri Laatikainen (Laboratory of Computational and Process Engineering, Lappeenranta-Lahti University of Technology LUT, Finlande). Pour cela, le programme HypSpec, basé sur la méthodes des moindres carrés, a été utilisé.^{22,23} Les équilibres suivants sont mis en jeu :

$$[M] + [L] = [ML] \text{ avec } K_{ML} = \frac{[ML]}{[M].[L]} \quad (1)$$

$$[ML] + [L] = [ML_2] \text{ avec } K_{ML_2} = \frac{[ML_2]}{[ML].[L]} \quad (2)$$

Avec M le métal étudié (le plomb (II)), L le ligand (ANQ-MMA ou ANQ-ST), ML le complexe 1:1, ML₂ le complexe 1:2 et K_{ML} et K_{ML2} les constantes de formation successives des complexes.

La fraction molaire de chaque complexe formé est donnée en fonction du rapport de la concentration molaire en plomb (II) sur celle en ANQ-MMA (Figure 2-13.a) ou ANQ-ST (Figure 2-13.b). D'après les diagrammes obtenus, pour le fluorooionophore ANQ-MMA, la formation des complexes 1:1 et 1:2 est possible. Jusqu'à un rapport 1, ces complexes coexistent puis pour un rapport $[Pb^{2+}]/[ANQ\text{-MMA}]$ plus grand, seul le complexe 1:1 existe en solution. Dans le cas de ANQ-ST, seul le complexe 1:1 se forme quel que soit le rapport $[Pb^{2+}]/[ANQ\text{-ST}]$. Les constantes globales de formation des complexes sont données Tableau 2-2. Ces constantes sont définies par la relation suivante : $\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M].[L]^n}$. Les valeurs montrent que la complexation a lieu de façon quantitative.

Tableau 2-2. Constantes de formation des complexes formés entre le plomb (II) et ANQ-MMA ou ANQ-ST.

	Log (β_1)	Log (β_2)
ANQ-MMA	7.2	11.8
ANQ-ST	5.1	/

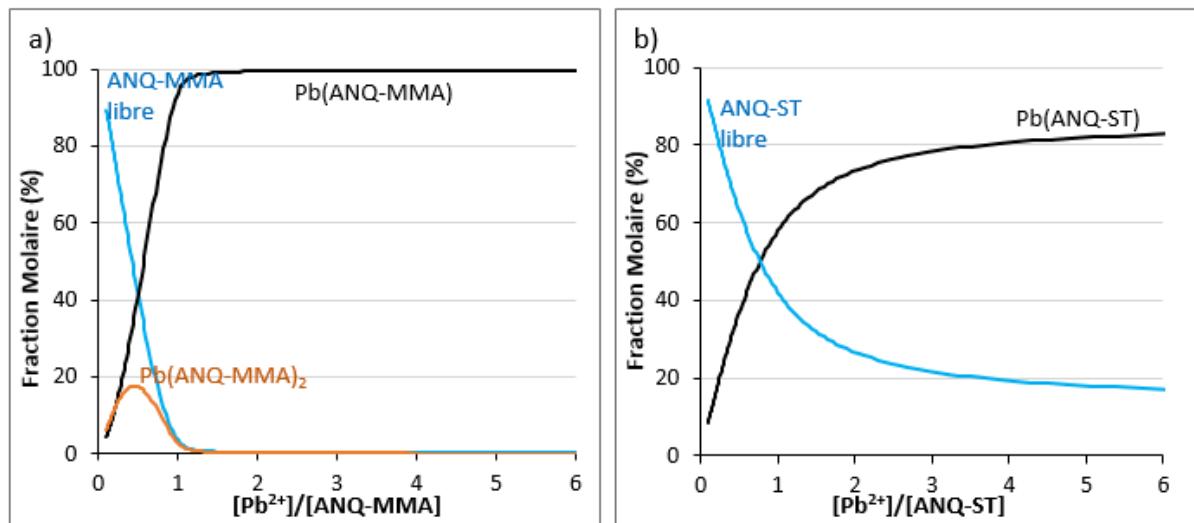


Figure 2-13. Distribution des complexes formés par le plomb (II) et a) ANQ-MMA ou b) ANQ-ST, calculée à partir de spectres UV-visibles à température ambiante en utilisant le programme Hypspec.

Solvant : acétone-eau (4:1, v/v).

2.3.3. Détection du plomb (II) par fluorescence

2.3.3.1. Etude de la fluorescence de ANQ-MMA et ANQ-ST en présence de plomb (II)

La fluorescence des deux fluorooionophores a été étudiée en fonction d'une concentration croissante en plomb (II). Pour ANQ-MMA et ANQ-ST, un important pic de fluorescence est visible, localisé respectivement à $(\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}) = 388/425 \text{ nm}$ (Figure 2-14) et $(\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}) = 380/420 \text{ nm}$ (Figure 2-15). Pour les deux monomères, l'intensité relative du pic de fluorescence des MEEFs augmente pour des concentrations en plomb (II) allant de 0 à $100 \mu\text{mol.L}^{-1}$. Cet accroissement est suivi par un plateau (Figure 2-16).

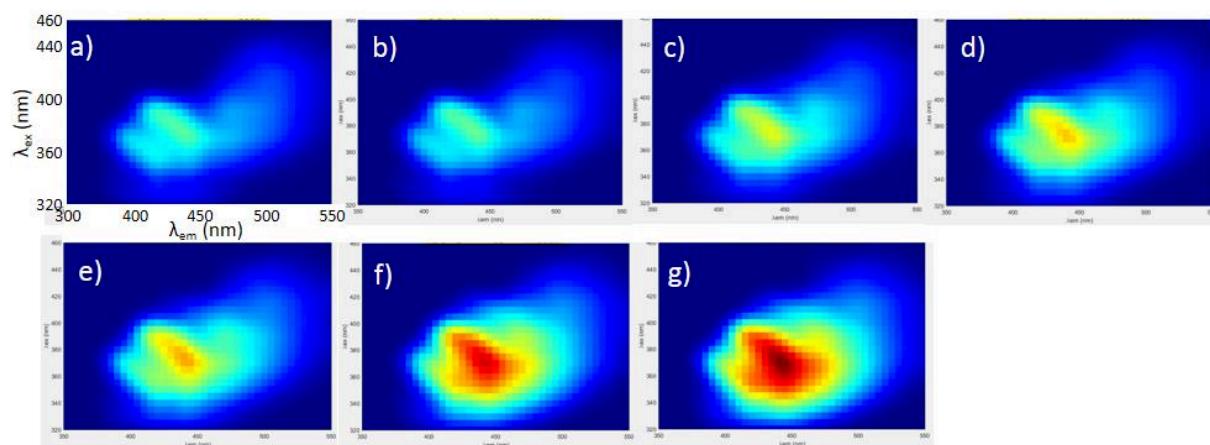


Figure 2-14. MEEFs obtenues dans un mélange acétone-eau (4:1, v/v) de solutions contenant $50 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de ANQ-MMA et a)0, b)5, c)10, d)30, e)50, f)100 ou g)300 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} .

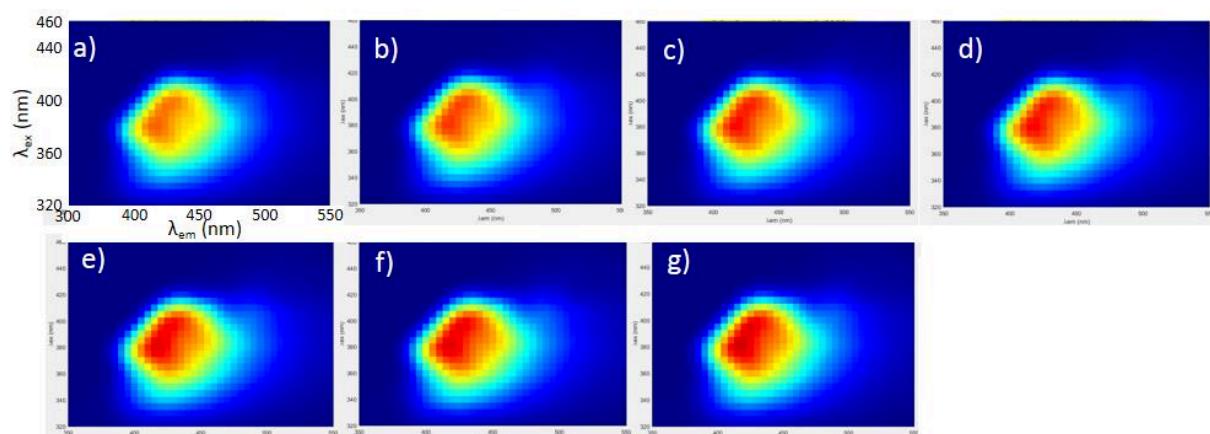


Figure 2-15. MEEFs obtenues dans un mélange acétone-eau (4:1, v/v) de solutions contenant $50 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de ANQ-ST et a)0, b)5, c)10, d)30, e)50, f)100 ou g)300 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} .

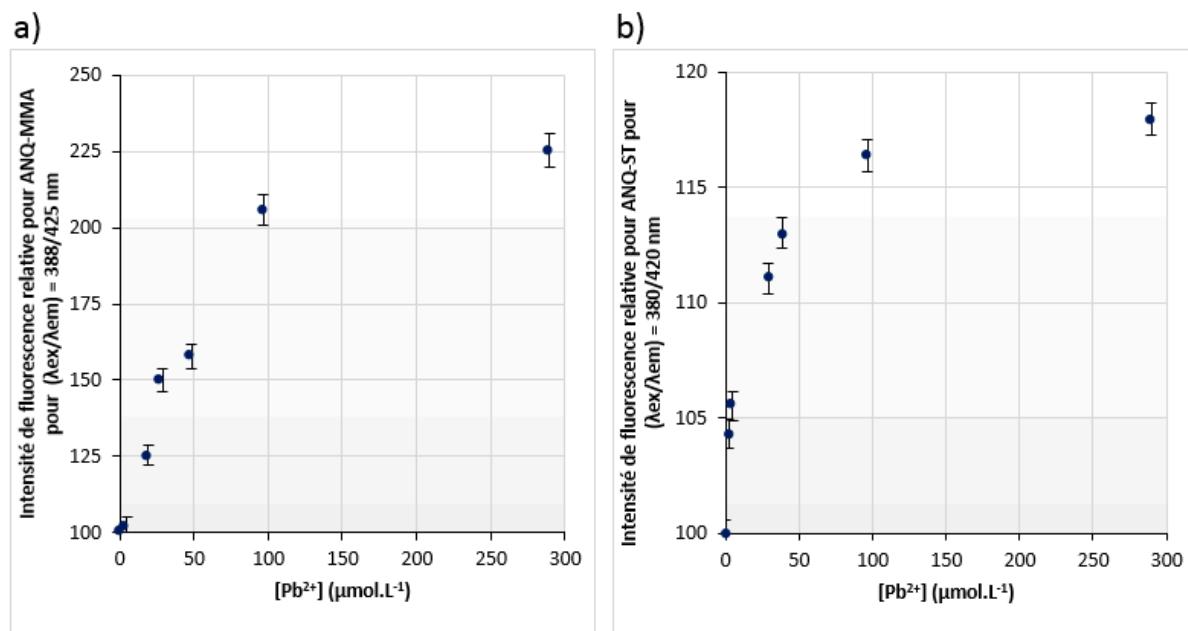


Figure 2-16. Intensité de fluorescence relative $I*100/I_0$ de mélanges acétone-eau (4:1, v/v) contenant 50 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ de a) ANQ-MMA ($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 388/425 \text{ nm}$) ou b) ANQ-ST ($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 380/420 \text{ nm}$) en fonction de la concentration en Pb^{2+} (avec I intensité de fluorescence à une concentration de Pb^{2+} et I_0 intensité de fluorescence sans Pb^{2+})

2.3.3.2. Décomposition PARAFAC

PARAFAC est un programme statistique de décomposition utilisant un ensemble de MEEFs comme jeu de données.²⁴⁻²⁶ PARAFAC permet de décomposer l'ensemble des matrices obtenues en une somme de composés fluorescents, présents dans toutes les MEEFs en des proportions variables et comparables. Pour chaque décomposition réalisée, PARAFAC calcule un pourcentage appelé CORCONDIA (Core Consistency Diagnostic) qui détermine, statistiquement, la qualité de la décomposition. Ainsi, plus ce pourcentage est élevé, plus la décomposition obtenue ainsi que l'existence des composés fluorescents constituant l'ensemble des MEEFs est probable.

Un traitement PARAFAC a été réalisé sur les deux jeux de matrices précédentes : MEEFs de la gamme croissante en plomb (II) pour ANQ-MMA et ANQ-ST. Les CORCONDIA obtenus pour la décomposition des MEEFs en 2 à 5 composants sont donnés Tableau 2-3.

Tableau 2-3. Pourcentage CORCONDIA obtenu avec la décomposition PARAFAC pour l'étude de fluorescence de ANQ-MMA et ANQ-ST suivant l'ajout de plomb (II)

	2 composants	3 composants	4 composants	5 composants
ANQ-ST	95 %	0 %	4 %	0 %
ANQ-MMA	70 %	77 %	26 %	5 %

2.3.3.2.1. Décomposition PARAFAC pour ANQ-ST

Pour le monomère ANQ-ST, le traitement de décomposition PARAFAC a donné des résultats optimums pour 2 composants (Tableau 2-3). Le composant 1 montre un pic de fluorescence pour $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 385\text{-}405/430\text{-}440$ nm. Le composant 2 possède deux pics de fluorescence pour $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 370\text{-}385/405\text{-}420$ nm et $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 370\text{-}385/455\text{-}470$ nm (Figure 2-17.a). La contribution de ces composants pour chaque MEEF est proportionnelle à leur concentration et à un rendement quantique de fluorescence.²⁷ Cette contribution à la fluorescence a été calculée par le logiciel PARAFAC et est représentée Figure 2-17.b.

En couplant la distribution des espèces (Figure 2-13.b) à la décomposition PARAFAC, il paraît difficile de relier directement ces composants empiriques à une espèce de stœchiométrie connue. En effet, les deux composants obtenus par la décomposition présentent la même évolution de contribution à la fluorescence. Cette évolution ne correspond pas à l'évolution décroissante de la concentration en ANQ-ST libre (Figure 2-13.b). En revanche, les contributions des deux composants ont une bonne corrélation avec la concentration du complexe 1 : 1 Pb(ANQ-ST) (Figure 2-17.c). En d'autres termes, il apparaît comme difficile dans ce cas d'identifier et de séparer les espèces. Cela est probablement dû au fait que les espèces fluorescentes mises en jeu (ANQ-ST libre et le complexe Pb(ANQ-ST)) ont un domaine de fluorescence très proche que le logiciel PARAFAC ne peut pas distinguer. En effet, un faible effet bathochrome de 3 nm était observable en absorbance lorsque le plomb (II) a été ajouté à ANQ-ST (Figure 2-12.b). Cela implique probablement des domaines de fluorescence proches entre le complexe Pb(ANQ-ST) et ANQ-ST.

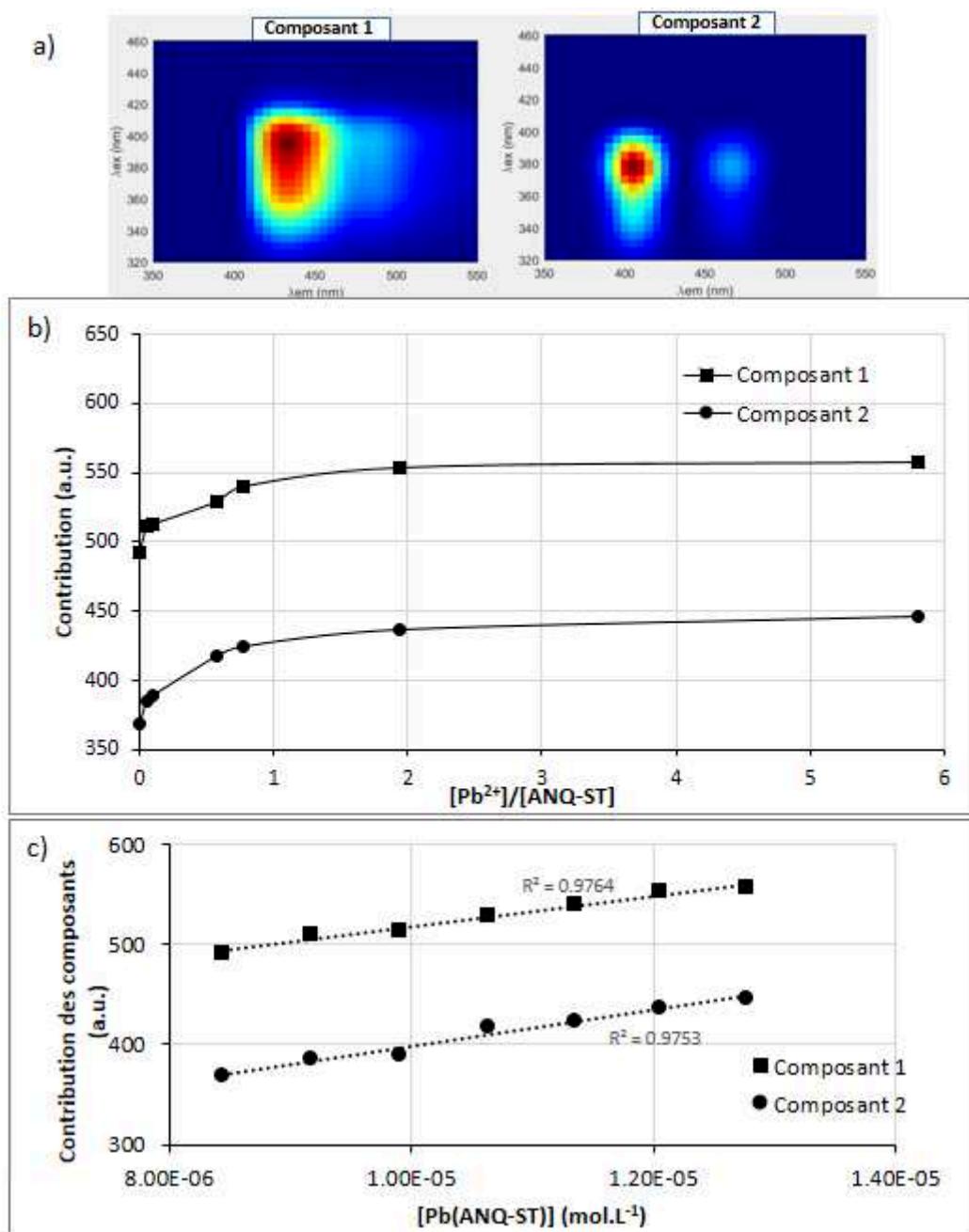


Figure 2-17. Etude de ANQ-ST : a) Composants 1 et 2 obtenus par décomposition PARAFAC avec un CORCONDIA optimum, b) Contribution à la fluorescence des composants 1 et 2 en fonction de $[Pb^{2+}]/[ANQ-ST]$, c) Corrélation entre ces contributions et la concentration en $Pb(ANQ-ST)$ (calculée à partir de l'étude UV-visible).

2.3.3.2.2. Décomposition PARAFAC pour ANQ-MMA

Dans le cas du monomère ANQ-MMA, le traitement PARAFAC a donné un résultat optimal pour une décomposition des MEEFs en 3 constituants. Une décomposition en 2 constituants semble également probable mais 3 constituants correspondent au nombre de composés obtenus

lors de l'étude UV-visible (Figure 2-13). Le composant 1 présente un pic de fluorescence pour $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 365-385/420-440$ nm, le composant 2 pour $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 385-400/495-505$ nm et le composant 3 deux pics de fluorescence pour $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 340-350/445-455$ nm et $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 410/450$ nm. (Figure 2-18.a). La contribution de ces composants aux différentes MEEFs est représentée Figure 2-18.b.

En couplant cette décomposition PARAFAC à la distribution des espèces obtenues en Figure 2-13a, le complexe 1:2, Pb(ANQ-MMA)₂ n'a pu être relié à aucun des constituants donnés par la décomposition PARAFAC. En effet, l'évolution de la concentration de ce complexe ne correspond pas aux évolutions des contributions des différents composants (Figure 2-13.a et Figure 2-18.b) et aucune corrélation n'a été trouvée pour ce complexe (Figure 2-18.d). En étudiant la corrélation des constituants par rapport à la concentration du complexe 1:1 Pb(ANQ-MMA) (Figure 2-13.a), les composants 1 et 3 pourraient correspondre à cette espèce (Figure 2-18.b). Deux arguments conduisent à la conclusion que le composant 3 est directement lié à l'espèce prédominante Pb(ANQ-MMA). Premièrement, la contribution du composant 3 lorsque seul ANQ-MMA est en solution, c'est-à-dire pour un rapport $[\text{Pb}^{2+}]/[\text{ANQ-MMA}]$ égal à zéro, est nulle contrairement au composant 1. Deuxièmement, l'effet bathochrome de 25 nm observé en absorbance lorsque le plomb (II) est ajouté au monomère (Figure 2-12.a) indique qu'un effet bathochrome devrait également être observé en fluorescence. Or, en comparant les longueurs d'onde d'excitation et d'émission des pics de fluorescence des MEEFs des composants 1 et 3 (Figure 2-18.a) à celles de la MEEF de ANQ-MMA seul (Figure 2-14.a) un décalage est observable pour le composant 3. Ainsi, pour le monomère ANQ-MMA, il a été possible de directement relier un composant fluorescent empirique à une espèce de stoechiométrie connue, le complexe Pb(ANQ-MMA).

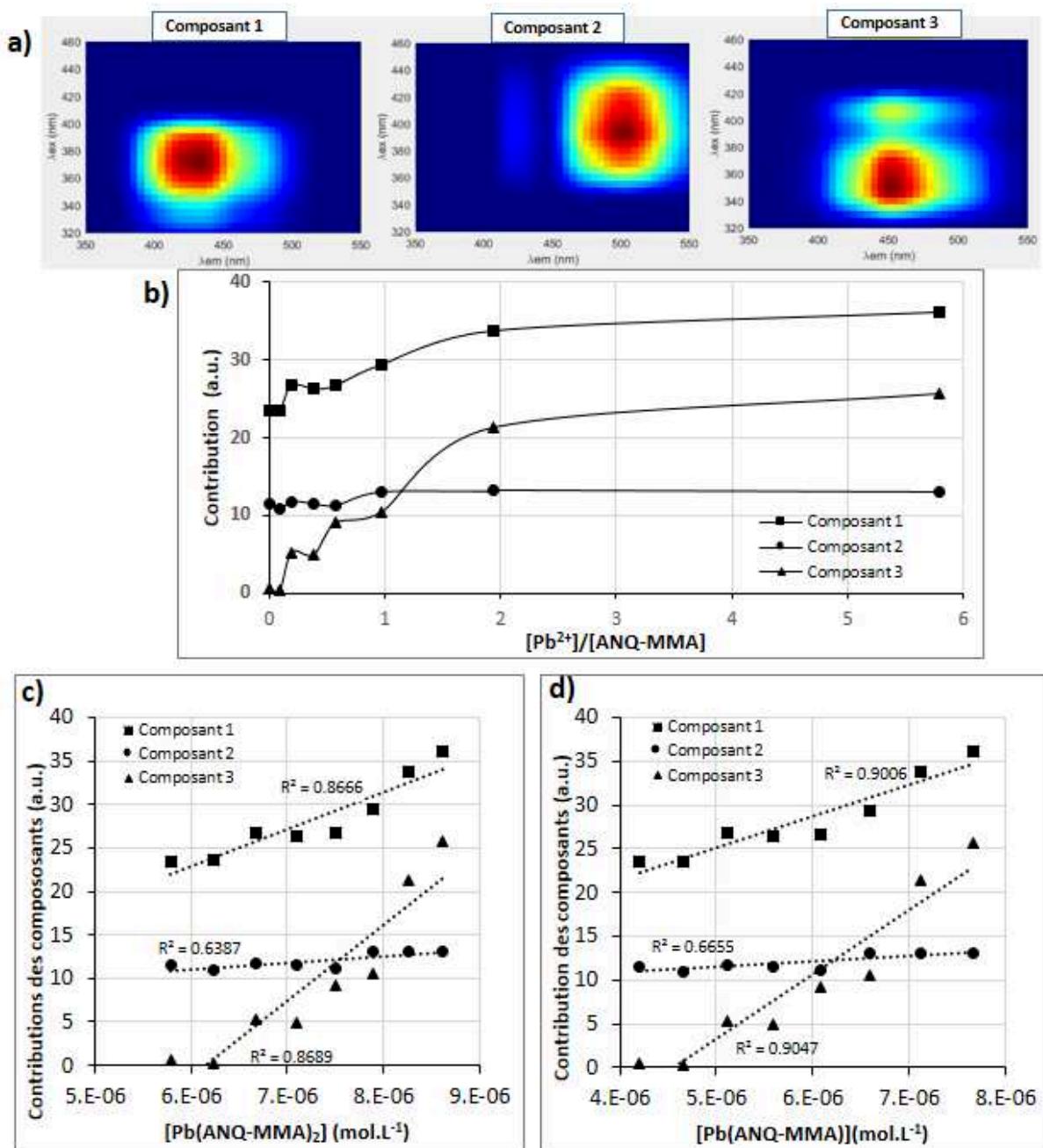


Figure 2-18. Etude de ANQ-MMA : a) Composants 1, 2 et 3 obtenus par décomposition PARAFAC avec un CORCONDIA optimum, b) Contribution à la fluorescence des composants 1, 2 et 3 en fonction de $[Pb^{2+}]/[ANQ\text{-MMA}]$, c) Corrélation entre ces contributions et la concentration en $Pb(ANQ\text{-MMA})$ ou d) $Pb(ANQ\text{-MMA})_2$ (calculées avec l'étude UV-visible)

2.3.4. Etude de la sélectivité de ANQ-MMA et ANQ-ST

2.3.4.1. Etude de la fluorescence de ANQ-MMA et ANQ-ST en présence de différentes espèces ioniques

Les propriétés de fluorescence des deux monomères synthétisés ont été déterminées en présence de différentes espèces métalliques prises individuellement. Les résultats montrent que les deux molécules peuvent détecter le plomb (II) avec une réponse en fluorescence de type « OFF-ON ». En effet, l'intensité de fluorescence est quadruplée ou doublée lorsque le plomb (II) a été ajouté à ANQ-MMA ou ANQ-ST, respectivement (Figure 2-19). Cependant, d'autres espèces métalliques peuvent générer des changements de propriétés de fluorescence. Dans le cas de ANQ-MMA, le sodium (I) et le cadmium (II) induisent une augmentation de l'intensité du pic de fluorescence des MEEFs et l'argent (I) et le zinc (II) provoquent une diminution (Figure 2-20.a). Pour ANQ-ST, seul le cobalt (II) provoque une exaltation de la fluorescence aussi importante que le plomb (II) (Figure 2-20.b).

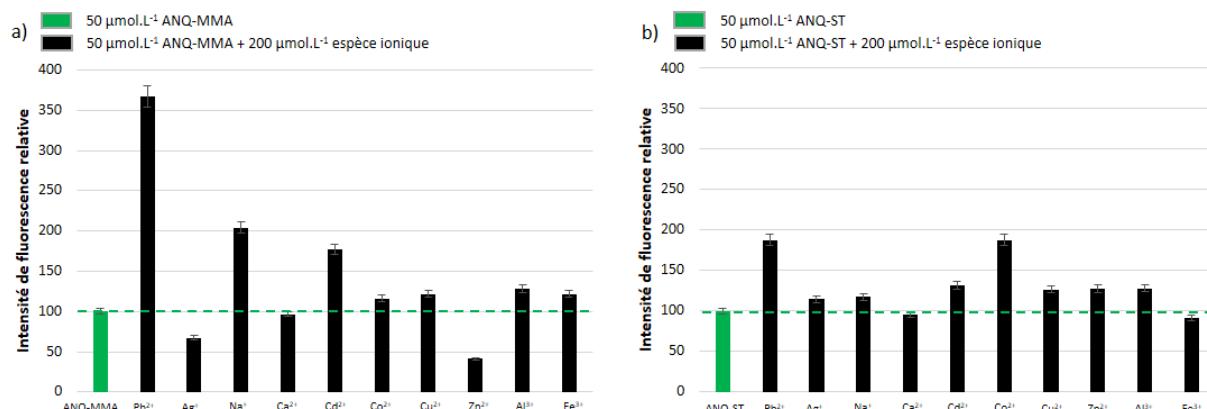


Figure 2-19. Intensité de fluorescence relative $I*100/I_0$ de a) ANQ-MMA ($(\lambda_{ex}/\lambda_{em}) = 388/425 \text{ nm}$) ou b) ANQ-ST ($(\lambda_{ex}/\lambda_{em}) = 380/420 \text{ nm}$) seul ($50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ou en présence d'une espèce ionique ($200 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), avec I intensité de fluorescence en présence d'une espèce ionique et I_0 intensité de fluorescence du monomère seul

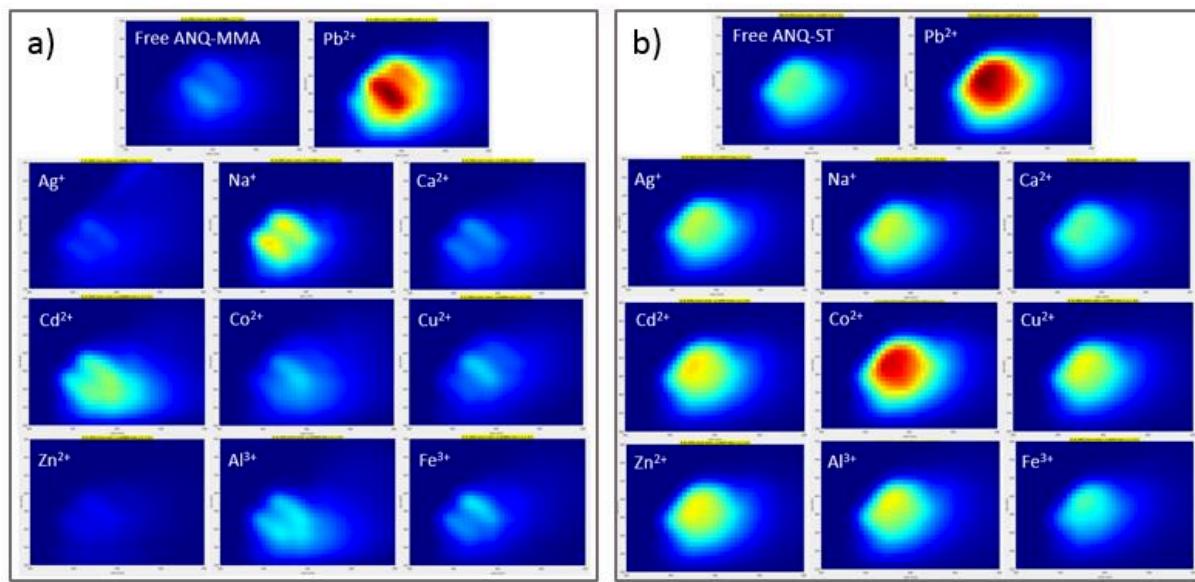


Figure 2-20. MEEFs de solutions acétone-eau (4:1, v/v) contenant le monomère seul ($50 \mu\text{mol.L}^{-1}$) ou le monomère ($50 \mu\text{mol.L}^{-1}$) en présence de Pb^{2+} ou de Ag^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} ($200 \mu\text{mol.L}^{-1}$). a) ANQ-MMA, b) ANQ-ST

2.3.4.2. Etude d'interférence

Dans le but de déterminer les interférences sur la réponse en fluorescence des monomères en présence du plomb(II), la fluorescence de solutions contenant le monomère, le plomb (II) et un autre ion métallique différent a été mesurée (Figure 2-22). Dans le cas de ANQ-MMA, seule la présence de fer (III) implique une forte augmentation de l'intensité de fluorescence (Figure 2-21.a). Pour ANQ-ST, une diminution de l'intensité de fluorescence est provoquée par le sodium (I) et le fer (III) (Figure 2-21.b). Ces résultats montrent que les deux monomères ont une bonne sélectivité par rapport au plomb (II) et devraient permettre sa détection. Le fer (III), qui semble être un interférent majeur pour ANQ-MMA, et mineur pour ANQ-ST, est toutefois un élément très peu présent en milieu naturel.²⁸

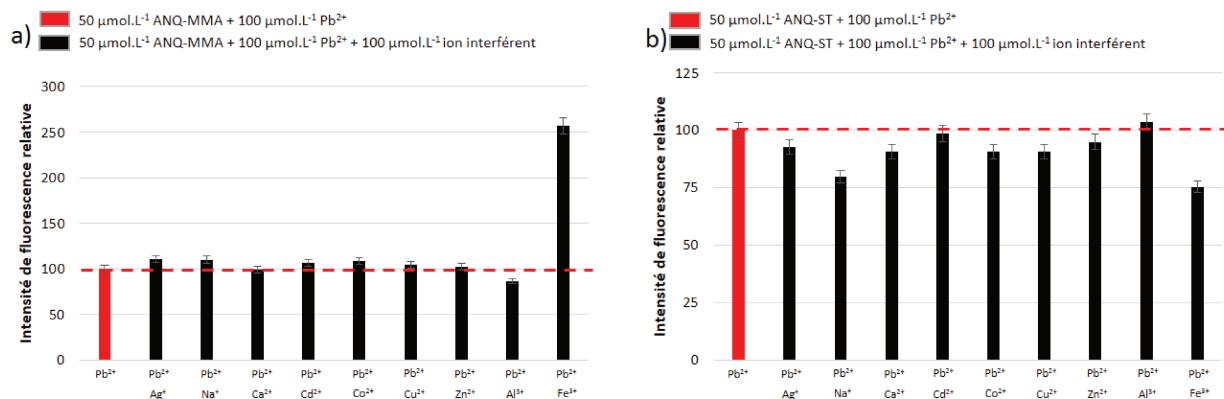


Figure 2-21. Intensité de fluorescence relative de a) ANQ-MMA ($(\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}) = 388/425 \text{ nm}$) ou b) ANQ-ST ($(\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}) = 380/420 \text{ nm}$) ($50 \mu\text{mol.L}^{-1}$) en présence de Pb^{2+} ($100 \mu\text{mol.L}^{-1}$) et d'un ion interférent ($100 \mu\text{mol.L}^{-1}$) dans un mélange acétone-eau (4:1, v/v).

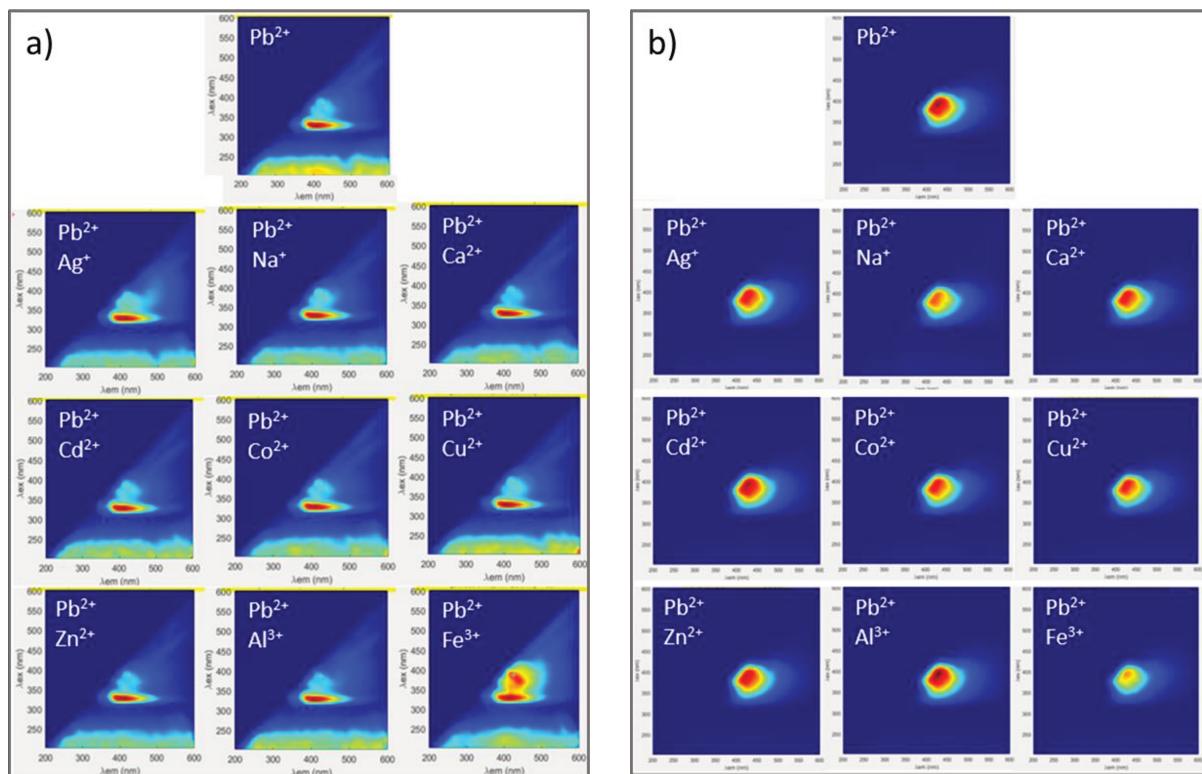


Figure 2-22. MEEFs de solutions acétone-eau (4:1, v/v) contenant le monomère ($50 \mu\text{mol.L}^{-1}$) et Pb^{2+} ($100 \mu\text{mol.L}^{-1}$) ou le monomère ($50 \mu\text{mol.L}^{-1}$), Pb^{2+} ($100 \mu\text{mol.L}^{-1}$) et un ion interférent ($100 \mu\text{mol.L}^{-1}$). a) ANQ-MMA, b) ANQ-ST

2.4. Conclusions

Le 5-((anthracène-9-ylméthylène)amino)quinolin-10-ol (ANQ), un fluoroionophore synthétisable en une étape et répondant aux critères de sélectivité et de sensibilité pour la

détection du plomb (II) a été choisi. Dans le but de fonctionnaliser cette molécule pour la rendre polymérisable, un plan rétrosynthétique a été établi et la synthèse de trois monomères a été envisagée. La synthèse du monomère de type vinylique (ANQ-V) avec un rendement quantitatif n'ayant pas été possible, seuls les monomères de types méthacrylique (ANQ-MMA) et styrénique (ANQ-ST) ont été synthétisés puis étudiés. Ces deux monomères fluorescents ont montré de bonnes propriétés de fluorescence pour la détection du plomb (II). Les deux monomères ont une réponse de type OFF-ON car ils présentent une exaltation du signal de fluorescence avec l'ajout de plomb (II). La décomposition des matrices d'excitation-émission de fluorescence a permis d'obtenir le nombre de composants fluorescents responsables du signal de fluorescence. En couplant ces résultats avec ceux établis lors de l'étude de distribution des complexes formés par ANQ-MMA avec le plomb (II) réalisée par spectroscopie UV-visible, il a été possible d'associer directement un composant fluorescent modélisé avec un complexe de stoechiométrie connu. Ainsi, lier la décomposition de MEEFs et cette étude de spectrométrie UV-visible apparaît comme une nouvelle technique prometteuse pour identifier des complexes métalliques. De plus, les deux monomères ont montré une bonne sélectivité par rapport aux ions plomb (II). Dans le cas de ANQ-MMA, seul le fer (III) implique une forte augmentation de l'intensité de fluorescence. Pour ANQ-ST, le fer (III) et le sodium (I) interfèrent légèrement sur le signal de fluorescence. L'objectif est d'améliorer ces résultats en utilisant ces monomères pour l'élaboration d'IIPs fluorescents.

Références

- (1) Prodi, L.; Bolletta, F.; Montalti, M.; Zaccheroni, N. Luminescent Chemosensors for Transition Metal Ions. *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *205* (1), 59–83. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00242-3](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00242-3).
- (2) Bencini, A.; Lippolis, V. Probing Biologically and Environmentally Important Metal Ions with Fluorescent Chemosensors: Thermodynamic versus Optical Response Selectivity in Some Study Cases. *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, *256* (1–2), 149–169. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.05.015>.
- (3) Valeur, B.; Leray, I. Design Principles of Fluorescent Molecular Sensors for Cation Recognition. *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *205* (1), 3–40. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00246-0](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00246-0).
- (4) de Silva, A. P.; Fox, D. B.; Huxley, A. J. M.; Moody, T. S. Combining Luminescence, Coordination and Electron Transfer for Signalling Purposes. *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *205* (1), 41–57. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00238-1](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00238-1).
- (5) K. Laatikainen; D. Udomsap; H. Siren; H. Brisset; T. Sainio; C. Branger. Effect of Template Ion-Ligand Complex Stoichiometry on Selectivity of Ion-Imprinted Polymers. *Talanta* **2015**, *134*, 538–545.
- (6) Anand, T.; Sivaraman, G.; Mahesh, A.; Chellappa, D. Aminoquinoline Based Highly Sensitive Fluorescent Sensor for lead(II) and aluminum(III) and Its Application in Live Cell Imaging. *Analytica Chimica Acta* **2015**, *853*, 596–601. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.11.011>.
- (7) Prabhu, J.; Velmurugan, K.; Nandhakumar, R. Development of Fluorescent Lead II Sensor Based on an Anthracene Derived Chalcone. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2015**, *144*, 23–28. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.02.028>.
- (8) Chen, C.-T.; Huang, W.-P. A Highly Selective Fluorescent Chemosensor for Lead Ions. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (22), 6246–6247. <https://doi.org/10.1021/ja025710e>.
- (9) He, Q.; Miller, E. W.; Wong, A. P.; Chang, C. J. A Selective Fluorescent Sensor for Detecting Lead in Living Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (29), 9316–9317. <https://doi.org/10.1021/ja063029x>.
- (10) Ma, L.; Li, H.; Wu, Y. A Pyrene-Containing Fluorescent Sensor with High Selectivity for lead(II) Ion in Water with Dual Illustration of Ground-State Dimer. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2009**, *143* (1), 25–29. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.09.010>.
- (11) Hu, Z.-Q.; Lin, C.; Wang, X.-M.; Ding, L.; Cui, C.-L.; Liu, S.-F.; Lu, H. Y. Highly Sensitive and Selective Turn-on Fluorescent Chemosensor for Pb²⁺ and Hg²⁺ Based on a Rhodamine–phenylurea Conjugate. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (21), 3765–3767. <https://doi.org/10.1039/C001587C>.
- (12) Tian, M. Z.; Feng, F.; Meng, S. M.; Yuan, Y. H. A New Selective Fluorescent Probe for Lead Ions. *Chinese Chemical Letters* **2009**, *20* (3), 326–329. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2008.11.013>.
- (13) Aksuner, N. Development of a New Fluorescent Sensor Based on a Triazolo-Thiadiazin Derivative Immobilized in Polyvinyl Chloride Membrane for Sensitive Detection of lead(II) Ions. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2011**, *157* (1), 162–168. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.03.044>.

- (14) Zepp, R. G.; Sheldon, W. M.; Moran, M. A. Dissolved Organic Fluorophores in Southeastern US Coastal Waters: Correction Method for Eliminating Rayleigh and Raman Scattering Peaks in Excitation–emission Matrices. *Marine Chemistry* **2004**, *89* (1), 15–36. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.02.006>.
- (15) Chávez, J. D.; Ortega, S. H.; Martínez-García, M. Synthesis of Pyrene-Anthracene Conjugated Molecular Rods. *Open Organic Chemistry Journal* **2009**, *3*, 11–21.
- (16) Hriz, K.; Jaballah, N.; Chemli, M.; Fave, J. L.; Majdoub, M. Synthesis and Characterization of New Anthracene-Based Semiconducting Polyethers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *119* (3), 1443–1449. <https://doi.org/10.1002/app.32659>.
- (17) Lieberman, S. V. The Use of the Disproportionation of Esters of 2-Propanenitronic Acid to Convert Halides to Carbonyl Compounds and Benzaldehyde to Benzamides. *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77* (5), 1114–1116.
- (18) Mahmoodi, N. O.; Mirkhaef, S.; Ghavidast, A. Synthesis of Anthracene Derivatives of 1,3-diazabicyclo[3.1.0]hex-3-Ene. *Journal of Molecular Structure* **2015**, *1081*, 248–253. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.10.019>.
- (19) Lin, Y.-I.; Lang, S. A.; Seifert, C. M.; Child, R. G.; Morton, G. O.; Fabio, P. F. Aldehyde Syntheses. Study of the Preparation of 9,10-Anthracenedicarboxaldehyde. *J. Org. Chem.* **1979**, *44* (25), 4701–4703. <https://doi.org/10.1021/jo00393a050>.
- (20) Varazo, K.; Xie, F.; Gullidge, D.; Wang, Q. Synthesis of Triazolyl Anthracene as a Selective Fluorescent Chemosensor for the Cu(II) Ion. *Tetrahedron Letters* **2008**, *49* (36), 5293–5296. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.06.092>.
- (21) Ramachandran, P. V.; Reddy, M. V. R.; Brown, H. C. Asymmetric Synthesis of Goniothalamin, Hexadecanolide, Massoia Lactone, and Parasorbic Acid via Sequential Allylboration–esterification Ring-Closing Metathesis Reactions. *Tetrahedron Letters* **2000**, *41* (5), 583–586. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(99\)02130-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(99)02130-9).
- (22) Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A. SUPERQUAD: An Improved General Program for Computation of Formation Constants from Potentiometric Data. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1985**, *0* (6), 1195–1200. <https://doi.org/10.1039/DT9850001195>.
- (23) Laatikainen, M.; Laatikainen, K.; Reinikainen, S.-P.; Hyvönen, H.; Branger, C.; Siren, H.; Sainio, T. Complexation of Nickel with 2-(Aminomethyl)pyridine at High Zinc Concentrations or in a Nonaqueous Solvent Mixture. *J. Chem. Eng. Data* **2014**, *59* (7), 2207–2214. <https://doi.org/10.1021/je500164h>.
- (24) Bro, R. PARAFAC. Tutorial and Applications. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **1997**, *38* (2), 149–171. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(97\)00032-4](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(97)00032-4).
- (25) Stedmon Colin A.; Markager Stiig. Resolving the Variability in Dissolved Organic Matter Fluorescence in a Temperate Estuary and Its Catchment Using PARAFAC Analysis. *Limnology and Oceanography* **2005**, *50* (2), 686–697. <https://doi.org/10.4319/lo.2005.50.2.0686>.
- (26) Bro Rasmus; Kiers Henk A. L. A New Efficient Method for Determining the Number of Components in PARAFAC Models. *Journal of Chemometrics* **2003**, *17* (5), 274–286. <https://doi.org/10.1002/cem.801>.
- (27) Ryan, D. K.; Weber, J. H. Fluorescence Quenching Titration for Determination of Complexing Capacities and Stability Constants of Fulvic Acid. *Anal. Chem.* **1982**, *54* (6), 986–990. <https://doi.org/10.1021/ac00243a033>.
- (28) Granado-Castro, M. D.; Casanueva-Marenco, M. J.; Galindo-Riaño, M. D.; El Mai, H.; Díaz-de-Alba, M. A Separation and Preconcentration Process for Metal Speciation

Using a Liquid Membrane: A Case Study for Iron Speciation in Seawater. *Marine Chemistry* **2018**, 198, 56–63. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.11.009>.

Chapitre 3 – Synthèses et
caractérisations physico-chimiques de
nouveaux IIPs fluorescents pour le
plomb (II)

Chapitre 3 - Synthèses et caractérisations physico-chimiques de nouveaux IIPs fluorescents pour le plomb (II)	105
3.1. <u>Elaboration de polymères à empreintes ioniques pour le plomb (II)</u>	105
3.1.1. <i>Choix du mode de polymérisation.....</i>	105
3.1.2. <i>Mise au point de la polymérisation</i>	107
3.1.2.1. <i>Test de polymérisation de ANQ-MMA et ANQ-ST.....</i>	107
3.1.2.2. <i>Choix du solvant/porogène</i>	109
3.1.2.3. <i>Etude préliminaire des conditions de synthèse</i>	110
3.1.3. <i>Synthèse des IIP/NIP par polymérisation par précipitation</i>	113
3.2. <u>Caractérisations physico-chimiques des polymères</u>	116
3.2.1. <i>Caractérisation morphologique.....</i>	116
3.2.1.1. <i>Caractérisation par microscopie électronique à balayage</i>	116
3.2.1.2. <i>Propriétés texturales déterminées par adsorption-désorption d'azote.....</i>	119
3.2.2. <i>Caractérisation de la composition des polymères</i>	122
3.2.2.1. <i>Caractérisation visuelle des polymères.....</i>	122
3.2.2.2. <i>Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....</i>	123
3.2.2.3. <i>Caractérisation par RMN du solide ^{13}C CP-MAS.....</i>	126
3.2.2.3.1. <i>Cas de polymères synthétisés avec l'EGDMA : IIP A, NIP A, IIP B, NIP B, IIP C, NIP C, IIP D et NIP D</i>	126
3.2.2.3.2. <i>Cas des polymères synthétisés avec le DVB : IIP E, NIP E et IIP F</i>	128
3.3. <u>Conclusions</u>	130
Références	131

Chapitre 3 - Synthèses et caractérisations physico-chimiques de nouveaux IIPs fluorescents pour le plomb (II)

Ce chapitre présente l'élaboration de polymères à empreintes ioniques pour le plomb (II) à partir des monomères fluorescents précédemment synthétisés et caractérisés dans le chapitre 2. La technique de polymérisation retenue est la polymérisation par précipitation. Les caractérisations physico-chimiques des polymères obtenus sont ensuite présentées, afin de conclure quant à la morphologie et la structure chimique des polymères synthétisés.

3.1. Elaboration de polymères à empreintes ioniques pour le plomb (II)

3.1.1. Choix du mode de polymérisation

La polymérisation par précipitation est une technique couramment utilisée pour élaborer des polymères à empreintes puisqu'elle présente l'avantage de permettre l'obtention de particules indépendantes, faciles à récupérer par filtration ou centrifugation. Ainsi, le broyage nécessaire pour obtenir des particules à l'issue d'une polymérisation en masse n'est pas nécessaire, ce qui évite une étape laborieuse conduisant à la perte d'une quantité importante de polymère. Par ailleurs, la polymérisation par précipitation ne nécessite pas d'ajout d'additifs qui pourraient être délicats à éliminer. Après optimisation des conditions de synthèse (choix du solvant principalement), elle est très facile à mettre en œuvre et donne des particules de taille nanométrique à micrométrique. Pour toutes ces raisons, c'est la technique de polymérisation qui a été choisie pour l'élaboration des polymères à empreintes ioniques fluorescents dans ce travail.

Pour synthétiser des IIPs par polymérisation par précipitation, la première étape consiste à préparer une solution homogène contenant les monomères, l'amorceur et l'analyte cible dans un solvant porogène (Figure 3-1.a). Lorsque la polymérisation commence, des oligomères, toujours solubles, et des nucléi insolubles se forment. Les chaînes polymères croissent en solution et atteignant une certaine masse critique, elles précipitent (Figure 3-1.b). La polymérisation continue à l'interface particules/solution.¹ Les nucléi grossissent par addition

de monomères et d'oligomères présents en solution jusqu'à l'obtention de particules (Figure 3-1.c).

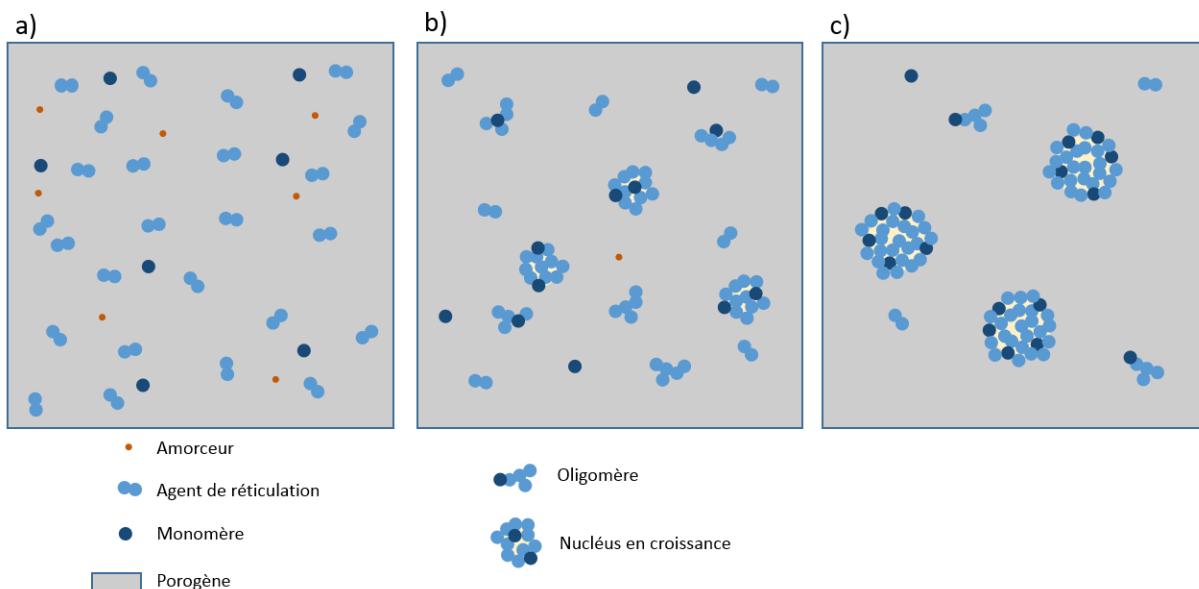


Figure 3-1. Représentation schématique des étapes de la polymérisation par précipitation d'après Goldmann et al.¹ a) Initialement, l'agent de réticulation, les monomères et l'amorceur sont en solution dans le solvant porogène. b) Des oligomères et des nucléi se forment. c) Les nucléi grossissent par addition de monomères et d'oligomères.

La formation de particules stables par polymérisation par précipitation dépend fortement du degré de réticulation. C'est pourquoi cette technique de polymérisation nécessite un fort taux d'agent de réticulation.^{2,3} Aucun stabilisant n'est nécessaire pour la polymérisation par précipitation car les particules formées sont stabilisées par une couche d'oligomère. Dans le but d'éviter la coalescence des particules, une quantité importante de solvant est utilisée : typiquement, le ratio monomères/solvant est de l'ordre de 2 à 5% en masse.²

L'utilisation d'un four d'hybridation (classiquement nommé « roller » dans la littérature) permet une agitation lente et contrôlée des tubes contenant le mélange réactionnel limitant ainsi la coalescence des particules.⁴ La porosité des particules obtenues dépend principalement de la quantité et de la nature du solvant porogène, de l'agent de réticulation, du monomère fonctionnalisé et de l'espèce ionique cible. Elle peut être également impactée par la température, la durée de polymérisation et la vitesse d'agitation.⁵

Dans ce travail de thèse, un four d'hybridation UVP-HB-1000 Hybridizer a été utilisé (Figure 3-2). Cet appareil permet l'agitation (de 7 tpm à 14 tpm), à température contrôlée (entre 30 et 100°C), de tubes adaptés en verre pyrex de 35 mm de diamètre avec un volume de 120 mL.



Figure 3-2. Four d'hybridation UVP HB-1000 utilisé dans ce travail (laboratoire MAPIEM, Université de Toulon)

3.1.2. Mise au point de la polymérisation

3.1.2.1. Test de polymérisation de ANQ-MMA et ANQ-ST

Avant l'élaboration des polymères par polymérisation par précipitation, un test de polymérisation sur les monomères ANQ-MMA et ANQ-ST a été effectué. Il a consisté à polymériser un équivalent de monomère avec 20 équivalents de méthacrylate de méthyle (MMA) dans le tétrahydrofurane (THF) à 60°C afin d'obtenir un copolymère linéaire qui pourra être mis en solution et analysé en RMN en phase liquide. En effet, le fort taux de réticulation des IIPs rend ces polymères insolubles quel que soit le solvant et empêche ce type d'analyse qui permet de vérifier l'incorporation d'un monomère dans un copolymère. Le MMA a été choisi car sa structure chimique est proche de celle de l'EGDMA, agent de réticulation classique qui sera utilisé pour la préparation des IIPs fluorescents. De plus, les copolymères à base de MMA pourront servir de référence pour les analyses IRTF et les tests de résistance des IIPs aux lavages acides indispensables pour éliminer le plomb (II).

Après 24h, les résultats montrent que ANQ-ST copolymérise avec le MMA. En effet, par analyse de spectres RMN ^1H , les signaux correspondant aux protons de la double liaison

vinylique de ANQ-ST, à 6,77 ; 5,82 et 5,31 ppm, disparaissent lors du test de polymérisation avec le MMA (Figure 3-3). En revanche, les résultats montrent que ANQ-MMA ne polymérise pas : les signaux correspondant à la double liaison de la fonction méthacrylate, à 6,10 et 5,57 ppm, ne disparaissent pas après le test de polymérisation (Figure 3-4). L'homopolymérisation de ce monomère n'a également pas abouti. La polymérisation de ce type de dérivés d'anthracène méthacrylique semble effectivement difficilement réalisable.⁶ Ainsi, pour la suite de l'étude, seul le monomère ANQ-ST a été utilisé.

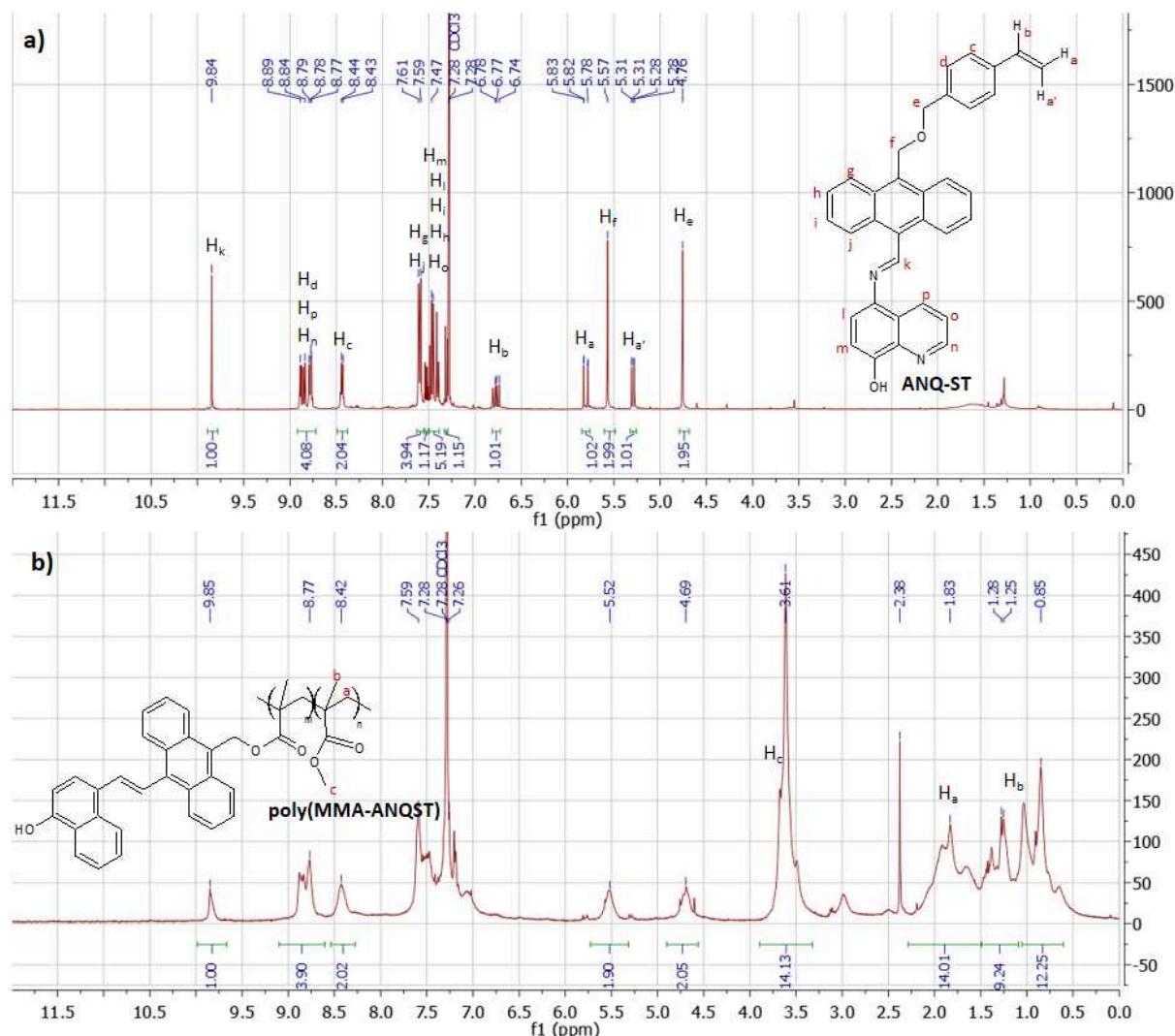


Figure 3-3. Spectres RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) de a) ANQ-ST et b) d'un test de polymérisation de ANQ-ST avec 20 équivalents de MMA

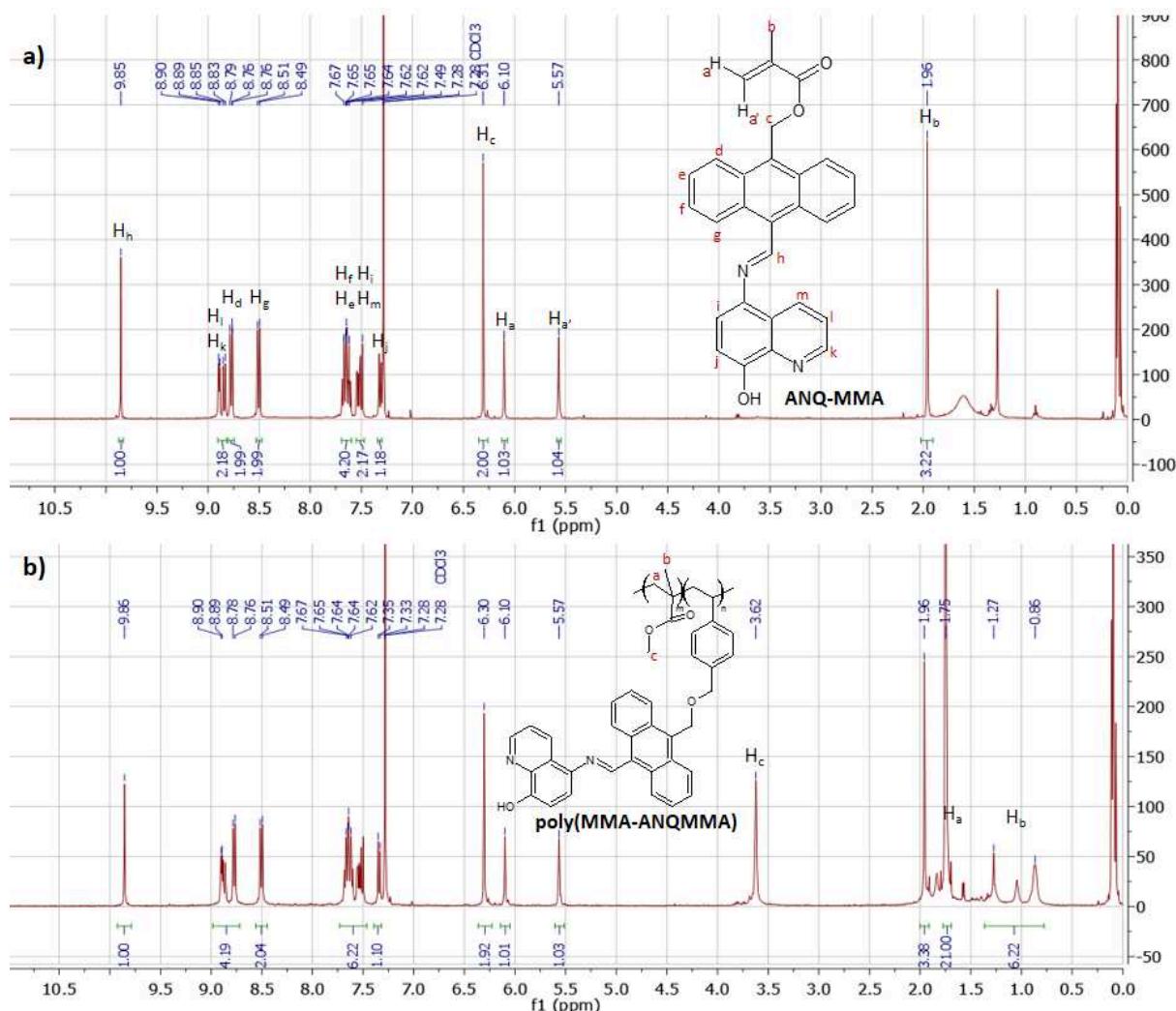


Figure 3-4. Spectres RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) de a) ANQ-MMA et b) d'un test de polymérisation de ANQ-MMA avec 20 équivalents de MMA

3.1.2.2. Choix du solvant/porogène

Les polymères à empreintes ioniques sont des matériaux poreux. La présence de pores favorise les interactions entre l'espèce cible et le ligand en rendant les cavités empreintes accessibles. C'est pourquoi l'utilisation d'un solvant, également appelé porogène, est nécessaire.⁷ La polarité du solvant joue un rôle sur la solubilité des composants et sur les interactions présentes entre le ligand et l'espèce cible. Moins le porogène est polaire, plus les interactions entre le ligand et l'espèce cible sont favorisées lors de la préparation du polymère à empreintes, permettant de favoriser la reconnaissance ultérieure de la cible par le polymère ainsi formé. Le porogène choisi pour l'élaboration de polymères à empreintes doit également permettre la solubilisation des monomères, de l'amorceur et de l'espèce cible.

Dû à des contraintes de solubilité de ANQ-ST, quatre solvants ont été choisis pour la suite de l'étude, seuls ou en mélange : le diméthylsulfoxyde (DMSO), un mélange DMSO-méthanol (MeOH) (1:1, v/v), un mélange DMSO-2-méthoxyéthanol (1:1, v/v) et un mélange DMSO-acétonitrile (ACN) (1:1, v/v).

3.1.2.3. Etude préliminaire des conditions de synthèse

La complexation du plomb (II) par ANQ-ST a été étudiée dans les conditions de température de la polymérisation, à 80°C. L'objectif était de déterminer les proportions de monomère et de plomb (II) à utiliser pour optimiser la formation du complexe 1:2 avant l'étape de polymérisation par précipitation. Pour cela, une série de spectres d'adsorption UV-visible de solutions contenant le plomb (II) et ANQ-ST a été réalisée en maintenant la concentration totale (plomb (II) + ANQ-ST) constante, et égale à $100 \mu\text{mol.L}^{-1}$, tout en faisant varier le rapport des concentrations molaires de ces deux espèces. Deux sels de plomb (II), le perchlorate de plomb (II) et le nitrate de plomb (II), ainsi que les quatre solvants choisis précédemment ont été utilisés pour réaliser cette étude. Il a été vérifié que les deux sels de plomb (II) étaient entièrement solubles dans les solvants étudiés. Ces données ont été analysées par le Dr Katri Laatikainen (Laboratory of Computational and Process Engineering, Lappeenranta-Lahti University of Technology LUT, Finlande) à l'aide du programme HypSpec basé sur la méthodes des moindres carrés.^{8,9} Les équilibres mis en jeu sont ceux préalablement décrits dans le Chapitre 2.

Les constantes de formation des différents complexes formés sont données dans le Tableau 3-1. Pour les quatre solvants étudiés, les constantes de formations des complexes sont supérieures à 10^4 , la réaction de formation des complexes peut donc être considérée comme totale. D'après les diagrammes obtenus (Figure 3-5), dans le cas du nitrate de plomb (II), le complexe 1:2 peut être formé de façon majoritaire dans les quatre solvants étudiés pour un ratio $[\text{Pb}^{2+}]/[\text{ANQ-ST}]$ légèrement supérieur à 2 (variant de 2,049 à 2,387) et une fraction molaire de l'ordre de 80% (Tableau 3-2). Dans le cas du perchlorate de plomb (II), seul le DMSO permet de former de façon majoritaire le complexe 1:2 mais dans des proportions moindres (55 %) (Figure 3-6). Compte-tenu de ces résultats, le nitrate de plomb(II) a été privilégié pour l'élaboration des IIPs. Les proportions établies dans cette étude et fournies

dans le Tableau 3-2 ont donc été utilisées dans le but de former majoritairement le complexe 1:2 dans les quatre solvants testés.

Ces résultats sont meilleurs que ceux obtenus lors de l'étude de la complexation du plomb (II) par le monomère ANQ-ST dans un mélange acétone-eau (4:1, v/v) à température ambiante pour lesquels seul le complexe 1:1 était formé (partie 2.3.2). En effet, il est important de pouvoir former le complexe 1:2 dans le même milieu que le milieu de polymérisation pour améliorer la sélectivité des IIPs ainsi préparés.

Tableau 3-1. Constantes de formation des complexes formés entre le plomb (II) et ANQ-ST dans différents solvants à 80°C en utilisant le nitrate de plomb (II) ou le perchlorate de plomb (II) comme source de plomb (II)

	Solvant	Log (β_1)	Log (β_2)	Log (β_3)
Nitrate de plomb (II)	DMSO	8,03	15,23	19,44
	DMSO-2-méthoxyéthanol (1:1, v/v)	7,81	15,06	19,89
	DMSO-MeOH (1:1, v/v)	7,28	13,71	17,41
	DMSO-ACN (1:1, v/v)	6,32	13,63	17,68
Perchlorate de plomb (II)	DMSO	7,67	13,47	17,80
	DMSO-2-méthoxyéthanol (1:1, v/v)	5,58	10,68	15,95
	DMSO-MeOH (1:1, v/v)	5,63	10,59	15,62
	DMSO-ACN (1:1, v/v)	4,05	8,55	/

Tableau 3-2. Proportions des différents complexes formés pour les ratios $[Pb^{2+}]/[ANQ-ST]$ permettant d'optimiser la proportion en complexe 1:2 pour les quatre solvants étudiés en utilisant le nitrate de plomb (II) comme source de plomb (II)

Composition (fraction molaire)						
Solvant	$[Pb^{2+}]/[ANQ-ST]$	$[ANQ-ST]/[Pb^{2+}]$	ANQ-ST libre	Complexe 1:1	Complexe 1:2	Complexe 1:3
DMSO	0,471	2,123	11 %	2 %	84 %	3 %
DMSO-2-méthoxyéthanol (1:1, v/v)	0,488	2,049	5 %	5 %	85 %	5 %
DMSO-MeOH (1:1, v/v)	0,419	2,387	11 %	13 %	76 %	0 %
DMSO-ACN (1:1, v/v)	0,471	2,123	11 %	2 %	85 %	2 %

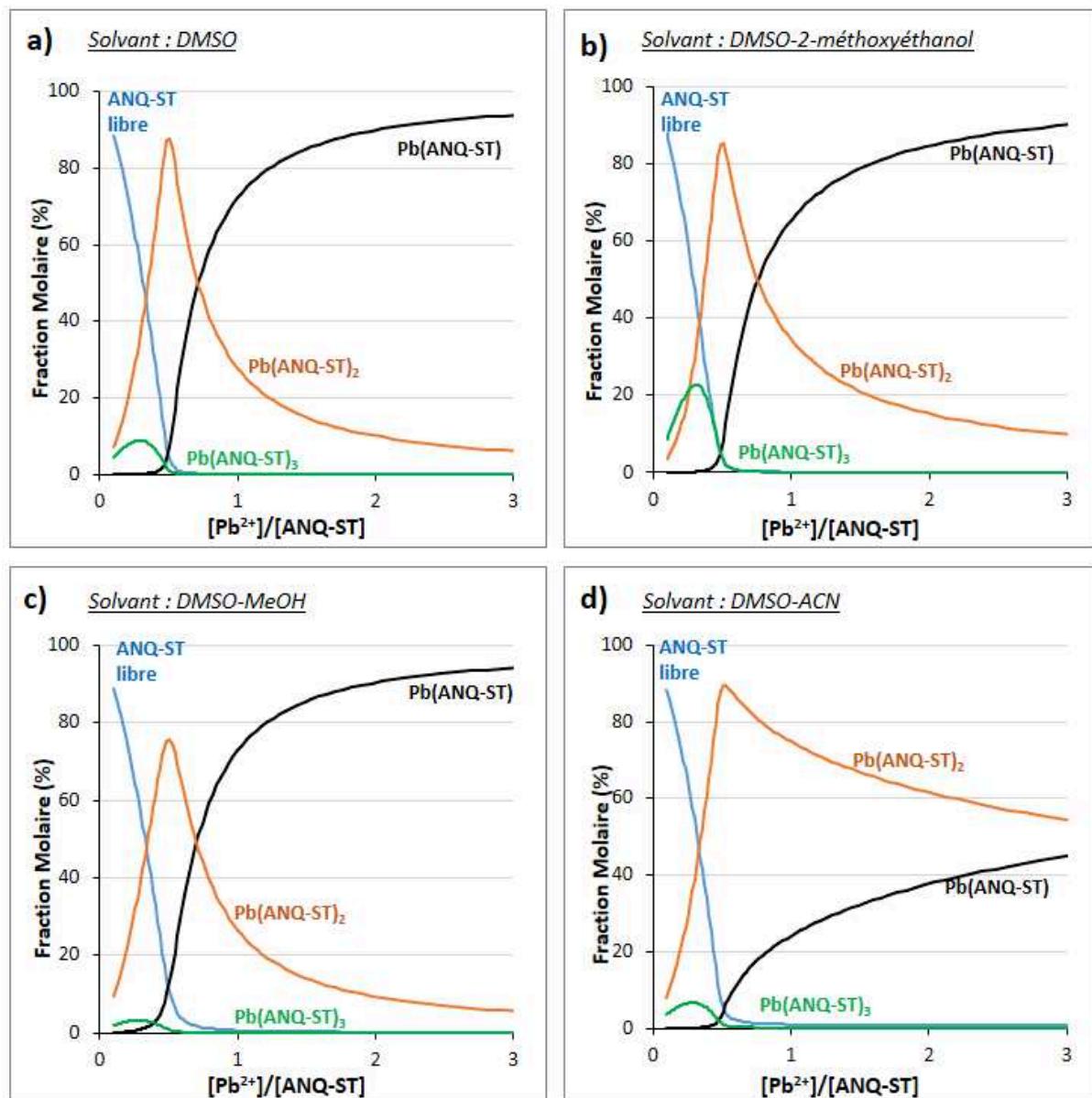


Figure 3-5. Distribution des complexes formés par le plomb (II) et ANQ-ST calculée à partir de spectres UV-visibles à 80°C à l'aide du programme HypSpec et en utilisant le nitrate de plomb (II) comme source de plomb (II). Solvants : a) DMSO, b) DMSO-2-méthoxyéthanol (1:1, v/v), c) DMSO-MeOH (1:1, v/v) et d) DMSO-ACN (1:1, v/v)

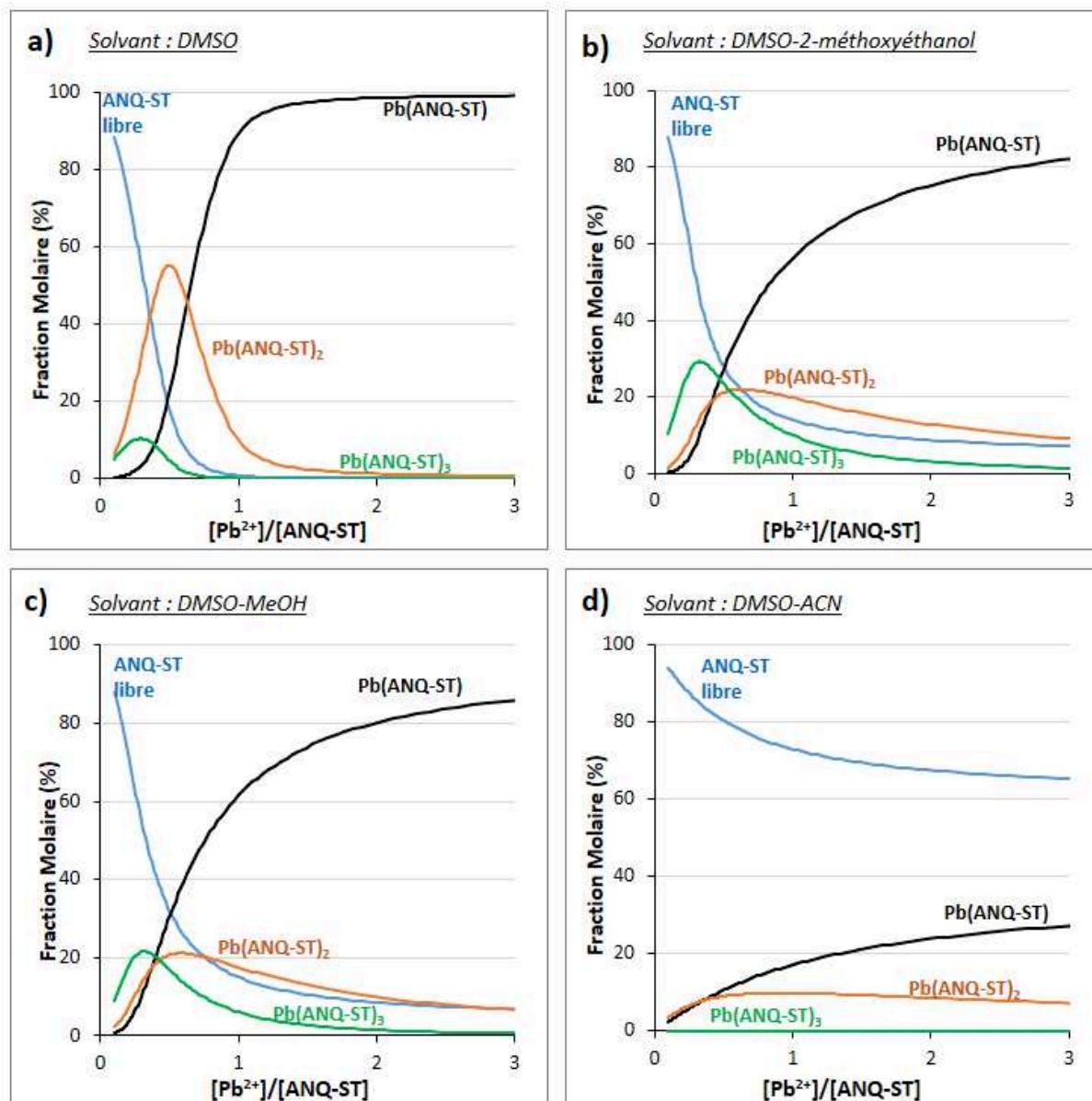


Figure 3-6. Distribution des complexes formés par le plomb (II) et ANQ-ST calculée à partir de spectres UV-visibles à 80°C à l'aide du programme HypSpec et en utilisant le perchlorate de plomb (II) comme source de plomb (II). Solvants : a) DMSO, b) DMSO-2-méthoxyéthanol (1:1, v/v), c) DMSO-MeOH (1:1, v/v) et d) DMSO-ACN (1:1, v/v)

3.1.3. Synthèse des IIP/NIP par polymérisation par précipitation

Plusieurs polymères à empreintes ioniques ont été synthétisés dans ce travail. Leurs conditions de synthèse sont données dans le Tableau 3-3. Parmi les quatre solvants sélectionnés précédemment, seuls les mélanges DMSO-MeOH (1:1, v/v) et DMSO-2-méthoxyéthanol (1:1, v/v) ont permis de former des polymères par précipitation. Avant

l'étape de polymérisation des polymères imprimés (IIP), le monomère fonctionnalisé (ANQ-ST) a été mis en contact avec l'espèce cible, les ions plomb (II), dans les proportions optimales déterminées dans la partie 3.1.2.3 et décrites dans le Tableau 3-2 dans le but de former de façon majoritaire le complexe 1:2. La polymérisation par précipitation a ensuite été effectuée en ajoutant un agent de réticulation et l'amorceur (azobisisobutyronitrile, AIBN) dans des tubes de polymérisation puis placés dans le four d'hybridation décrit dans la partie 3.1.1. Deux agents de réticulation ont été utilisés : l'éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA) (IIP A, IIP B, IIP C et IIP D) et le divinylbenzène (DVB) (IIP E et IIP F). Un comonomère, le méthacrylate de méthyle (MMA), a été utilisé pour les IIP C et IIP D. Ce comonomère a été introduit pour ces polymères pour garder la même proportion d'agent de réticulation que pour les polymères IIP A et IIP B. Les polymères ont été obtenus après 24 heures de réaction à 80°C. Cette température a été atteinte avec une rampe de température basée sur une augmentation de 5°C toutes les 15 minutes en partant de 30°C.

Des premiers essais de polymérisation ont été réalisés en utilisant des taux en monomère fonctionnalisé supérieurs à 5 %. Cependant, de telles concentrations n'ont pas permis de former de polymères par précipitation. De plus, la fraction massique de monomères/solvant, initialement fixée à 3 %, n'a pas permis de former de polymères par précipitation dans ces conditions pourtant classiques pour cette technique de polymérisation. Ainsi, une fraction massique monomères/solvant plus élevée de 10 % a été utilisée dans cette étude.

Un poly(EGDMA) et un poly(DVB) ont été synthétisés par polymérisation par précipitation de l'EGDMA et du DVB purs, suivant le même protocole dans un mélange DMSO-2-méthoxyéthanol (1:1, v/v). Ces polymères ont pour but de servir de références pour les analyses structurales des polymères synthétisés.

Afin d'évaluer l'efficacité et l'effet d'empreinte, pour chaque polymère imprimé, un polymère de référence, non-imprimé, a été synthétisé. Cependant, en raison d'un manque de quantité de monomère, il n'a pas été possible de synthétiser le polymère non-imprimé NIP F correspondant à l'IIP F.

Tableau 3-3. Conditions de synthèse, rendements et aspects des polymères synthétisés

Cible (Pb ²⁺) (mol éq.)	Monomère fonctionnel (ANQ-ST) (mol éq.) (% mol)	Comonomère (MMA) (mol éq.) (% mol)	Agent de réticulation		Solvant	Rendement (%)	Aspect		
			nature	(mol éq.) (% mol)					
IIP A	1	2,4	/	EGDMA	40,0	DMSO/MeOH (1:1, v/v)	93	poudre orangée	
		5,6 %			94,4 %				
	/	2,4	/		40,0	DMSO/MeOH (1:1, v/v)	98	poudre jaune	
		5,6 %			94,4 %				
	1	2,0	/		40,0	DMSO/2-méthoxyéthanol (1:1, v/v)	87	poudre orangée	
		4,8 %			95,2 %				
NIP B	/	2,0	/		40,0	DMSO/2-méthoxyéthanol (1:1, v/v)	98	poudre jaune	
		4,8 %			95,2 %				
	1	2,4	3,6	DVB	114,1	DMSO/MeOH (1:1, v/v)	57	poudre orangée	
		2,0 %			95,0 %				
	/	2,4	3,6		114,1	DMSO/MeOH (1:1, v/v)	89	poudre jaune	
		2,0 %			95,0 %				
IIP D	1	2,0	3,0		100,0	DMSO/2-méthoxyéthanol (1:1, v/v)	98	poudre orangée	
		2,0 %			95,0 %				
	/	2,0	3,0		100,0	DMSO/2-méthoxyéthanol (1:1, v/v)	81	poudre jaune	
		2,0 %			95,0 %				
	1	2,4	/		115,0	DMSO/MeOH (1:1, v/v)	66	poudre jaune pâle	
		2,0 %			98,0 %				
NIP E	/	2,4	/		115,0	DMSO/MeOH (1:1, v/v)	93	poudre jaune pâle	
		2,0 %			98,0 %				
	1	2,0	/		100,0	DMSO/2-méthoxyéthanol (1:1, v/v)	85	poudre jaune pâle	
IIP F	/	2,4	/		98,0 %				
		2,0 %			98,0 %				

La polymérisation des IIPs a été suivie par plusieurs cycles de lavage des particules obtenues. Une première série de lavages au DMSO, au dichlorométhane et à l'acétone a permis d'éliminer les monomères qui n'ont pas réagi. Ensuite, une série de lavages a permis d'extraire l'espèce ionique cible, le plomb (II), piégé dans les cavités empreintes. Dans la littérature, l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique sont souvent utilisés pour ce type d'extraction.^{10,11} Cependant, le monomère ANQ-ST comportant une fonction imine susceptible de s'hydrolyser en milieu acide, un test de résistance du copolymère linéaire contenant un équivalent de monomère ANQ-ST pour 20 équivalent de MMA (préparé en partie 3.1.2.1) a été

préalablement effectué. Il a consisté à mettre ce copolymère linéaire en contact avec une solution d'acide nitrique à 2 mol.L⁻¹ pendant 24h avant de réaliser une étude par RMN ¹H et ¹³C. Le pic caractéristique d'un aldéhyde apparaît à 11,52 ppm et 194,06 ppm sur les spectres RMN ¹H et ¹³C respectivement du copolymère après contact avec l'acide nitrique (Figure 5-3-35). Ces observations montrent que, dans ces conditions, la fonction imine s'hydrolyse et le ligand est donc dégradé. La même étude a été menée en mettant en contact le copolymère ANQ-ST/MMA avec une solution d'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) à 0,1 mol.L⁻¹ pendant 24 h. En effet, l'EDTA est connu pour complexer les cations métalliques : dans le cas du plomb (II), logK = 18.^{12,13} Une solution d'EDTA peut donc être utilisée pour le lavage des IIPs. Après contact avec l'EDTA, les spectres RMN ¹H et ¹³C du copolymère ne présentent pas de pics caractéristiques d'une fonction aldéhyde et le pic du carbone de la fonction imine est bien présent sur le spectre RMN ¹³C (Figure 5-36). Ces observations permettent de valider que l'imine ne s'hydrolyse pas en présence d'EDTA. L'extraction du plomb (II) a donc été réalisée avec l'EDTA et l'efficacité des lavages a été vérifiée en suivant la concentration en plomb (II) résiduelle du filtrat de lavage par analyse ICP-MS. Les concentrations en plomb (II) du filtrat du dernier lavage sont données dans le Tableau 3-4.

Tableau 3-4. Concentrations en plomb (II) du filtrat du dernier lavage des polymères à l'aide d'EDTA

polymère	IIP A	IIP B	IIP C	IIP D	IIP E	IIP F
[Pb ²⁺] (μg.L ⁻¹)	0,49	1,24	1,01	0,74	1,43	0,71

3.2. Caractérisations physico-chimiques des polymères

3.2.1. Caractérisation morphologique

3.2.1.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

La morphologie des polymères a été caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images de ces analyses à plusieurs échelles sont fournies en Figure 3-7 (pour les IIPs) et en Figure 3-8 (pour les NIPs). Les polymères synthétisés avec l'EGDMA en tant qu'agent de réticulation (IIP A, NIP A, IIP B, NIP B, IIP C, NIP C, IIP D et NIP D) se présentent sous la même

forme d'agrégats de particules. Ces particules sont de taille nanométrique, avec un diamètre allant jusqu'à 100 nm. Ce type de morphologie a été classiquement observé dans la littérature lors de la synthèse d'IIPs par polymérisation par précipitation.^{5,14-17}

Pour les polymères synthétisés avec le DVB en tant qu'agent de réticulation (IIP E, IIP F et NIP E), de plus grosses particules sphériques agrégées de diamètre variant entre 600 nm et 2 µm sont observables. Les polymères imprimés IIP E et IIP F se présentent sous forme de sphères moins régulières que le NIP E.

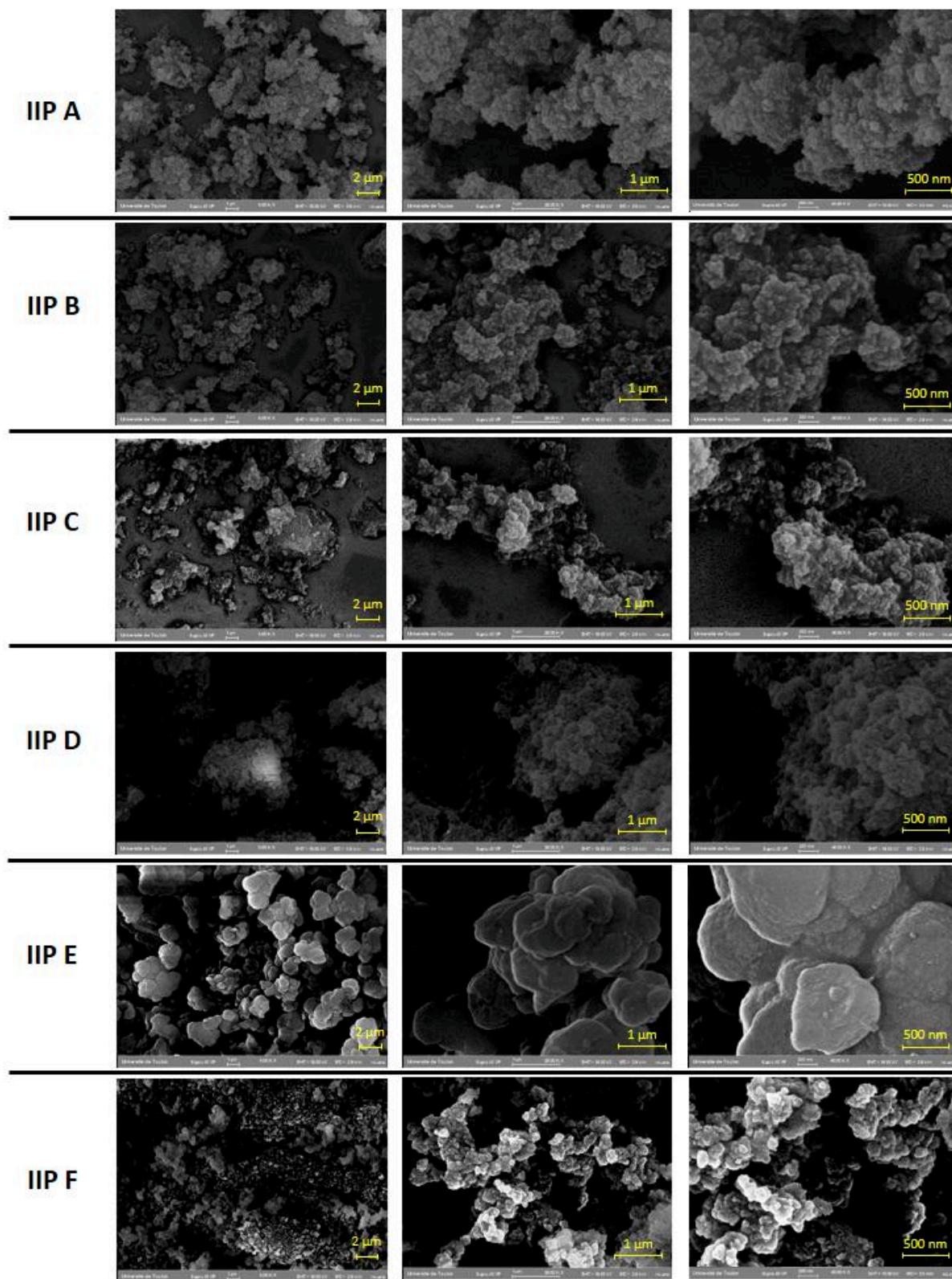


Figure 3-7. Images MEB des IIPs synthétisés

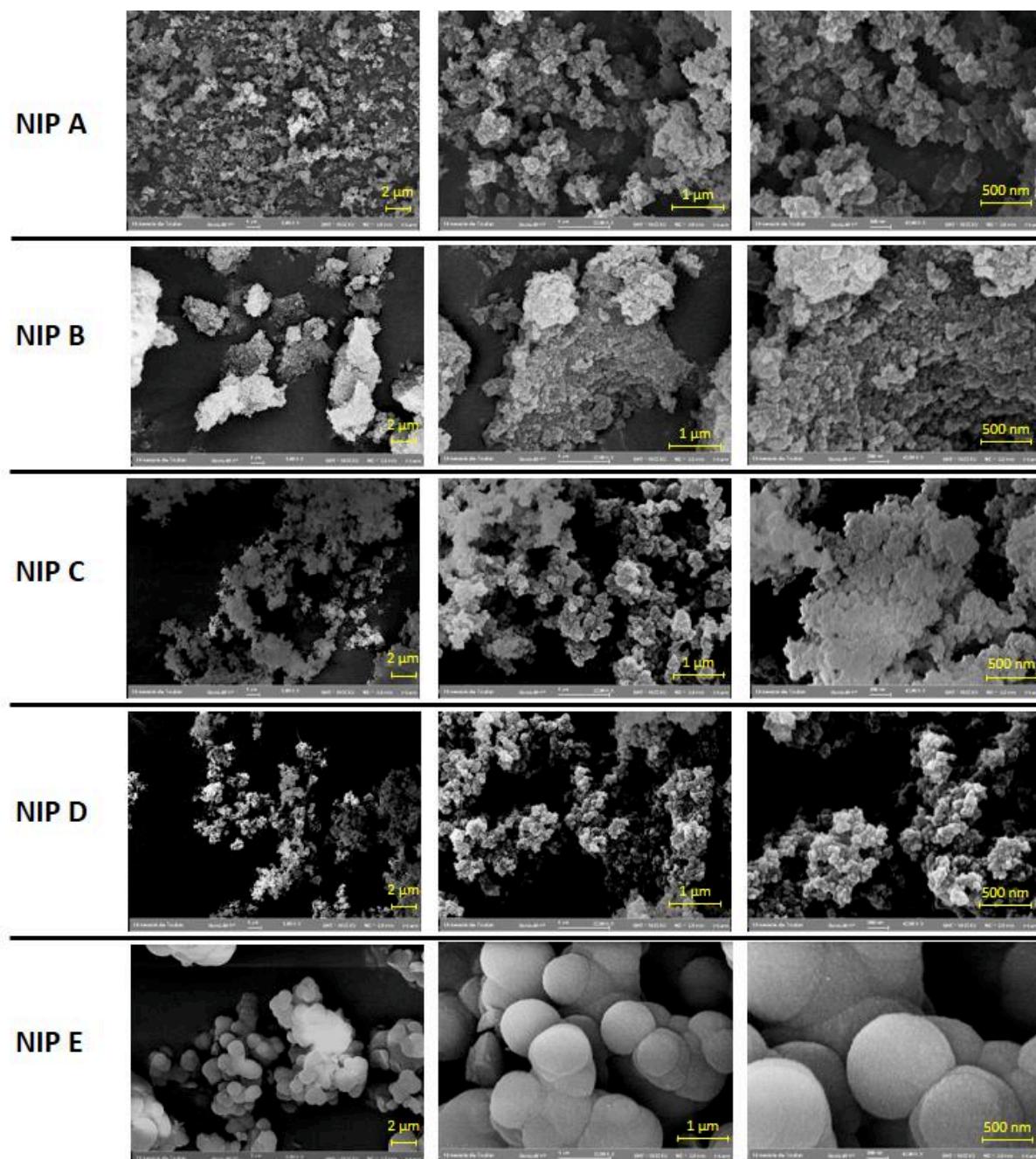


Figure 3-8. Images MEB des NIPs synthétisés

3.2.1.2. Propriétés texturales déterminées par adsorption-désorption d'azote

La porosité des polymères a été étudiée. Pour cela, des mesures d'adsorption/désorption du diazote ont été réalisées. Ces mesures ont permis d'évaluer la surface spécifique, le volume poreux et la taille des pores de chaque polymère. La Figure 3-9 représente les isothermes d'adsorption et de désorption obtenues pour les différents IIPs/NIPs. Les mesures n'ont pas pu être réalisées sur l'IIP C en raison d'une quantité de polymère restante insuffisante.

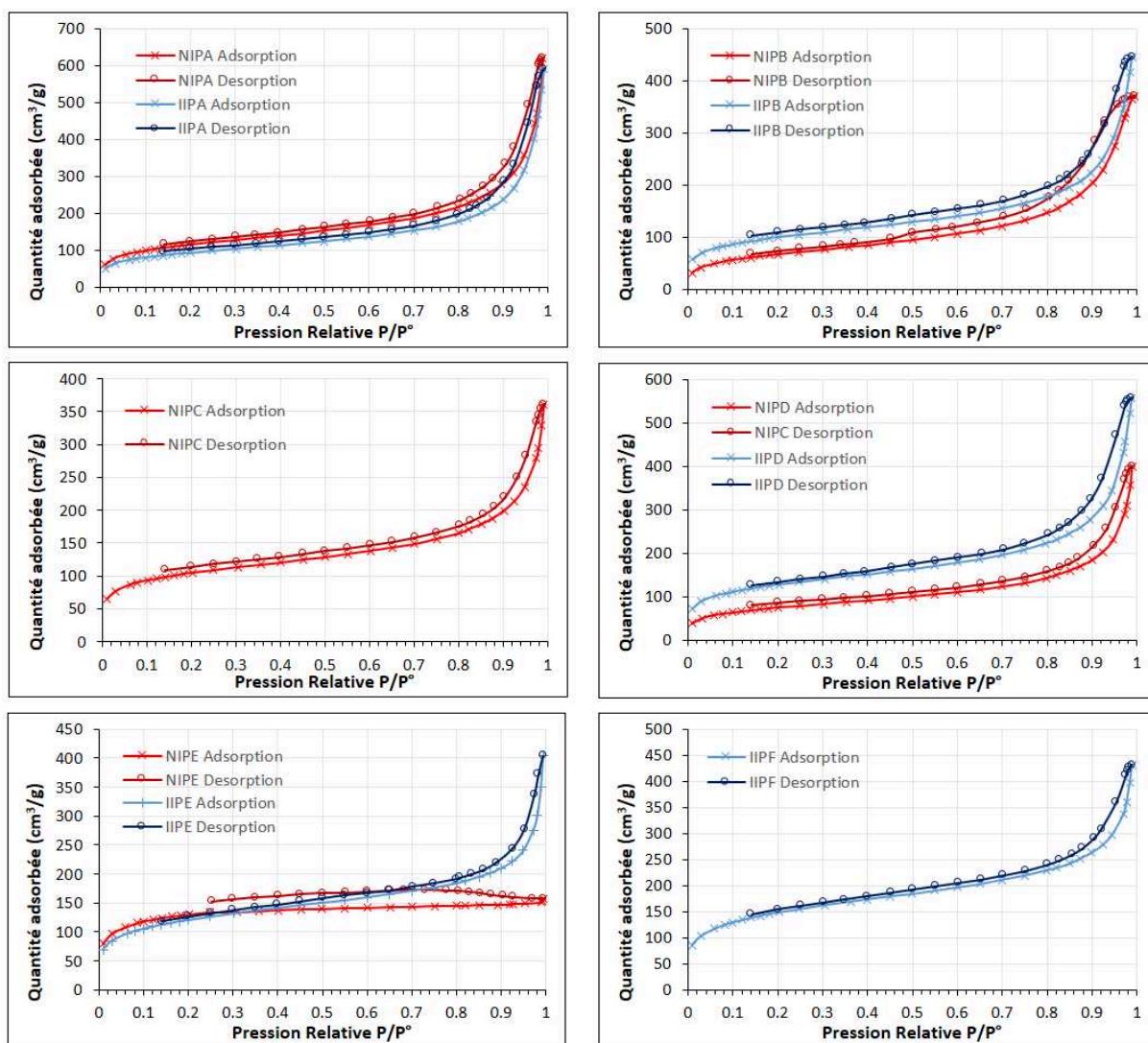


Figure 3-9. Isothermes d'adsorption et désorption du diazote des IIPs et NIPs synthétisés (à l'exception de l'IIP C)

La classification donnée par l'IUPAC permet de caractériser la texture des matériaux.¹⁸ L'allure de l'isotherme d'adsorption et de désorption donne des informations sur la nature et la distribution des pores du matériau étudié.¹⁹ Tous les polymères étudiés, excepté le NIP E, présentent des isothermes du type IV. Ces isothermes sont caractérisées par une augmentation progressive de la quantité de diazote adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre. Pour les pressions relatives les plus élevées, elles sont caractérisées par un palier de saturation. Pour les polymères étudiés, la longueur de ce palier est réduite à un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est obtenu lorsque les adsorbants contiennent des pores appelés mésopores, pour lesquels le diamètre varie de 2 à 50 nanomètres.²⁰ Ceci est confirmé par les tailles des pores obtenues Tableau 3-5. Le NIP E présente une isotherme de type I. Ce type d'isotherme est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une

saturation de l'adsorbant malgré une augmentation de la pression. Ce type d'isotherme est obtenu lorsque l'adsorbant contient des micropores pour lesquels le diamètre est inférieur à 2 nanomètres, en accord avec la taille des pores obtenue pour le NIP E.

De plus, pour tous les polymères, une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption est également observable sur tous les polymères. La forme de cette boucle donne des indications sur l'organisation du réseau poreux. Les différentes formes possibles de boucle d'hystérésis ont également été schématisées et classées par l'IUPAC.²¹ Les polymères étudiés présentent une boucle hystérésis de type H1 : les branches d'adsorption et de désorption sont parallèles. Ce type de boucle est caractéristique d'adsorbants ayant une distribution très étroite des pores.²¹

Les surfaces spécifiques, calculées avec la méthode Brunauer Emmett Teller (BET), et les volumes et tailles de pores, calculés avec la méthode Barett Joyner Halenda (BJH), sont donnés Tableau 3-5. Les surfaces spécifiques et les volumes poreux calculés sont élevés. Cela indique que les solvants choisis pour la polymérisation par précipitation ont une bonne compatibilité thermodynamique avec les polymères synthétisés.²² Cette analyse confirme que les polymères synthétisés sont des matériaux très poreux comme observé lors de l'étude MEB. Cette propriété est importante car la porosité favorise les interactions avec la phase liquide et donc les interactions entre l'espèce métallique et les cavités spécifiques créées. De plus, les résultats montrent que les différents solvants étudiés n'ont pas d'impact majeur sur la porosité. Il en va de même pour la fraction molaire en monomère fonctionnel. Cette dernière observation est en accord avec le fait que la fraction molaire en agent de réticulation a été maintenue constante pour chaque série de polymères (avec EGDMA, ou DVB), par l'ajout du comonomère MMA pour la série EGDMA.

Tableau 3-5. Surfaces spécifiques, volumes poreux et tailles des pores des IIPs et NIPs synthétisés

	Surface spécifique	Volume poreux	Taille des pores
	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	nm
IIP A	325	0,622	7,4
IIP B	346	0,536	6,0
IIP C	non mesurée	non mesuré	non mesurée
IIP D	443	0,666	5,9
IIP E	422	0,426	3,9
IIP F	515	0,520	3,9
NIP A	401	0,686	6,6
NIP B	232	0,507	8,3
NIP C	363	0,432	4,7
NIP D	258	0,447	6,6
NIP E	452	0,234	2,1

3.2.2. Caractérisation de la composition des polymères

3.2.2.1. Caractérisation visuelle des polymères



Figure 3-10. Polymères synthétisés (photographies prises avant lavage)

Les polymères ont été obtenus sous forme de fines poudres de couleur jaune-orangée (Figure 3-10). Cette couleur est maintenue après les différentes étapes de lavage des polymères.

Cette observation permet de prédire que le monomère fonctionnel ANQ-ST, également jaune-orangé, a bien été intégré dans la matrice polymère. En effet, le poly(DVB) et le poly(EGDMA) ont une couleur blanche. Les polymères imprimés, non lavés, ont une couleur orangée plus soutenue que les polymères non-imprimés qui sont plutôt jaune ou orange pâle. Cette différence peut être attribuée à la présence du plomb (II) lors de l'étape de synthèse des polymères imprimés.

3.2.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les structures chimiques des polymères synthétisés sont représentées Figure 3-11.

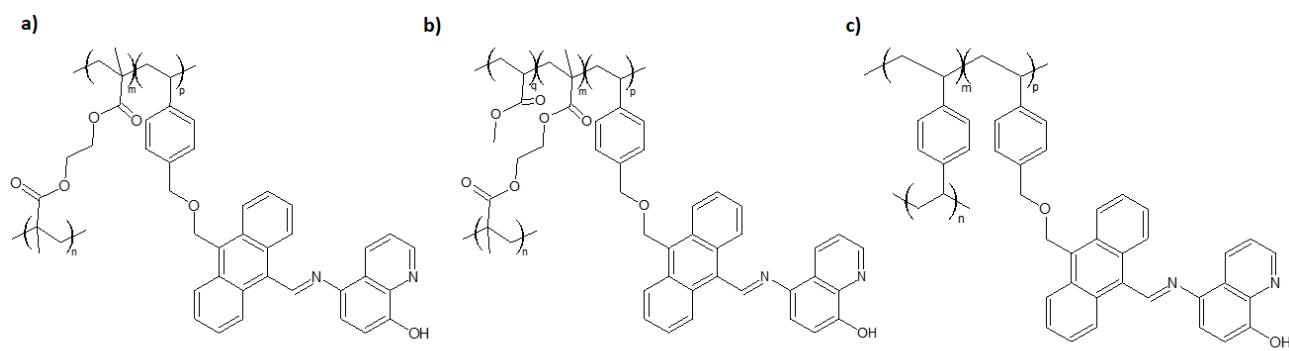


Figure 3-11. Structure chimique de a) IIP A, NIP A, IIP B, NIP B, b) IIP C, NIP C, IIP D, NIP D, c) IIP E, NIP E et NIP F

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été réalisée afin de caractériser les polymères et de confirmer l'intégration du monomère fonctionnel.

Pour tous les polymères synthétisés avec l'EGDMA comme agent de réticulation, des bandes caractéristiques distinctes du squelette poly(EGDMA) sont observables : 1725 cm^{-1} (vibration d'élongation C=O), 1635 cm^{-1} (groupes vinyles $\text{CH}_2=\text{CH}-$ non polymérisés), 1465 cm^{-1} (déformation des groupements $-\text{OCH}_2-$), 1388 cm^{-1} (déformation des groupements $-\text{CH}_3$), 1255 cm^{-1} (vibration d'élongation asymétrique de C-O-C) et 1150 cm^{-1} vibration d'élongation symétrique de C-O-C (Figure 3-12). Ces bandes caractéristiques du poly(EGDMA) étant intenses, l'intégration du monomère ANQ-ST dans la matrice polymère est difficile à identifier.

Pour les polymères synthétisés avec le DVB comme agent de réticulation, des bandes caractéristiques distinctes du squelette poly(DVB) sont observables : 1630 cm^{-1} et 1030 cm^{-1}

¹ (vibration d'elongation des groupes vinyles CH₂=CH- non polymérisés), 1602 cm⁻¹ (vibration d'elongation C=C des cycles aromatiques), 1510 cm⁻¹, 1490 cm⁻¹ et 1445 cm⁻¹ (vibration d'elongation C=C aromatiques), 990 cm⁻¹ (vibration d'elongation C-H des groupes vinyles pendants), 910 cm⁻¹, 835 cm⁻¹ et 795 cm⁻¹ (vibration d'elongation C-H aromatiques disubstitués) et 710 cm⁻¹ (déformation des cycles aromatiques) (Figure 3-13). Une bande semble confirmer l'incorporation de ANQ-ST dans les polymères : 757 cm⁻¹ qui correspondrait à la vibration d'elongation des C-H aromatiques.

Pour tous les polymères synthétisés, il est très difficile de conclure à l'intégration du monomère ANQ-ST avec les analyses des spectres IRTF. Il est vraisemblable que la faible proportion de ANQ-ST introduite lors de la synthèse des polymères ne permette pas l'observation de bandes caractéristiques de ce monomère.

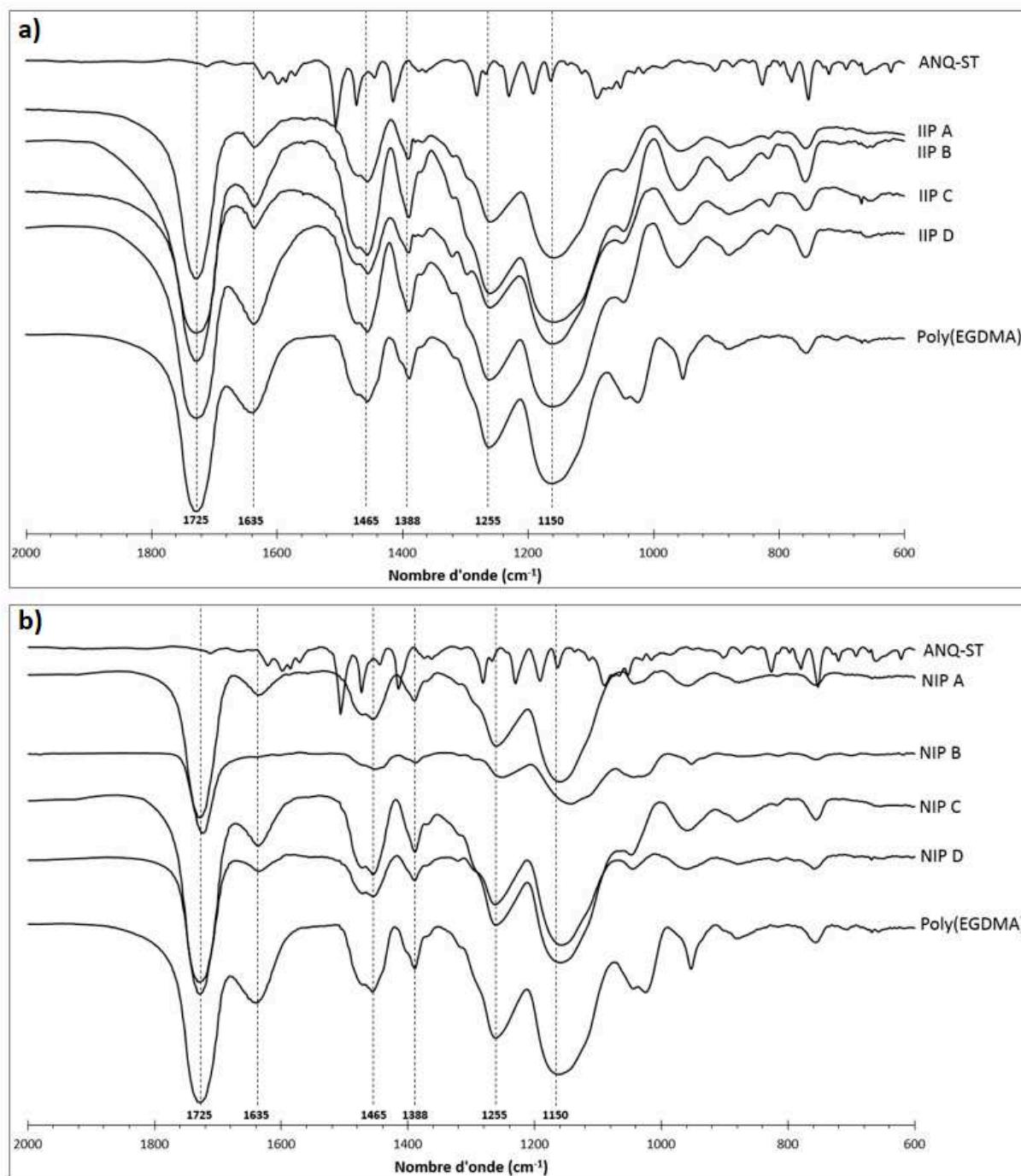


Figure 3-12. Spectre IRTF du monomère fonctionnel ANQ-ST, du poly(EDGMA), a) des polymères imprimés IIP A, IIP B, IIP C, IIP D après lavages et b) des polymères non-imprimés correspondants

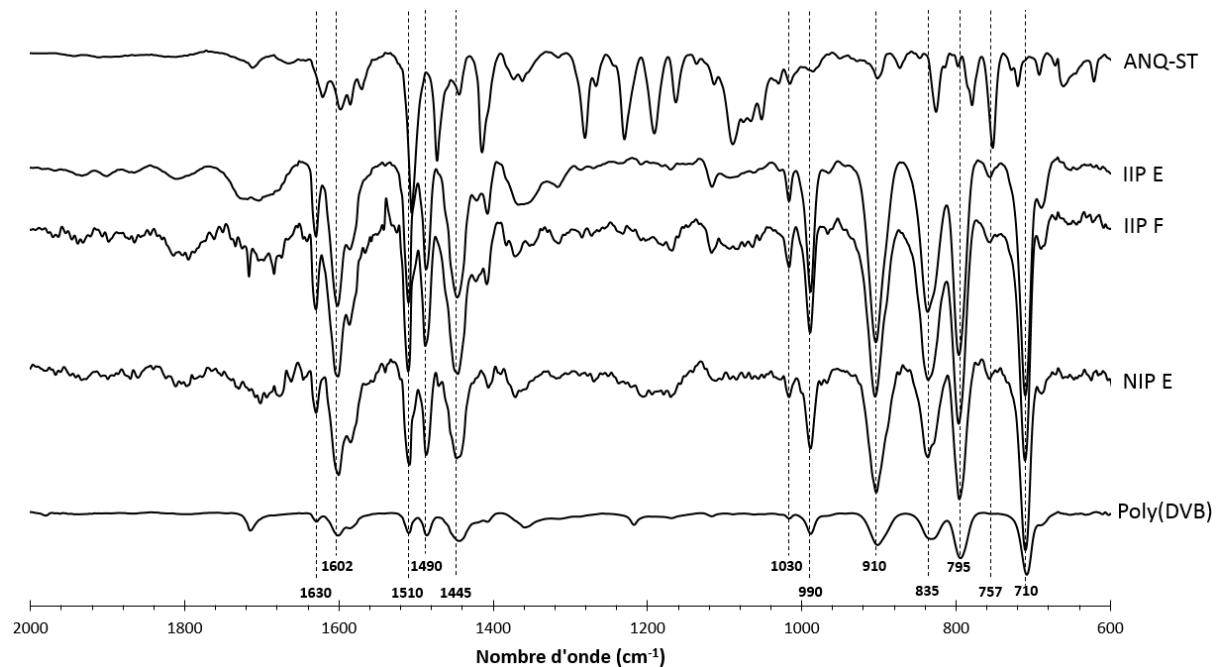


Figure 3-13. Spectre IRTF du monomère fonctionnel ANQ-ST, du poly(DVB) et des polymères IIP E, IIP F après lavages et NIP E

3.2.2.3. Caractérisation par RMN du solide ^{13}C CP-MAS

Afin de confirmer l'intégration du monomère fonctionnel ANQ-ST dans la matrice polymère, des spectres RMN du solide ^{13}C CP-MAS ont été réalisés.

3.2.2.3.1. *Cas de polymères synthétisés avec l'EGDMA : IIP A, NIP A, IIP B, NIP B, IIP C, NIP C, IIP D et NIP D*

Les attributions des signaux observés pour les spectres des polymères élaborés avec l'EGDMA en tant qu'agent de réticulation sont données Tableau 3-6. Le spectre du poly(EGDMA) est donné Figure 3-14. Pour tous les polymères (imprimés et non-imprimés), des signaux caractéristiques du poly(EGDMA) sont observables (Figure 3-15). Les signaux à 185 ppm ont été attribués à la fonction carbonyle de l'ester. Les signaux à 70 ppm correspondent au carbone méthylénique lié à l'atome d'oxygène. Enfin, les signaux à 53, 32 et 28 ppm ont été respectivement attribués aux carbones quaternaire, méthylénique et méthyle. Pour tous les IIPs et NIPs, deux signaux caractéristiques de carbones aromatiques à 144 ppm et 134 ppm sont observables. Ces signaux mettent en évidence, sans ambiguïté, l'intégration du monomère ANQ-ST dans les matrices polymères.

Tableau 3-6. Attribution des signaux observés en RMN ^{13}C CP-MAS pour le poly(EGDMA) et les polymères IIP A, IIP B, IIP C, IIP D, NIP A, NIP B, NIP C et NIP D

poly(EGDMA)	IIP A	IIP B	IIP C	IIP D	NIP A	NIP B	NIP C	NIP D	Attribution
<i>RMN ^{13}C CP-MAS δ (en ppm)</i>									
185,10	185,10	185,10	185,10	185,10	185,10	185,10	185,10	185,10	-C=O
/	144,64	144,75	144,24	144,96	144,77	144,41	144,64	144,96	C aromatiques
/	134,47	134,84	135,15	134,06	134,13	134,95	134,47	134,77	C aromatiques
70,68	70,75	70,89	70,66	70,66	70,86	70,77	70,75	70,95	-CH ₂ -O-
53,33	53,50	54,55	54,11	53,78	53,69	53,37	53,50	53,72	>C<
32,72	31,94	32,90	31,82	32,26	32,24	32,11	31,94	32,61	-CH ₂ -
26,35	28,20	28,47	27,33	28,73	26,53	26,35	28,20	28,63	-CH ₃

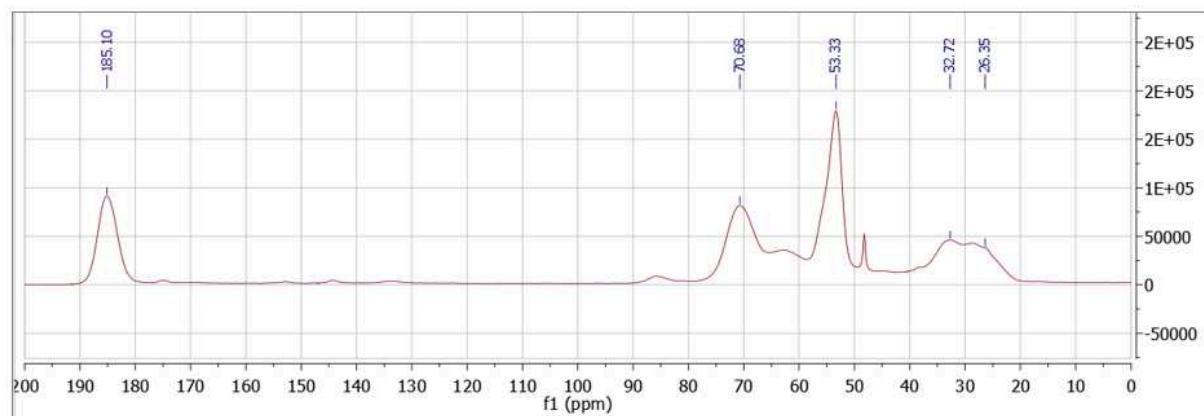


Figure 3-14. Spectre RMN ^{13}C CP-MAS du poly(EGDMA)

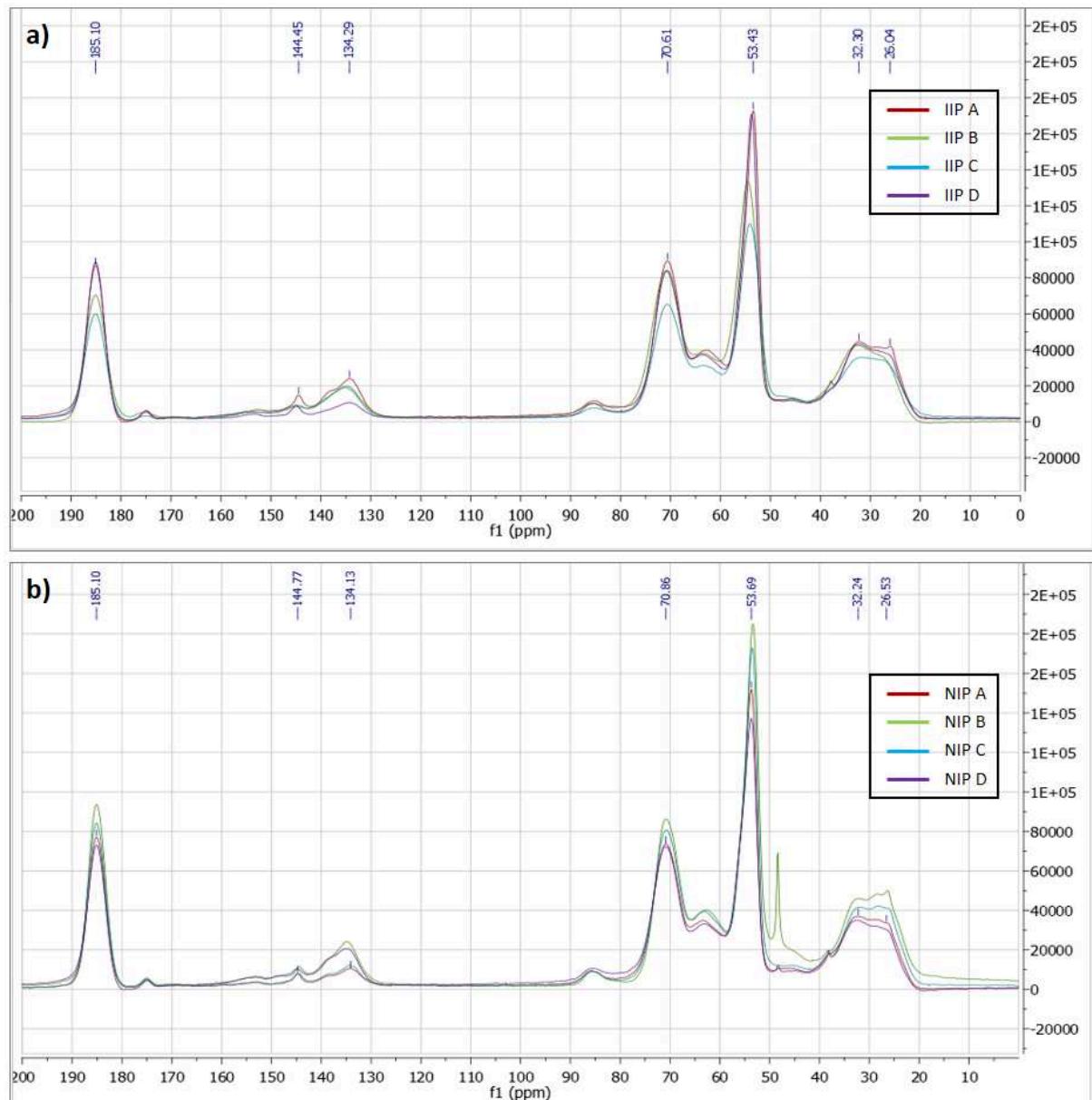


Figure 3-15. Spectre RMN ^{13}C CP-MAS a) des polymères imprimés IIP A, IIP B, IIP C et IIP D après lavages et b) des polymères non-imprimés NIP A, NIP B, NIP C et NIP D

3.2.2.3.2. Cas des polymères synthétisés avec le DVB : IIP E, NIP E et IIP F

Les attributions des signaux observés pour les spectres des polymères élaborés avec le DVB en tant qu'agent de réticulation sont données Tableau 3-7. Le spectre du poly(DVB) est donné Figure 3-16. Pour tous les polymères (IIP E, IIP F et NIP E), des signaux caractéristiques du poly(DVB) sont observables (Figure 3-17). Les signaux à 146 et 128 ppm correspondent respectivement aux carbones quaternaires et tertiaires des cycles aromatiques. Les signaux à 138 et 113 ppm ont été attribués aux carbones vinyliques tertiaires et secondaires

respectivement (issus des groupements vinyles non polymérisés). Le signal très large autour de 42 ppm correspond au squelette carboné des polymères. Enfin, les signaux à 30 et 16 ppm ont été attribués aux groupements éthyles de l'éthylvinylbenzène contenu dans le DVB utilisé (DVB commercial pur à 80%). Pour les polymères imprimés IIP E, IIP F ainsi que pour le polymère non-imprimé NIP E un faible signal à 73 ppm est également observable. Ce signal a été attribué au carbone lié à l'atome d'oxygène et au cycle styrénique du monomère fonctionnel ANQ-ST (C_{20} du spectre RMN ^{13}C de ANQ-ST Figure 5-28). Cela confirme l'intégration du monomère dans les matrices polymères.

Tableau 3-7. Attribution des signaux observés en RMN ^{13}C CP-MAS pour le poly(DVBA) et les polymères IIP E, IIP F et NIP E

poly(DVB)	IIP E	IIP F	NIP E	Attribution
<i>RMN ^{13}C CP-MAS δ (en ppm)</i>				
146,00	146,00	146,00	146,00	<i>C aromatiques quaternaires</i>
138,33	138,38	138,20	138,70	<i>C-CH=CH₂</i>
128,32	128,30	128,84	128,56	<i>C aromatiques tertiaires</i>
113,63	112,72	112,84	113,40	<i>-CH=CH₂</i>
/	73,76	73,40	74,75	<i>-O-CH₂</i>
42,07	41,46	41,26	41,56	<i>-CH₂-CH<</i>
29,92	29,66	29,4	29,99	<i>-CH₂-CH₃</i>
16,56	15,64	15,32	15,95	<i>-CH₂-CH₃</i>

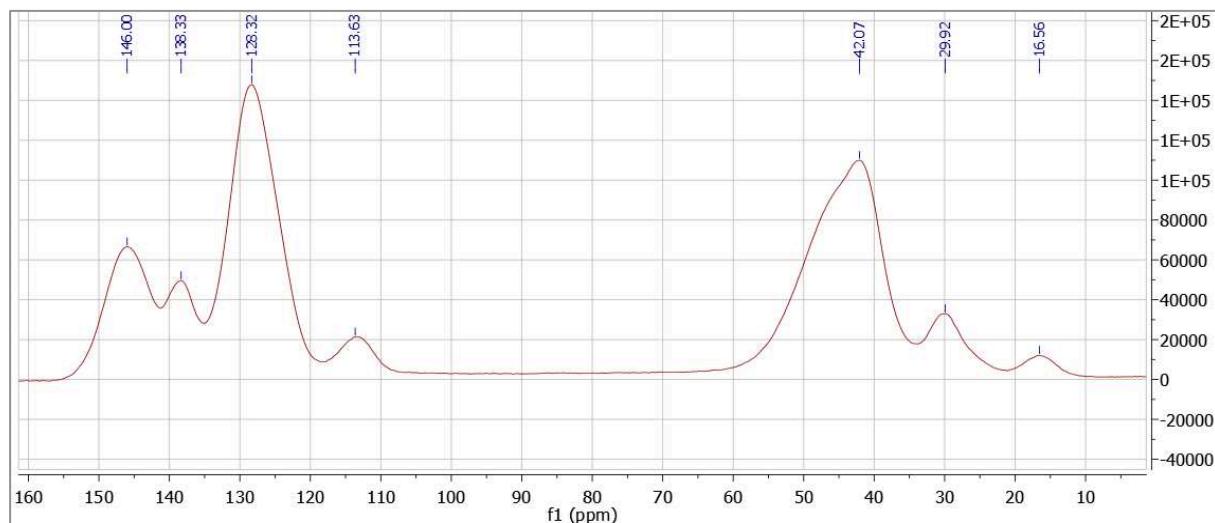


Figure 3-16. Spectre RMN ^{13}C CP-MAS du poly(DVB)

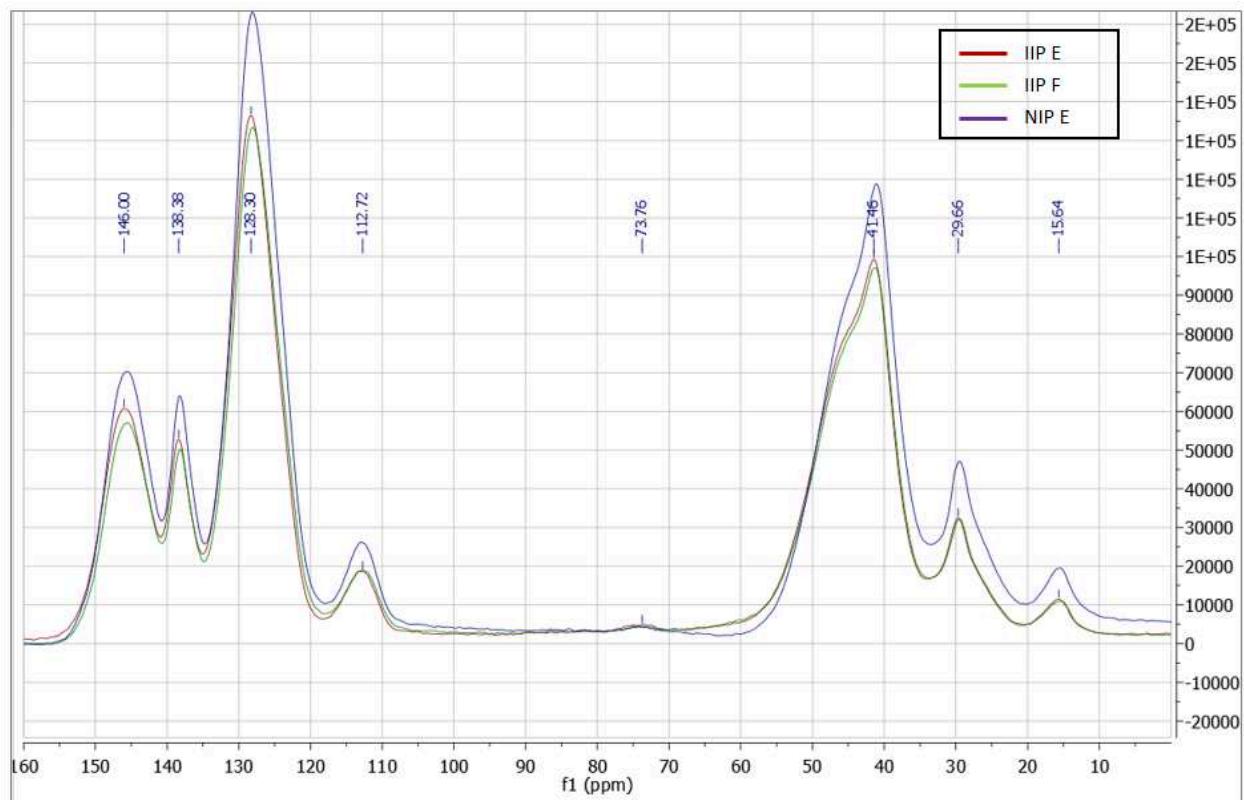


Figure 3-17. Spectre RMN ^{13}C CP-MAS des polymères IIP E, IIP F et NIP E

3.3. Conclusions

Des polymères à empreintes ioniques ont été synthétisés dans un four d'hybridation par copolymérisation par précipitation du monomère ANQ-ST, d'un agent de réticulation (l'EGDMA ou le DVB) et d'un éventuel comonomère, le MMA. Différents solvants ont été testés ainsi que deux ratios de monomère fonctionnel ANQ-ST (2 % et 5 %). Les propriétés texturales des particules formées ont été étudiées par adsorption et désorption de diazote. Les particules obtenues sont mésoporeuses et les grandes surfaces spécifiques mesurées confirment l'observation de la porosité des polymères au MEB. Les résultats montrent que les différents solvants étudiés et les pourcentages molaires de monomère fonctionnel n'ont pas d'impact sur la porosité. Même si les analyses IRTF ne permettent pas de conclure définitivement, la RMN ^{13}C CP-MAS montre que le monomère ANQ-ST a bien été intégré dans les matrices polymères, conformément à ce qu'indique l'observation visuelle de la couleur des polymères.

Références

- (1) Goldmann, A. S.; Walther, A.; Nebhani, L.; Joso, R.; Ernst, D.; Loos, K.; Barner-Kowollik, C.; Barner, L.; Müller, A. H. E. Surface Modification of Poly(divinylbenzene) Microspheres via Thiol–Ene Chemistry and Alkyne–Azide Click Reactions. *Macromolecules* **2009**, *42* (11), 3707–3714. <https://doi.org/10.1021/ma900332d>.
- (2) Gokmen, M. T.; Du Prez, F. E. Porous Polymer particles—A Comprehensive Guide to Synthesis, Characterization, Functionalization and Applications. *Progress in Polymer Science* **2012**, *37* (3), 365–405. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.07.006>.
- (3) Li, W.-H.; Stöver, H. D. H. Monodisperse Cross-Linked Core–Shell Polymer Microspheres by Precipitation Polymerization. *Macromolecules* **2000**, *33* (12), 4354–4360. <https://doi.org/10.1021/ma9920691>.
- (4) Pérez-Moral, N.; Mayes, A. G. Comparative Study of Imprinted Polymer Particles Prepared by Different Polymerisation Methods. *Analytica Chimica Acta* **2004**, *504* (1), 15–21. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00533-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00533-6).
- (5) Shamsipur, M.; Besharati-Seidani, A. Synthesis of a Novel Nanostructured Ion-Imprinted Polymer for Very Fast and Highly Selective Recognition of copper(II) Ions in Aqueous Media. *Reactive and Functional Polymers* **2011**, *71* (2), 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.11.002>.
- (6) Oh, J. K.; Wu, J.; Winnik, M. A.; Craun, G. P.; Rademacher, J.; Farwaha, R. Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate in the Presence of Fluorescent Dyes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2002**, *40* (10), 1594–1607.
- (7) Meouche, W.; Laatikainen, K.; Margaillan, A.; Silvonen, T.; Siren, H.; Sainio, T.; Beurroies, I.; Denoyel, R.; Branger, C. Effect of Porogen Solvent on the Properties of Nickel Ion Imprinted Polymer Materials Prepared by Inverse Suspension Polymerization. *European Polymer Journal* **2017**, *87*, 124–135. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.12.022>.
- (8) Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A. SUPERQUAD: An Improved General Program for Computation of Formation Constants from Potentiometric Data. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1985**, *0* (6), 1195–1200. <https://doi.org/10.1039/DT9850001195>.
- (9) Laatikainen, M.; Laatikainen, K.; Reinikainen, S.-P.; Hyvönen, H.; Branger, C.; Siren, H.; Sainio, T. Complexation of Nickel with 2-(Aminomethyl)pyridine at High Zinc Concentrations or in a Nonaqueous Solvent Mixture. *J. Chem. Eng. Data* **2014**, *59* (7), 2207–2214. <https://doi.org/10.1021/je500164h>.
- (10) Ao, X.; Guan, H. Preparation of Pb(II) Ion-Imprinted Polymers and Their Application in Selective Removal from Wastewater. *Adsorption Science & Technology* **2018**, *36* (1-2), 774–787. <https://doi.org/10.1177/0263617417722262>.
- (11) M. Basaglia, A.; Z. Corazza, M.; G. Segatelli, M.; T. Tarley, C. R. Synthesis of Pb(II)-Imprinted Poly(methacrylic Acid) Polymeric Particles Loaded with 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol (PAN) for Micro-Solid Phase Preconcentration of Pb 2+ on-Line Coupled to Flame Atomic Absorption Spectrometry. *RSC Advances* **2017**, *7* (52), 33001–33011. <https://doi.org/10.1039/C7RA02964K>.
- (12) Jalilzadeh, M.; Uzun, L.; Şenel, S.; Denizli, A. Specific Heavy Metal Ion Recovery with Ion-Imprinted Cryogels. *Journal of Applied Polymer Science* **2016**, *133* (10). <https://doi.org/10.1002/app.43095>.

- (13) Wang, Z.; Qin, Y.; Wang, C.; Sun, L.; Lu, X.; Lu, X. Preparation of Electrochemical Sensor for lead(II) Based on Molecularly Imprinted Film. *Applied Surface Science* **2012**, *258* (6), 2017–2021. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.05.005>.
- (14) Fasihi, J.; Ammari Alahyari, S.; Shamsipur, M.; Sharghi, H.; Charkhi, A. Adsorption of Uranyl Ion onto an Anthraquinone Based Ion-Imprinted Copolymer. *Reactive and Functional Polymers* **2011**, *71* (8), 803–808. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2011.03.014>.
- (15) Alizadeh, T.; Amjadi, S. Preparation of Nano-Sized Pb²⁺ Imprinted Polymer and Its Application as the Chemical Interface of an Electrochemical Sensor for Toxic Lead Determination in Different Real Samples. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *190* (1), 451–459. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.067>.
- (16) Otero-Romaní, J.; Moreda-Piñeiro, A.; Bermejo-Barrera, P.; Martin-Esteban, A. Synthesis, Characterization and Evaluation of Ionic-Imprinted Polymers for Solid-Phase Extraction of Nickel from Seawater. *Analytica Chimica Acta* **2008**, *630* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.09.049>.
- (17) Shamsipur, M.; Besharati-Seidani, A.; Fasihi, J.; Sharghi, H. Synthesis and Characterization of Novel Ion-Imprinted Polymeric Nanoparticles for Very Fast and Highly Selective Recognition of copper(II) Ions. *Talanta* **2010**, *83* (2), 674–681. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.10.021>.
- (18) Rouquerol, J.; Llewellyn, P.; Rouquerol, F. Is the BET Equation Applicable to Microporous Adsorbents? In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier, 2007; Vol. 160, pp 49–56.
- (19) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60* (2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- (20) Sing, K. S. W. Reporting Physisorption Data for Gas/solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57* (4), 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>.
- (21) Rouquerol, F.; Luciani, L.; Llewellyn, P.; Denoyel, R.; Rouquerol, J. Texture Des Matériaux Pulvérulents Ou Poreux. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation* **2003**, *2* (P1050), p1050–p1051.
- (22) Okay, O. Macroporous Copolymer Networks. *Progress in Polymer Science* **2000**, *25* (6), 711–779. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00015-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00015-0).

Chapitre 4 – Application des IIPs
fluorescents pour la détection du
plomb (II) d'une matrice simple à des
échantillons naturels

Chapitre 4 - Application des IIPs fluorescents pour la détection du plomb (II) d'une matrice simple à des échantillons naturels	137
4.1. Propriétés de rétention du plomb (II)	137
4.1.1. Isothermes d'adsorption.....	137
4.1.2. Application de modèles théoriques d'adsorption.....	140
4.2. Propriétés de fluorescence des IIPs/NIPs.....	143
4.2.1. Mise au point de la caractérisation des polymères par fluorescence	143
4.2.2. Etude de la fluorescence des polymères en présence d'une espèce ionique	144
4.2.3. Etude des interférents	146
4.2.4. Détection du plomb (II) par fluorescence.....	151
4.2.4.1. Etude dans un mélange acétone-eau (4:1, v/v)	151
4.2.4.2. Etude dans l'eau.....	156
4.2.4.3. Effet de l'influence du pH et de différentes matrices sur le signal de fluorescence....	160
4.2.4.4. Comparaison des résultats avec la littérature	162
4.2.5. Etude de solutions réelles	162
4.3. Conclusions	163
Références	165

Chapitre 4 - Application des IIPs fluorescents pour la détection du plomb (II) d'une matrice simple à des échantillons naturels

Dans ce chapitre, les propriétés des polymères à empreintes, synthétisés dans le chapitre précédent, ainsi que de leurs homologues non imprimés ont été étudiées. Cette partie du travail de thèse a porté, dans un premier temps, sur leurs propriétés d'adsorption du plomb (II) en batch et ensuite sur l'impact du plomb (II), seul, puis en présence d'interférents, sur leurs réponses en fluorescence. Enfin, les propriétés de détection du plomb (II) par les IIPs ont été évaluées et des tests avec des échantillons réels ont été effectués.

4.1. Propriétés de rétention du plomb (II)

4.1.1. Isothermes d'adsorption

La méthode la plus classique pour caractériser la rétention d'un analyte cible et la capacité d'adsorption par un polymère à empreintes est l'analyse par batch.¹ Cette méthode consiste à mettre en contact le polymère avec des solutions contenant l'analyte cible à différentes concentrations connues. Après agitation et équilibre, la concentration en analyte cible est déterminée. Cette concentration à l'équilibre, notée C_e (g.L⁻¹), est alors comparée à la concentration initiale en analyte notée C_i (g.L⁻¹). La différence entre ces concentrations donne la quantité d'analyte cible adsorbée. La capacité d'adsorption (Q(mg.g⁻¹)) par quantité de polymère (masse, m (g)) peut ainsi être calculée avec V (mL) le volume (Équation 4-1).

$$Q = \frac{(C_i - C_e) * V}{m}$$

Équation 4-1. Capacité d'adsorption (généralement exprimée en mg.g⁻¹)

Les isothermes d'adsorption ont été obtenues en traçant la capacité d'adsorption Q en fonction de la concentration d'équilibre C_e . Pour cela, 10 mg de polymères ont été mis en contact pendant 24h avec 10 mL de solution aqueuse (eau ultra pure) de plomb (II) à différentes concentrations comprises entre 0 et 60 mg.L⁻¹. Après mesures des concentrations d'équilibre en plomb (II), les isothermes d'adsorption ont été tracées pour les IIPs et les NIPs

(Figure 4-1). Les mesures n'ont pas pu être réalisées sur l'IIP C en raison d'une quantité de polymère restante insuffisante. De plus, les polymères synthétisés avec le DVB en tant qu'agent de réticulation (IIP E, IIP F et NIP E) présentent des propriétés trop hydrophobes pour être caractérisés dans des solutions aqueuses. Le choix du DVB avait pour objectif de tester un agent de réticulation apportant plus de rigidité au système pour analyser les effets sur les propriétés des polymères, cependant cela a également impacté la mouillabilité des polymères. Les isothermes en milieu aqueux n'ont donc pas pu être réalisées pour ces polymères.

L'allure des isothermes indique une saturation progressive des polymères sauf pour l'IIP A. Les résultats montrent que les capacités d'adsorption maximales atteintes pour les IIP A, IIP B et IIP D sont de 4,5 ; 2,9 et 2,2 mg.g⁻¹ respectivement et de 2,6 ; 1,2 ; 0,85 et 2,6 mg.g⁻¹ pour les NIP A, NIP B, NIP C et NIP D respectivement. Les capacités d'adsorption des polymères A et B sont plus importantes pour les IIPs que pour les NIPs correspondants. Ce résultat souligne un effet d'empreinte pour ces polymères. L'IIP A présente des résultats légèrement meilleurs que ceux de l'IIP B. Les surfaces spécifiques des deux polymères sont très voisines et ne peuvent expliquer cette différence de résultats qui pourrait être due à une meilleure intégration du monomère fonctionnel ANQ-ST dans l'IIP A. Pour le polymère D, le NIP D présente une meilleure capacité d'adsorption que son IIP correspondant. Pour ces polymères, un faible taux de monomère fonctionnel ANQ-ST (2 % molaire) a été utilisé lors de leur synthèse. Il est possible que, dans ces conditions, ANQ-ST ait été mieux incorporé dans le NIP D que dans l'IIP D, ce qui expliquerait les résultats observés.

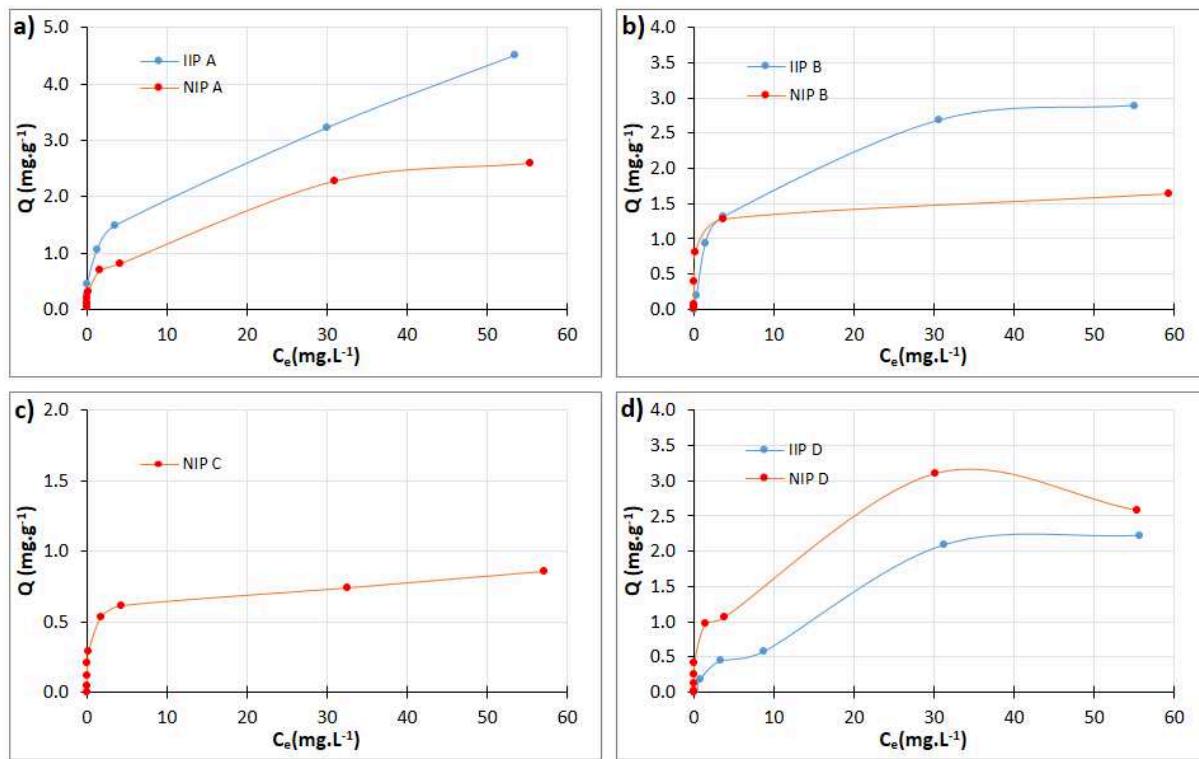


Figure 4-1. Isothermes d'adsorption du plomb (II) par les polymères a) IIP A/NIP A, b) IIP B/NIP B, c) NIP C et d) IIP D/NIP D. Solvant : eau ultra pure

Les capacités d'adsorption des IIPs spécifiques pour le plomb (II) décrites dans la littérature sont très variables et vont de 2 à 883 mg.g⁻¹ (Tableau 1-3). Une analyse statistique de la répartition des 50 valeurs décrites dans la littérature a été réalisée et les résultats ont été représentés sous la forme d'un diagramme en boîte (Figure 4-2). Sur ce diagramme 25 %, 50 % et 75 % des données sont inférieures au premier quartile Q1, à la médiane et au troisième quartile Q3, respectivement. Les performances d'adsorption des IIPs A, B et D se situent dans la fourchette basse, autour des plus petites capacités d'adsorption de la littérature. Ceci peut s'expliquer par le faible pourcentage de monomère ANQ-ST utilisé lors de la synthèse des polymères. Toutefois, ces capacités d'adsorption assez faibles ne sont pas pénalisantes dans le cadre de l'application visée car elles restent au-delà des concentrations en plomb (II) à détecter en milieu naturel. Dans la Rade de Toulon par exemple, site atelier du projet PREVENT qui a financé et soutenu scientifiquement ce travail de thèse, ces concentrations peuvent atteindre 13 nmol.L⁻¹ (2,7 µg.L⁻¹) .²

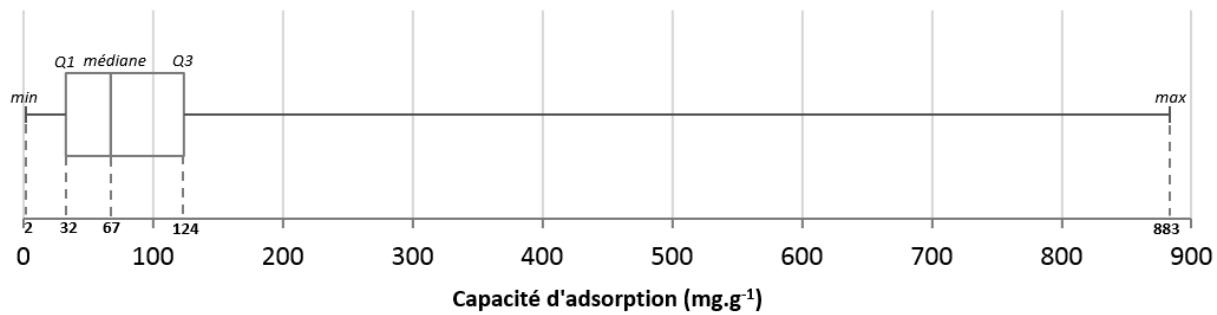


Figure 4-2. Répartition des capacités d'adsorption des IIPs spécifiques pour le plomb (II) décrits dans la littérature

4.1.2. Application de modèles théoriques d'adsorption

Dans le but de comprendre les phénomènes d'adsorption du plomb (II) par les polymères synthétiques, deux modèles ont été appliqués aux isothermes d'adsorption obtenues : le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich^{3,4}.

Le modèle de Langmuir, permettant de modéliser une adsorption homogène, est basé sur les hypothèses suivantes :

- La capacité d'adsorption peut atteindre une valeur maximale (Q_{\max}).
- Tous les sites d'adsorption sont équivalents.
- Chaque site ne peut être occupé que par une seule espèce cible.
- L'énergie et l'encombrement stérique ne dépendent pas de la quantité adsorbée.
- L'adsorption est homogène (le coefficient d'activité est égal à 1).

Après linéarisation, ces hypothèses permettent de définir l'Équation 4-2, avec Q la capacité d'adsorption, Q_{\max} la capacité d'adsorption maximale, K_L le coefficient d'affinité d'adsorption de Langmuir et C_e la concentration à l'équilibre. Ainsi, selon le modèle de Langmuir, l'étude de $\frac{1}{Q}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ donne une droite de pente $\frac{1}{Q_{\max}K_L}$ avec une ordonnée à l'origine de $\frac{1}{Q_{\max}}$ (Figure 4-3).

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{\max}K_L C_e} + \frac{1}{Q_{\max}}$$

Équation 4-2. Equation d'adsorption suivant le modèle de Langmuir

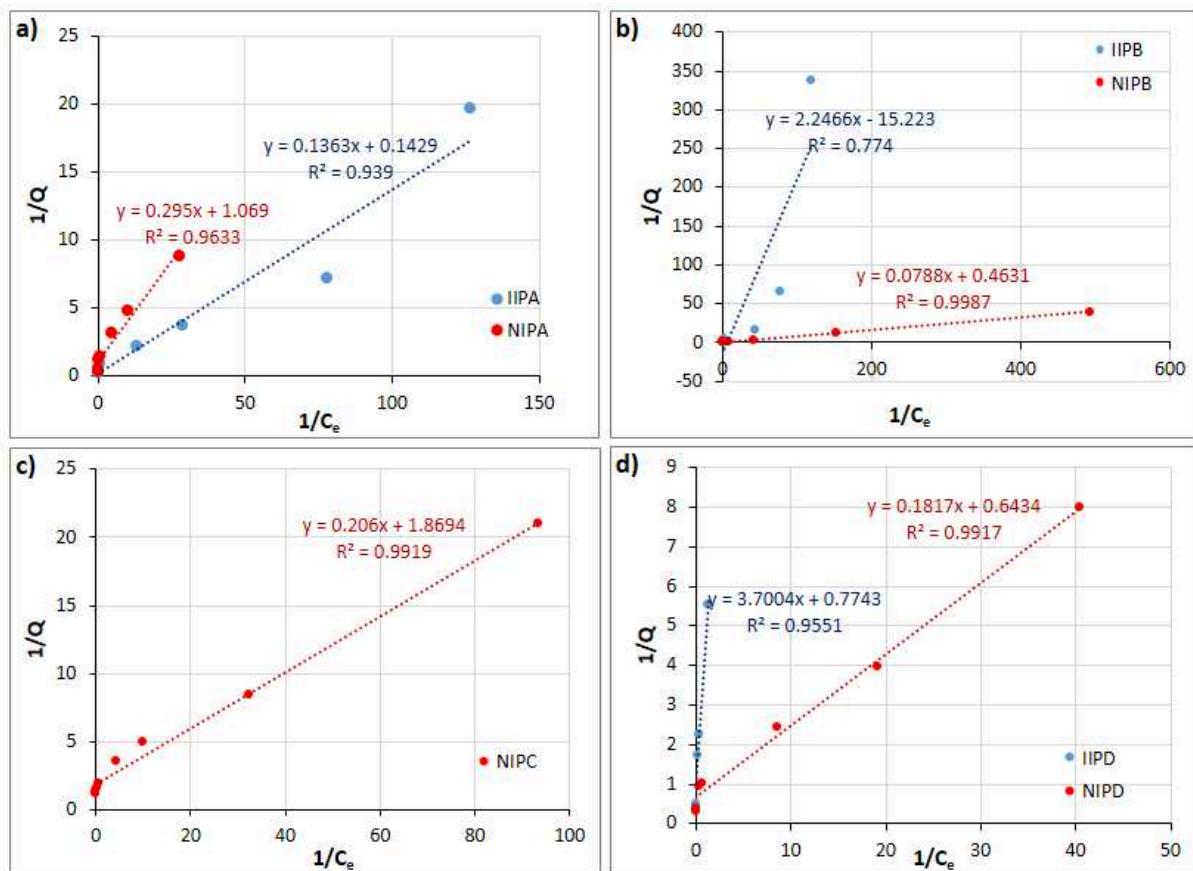


Figure 4-3. Linéarisation des résultats d'adsorption des polymères étudiés selon le modèle de Langmuir

Le modèle de Freundlich qui permet de modéliser une adsorption multicouche non-idiéale sur une surface hétérogène est basé sur une fonction empirique. D'après ce modèle, la capacité d'adsorption n'atteint pas de valeur maximale lorsque C_e augmente. L'Équation 4-3 permet de définir ce modèle avec Q la capacité d'adsorption, K_F le coefficient d'adsorption de Freundlich, C_e la concentration à l'équilibre et m l'indice d'hétérogénéité variant de 0 (surface hétérogène) et 1 (surface parfaitement homogène). Ainsi, selon le modèle de Freundlich, l'étude de $\log Q$ en fonction de $\log C_e$ donne une droite de pente m avec une ordonnée à l'origine de $\log K_F$ (Figure 4-4).

$$Q = K_F * C_e^m \quad \text{ou} \quad \log Q = \log K_F + m * \log C_e$$

Équation 4-3. Equation d'adsorption suivant le modèle de Freundlich

Les coefficients de corrélation et les constantes de Langmuir et de Freundlich obtenus selon les deux modèles sont donnés dans le Tableau 4-1. En prenant en considération les coefficients de corrélations obtenus, le modèle de Freundlich pourrait modéliser l'adsorption du plomb (II) par les différents IIPs testés, démontrant alors une adsorption multicouche sur

une surface hétérogène, avec un indice d'hétérogénéité inférieur à 0,5 dans chaque cas. Le modèle de Langmuir pourrait modéliser l'adsorption du plomb (II) pour les NIPs, qui se ferait cette fois-ci de façon homogène avec des sites d'adsorption équivalents. Pour le NIP A, le modèle de Freundlich semble également bien modéliser l'adsorption du plomb (II). Les résultats de modélisation pourraient s'expliquer par la présence, dans le cas des IIPs, d'une majorité de cavités sélectives spécifiques pour le plomb (II) en présence d'une minorité de cavités non spécifiques, qui induirait une distribution hétérogène des sites d'adsorption. Pour les NIPs, l'absence de ces cavités sélectives donnerait un matériau avec une distribution homogène de cavités non spécifiques, d'adsorption équivalente.

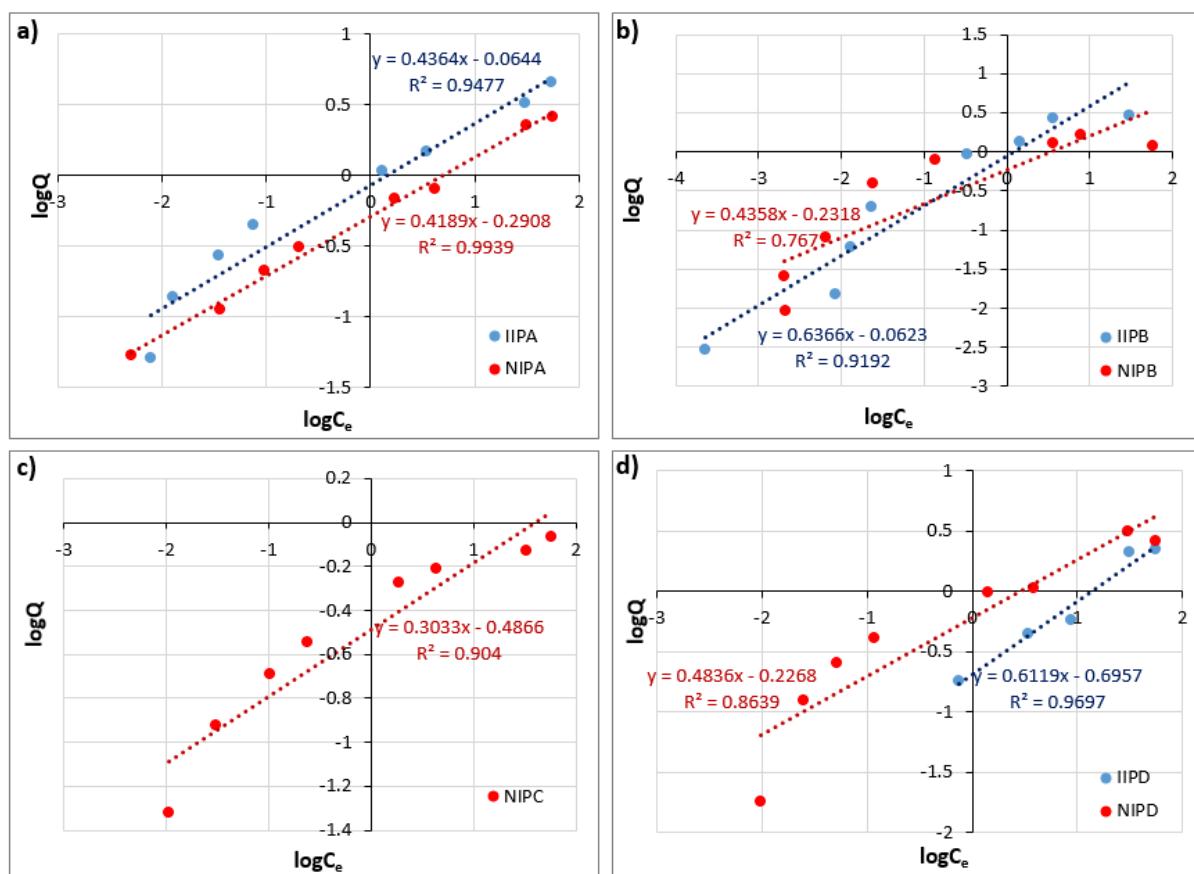


Figure 4-4. Linéarisation des résultats d'adsorption des polymères étudiés selon le modèle de Freundlich

Tableau 4-1. Constantes et coefficients de corrélation des modèles de Langmuir et Freundlich appliqués aux polymères étudiés

polymère	Q expérimental (mg.g ⁻¹)	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
		R ²	K _L	Q _{max} (mg.g ⁻¹)	R ²	K _F	m
IIP A	4,5	0,9390	1,05	7,0	0,9477	0,94	0,44
NIP A	2,6	0,9633	3,62	0,94	0,9939	0,75	0,42
IIP B	2,9	0,7740	-6,78	/	0,9192	0,94	0,64
NIP B	1,2	0,9987	5,88	2,2	0,7670	0,79	0,44
NIP C	0,9	0,9919	9,07	0,53	0,904	0,61	0,30
IIP D	2,2	0,9551	0,21	1,3	0,9697	0,50	0,61
NIP D	2,6	0,9917	3,54	1,6	0,8639	0,80	0,48

4.2. Propriétés de fluorescence des IIPs/NIPs

4.2.1. Mise au point de la caractérisation des polymères par fluorescence

Peu d'IIPs fluorescents ont été décrits dans la littérature (Tableau 1-2). La caractérisation des IIPs préparés a donc demandé quelques ajustements. La plus grande contrainte pour étudier la fluorescence d'IIPs vient de leur fort taux de réticulation qui les rend totalement insolubles dans tout solvant. Ainsi pour contourner ce problème, certaines études intègrent les particules d'IIPs fluorescents dans des systèmes comme des fibres⁵, des films⁶, des membranes⁷ ou des cellules d'écoulement^{8,9} pour étudier leur fluorescence. D'autres études ont opté pour la mise en suspensions des particules.¹⁰⁻¹² C'est cette solution qui a été choisie pour étudier la fluorescence des IIPs de ce projet. Alors que Hande et al.¹¹ ont choisi de réaliser des suspensions dans le DMSO, Tan et al.¹² et Lee et al.¹⁰ ont privilégié des suspensions dans l'eau ultra pure. Pour ce travail, tous les IIPs ont été mis en suspension soit dans un mélange acétone-eau ultra pure (4:1, v/v), mélange déjà utilisé pour caractériser le monomère fonctionnel (partie 2.3.3), soit dans l'eau ultra pure.

Pour commencer, le signal de fluorescence a été étudié en fonction du temps pour évaluer le temps nécessaire à l'obtention d'un signal de fluorescence stable. Cette analyse, réalisée sur deux polymères différents (IIP A et IIP B) pour une concentration en plomb de 0,05 mg.L⁻¹ dans

un mélange acétone-eau (4:1), a montré que l'intensité de fluorescence se stabilise après 10h sous agitation orbitalaire (Figure 4-5). Dans un souci de praticité, toutes les mesures de fluorescence des polymères (IIPs et NIPs) ont été réalisées après 24 h d'agitation.

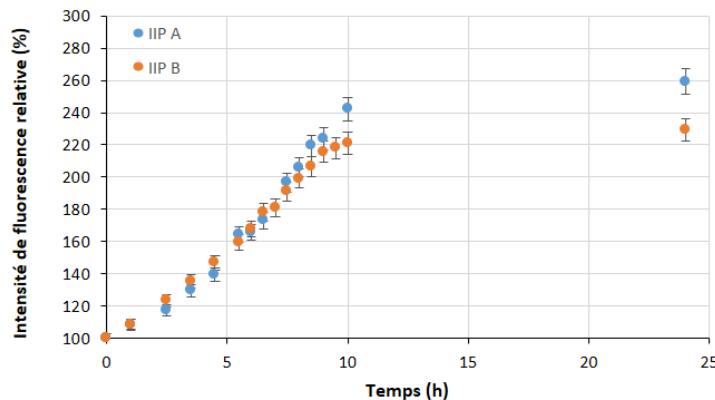


Figure 4-5. Evolution cinétique de l'intensité de fluorescence relative $I*100/I_0$ de IIP A ($(\lambda_{ex}/\lambda_{em}) = 380/445\text{nm}$) et IIP B ($(\lambda_{ex}/\lambda_{em}) = 395/430\text{nm}$) pour une concentration en plomb (II) de $0,05\text{ mg.L}^{-1}$ dans une mélange acétone-eau (4:1, v/v) (avec I intensité de fluorescence à une concentration de Pb^{2+} et I_0 intensité de fluorescence sans Pb^{2+})

4.2.2. Etude de la fluorescence des polymères en présence d'une espèce ionique

Pour cette étude, seuls les polymères A et B présentant les meilleurs résultats d'adsorption ont été analysés par manque de polymère disponible pour les autres échantillons. Les propriétés de fluorescence des polymères A et B ont été étudiées en présence de 241 nmol.L^{-1} (correspondant à $50\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ de plomb (II)) d'une des espèces ioniques suivantes : le plomb (II), l'argent (I), le sodium (I), le calcium (II), le cadmium (II), le cobalt (II), le cuivre (II), le zinc (II), l'aluminium (III) ou le fer (III). Le solvant utilisé pour cette étude est un mélange acétone-eau (4:1, v/v), solvant dans lequel a été caractérisé le monomère ANQ-ST. La Figure 4-6 présente l'intensité de fluorescence relative des polymères en présence des ions étudiés.

Pour les deux IIPs, de faibles changements de l'intensité de fluorescence sont observables sauf en présence de plomb (II) pour lequel l'intensité de fluorescence relative est multipliée par 4 pour l'IIP A (Figure 4-6.a et Figure 4-7.a) et par 3 pour l'IIP B (Figure 4-6.b et Figure 4-8.a). Le zinc (II) et l'aluminium (III) induisent une faible augmentation de l'intensité de fluorescence pour l'IIP A. Ces résultats confirment les bonnes propriétés de l'IIP A et de l'IIP B pour une détection sensible du plomb (II). De plus, ces résultats sont meilleurs que ceux obtenus lors

de l'étude de la sélectivité du monomère fonctionnel ANQ-ST pour lequel l'intensité de fluorescence était multipliée par 2 en présence de plomb (II) (Figure 2-18.b).

Dans le cas des NIPs, une augmentation de l'intensité de fluorescence est également observable en présence de plomb (II), mais dans une moindre mesure. Par ailleurs, d'autres ions comme l'argent (I), sodium (I), le calcium (II), le cadmium (II) le cobalt (II), le cuivre (II), le zinc (II) et l'aluminium (III) pour le NIP A (Figure 4-6.a et Figure 4-7.b) et le zinc (II) et le l'aluminium (III) pour le NIP B (Figure 4-6.b et Figure 4-8.b) ont un impact sur l'intensité de fluorescence. De plus, dans le cas du NIP B, le pic d'intensité de fluorescence a subi un shift en présence de cadmium (II), de zinc (II) et d'aluminium (III) (Figure 4-8.b). L'ensemble de ces résultats mettent en évidence l'effet d'empreinte pour l'IIP A et l'IIP B. En effet, les cavités empreintes créées lors de l'élaboration des IIPs permettent une reconnaissance sélective du plomb (II) contrairement aux NIPs. Ceci est également mis en évidence par le fait que le cobalt (II) qui induisait une augmentation de la fluorescence aussi importante que le plomb (II) dans le cas du monomère fluorescent ANQ-ST n'implique plus cet effet pour l'IIP A et l'IIP B. Ces résultats confirment que la préparation du complexe 1:2 avant l'étape de polymérisation a permis d'améliorer la sélectivité.

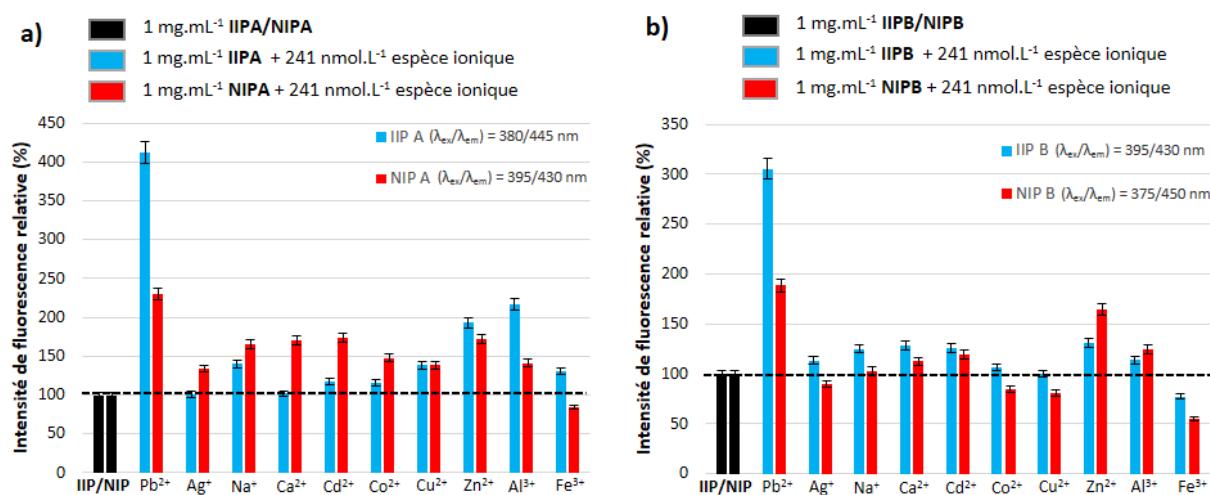


Figure 4-6. Intensité de fluorescence relative $I*100/I_0$ de a) IIP A, NIP A ou b) IIP B, NIP B (1mg.mL^{-1}) en présence de différentes espèces ioniques (241 nmol.L^{-1}). (avec I l'intensité de fluorescence du polymère en présence d'une espèce ionique et I_0 l'intensité de fluorescence du polymère seul). Solvant : acétone-eau (4:1, v/v)

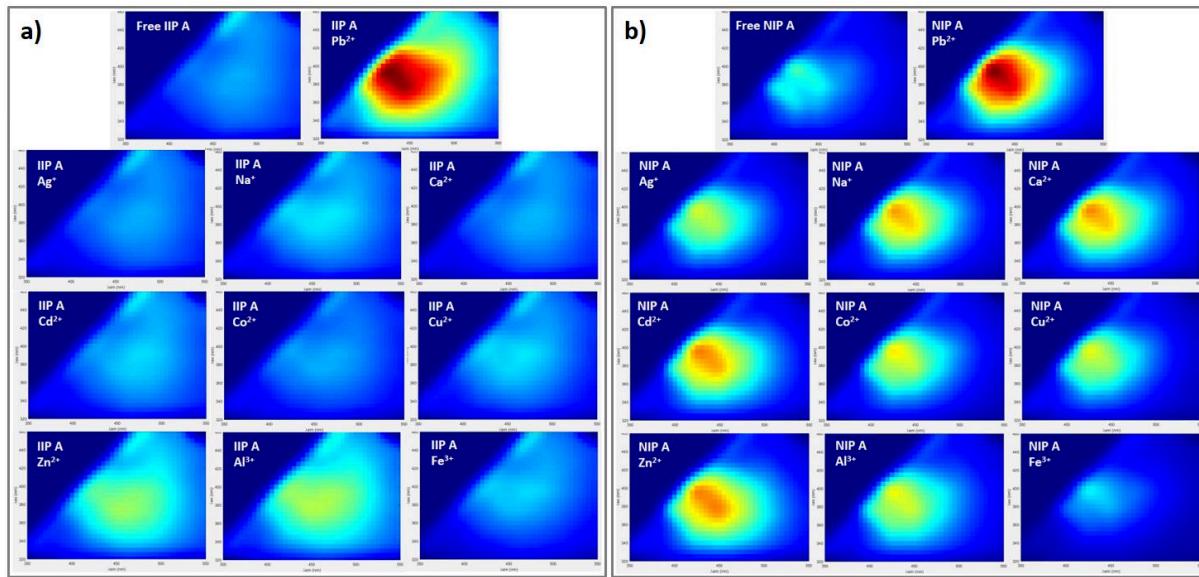


Figure 4-7. MEEFs de solutions acétone-eau (4:1, v/v) contenant le polymère (1mg.mL⁻¹) seul ou en présence de Pb²⁺, Ag⁺, Na⁺, Ca²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Al³⁺ou Fe³⁺ (241 nmol.L⁻¹). a) IIP A, b) NIP A

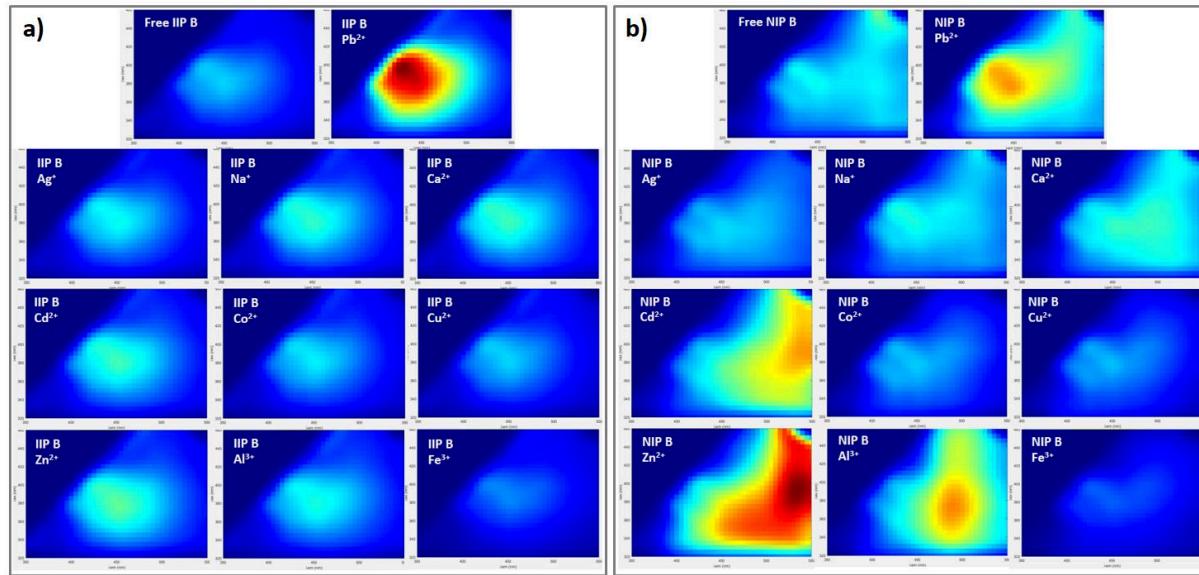


Figure 4-8. MEEFs de solutions acétone-eau (4:1, v/v) contenant le polymère (1mg.mL⁻¹) seul ou en présence de Pb²⁺, Ag⁺, Na⁺, Ca²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Al³⁺ou Fe³⁺ (241 nmol.L⁻¹). a) IIP B, b) NIP B

4.2.3. Etude des interférents

La possibilité de développer des polymères à empreintes ioniques pour la détection du plomb (II) en milieux réels dépend de la capacité de détection du plomb (II) en présence d'autres espèces ioniques compétitrices. C'est pourquoi la fluorescence des polymères a été

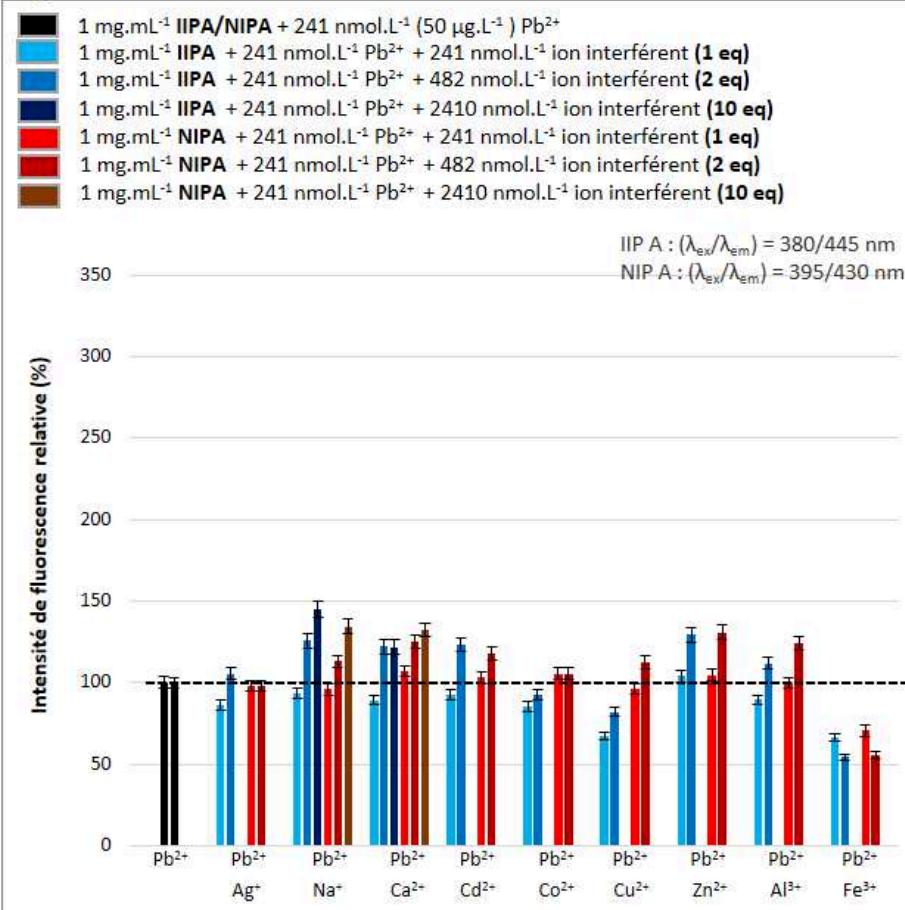
mesurée, dans un mélange acétone-eau (4:1, v/v), en présence de plomb (II) et d'un ou deux équivalents d'une autre espèce ionique : l'argent (I), le sodium (I), le calcium (II), le cadmium (II), le cobalt (II), le cuivre (II), l'aluminium (III) ou le fer (III). Le sodium et le calcium étant fortement présents en milieu marin, les mesures ont également été réalisées en présence de dix équivalents de ces deux ions. Pour cette étude, l'intensité de fluorescence relative I^*100/I_0 des IIPs et des NIPs a été représentée suivant les différents ions en présence, avec I l'intensité de fluorescence du polymère en présence de plomb (II) et d'un ion interférent et I_0 l'intensité de fluorescence du polymère en présence de plomb (II) seulement.

Les résultats montrent que, pour le polymère A (Figure 4-9.a), l'addition de 1, 2 ou 10 équivalents d'un ion interférent en plus du plomb (II) a peu d'impact sur l'intensité de fluorescence, que cela soit pour le NIP A ou pour l'IIP A, sauf le fer (III) qui engendre une diminution de l'intensité de fluorescence. Pour tous les autres polymères, cet effet du fer (III) est également observable (Figure 4-9.a à Figure 4-9.f). Un et deux équivalents d'un autre ion interférent a peu d'impact sur la fluorescence de l'IIP B. En revanche, la présence d'ions interférents comme le sodium (I), le calcium (II), le cadmium (II), le zinc (II) et l'aluminium (III) ont un fort impact sur la fluorescence du NIP B.

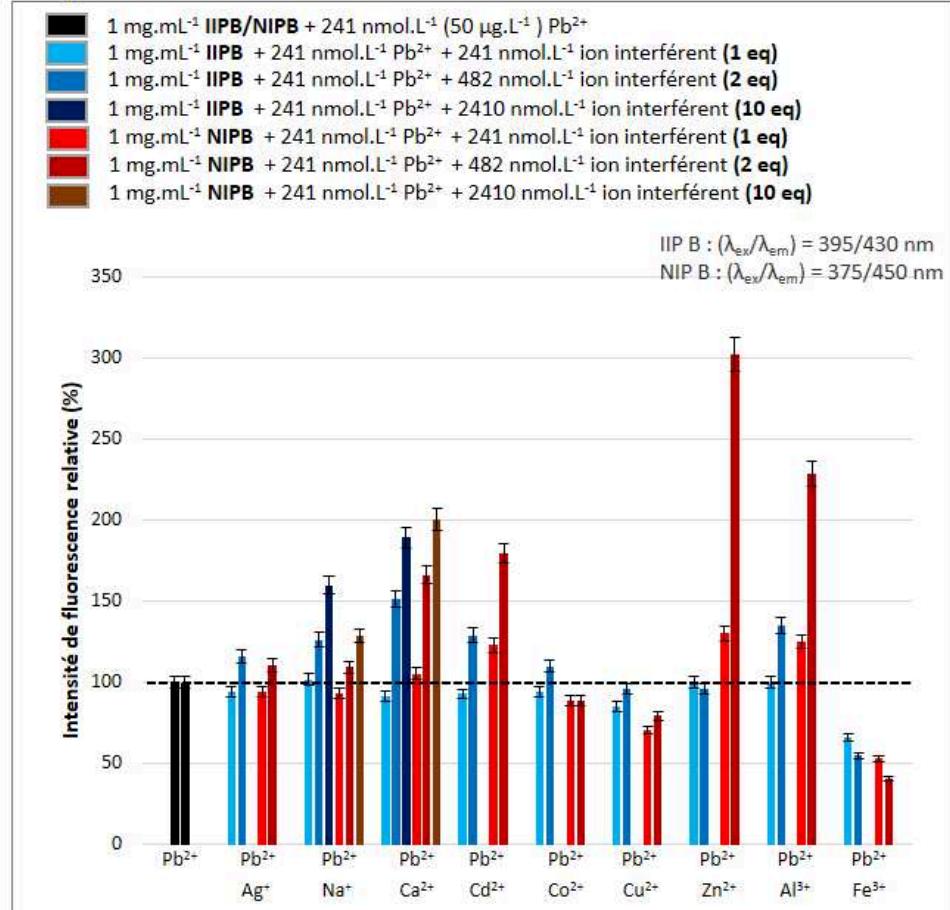
Dans le cas des polymère C et D, les résultats montrent que les deux IIPs présentent des cavités sélectives (Figure 4-9c et Figure 4-9d). En effet, la présence de 1, 2 ou 10 équivalents d'un ion interférent a peu d'impact sur l'intensité de fluorescence des IIP C et IIP D. En revanche pour le NIP C et le NIP D, la présence d'1, 2 ou 10 équivalents d'ion interférent a un plus fort impact sur l'intensité de fluorescence et cela de manière marquée pour le cadmium (II), le zinc (II) et l'aluminium (III). Ceci met en évidence un effet d'empreinte.

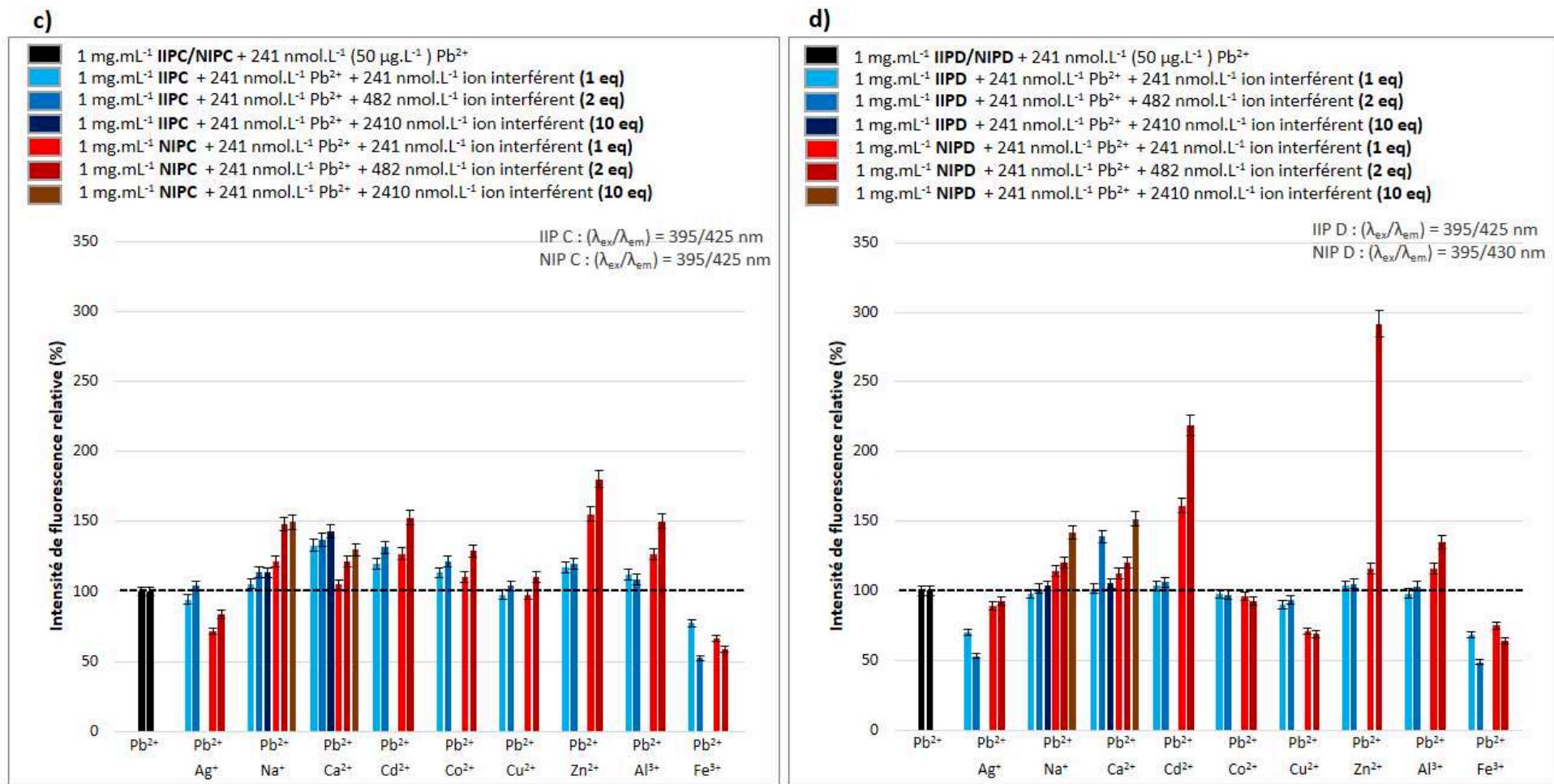
De façon similaire, pour les polymères E et F, les résultats montrent que les deux IIPs présentent des cavités sélectives puisque la présence de 1, 2 ou 10 équivalents d'un ion interférent a peu d'impact sur la fluorescence des IIP E et IIP F (Figure 4-9.e et Figure 4-9.f). En revanche, la présence de 1, 2 ou 10 équivalents d'ion interférent implique une forte diminution de l'intensité de fluorescence du NIP E et cela de manière marquée pour l'argent (I), le sodium (I) le calcium (II), le cadmium (II), le cuivre (II) et le fer (III). Pour les polymères élaborés avec le DVB en tant qu'agent de réticulation, un effet d'empreinte est donc également mis en évidence.

a)



b)





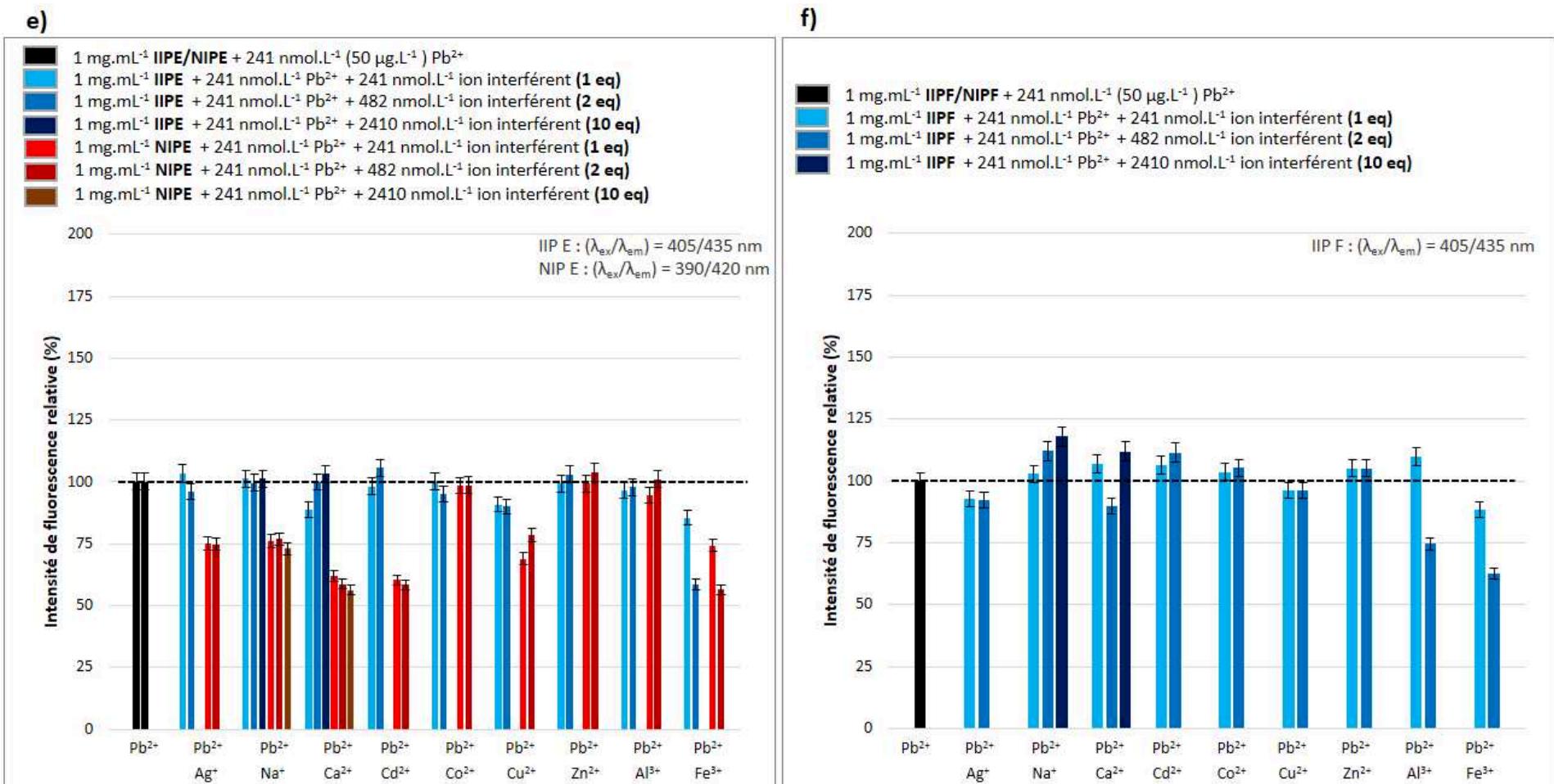


Figure 4-9. Intensité de fluorescence relative $I*100/I_0$ de a) IIP A et NIP A, b) IIP B et NIP B, c) IIP C et NIP C, d) IIP D et NIP D, e) IIP E et NIP E et f) IIP F en présence de plomb (II) (241 nmol.L⁻¹) et de 1,2 ou 10 équivalent(s) d'un ion interférent. Avec I l'intensité de fluorescence du polymère en présence de plomb (II) et I_0 l'intensité de fluorescence du polymère en présence de plomb (II). Les λ_{ex} et λ_{em} sont données Tableau 4-2. Solvant : acétone-eau (4:1, v/v)

4.2.4. Détection du plomb (II) par fluorescence

4.2.4.1. Etude dans un mélange acétone-eau (4:1, v/v)

Les réponses de fluorescence des polymères ont été étudiées pour une gamme croissante de plomb (II) (variant de 0 à 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$) dans une mélange acétone-eau (4:1, v/v). Pour tous les polymères, un pic de fluorescence est observable (Figure 4-10). Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission de ces pics sont décrites dans le Tableau 4-2. L'intensité de fluorescence relative I^*100/I_0 des IIPs et des NIPs a été tracée en fonction de la concentration en plomb (II) avec I l'intensité de fluorescence du polymère pour une concentration de plomb (II) donnée et I_0 l'intensité de fluorescence du polymère sans plomb (II) (Figure 4-11).

Tableau 4-2. Caractéristiques des polymères dans un mélange acétone-eau (4:1, v/v) pour la détection du plomb (II) par fluorescence

polymère	pic de fluorescence ($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$) (nm/nm)	pente de la droite de calibration	R ²	zone de linéarité ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	facteur d'empreinte	LOD ($\mu\text{g.L}^{-1}$) (nmol.L^{-1})	LOQ ($\mu\text{g.L}^{-1}$) (nmol.L^{-1})
IIP A	380/445	5,4077	0,984	4,5-60	2,12	1,4 6,8	4,5 21,7
NIP A	395/430	2,5562	0,979	17,9-60		5,4 26,1	17,9 86,5
IIP B	395/430	3,9826	0,990	4,8-60	2,02	1,5 7,2	4,8 23,2
NIP B	375/450	1,9681	0,942	18,4-60		5,5 26,6	18,4 88,9
IIP C	395/425	0,3234	0,975	/	0,11	27,8 134,3	92,6 447,3
NIP C	395/425	3,0626	0,985	11,8-70		3,5 16,9	11,8 57,0
IIP D	395/425	0,3613	0,945	35,2-60	0,07	10,6 51,2	35,2 170,0
NIP D	395/430	4,9783	0,954	8,0-60		2,4 11,6	8,0 38,6
IIP E	405/435	0,3844	0,935	/	/	32,2 155,6	107,3 518,4
NIP E	390/420	/	/	/		/	/
IIP F	405/435	0,3011	0,838	/	/	42,9 207,2	142,9 690,3

Pour les polymères A, B, C et D, préparés avec l'EGDMA en tant qu'agent de réticulation, l'intensité de fluorescence augmente avec la concentration en plomb (II) avec une zone de linéarité. Les zones de linéarité, les pentes des droites de calibration et les coefficients de

Chapitre 4 – Application des IIPs fluorescents pour la détection du plomb (II) d'une matrice simple à des échantillons naturels

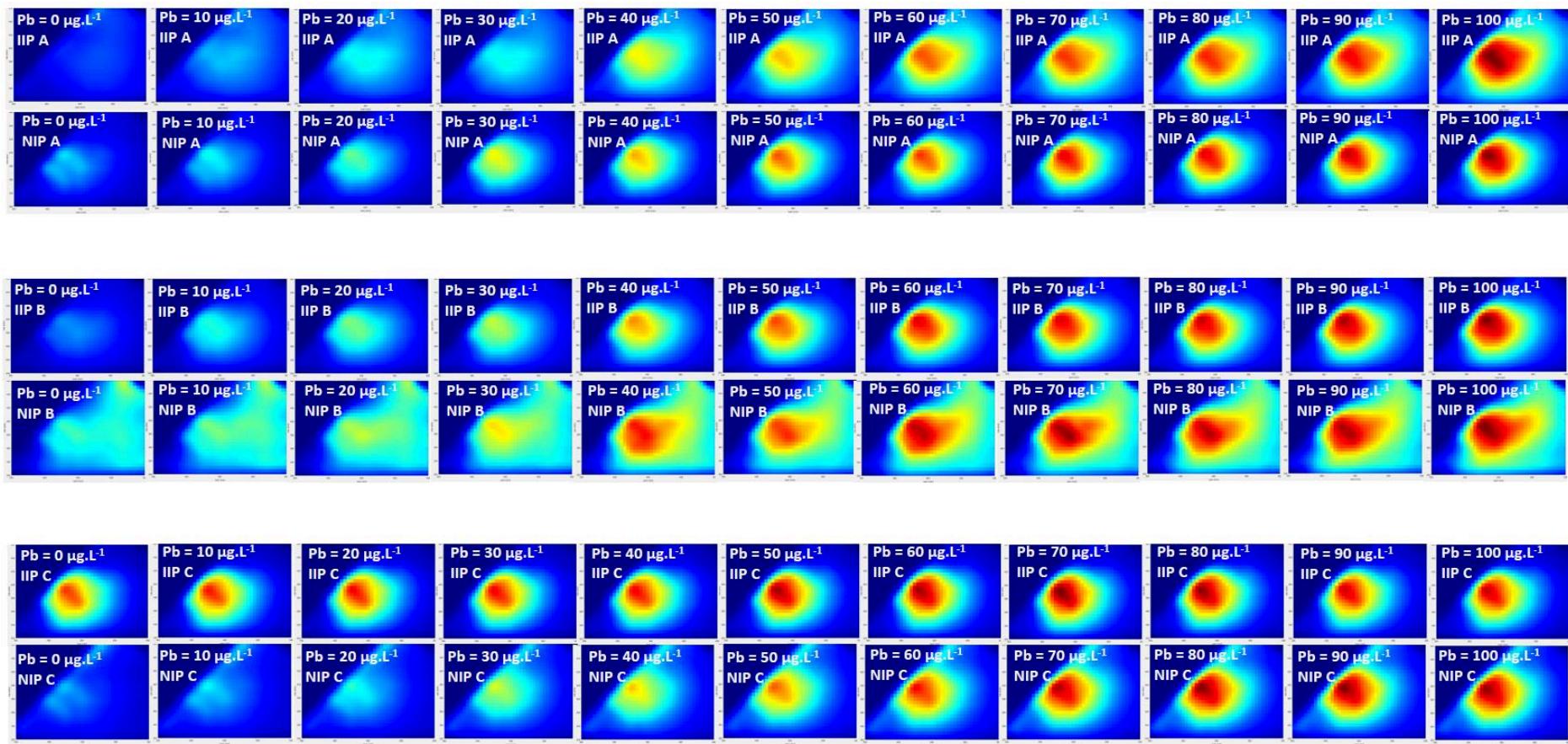
corrélations obtenues sont décrites dans le Tableau 4-2. Pour les polymères A et B, préparés avec 5 % molaire de monomère fonctionnel ANQ-ST, la pente de la droite de calibration des IIPs est plus grande que celle des NIPs (Figure 4-11a, Figure 4-11b et Tableau 4-2). Ce résultat met en évidence l'effet d'empreinte de ces polymères, en accord avec les résultats trouvés lors de l'étude en batch (isothermes Figure 4-1). Le facteur d'empreinte peut être évalué comme étant le rapport entre la pente de la droite de calibration de l'IIP sur celle du NIP. Ainsi, le polymère A présente des résultats légèrement supérieurs à ceux du polymère B avec un facteur d'empreinte de 2,12 contre 2,02 pour l'IIP B. La pente de la droite de calibration étant corrélée à la sensibilité de détection du plomb (II) par les polymères, l'IIP A présente une sensibilité de détection légèrement supérieure à celle de l'IIP B. Toutefois, les résultats ne sont pas suffisamment différents pour pouvoir conclure à un impact du porogène utilisé lors de la préparation des polymères, en accord avec leurs surfaces spécifiques très proches (Tableau 3-5). Les IIP A et IIP B possèdent de bonnes propriétés pour une détection sensible du plomb (II) avec des domaines de linéarité de 4,5 à 60 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et 4,8 à 60 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et de basses valeurs de limites de détection et de quantification (Tableau 4-2). D'après la définition de l'IUPAC^{13,14}, les limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ) ont été calculées comme étant les concentrations en plomb (II) qui permettent d'augmenter d'un facteur respectif de 3 et 10 l'écart type du blanc. Les limites de détections déterminés pour les IIP A et IIP B sont respectivement de 1,4 et 1,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$, valeurs inférieures aux 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ recommandées par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS)¹⁵.

Les polymères C et D, préparés avec 2 % molaire de monomère fonctionnel ANQ-ST, présentent également des résultats similaires entre eux, soulignant le fait que le porogène a peu d'impact sur les performances de détection (Figure 4-11c, Figure 4-11d et Tableau 4-2). Cependant, ces deux polymères ne possèdent pas de bonnes propriétés pour la détection du plomb (II). En effet, les facteurs d'empreintes calculés, inférieurs à 1, indiquent que les NIPs possèdent une meilleure sensibilité de détection du plomb (II) que les IIPs correspondants. Cela est sûrement dû au faible taux de monomère fonctionnel ANQ-ST dans ces polymères. Cela confirme l'observation réalisée lors de l'étude des isothermes d'adsorption (Figure 4-1).

Pour les polymères E et F, préparés avec le DVB en tant qu'agent de réticulation, une augmentation de la fluorescence est observable pour les IIPs (Figure 4-11e et Figure 4-11f). Aucune augmentation de la fluorescence n'est mesurée pour le NIP E pour lequel les résultats

Chapitre 4 – Application des IIPs fluorescents pour la détection du plomb (II) d'une matrice simple à des échantillons naturels

sont très dispersés. Cependant, les pentes très faibles des droites de calibrations de IIP E et IIP F, ainsi que les faibles coefficients de corrélation ne permettent pas d'envisager ces polymères pour une détection du plomb (II) (Tableau 4-2). Ils ne seront donc plus étudiés par la suite.



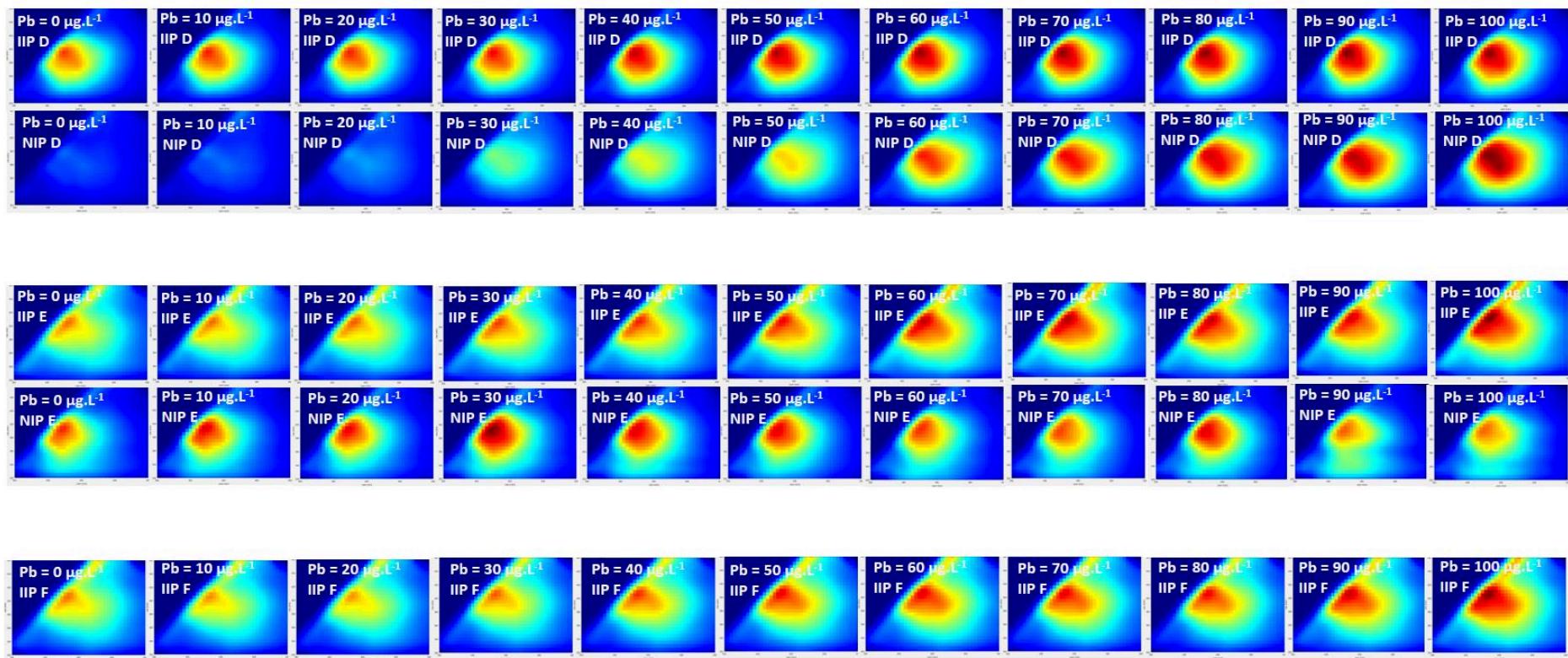


Figure 4-10. MEEFs obtenues pour des solutions contenant 1 mg.mL^{-1} de polymères à différentes concentrations de plomb (II) ($0-100 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Solvant : acétone-eau (4:1, v/v)

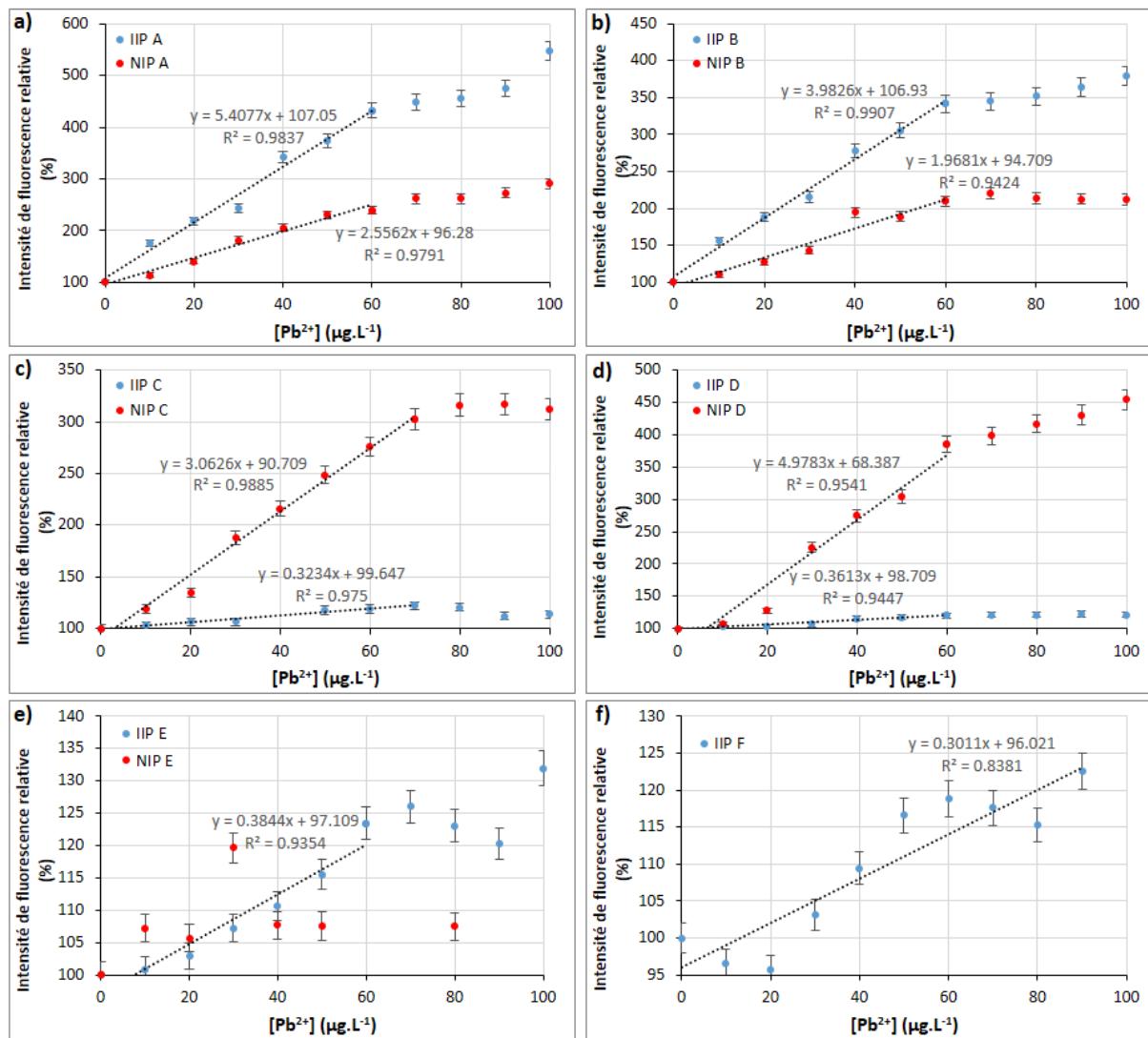


Figure 4-11. Intensité de fluorescence relative I^*100/I_0 des polymères (1mg.mL^{-1} de IIPs ou NIPs) en fonction de la concentration en plomb (II). Avec I l'intensité de fluorescence du polymère à une concentration de Pb^{2+} et I_0 l'intensité de fluorescence du polymère sans Pb^{2+} . Les λ_{ex} et λ_{em} sont données dans le Tableau 4-2.

Solvant : acétone-eau (4:1, v/v)

4.2.4.2. Etude dans l'eau

Dans la perspective d'utiliser les polymères pour la détection du plomb (II) en milieu réel, les propriétés de fluorescence des polymères ont été étudiées dans l'eau ultra pure et avec des concentrations croissantes en plomb (II) (variant de 0 à $100 \mu\text{g.L}^{-1}$). Pour tous les polymères (A, B, C et D), un pic de fluorescence est observable (Figure 4-13). Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission de ce pic sont décrites dans le Tableau 4-3. Pour les polymères IIP A et NIP B, un pic de fluorescence parasite a été identifié pour respectivement

Chapitre 4 – Application des IIPs fluorescents pour la détection du plomb (II) d'une matrice simple à des échantillons naturels

$(\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}) = 420/500 \text{ nm}$ et $(\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}) = 410/510 \text{ nm}$. Ce pic de fluorescence, facilement identifiable sur les MEEFs pour $[\text{Pb}^{2+}] = 0 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, est certainement dû à une impureté présente lors de la mesure. L'intensité de fluorescence relative I^*100/I_0 des IIPs et des NIPs a été tracée en fonction de la concentration en plomb (II) avec I l'intensité de fluorescence du polymère pour une concentration de plomb (II) donnée et I_0 l'intensité de fluorescence du polymère sans plomb (II) (Figure 4-12). L'ensemble des caractéristiques et des propriétés de détection du plomb (II) des polymères sont résumés dans le Tableau 4-3.

Tableau 4-3. Caractéristiques des polymères dans l'eau ultra pure pour la détection du plomb (II) par fluorescence

polymère	pic de fluorescence ($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$) (nm/nm)	pente de la droite de calibration	R ²	zone de linéarité ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	facteur d'empreinte	LOD ($\mu\text{g.L}^{-1}$) (nmol.L ⁻¹)	LOQ ($\mu\text{g.L}^{-1}$) (nmol.L ⁻¹)
IIP A	380/445	3,1311	0,997	7,9-50	3,43	2,4 11,6	7,9 38,2
NIP A	395/430	0,9125	0,998	36,6-60		11,0 53,1	36,6 176,8
IIP B	395/430	2,7938	0,972	7,1-60	2,93	2,1 10,1	7,1 34,3
NIP B	370/450	0,9533	0,984	34,6-60		10,4 50,2	34,6 167,1
IIP C	395/425	0,6644	0,811	54,3-60	0,39	16,4 79,2	54,3 262,3
NIP C	395/425	1,6863	0,956	18,1-60		5,4 26,1	18,1 87,4
IIP D	395/425	0,3330	0,827	31,8-60	0,16	9,5 45,9	31,8 153,6
NIP D	395/430	2,0388	0,975	15,8-60		4,7 22,7	15,8 76,3

Les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus dans un mélange acétone-eau (4:1, v/v). L'intensité de fluorescence augmente avec la concentration en plomb (II) avec une zone de linéarité. Pour les polymères A et B, la pente de la droite de calibration des IIPs est supérieure à celle des NIPs mettant en évidence l'effet d'empreinte (Figure 4-12a et Figure 4-12b). Les deux polymères A et B possèdent de bonnes propriétés de détection du plomb (II) dans l'eau avec des facteurs d'empreintes, respectivement de 3,43 et 2,93, supérieurs à ceux obtenus dans un mélange acétone-eau (4:1, v/v) et une limite de détection pour les IIPs inférieure à la recommandation de l'OMS (Tableau 4-3). Les résultats obtenus pour les polymères C et D sont similaires à ceux obtenus dans un mélange acétone-eau (4:1, v/v) (Figure 4-12c et Figure 4-12d). Les facteurs d'empreintes calculés sont inférieurs à 1 et confirment que les IIP C et IIP D n'ont pas de bonnes caractéristiques pour une détection sensible du plomb (II).

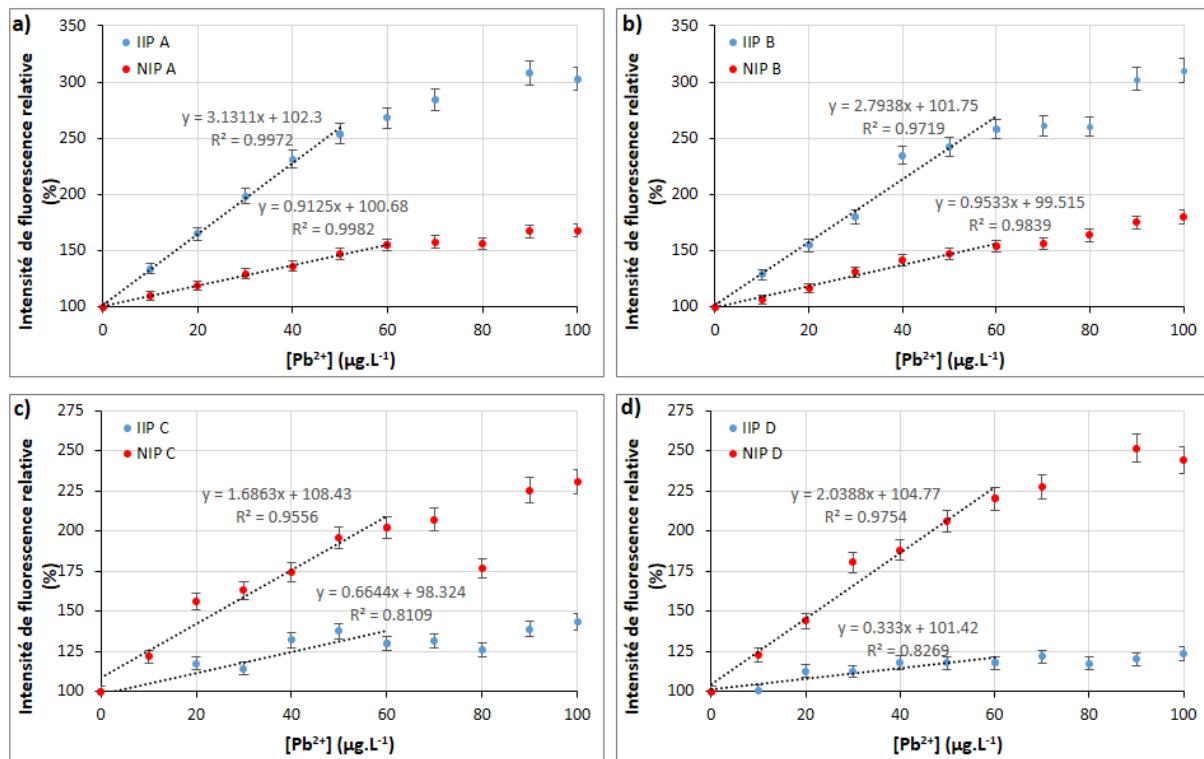


Figure 4-12. Intensité de fluorescence relative I^*100/I_0 de solutions contenant $1\text{mg}.\text{mL}^{-1}$ de polymère en fonction de la concentration en plomb (II). Avec I l'intensité de fluorescence du polymère à une concentration de Pb^{2+} et I_0 l'intensité de fluorescence du polymère sans Pb^{2+} . Les λ_{ex} et λ_{em} sont données dans le Tableau 4-3.

Solvant : eau ultra pure

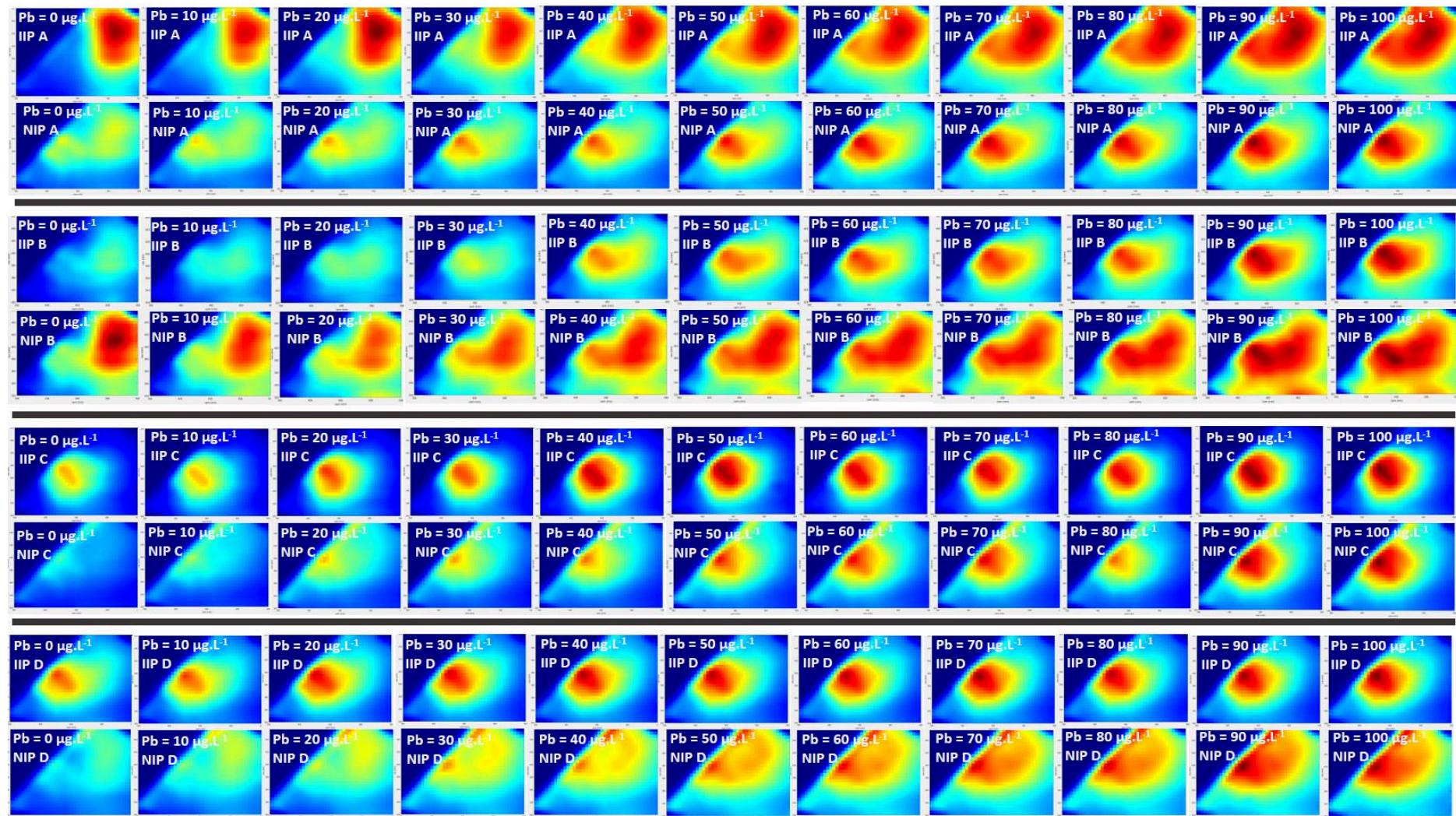


Figure 4-13. MEEFs obtenues pour des solutions contenant $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ de polymères à différentes concentrations de plomb (II) (0-100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Solvant : eau ultra pure

4.2.4.3. Effet de l'influence du pH et de différentes matrices sur le signal de fluorescence

Dans le but de déterminer l'effet du pH et de différentes matrices sur le signal de fluorescence, des spectres des polymères IIP A et IIP B ont été réalisés pour des concentrations en plomb (II) variant de 0 à 50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'eau ultra pure (pH = 5,90), dans une eau tamponnée à pH = 7,02, dans une eau tamponnée à pH = 8,13, dans l'eau de mer (pH = 7,86) et dans une eau du robinet (pH = 7,55). Pour les milieux tamponnés, le tampon HEPES a été utilisé. Les résultats montrent que la matrice et le pH ont peu d'effet sur le signal de fluorescence des polymères, surtout pour les concentrations basses (Figure 4-14). En effet, dans les différentes conditions étudiées, les droites de calibration obtenues ont des coefficients directeurs très proches (Tableau 4-4).

Tableau 4-4. Caractéristiques de la droite de calibration obtenue pour les polymères IIP A et IIP B dans différents milieux

MILIEU	IIP A		IIP B	
	pente de la droite de calibration	R^2	pente de la droite de calibration	R^2
eau ultra pure (pH = 5,90)	3,1311	0,997	2,7938	0,972
eau tamponnée (pH = 7,02)	3,3425	0,999	2,7400	0,974
eau tamponnée (pH = 8,13)	3,1645	0,962	2,7045	0,978
eau de mer (pH = 7,86)	3,0392	0,974	2,8338	0,951
eau du robinet (pH = 7,55)	3,1793	0,932	2,8850	0,972

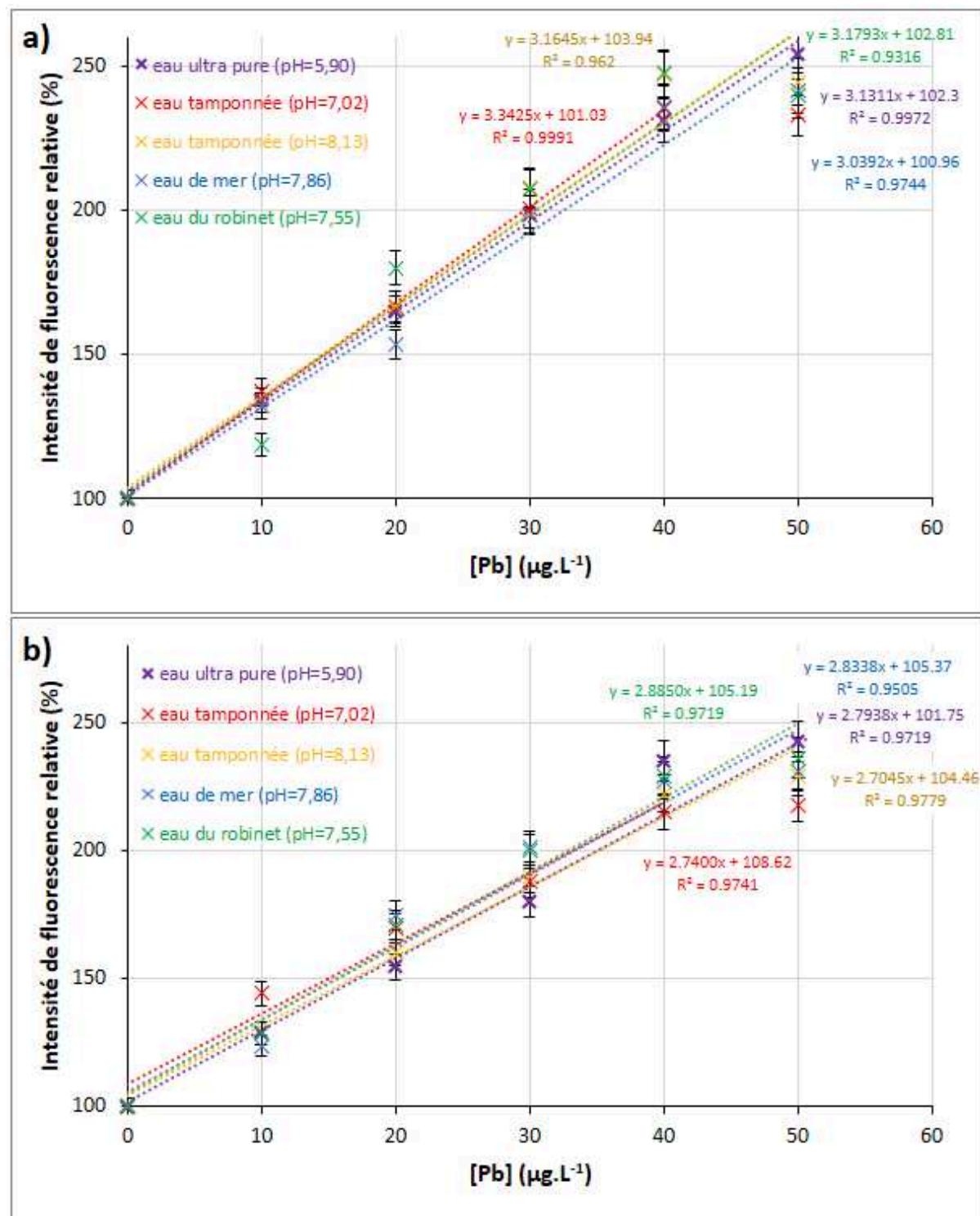


Figure 4-14. Intensité de fluorescence relative $I*100/I_0$ de solutions contenant $1\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ de polymère en fonction de la concentration en plomb (II) dans différents milieux. Avec I l'intensité de fluorescence du polymère à une concentration de Pb^{2+} et I_0 l'intensité de fluorescence du polymère sans Pb^{2+} . a) IIP A, b) IIP B.

Les λ_{ex} et λ_{em} sont données Tableau 4-3.

4.2.4.4. Comparaison des résultats avec la littérature

Il est difficile de comparer les performances de détection des polymères avec ceux de la littérature étant donné la différence de techniques de détection. En effet, quasiment tous les IIPs élaborés pour la détection du plomb (II) retrouvés dans la littérature utilisent la voltammetrie et non la fluorescence (Tableau 1-3). Les domaines de linéarité de ces IIPs sont du même ordre de grandeur que ceux élaborés dans ce travail. Par ailleurs, plusieurs IIPs pour le plomb (II), décrits dans la littérature et utilisant une détection par voie électrochimique, ont des limites de détection du même ordre de grandeur que celles des IIPs de ce travail¹⁶⁻¹⁸, voire pour certains un peu plus basses.¹⁹⁻²², montrant la sensibilité de la méthode retenue dans ce travail.

Il est délicat de comparer les résultats obtenus dans ce travail avec les IIPs fluorescents décrits dans la littérature (Tableau 1-4) puisqu'aucun n'a été préparé pour le plomb (II). Cependant, il est intéressant de noter que les IIP A et IIP B présentent de meilleures limites de détection avec des valeurs de 2,4 et 2,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ respectivement dans l'eau, soit 12 et 10 nmol.L^{-1} respectivement, alors que la plus basse limite de détection décrite dans la littérature est de 40 nmol.L^{-1} pour les ions cuivre (II).⁹

4.2.5. Etude de solutions réelles

La capacité des polymères à détecter le plomb (II) en milieu naturel a été évaluée en réalisant des tests sur des échantillons réels. Les polymères imprimés IIP A et IIP B, présentant de bonnes caractéristiques pour une détection sensible et sélective du plomb (II) ont fait l'objet de cette étude. Une eau du robinet prélevée au laboratoire MIO de l'Université de Toulon à La Garde, une eau minérale Evian® et une eau de mer prélevée dans le port de Toulon ont été étudiées. D'après les indications de la bouteille, l'eau minérale contient 80 mg.L^{-1} (200 $\mu\text{mol.L}^{-1}$), 26 mg.L^{-1} (107 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) et 6,5 mg.L^{-1} (28 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) de calcium (II), de magnésium (II) et de sodium (I), respectivement. Tous les échantillons ont été filtrés (taille de pores 0,45 μm) et 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de plomb (II) ont été ajoutés.

La fluorescence des IIPs a été mesurée 24 h après ajout du plomb (II) dans les échantillons et les concentrations en plomb (II) dans les échantillons ont été estimées à partir des droites de calibration précédemment obtenues (Figure 4-14a pour IIP A et Figure 4-14b pour IIP B). Les

Chapitre 4 – Application des IIPs fluorescents pour la détection du plomb (II) d'une matrice simple à des échantillons naturels

taux de récupération voisins des 100% (sauf pour la détermination du plomb (II) dans l'eau du robinet par l'IIP A) montrent que les polymères IIP A et IIP B ont un excellent potentiel pour être utilisés pour une détection directe du plomb (II) dans des échantillons d'eaux réelles. Ces résultats sont d'autant plus probants que la matrice utilisée a peu d'effet. Ainsi, il est remarquable de noter, que dans le cas de l'eau minérale, les fortes teneurs en calcium (II), magnésium (II) et sodium (I) perturbent très peu la détermination du plomb (II).

Tableau 4-5. Détection du plomb (II) avec les IIP A et IIP B dans des échantillons d'eau réelle dopés en plomb (II)

Echantillon	Concentration ajoutée ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Polymère	Concentration trouvée ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Taux de récupération
Eau du robinet	10,0	IIP A	$11,3 \pm 0,1$	113 %
		IIP B	$9,8 \pm 0,7$	98 %
Eau minérale Evian®	10,0	IIP A	$11,0 \pm 1,1$	110 %
		IIP B	$10,8 \pm 2,2$	108 %
Eau de mer (port de Toulon)	10,0	IIP A	$9,6 \pm 1,9$	96 %
		IIP B	$10,3 \pm 1,3$	103 %

4.3. Conclusions

Les performances des polymères synthétisés ont été analysées. Dans un premier temps, les propriétés de rétention du plomb (II) par les polymères ont pu être évaluées en batch en milieu aqueux. Un effet d'empreinte a été observé pour les polymères A et B préparés avec 5 % de monomère fonctionnel ANQ-ST. Les capacités d'adsorption obtenues, comprises entre 0,9 et $4,5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ se situent parmi les plus petites capacités d'adsorption décrites dans la littérature. Cependant, l'application visée est la détection du plomb (II) et non l'extraction et ces grandeurs sont tout à fait compatibles avec la quantification du plomb en milieu naturel. Les propriétés de fluorescence de tous les IIPs en présence de plomb (II) sont très peu impactées en présence d'ions interférents. Les meilleurs résultats en fluorescence sont obtenus pour les IIPs A et B, ce qui permet d'envisager leur utilisation pour une détection sensible et sélective du plomb (II). Des droites de calibration ont été établies et un effet d'empreinte a été observé pour ces deux polymères avec de meilleurs facteurs d'empreintes dans l'eau ultra pure. Les limites de détection obtenues sont inférieures à la recommandation de $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de l'OMS. De plus, le signal de fluorescence des polymères est très peu impacté par le pH ou le milieu d'étude. Les performances des IIP C et IIP D, préparés avec 2 % de monomère fonctionnel ne permettent pas une détection sensible du plomb (II). Malgré un

Chapitre 4 – Application des IIPs fluorescents pour la détection du plomb (II) d'une matrice simple à des échantillons naturels

faible impact sur le signal de fluorescence des ions interférents testés, les polymères E et F, à base de DVB, ne permettent pas non plus la détection du plomb (II), notamment du fait d'une mauvaise mouillabilité. Enfin, des essais sur des échantillons réels ont permis de valider les caractéristiques prometteuses des IIP A et IIP B pour une détection du plomb (II) sélective et sensible par fluorescence avec un très faible impact du milieu d'étude. En conclusion, les IIP A et IIP B présentent tous les deux de bonnes performances. Le porogène utilisé a un faible impact. Cependant, le 2-méthoxyéthanol étant très toxique, il serait préférable de privilégier l'IIP A élaboré dans un mélange DMSO/MeOH.

Références

- (1) Spivak, D. A. Optimization, Evaluation, and Characterization of Molecularly Imprinted Polymers. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2005**, *57* (12), 1779–1794. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2005.07.012>.
- (2) Coclet, C.; Garnier, C.; Delpy, F.; Jamet, D.; Durrieu, G.; Le Poupon, C.; Mayer, M.; Misson, B. Trace Metal Contamination as a Toxic and Structuring Factor Impacting Ultraphytoplankton Communities in a Multicontaminated Mediterranean Coastal Area. *Progress in Oceanography* **2018**, *163*, 196–213. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2017.06.006>.
- (3) Limousin, G.; Gaudet, J.-P.; Charlet, L.; Szenknect, S.; Barthès, V.; Krimissa, M. Sorption Isotherms: A Review on Physical Bases, Modeling and Measurement. *Applied Geochemistry* **2007**, *22* (2), 249–275. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>.
- (4) Corton, E.; García-Calzón, J. A.; Díaz-García, M. E. Kinetics and Binding Properties of Cloramphenicol Imprinted Polymers. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2007**, *353* (8), 974–980. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.12.066>.
- (5) Nguyen, T. H. A Turn-on Fluorescence-Based Fibre Optic Sensor for the Detection of Mercury. *Sensors* **2019**, *19*, 2142.
- (6) Sun, H.; Lai, J.-P.; Lin, D.-S.; Huang, X.-X.; Zuo, Y.; Li, Y.-L. A Novel Fluorescent Multi-Functional Monomer for Preparation of Silver Ion-Imprinted Fluorescent On–off Chemosensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2016**, *224*, 485–491. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.10.052>.
- (7) Güney, O.; Cebeci, F. Ç. Molecularly Imprinted Fluorescent Polymers as Chemosensors for the Detection of Mercury Ions in Aqueous Media. *Journal of applied polymer science* **2010**, *117* (4), 2373–2379.
- (8) Al-Kindy, S.; Badia, R.; Diaz-Garcia, M. E. Fluorimetric Monitoring of Molecular Imprinted Polymer Recognition Events for Aluminium. *Analytical letters* **2002**, *35* (11), 1763–1774.
- (9) Lopes Pinheiro, S. C.; Descalzo, A. B.; Raimundo, I. M.; Orellana, G.; Moreno-Bondi, M. C. Fluorescent Ion-Imprinted Polymers for Selective Cu(II) Optosensing. *Anal Bioanal Chem* **2012**, *402* (10), 3253–3260. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5620-0>.
- (10) Lee, S.; Rao, B. A.; Son, Y.-A. A Highly Selective Fluorescent Chemosensor for Hg²⁺ Based on a Squaraine–bis(rhodamine-B) Derivative: Part II. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2015**, *210*, 519–532. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.01.008>.
- (11) Hande, P. E.; Samui, A. B.; Kulkarni, P. S. Selective Nanomolar Detection of Mercury Using Coumarin Based Fluorescent Hg(II)–Ion Imprinted Polymer. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2017**, *246*, 597–605. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.02.125>.
- (12) Tan, J.; Wang, H.-F.; Yan, X.-P. A Fluorescent Sensor Array Based on Ion Imprinted Mesoporous Silica. *Biosensors and Bioelectronics* **2009**, *24* (11), 3316–3321. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2009.04.024>.
- (13) Long, G. L.; Winefordner, J. D. Limit of Detection. A Closer Look at the IUPAC Definition. *Analytical chemistry* **1983**, *55* (7), 712A – 724A.
- (14) Thomsen, V.; Schatzlein, D.; Mercuro, D. Limits of Detection in Spectroscopy. *Spectroscopy* **2003**, *18* (12), 112–114.

- (15) Union Européenne. *Directive n°98/83/CE Du 03/11/98 Relative à La Qualité Des Eaux Destinées à La Consommation Humaine.*
- (16) Aboufazeli, F.; Lotfi Zadeh Zhad, H. R.; Sadeghi, O.; Karimi, M.; Najafi, E. Novel Ion Imprinted Polymer Magnetic Mesoporous Silica Nano-Particles for Selective Separation and Determination of Lead Ions in Food Samples. *Food Chemistry* **2013**, *141* (4), 3459–3465. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.06.062>.
- (17) Roy, E.; Patra, S.; Madhuri, R.; Sharma, P. K. Simultaneous Determination of Heavy Metals in Biological Samples by a Multiple-Template Imprinting Technique: An Electrochemical Study. *RSC Adv.* **2014**, *4* (100), 56690–56700. <https://doi.org/10.1039/C4RA08875A>.
- (18) Hu, S.; Xiong, X.; Huang, S.; Lai, X. Preparation of Pb(II) Ion Imprinted Polymer and Its Application as the Interface of an Electrochemical Sensor for Trace Lead Determination. *Analytical Sciences* **2016**, *32* (9), 975–980. <https://doi.org/10.2116/analsci.32.975>.
- (19) Luo, X.; Huang, W.; Shi, Q.; Xu, W.; Luan, Y.; Yang, Y.; Wang, H.; Yang, W. Electrochemical Sensor Based on Lead Ion-Imprinted Polymer Particles for Ultra-Trace Determination of Lead Ions in Different Real Samples. *RSC Adv.* **2017**, *7* (26), 16033–16040. <https://doi.org/10.1039/C6RA25791G>.
- (20) Bahrami, A.; Besharati-Seidani, A.; Abbaspour, A.; Shamsipur, M. A Highly Selective Voltammetric Sensor for Sub-Nanomolar Detection of Lead Ions Using a Carbon Paste Electrode Impregnated with Novel Ion Imprinted Polymeric Nanobeads. *Electrochimica Acta* **2014**, *118*, 92–99. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.180>.
- (21) Alizadeh, T.; Hamidi, N.; Ganjali, M. R.; Rafiei, F. An Extraordinarily Sensitive Voltammetric Sensor with Picomolar Detection Limit for Pb²⁺ Determination Based on Carbon Paste Electrode Impregnated with Nano-Sized Imprinted Polymer and Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2017**, *5* (5), 4327–4336. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.009>.
- (22) Bojdi, M. K.; Mashhadizadeh, M. H.; Behbahani, M.; Farahani, A.; Davarani, S. S. H.; Bagheri, A. Synthesis, Characterization and Application of Novel Lead Imprinted Polymer Nanoparticles as a High Selective Electrochemical Sensor for Ultra-Trace Determination of Lead Ions in Complex Matrixes. *Electrochimica Acta* **2014**, *136*, 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.095>.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales et perspectives

Le but principal de ce travail de thèse était d'élaborer des polymères à empreintes ioniques fluorescents permettant la détection du plomb (II) en milieu marin. Pour remplir cet objectif, la stratégie adoptée a été de synthétiser un monomère fluorescent original pouvant chélater le plomb (II) de manière aussi sélective et sensible que possible et d'utiliser ce monomère pour élaborer de nouveaux IIPs fluorescents.

Dans une première partie, le 5-((anthracène-9-ylméthylène)amino)quinolin-10-ol (ANQ), un fluoroionophore permettant de détecter le plomb (II) selon les attentes préétablies a d'abord été synthétisé puis étudié. Cette molécule a ensuite été modifiée chimiquement pour en faire un monomère fluorescent. Deux monomères ont ainsi été synthétisés : un de type méthacrylique, ANQ-MMA, et un de type styrénique, ANQ-ST. Pour ces deux molécules, une exaltation du signal de fluorescence lors de l'ajout de plomb (II) a été mise en évidence. D'autres métaux comme le cobalt (II) pour ANQ-ST et l'argent (I), le sodium (I), le cadmium (II) et le zinc (II) pour ANQ-MMA ont également entraîné une forte variation de l'intensité de fluorescence. Cependant, une étude de l'intensité du signal de fluorescence des monomères en présence d'un mélange de plomb (II) avec un autre métal interférent a montré que, dans le cas de ANQ-MMA, seul le fer (III) implique une forte perturbation. Pour ANQ-ST, le fer (III) et le sodium (I) interfèrent légèrement sur le signal de fluorescence.

La deuxième partie du travail a été consacrée à l'élaboration des polymères à empreintes ioniques pour le plomb (II) à partir des monomères fluorescents synthétisés. Les tests de polymérisation impliquant le monomère ANQ-MMA ont échoué. Seul ANQ-ST a donc été utilisé pour la synthèse des IIPs. Ceux-ci ont été préparés par polymérisation par précipitation dans un four d'hybridation. L'EGDMA et le DVB ont été testés en tant qu'agents de réticulation. Deux mélanges de solvants de polymérisation ont été choisis : un mélange DMSO/MeOH (1:1, v/v) et un mélange DMSO/2-méthoxyéthanol (1:1, v/v). Deux ratios monomère fonctionnel/agent de réticulation (2 % et 5 %) ont également été testés. Les analyses texturales ont mis en évidence la porosité des matériaux obtenus. En effet, les particules obtenues sont mésoporeuses et de grandes surfaces spécifiques ont été mesurées par adsorption/désorption de diazote, confirmant l'observation de la porosité des polymères

Conclusions générales et perspectives

au microscope électronique à balayage. Ces résultats montrent que les solvants testés ont un faible impact sur la porosité. Enfin, l'analyse structurale par RMN du solide ^{13}C CP-MAS a confirmé l'intégration du monomère ANQ-ST dans les IIPs.

La dernière partie de ce travail a consisté à évaluer les propriétés de rétention du plomb (II) par les polymères synthétisés et leurs propriétés de fluorescence. L'application visée étant la détection du plomb (II) en milieu marin, et non sa pré-concentration, les capacités d'adsorption assez faibles obtenues, comprises entre 0,9 et 4,5 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, ne sont pas pénalisantes. Pour tous les IIPs, le signal de fluorescence en présence de plomb (II) est très peu impacté par l'ajout d'autres ions interférents, contrairement au signal de fluorescence de leurs NIPs correspondants. Les polymères IIP A et IIP B, préparés avec 5 % de monomère fonctionnel ANQ-ST dans 2 solvants différents, DMSO/MeOH (1:1, v/v) et DMSO/2-méthoxyéthanol (1:1, v/v) respectivement, présentent les meilleurs résultats. Les polymères C et D, préparés avec 2 % de monomère fonctionnel, n'ont pas permis une détection sensible du plomb (II) tout comme les polymères E et F qui présentent une mauvaise mouillabilité du fait de l'utilisation du DVB en tant qu'agent de réticulation. L'intensité de fluorescence des polymères IIP A et IIP B a été multipliée par quatre pour l'IIP A et par trois pour l'IIP B en présence de plomb (II). Aucun autre métal étudié n'a eu un tel impact. Ce résultat, meilleur que celui du monomère libre ANQ-ST à température ambiante, souligne l'amélioration indubitable dû à l'effet d'empreinte et est vraisemblablement lié à la formation d'un complexe de stœchiométrie 1:2 entre ANQ-ST et le plomb (II), dans les conditions de la polymérisation (température et solvant) et donc à la présence de sites de complexation de type 1:2 au sein des cavités empreintes.

Pour les polymères préparés avec l'EGDMA (4 IIPs et leurs NIPs correspondants), des droites de calibration ont été établies dans l'eau ultra pure ($\text{pH} = 5,90$). Les polymères IIP A et IIP B ont présenté les meilleurs résultats, avec des limites de détection de 2,4 et 2,1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivement, des valeurs inférieures à la recommandation de 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de l'OMS. De plus, ces limites de détection sont plus basses que celles des autres IIPs fluorescents décrits dans la littérature. Pour ces deux polymères, les droites de calibration ont ensuite été réalisées dans différents milieux : une eau tamponnée à $\text{pH} = 7,02$, une eau tamponnée à $\text{pH} = 8,13$, une eau du robinet ($\text{pH} = 7,55$) et une eau de mer ($\text{pH} = 7,86$). Le milieu étudié a peu d'influence pour des concentrations en plomb (II) de l'ordre de 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. L'utilisation des polymères pour la

détection du plomb dans des échantillons naturels : eau minérale, eau du robinet et eau de mer, a ensuite été vérifiée, validant ainsi des perspectives prometteuses.

En résumé, ce travail de thèse a permis l'élaboration de plusieurs polymères, dont les IIP A et IIP B qui possèdent tous les deux d'excellentes caractéristiques pour la détection du plomb (II) par fluorescence en milieu marin. Leurs performances sont similaires et le solvant porogène utilisé pour la préparation semble avoir peu d'impact. Il serait donc préférable de privilégier l'IIP A par rapport à l'IIP B car il a été préparé dans un mélange de solvants moins toxique.

Dans ce travail, la stratégie adoptée a été de synthétiser un monomère fluorescent original à partir d'un ligand sélectif pour le plomb (II). Ainsi le monomère synthétisé présentant une bonne sélectivité et sensibilité a été utilisé pour l'élaboration de polymères à empreintes ioniques pour le plomb (II). Après validation des résultats encourageants obtenus, il est envisageable d'opter pour la même stratégie mais en ciblant un autre métal. Cela impliquerait le choix d'un fluoroionophore spécifique à l'espèce sélectionnée, la mise en place d'une stratégie de rétrosynthèse d'un monomère fluorescent à partir de cette molécule, sa synthèse puis l'élaboration d'IIPs grâce au nouveau monomère.

Par ailleurs, les milieux scientifique et industriel sont en attente de moyens de détection rapide et efficace de contaminants prioritaires, dont le plomb (II). Les polymères à empreintes fluorescents développés dans le cadre de ce travail pourraient être intégrés dans les analyseurs proposés actuellement, comme des analyseurs en flux. Cela permettrait le développement de nouveaux outils pour une quantification du plomb (II) directement sur site par fluorescence sans avoir à réaliser d'étapes préalables avant analyse. Non seulement cela apporterait un gain de temps appréciable par rapport aux méthodes actuellement disponibles mais cela permettrait également de s'affranchir d'une majorité des contaminations externes et des difficultés analytiques inhérentes aux matrices complexes.

Partie Expérimentale

Partie Expérimentale	177
5.1. <u>Produits chimiques et équipements</u>	177
5.1.1. <i>Solvants</i>	177
5.1.2. <i>Produits chimiques</i>	177
5.1.3. <i>Equipements</i>	178
5.1.3.1. <i>Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)</i>	178
5.1.3.2. <i>Spectroscopie UV-Visible</i>	178
5.1.3.3. <i>Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse</i>	179
5.1.3.4. <i>Point de fusion</i>	179
5.1.3.5. <i>Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS)</i>	179
5.1.3.6. <i>Mesures d'adsorption et de désorption de diazote</i>	179
5.1.3.7. <i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	179
5.1.3.8. <i>Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)</i>	180
5.1.3.9. <i>Spectroscopie de fluorescence</i>	180
5.2. <u>Synthèses de ANQ, ANQ-MMA et ANQ-ST (Chapitre 2)</u>	180
5.2.1. <i>Synthèse de 5-((anthracène-9-yl)méthylène)quinolin-10-ol (ANQ)</i>	180
5.2.2. <i>Synthèse des monomères ANQ-V, ANQ-MMA et ANQ-ST</i>	183
5.2.2.1. <i>Synthèse de ANQ-V</i>	183
5.2.2.1.1. <i>Etape 1 : Synthèse du 9,10-bis(chlorométhyle)anthracène</i>	183
5.2.2.1.2. <i>Etape 2 : Synthèse du 9,10-anthracènedialdéhyde</i>	184
5.2.2.1.3. <i>Etape 3 : Synthèse du 9-vinylanthracène-10-carbaldéhyde</i>	185
5.2.2.2. <i>Synthèse de ANQ-MMA</i>	186
5.2.2.2.1. <i>Etape 1 : Synthèse de trans-dispiro[oxirane-2,9'[10'H]-anthracène-10,2"-oxirane]</i>	186
5.2.2.2.2. <i>Etape 2 : Synthèse du 10-(hydroxyméthyl)anthracène-9-carbaldéhyde</i>	188
5.2.2.2.3. <i>Etape 3 : Synthèse du (10-formylanthracène-9-yl)méthyl-méthacrylate</i>	190
5.2.2.2.4. <i>Etape 4 : Synthèse du ((10-(8-hydroxyquinolin-5-ylmino)méthyl)anthracène-9-yl)méthyl-méthacrylate (ANQ-MMA)</i>	193
5.2.2.3. <i>Synthèse de ANQ-ST</i>	196
5.2.2.3.1. <i>Synthèse de l'iodure de 4-vinylbenzyle</i>	196
5.2.2.3.2. <i>Etape 3' : synthèse du 9-((4-vinylbenzyloxy)méthyl)anthracène-10-carbaldéhyde</i>	199
5.2.2.3.3. <i>Etape 4' : synthèse de ((10-((4-vinylbenzyloxy)méthyl)anthracène-9-yl)méthylèneamino)quinoline-8-ol (ANQ-ST)</i>	202
5.3. <u>Absorption UV-visible</u>	205
5.3.1. <i>Spectres d'absorption de ANQ, ANQ-MMA et ANQ-ST (Chapitre 2)</i>	205

5.3.2. Etude de la complexation du plomb (II) par ANQ-MMA ou ANQ-ST (Chapitre 2)	205
5.3.3. Etude préalable de la complexation des monomères avant polymérisation (Chapitre 3)	206
5.4. Elaboration des IIPs et NIPs (Chapitre 3).....	207
5.4.1. Test de polymérisation de ANQ-MMA et ANQ-ST	207
5.4.2. Synthèse des IIPs et NIPs	207
5.4.3. Test de lavage des polymères à l'acide nitrique et à l'EDTA.....	209
5.4.4. Procédure de lavage des polymères	210
5.5. Détermination des propriétés d'adsorption des polymères (Chapitre 4)	211
5.6. Mesures de spectroscopie de fluorescence.....	211
5.6.1. Fluorescence de ANQ et des monomères ANQ-MMA et ANQ-ST (Chapitre 2)	211
5.6.2. Fluorescence des polymères (Chapitre 4)	212
5.6.3. Décomposition PARAFAC.....	213
Références	215

Partie Expérimentale

5.1. Produits chimiques et équipements

5.1.1. Solvants

Les solvants ont été utilisés sans purification préalable : le tétrahydrofurane (THF) (Fischer Scientific, 99,5 %, Extra dry over molecular sieve), le diméthylsulfoxyde (DMSO) (Fischer Scientific, 99,7 %, Extra dry over molecular sieve), l'acétonitrile (ACN) (Fischer Scientific, 99,9 %, Extra dry over molecular sieve), le dichlorométhane (Fischer Scientific, 99,8 %, Extra dry), le diéthyléther (Fischer Scientific, 99 %), le 2-méthoxyéthanol (Fischer Scientific, 99 %, Extra pure) et le méthanol (MeOH) (Fischer Scientific, 99,9 % Extra pure). L'eau ultra pure a été obtenue par un système de purification Milli-Q (Millipore, résistivité > 18 mΩ.cm).

5.1.2. Produits chimiques

Les produits chimiques commerciaux utilisés sont :

Le paraformaldéhyde (Merck, reagent grade), l'acide acétique (AcOH) (Merck, reagent grade), le 2-nitropropane (Merck, 96 %), le bromure de méthyltriméthylphosphonium (Merck, 98 %), le n-butyllithium (Merck, 1,6 mol.^{L-1} dans l'hexane), la célite® (Merck), le chlorure de méthacryloyle (Fischer Scientific, 95 %, contains 200 ppm de MEHQ as stabilizer), l'iodure de triméthylsulfonium (Fischer Scientific, 98 %), le sulfate de magnésium (Fischer Scientific, 99 %, extra pure dried), l'iodure de sodium (Fischer Scientific, 99 %, pure, anhydrous), le 9-anthracène carboxaldéhyde (Fischer Scientific, 99 %), l'hydrure de sodium (Fischer Scientific, 60 % in oil dispersion), le diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA) (Fischer Scientific, 98 %, contains 90-110 ppm monomethyl ether hydroquinone as inhibitor), l'azobisisobutyronitrile (AIBN) (Merck, 98 %), le 5-amino-8-hydroxyquinoline dihydrochloride (Merck, 95 %), l'anthraquinone (Merck, 97 %), le bromure de lithium LiBr (Merck, 99 %, reagent plus), le bromure de potassium KBr (Merck, FT-IT grade), le chlorure de 4-vinylbenzyle (Merck, 90 %), le divinylbenzène (DVB) (Merck, technical grade, composé de 80 % de DVB et 20 % d'éthylvinylbenzène), le méthacrylate de méthyle (MMA) (Merck, contains 30 ppm MEHQ as

inhibitor, 99 %), l'éther 18-couronne-6 (Merck, 99 %), la triéthylamine (Merck, 99,5 %), le tampon HEPES (acide 4-(2-hydroxyéthyl)-1-pipérazine éthane sulfonique) (Fischer Scientific, 99 % for biochemistry), l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) (Merck, 99 %), le nitrate d'argent AgNO_3 (Fischer Scientific, Analytical grade), le carbonate de calcium CaCO_3 (Fischer Scientific, Analytical grade), le nitrate de sodium NaNO_3 (Fischer Scientific, Analytical grade), le sulfate de cadmium CdSO_4 (Merck, pro analysis grade), le nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (Merck, pro analysis grade), le sulfate de cuivre CuSO_4 (Merck, pro analysis grade), le nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Carlo Erba, Analytical grade), le perchlorate de plomb $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$, le sulfate de zinc ZnSO_4 (Fischer Scientific, Analytical grade), le nitrate d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (Merck, pro analysis grade), (Merck, Analytical grade), et le nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (Carlo Erba, Analytical grade).

Les produits chimiques ont été utilisés sans purification préalable sauf le chlorure de méthacryloyle qui a été distillé sous pression réduite à 40°C.

5.1.3. Equipements

5.1.3.1. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les spectres de RMN ^1H , ^{13}C et $^1\text{H} - {^{13}\text{C}}$ (HSQC, Heteronuclear Single Quantum Coherence) ont été obtenus avec un spectromètre Bruker AVANCE 400 MHz Ultrashield. Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en ppm et les constantes de couplage (J) en hertz. La multiplicité des signaux sont notés comme suivant : singulet (s), doublet (d), triplet (t), quadruplet (q) et multiplet (m).

Les spectres ^{13}C CP-MAS ont été obtenus avec le même spectromètre à 100 MHz avec rotation de l'échantillon à l'angle magique à une fréquence de $\omega_r/2\pi = 10$ kHz.

5.1.3.2. Spectroscopie UV-Visible

Les spectres d'absorption ont été obtenus avec un spectromètre Shimazu UV-2501, pour des longueurs d'onde de 190 à 800 nm, avec un pas de 0,5 nm et une longueur d'onde de changement de lampe à 350 nm. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz.

5.1.3.3. Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été obtenus en utilisant une chromatographie liquide (LC) LaChrom Elite (VWR Hitachi) composée d'une pompe quaternaire L-2130, d'un échantillonneur automatique L-2200 et d'un four à colonne L-2300. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'une colonne en phase inverse (LichrospherePAH, Merck, 250 3 mm, 5 µm) maintenue à 30°C avec un débit de 1mL.min⁻¹ et un volume d'injection de 50 µL. La détection a été réalisée avec un spectromètre de masse Bruker Esquire-6000.

5.1.3.4. Point de fusion

Les températures de fusion ont été mesurés avec un équipement Bushi M-560.

5.1.3.5. Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS)

Les échantillons, ajusté à pH = 8, ont été envoyés dans des tubes Corning® de 15 mL pour analyse par ICP-MS au Centre Européen de Recherche et d'Enseignement en Géosciences de l'Environnement (CEREGE) à Aix-en-Provence. Les mesures ont été réalisées avec un équipement NexION® Séries 300.

5.1.3.6. Mesures d'adsorption et de désorption de diazote

Les échantillons de polymères ont été envoyés pour analyse à l'Institut Européen des Membranes de l'Université de Montpellier II. Les mesures ont été réalisées sur un équipement ASAP 2020v3.04 H. Avant d'effectuer les mesures d'adsorption et de désorption de diazote, les échantillons ont été dégazés à 50°C pour éliminer les gaz adsorbés et l'humidité. Les isothermes d'adsorption et de désorption de diazote ont été mesurées à la température de l'azote liquide : -195°C.

5.1.3.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images ont été capturées à l'aide d'un microscope électronique Gemini® Supra 40 VP avec la détection des électrons secondaires (détecteur inLens) à 10 kV. Avant chaque mesure, les

polymères ont été métallisés à l'or pour augmenter la conductivité des échantillons. Des grossissements de 5 000, 20 000 et 40 000 ont été utilisés.

5.1.3.8. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IRTF ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Thermo Nicolet Nexus IS50 avec 32 scans et une résolution de $0,5\text{ cm}^{-1}$. Le blanc a été préparé avec du KBr sous forme de pastille. Pour cela, 100 mg de KBr ont été broyés et pressés à 200 bars. Les échantillons, préparés suivant le même protocole, contiennent 99 % de KBr et 1 % en masse d'échantillon. Le traitement des spectres IRTF a été réalisé avec le logiciel Omnic 8.

5.1.3.9. Spectroscopie de fluorescence

Les spectres de fluorescence ont été enregistrés avec un spectrofluorimètre HITACHI F4500 dans des cuves en quartz.

Les matrices d'excitation-émission de fluorescence (MEEF) ont été mesurées pour des longueurs d'onde d'excitation de 320 nm à 460 nm, avec un pas de 5 nm et une fente d'excitation de 5 nm. Les spectres d'émission correspondants ont été acquis pour des longueurs d'onde de 350 nm à 550 nm avec une vitesse de scan de $2400\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ et une fente de 5 nm. La tension du photomultiplicateur a été fixée à 700 V et le temps d'intégration a été réglé à 100 ms. L'extraction des spectres a été obtenue avec le logiciel FL.pro.

5.2. Synthèses de ANQ, ANQ-MMA et ANQ-ST (Chapitre 2)

5.2.1. Synthèse de 5-((anthracène-9-yl)méthylène)quinolin-10-ol (ANQ)

0,51 g (2,22 mmol) de 5-amin-8hydroxyquinoline dihydrochloride et 0,46 g d'anthracène-9-carboxaldéhyde (2,22 mmol) ont été introduits dans un ballon bicol de 250 mL. 90 mL d'éthanol ont été ajoutés avant de mettre le mélange à reflux pendant 60 minutes. Puis, environ 20 gouttes de triéthylamine ont été ajoutées. Le mélange réactionnel a été porté à reflux pendant 4 h. Ensuite, le solvant a été évaporé à l'évaporateur rotatif et le solide rouge obtenu a été lavé avec 100 mL de diéthyléther glacé. 0,32 g (2,32 mmol) de carbonate de

potassium ont été mis en solution dans 60 mL d'eau ultra pure. La solution a été lentement ajoutée au produit. La suspension obtenue a été portée à reflux pendant 90 minutes. Dans une ampoule à décanter, la phase organique a été extraite au dichlorométhane avant d'être séchée au sulfate de magnésium anhydre. Le solvant a été retiré à l'évaporateur rotatif. 622 mg de solide jaune foncé ont été récupérés. Le produit a été stocké à température ambiante dans l'obscurité.

Rendement : 81 %

Température de fusion : 108°C

RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6 , δ en ppm), δ : 9,99 (s, 1H, OH), 8,98 (s, 1H, position 1), 8,95 (m, 2H, positions 12 et 14), 8,83 (s, 1H, position 9), 8,80 (dd, J = 8,5, 1,5 Hz, 1H, position 13), 8,23 (d, J = 8,2 Hz, 2H, position 6), 7,75 (d, J = 8,2 Hz, 1H, position 18), 7,65 (m, 6H, positions 3,4 et 5), 7,24 (d, J = 8,2 Hz, 1H, position 17). (Figure 5-2)

RMN ^{13}C (400 MHz, CDCl_3 , δ en ppm), δ : 158,47 (C_9), 151,06 (C_{16}), 148,39 (C_{14}), 141,21 (C_{10}), 138,10 (C_1), 133,82 (C_{15}), 131,50 (C_{12}), 131,00 (C_8), 129,25 (C_7), 127,47 (C_2), 127,34 (C_6), 125,80 (C_3), 125,55 (C_5), 125,21 (C_4), 124,95 (C_{11}), 121,91 (C_{13}), 114,00 (C_{18}), 110,03 (C_{17}). (Figure 5-3)

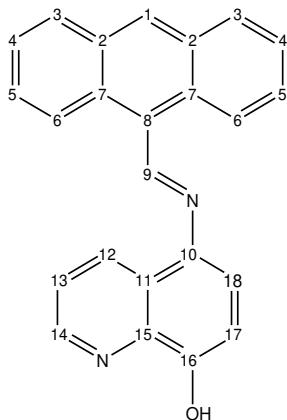


Figure 5-1. Indexation des carbones observés sur le spectre RMN ^{13}C de ANQ

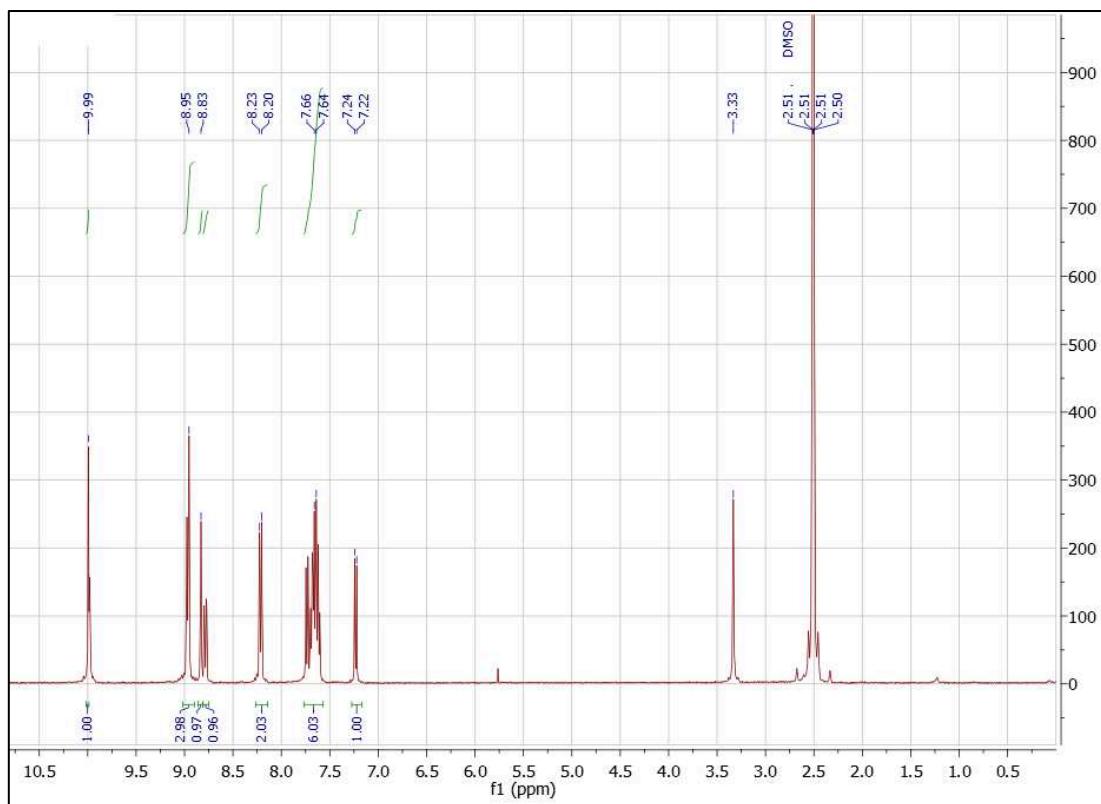


Figure 5-2. Spectre RMN 1H (DMSO- d_5 , 400 MHz) de ANQ

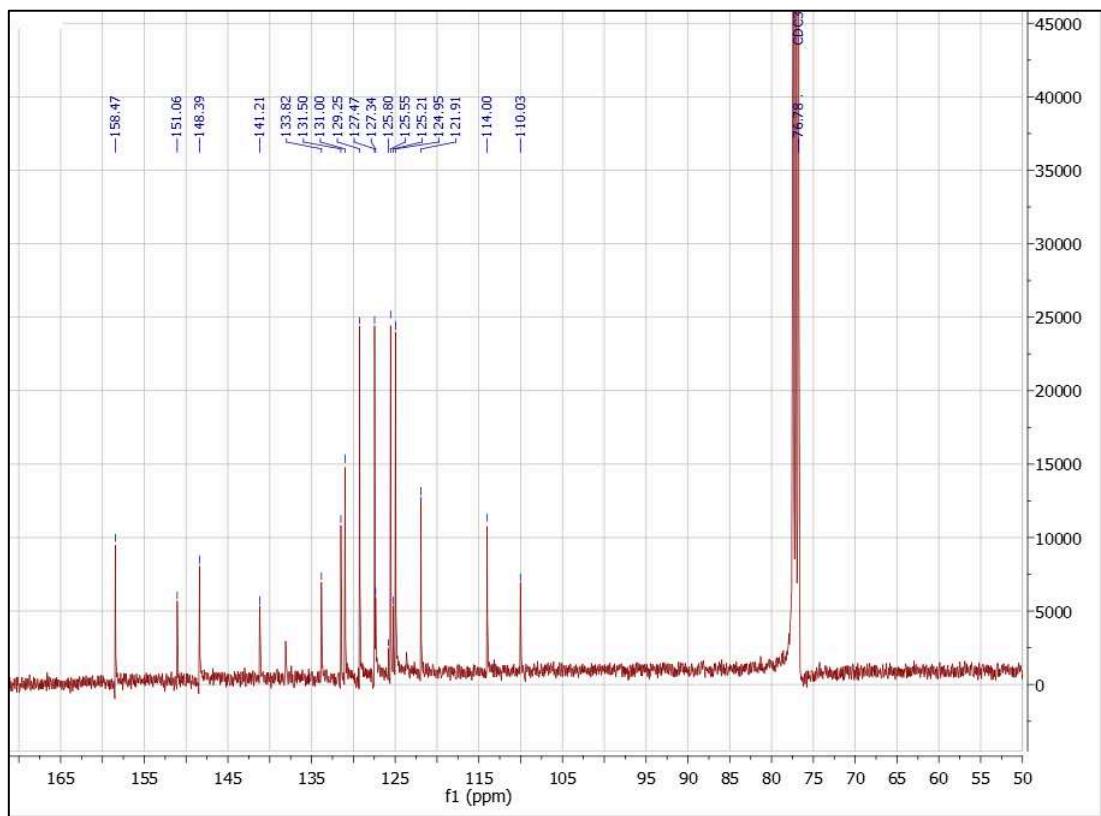


Figure 5-3. Spectre RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 400 MHz) de ANQ

5.2.2. Synthèse des monomères ANQ-V, ANQ-MMA et ANQ-ST

5.2.2.1. Synthèse de ANQ-V

5.2.2.1.1. *Etape 1 :Synthèse du 9,10-bis(chlorométhyle)anthracène*

10,98 g (60 mmol) d'anthracène et 9,36 g (300 mmol) de paraformaldéhyde ont été introduits dans un ballon monocol de 1000 mL. 180 mL d'acide acétique et 30 mL (360 mmol) d'acide chlorhydrique à 37 % ont été ajoutés. Le mélange a été agité à 50°C pendant 24h. Initialement blanc, celui-ci jaunit après 2h d'agitation. 200 mL d'eau ultra pure ont ensuite été ajoutés. La phase organique a été extraite au dichlorométhane, lavée quatre fois avec 150 mL d'eau ultra pure et séchée sur sulfate de magnésium. Après filtration sur de la célite® sèche, la phase organique a été concentrée par extraction d'une partie du dichlorométhane à l'évaporateur rotatif. 150 mL d'éther diéthylique glacé ont été ajoutés à la phase organique. Après filtration sur fritté, le précipité formé a été séché. 9,28 g de produit sous la forme d'une poudre jaune ont été obtenus. Le produit a été stocké à température ambiante dans l'obscurité.

Rendement : 55 %

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ en ppm), δ : 8,40 (s, dd, J = 6,9, 3,2 Hz, 4H, H aromatiques), 7,70 (dd, J = 6,9, 3,2 Hz, 4H, H aromatiques), 7,70 (s, 4H, -CH₂-Cl). (Figure 5-4)

RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃, δ en ppm), δ : 126,82 (C aromatiques), 124,43 (C aromatiques), 38,91 (-CH₂-Cl). (Figure 5-5)

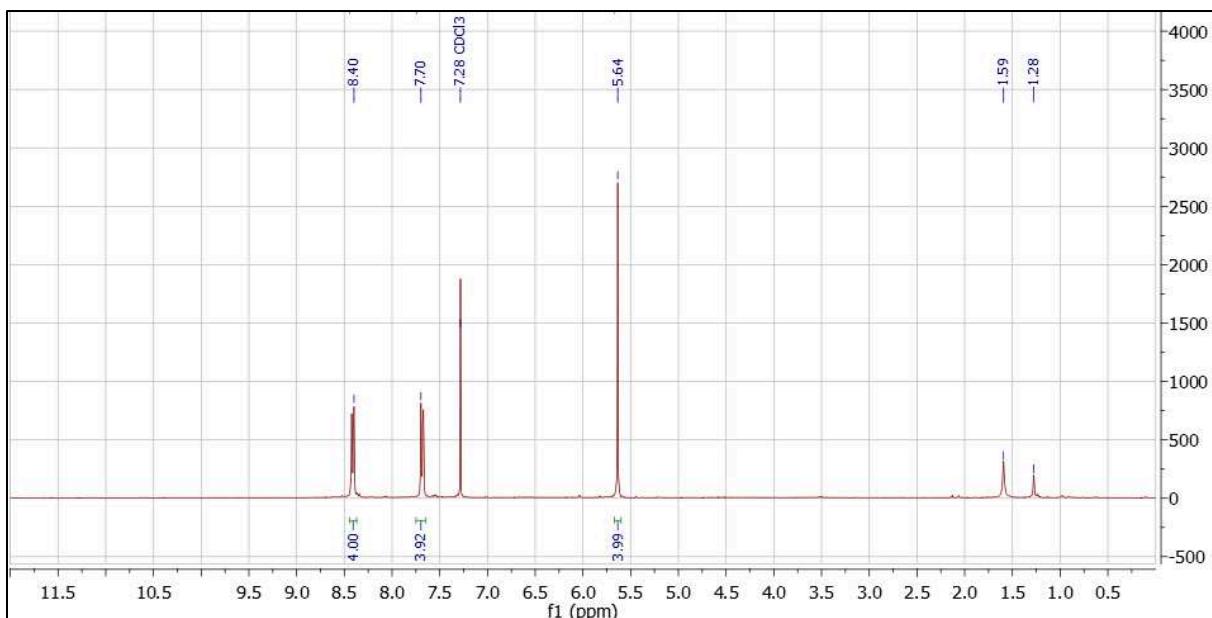


Figure 5-4. Spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) du 9,10-bis(chlorométhyle)anthracène

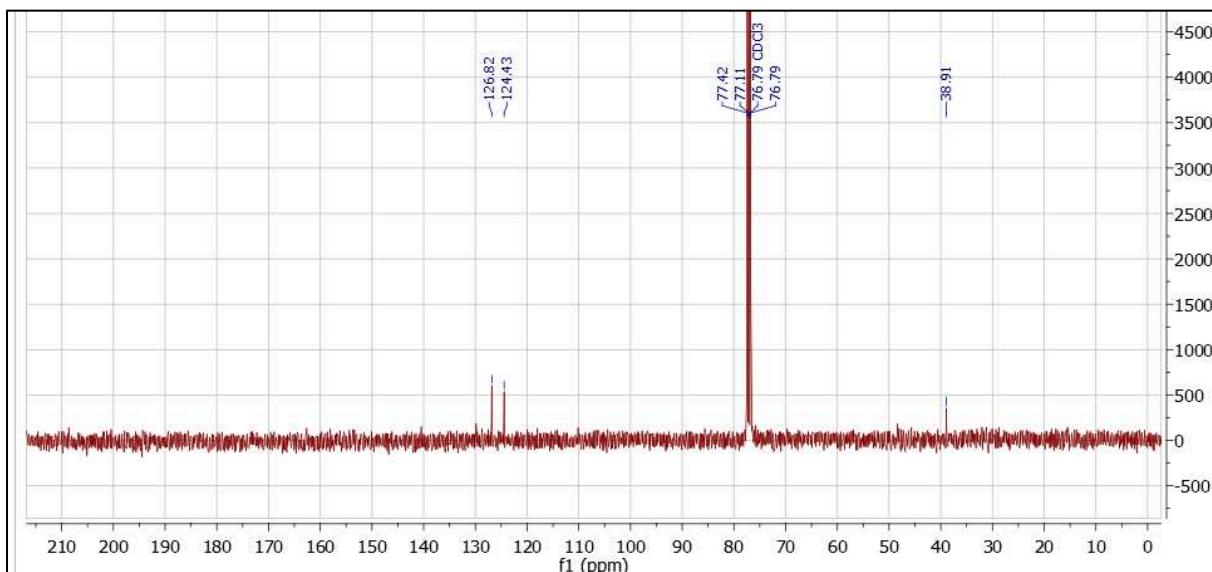


Figure 5-5. Spectre RMN ^{13}C (CDCl_3 , 400 MHz) du 9,10-bis(chlorométhyle)anthracène

5.2.2.1.2. Etape 2 : Synthèse du 9,10-anthracènedialdéhyde

Une solution éthanolique de 150 mL contenant 2,47 g (44 mmol) d'hydroxyde de potassium et 5,22 mL (59 mmol) de 2-nitropropane a été préparée dans un ballon monocol de 250 mL. Dans un ballon bicol de 500 mL, 4,36 g (15,7 mmol) de 9,10-bis(chlorométhyle)anthracène ont été ajoutés à 80 mL de DMSO. La solution éthanolique a été ajoutée goutte à goutte à la solution de DMSO. Le mélange a été chauffé à reflux pendant 24h. 150 mL d'eau ultra pure

ont été ajoutés et le précipité orange formé a été filtré sur fritté. Après séchage 2,34 g de produit, obtenu sous la forme d'un poudre orange, sont récupérés. Le produit a été stocké à température ambiante dans l'obscurité.

Rendement : 63 %

RMN 1H (DMSO- d_6 , 400 MHz, δ en ppm), δ : 11,47 (s, 2H, CHO), 8,82 (s, dd, J = 6,9, 3,3 Hz, 4H, H aromatiques), 7,79 (dd, J = 6,9, 3,23Hz, 4H, H aromatiques). (Figure 5-6)

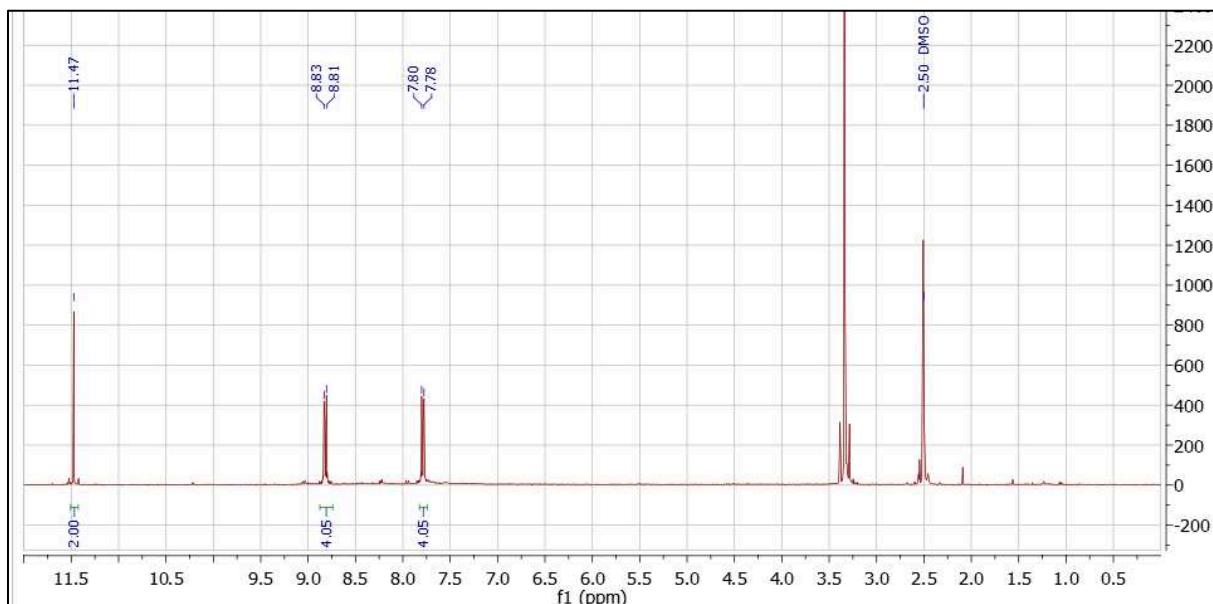


Figure 5-6. Spectre RMN 1H (DMSO- d_6 , 400 MHz) du 9,10-anthracènedialdéhyde

5.2.2.1.3. Etape 3 : Synthèse du 9-vinylanthracène-10-carbaldéhyde

Dans un bain de glace, 1,37 g (5,84 mmol) de 9,10-anthracènedialdéhyde ont été ajoutés à une suspension de 2,09 g (5,84 mmol) de bromure de méthyltriphenylphosphonium et de 2,25 mL (5,84 mmol) n-butyllithium sous argon dans 60 mL de THF dans un ballon bicol de 250 mL. Après 30 minutes sous agitation, le bain de glace a été retiré et le mélange a été agité 24h à température ambiante. 20 mL d'eau ultra pure ont été ajoutés et le THF a été extrait à l'évaporateur rotatif. La phase organique a été extraite au chloroforme puis séchée sur sulfate de magnésium. Le produit a été purifié sur colonne (gel de silice) en utilisant un mélange acétate d'éthyle-cyclohexane (1:4, v/v) comme éluant. Après extraction du solvant et séchage, 0,05 g de produit obtenu sous la forme d'une poudre jaune sont récupérés.

Rendement : 3,7 %

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, δ en ppm), δ : 11,55 (s, 1H, H aromatiques), 9,00 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, H aromatiques), 8,44 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, H aromatiques), 7,70 (m, 2H, H aromatiques), 7,58 (m, 2H, H aromatiques), 7,46 (m, 1H, -CH-CH₂), 6,13 (dd, $J = 11,7, 1,8$ Hz, 1H, -CH-CH₂), 5,65 (dd, $J = 17,9, 1,8$ Hz, 1H, -CH-CH₂). (Figure 5-7)

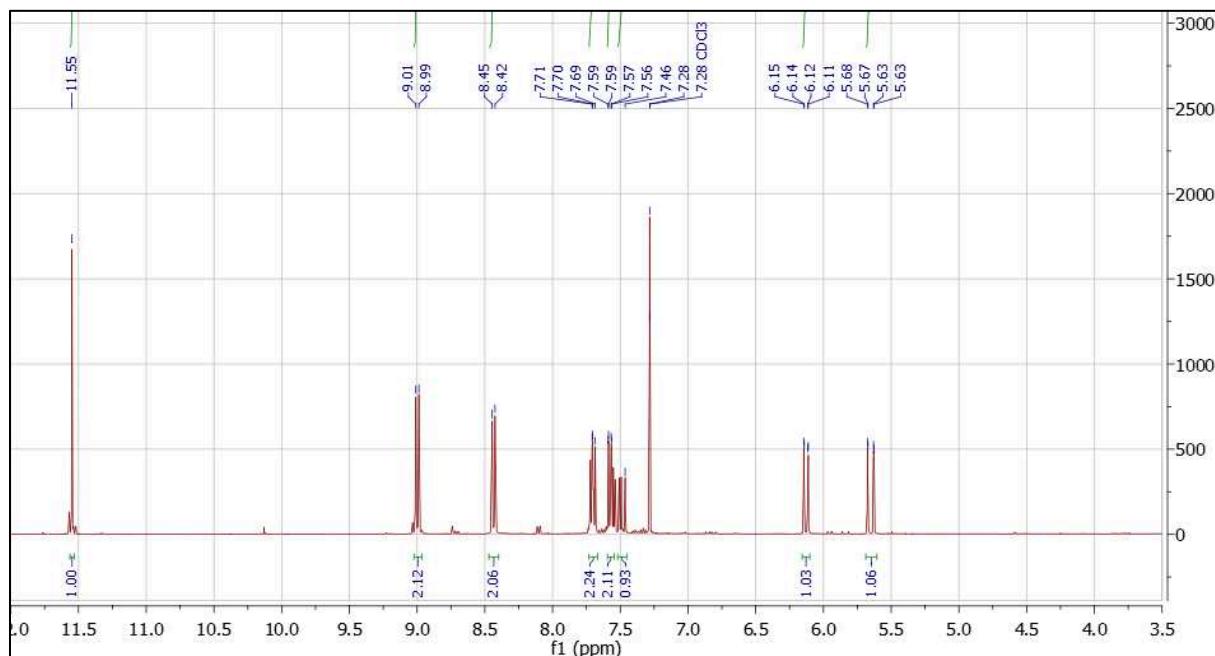


Figure 5-7. Spectre RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) du 9-vinylanthracène-10-carbaldéhyde

5.2.2.2. Synthèse de ANQ-MMA

5.2.2.2.1. *Etape 1 : Synthèse de trans-dispiro[oxirane-2,9'[10'H]-anthracène-10,2"-oxirane]*

Une solution d'iodure de triméthylsulfonium (20,61 g, 101 mmol) dans 150 mL de DMSO a été ajouté goutte à goutte sur une période de 30 minutes à un mélange d'anthraquinone (9,37 g, 45 mmol) et d'hydrure de sodium (4,04 g, 101 mmol) dans 300 mL de DMSO dans un ballon bicol de 1 L. Le mélange a été agité pendant 2 h dans l'obscurité à température ambiante. Ensuite, le mélange a été filtré sur fritté et le filtrat a été versé dans 300 mL d'eau glacée. Le précipité blanc formé a été filtré et lavé deux fois avec 150 mL d'eau ultra pure pour donner après séchage 10,10 g de produit. Le produit obtenu a été conservé quelques minutes à l'abri de la lumière avant d'être rapidement utilisé pour l'étape suivante.

Rendement : 95 %

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ en ppm), δ : 7,41 (s, 8H, H aromatiques), 3,27 (s, 4H, CH_2). (Figure 5-9)

RMN ^{13}C (400 MHz, CDCl_3 , δ en ppm), δ : 135,52 (C_3), 128,45 (C_4), 122,38 (C_5), 63,86 (C_1), 54,52 (C_2). (Figure 5-10), indexation Figure 5-8

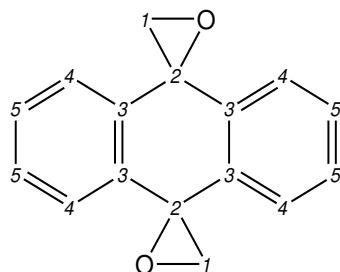


Figure 5-8. Indexation des carbones observés sur le spectre RMN ^{13}C de trans-dispiro[oxirane-2,9'[10'H]-anthracène-10,2"-oxirane]

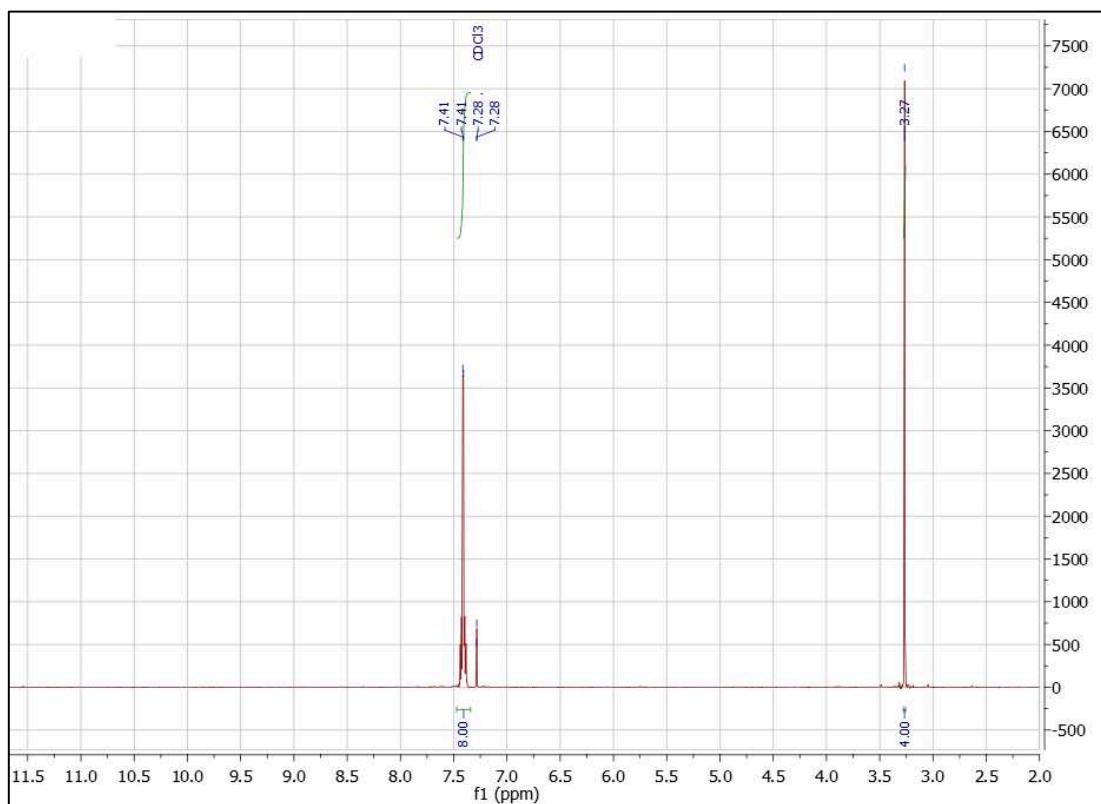


Figure 5-9. Spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) de trans-dispiro[oxirane-2,9'[10'H]-anthracène-10,2"-oxirane]

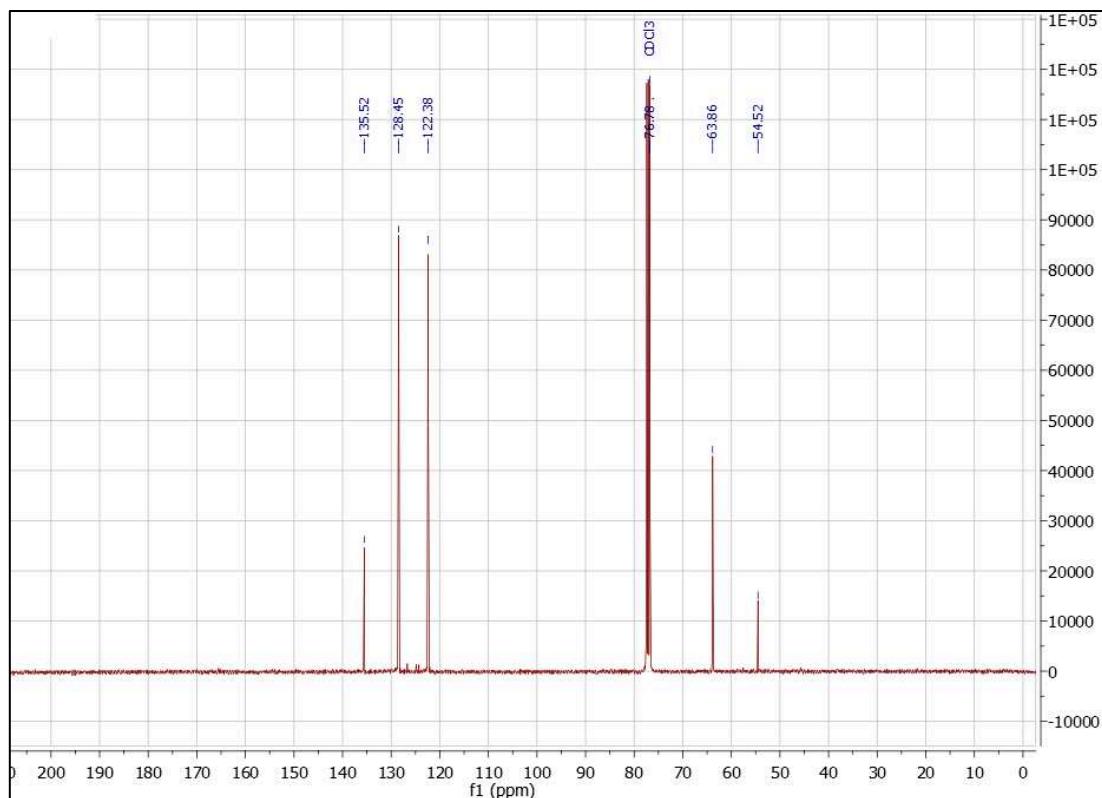


Figure 5-10. Spectre RMN ^{13}C (CDCl_3 , 400 MHz) de trans-dispiro[oxirane-2,9'[10'H]-anthracène-10,2"-oxirane]

5.2.2.2.2. Etape 2 : Synthèse du 10-(hydroxyméthyl)anthracène-9-carbaldéhyde

Dans l'obscurité et à température ambiante, 16,76 g (195 mmol) de bromure de lithium ont été ajoutés à une solution de trans-dispiro[oxirane-2,9'[10'H]-anthracène-10,2"-oxirane] dans 120 mL d'acétonitrile dans un ballon monocol de 250 mL. Le mélange réactionnel a été agité dans l'obscurité à 60°C pendant 24 h avant d'être refroidi dans un bain eau-glace. Le précipité jaune formé a été filtré et lavé deux fois avec 150 mL d'eau ultra pure. Après séchage, 9,90 g de cristaux jaunes pailletés ont été obtenus. Le produit a été stocké à température ambiante dans l'obscurité.

Rendement : 99 %

RMN ^1H (400 MHz, DMSO-d_6 , δ en ppm), δ : 11,46 (s, 1H, CHO), 8,95 (d, J = 8,6 Hz, 2H, position 4), 8,61 (d, J = 8,6 Hz, 2H, position 7), 7,73 (m, 4H, positions 5 et 6), 5,61 (t, J = 5,0 Hz, 1H, OH), 5,49 (d, J = 5,2, 2H, CH_2). (Figure 5-12) Indexation Figure 5-11

RMN ^{13}C (400 MHz, DMSO-d_6 , δ en ppm), δ : 195,44 (C_{10}), 141,68 (C_2), 131,32 (C_8), 129,75 (C_3), 128,89 (C_5), 126,48 (C_6), 126,33 (C_7), 126,09 (C_9), 124,34 (C_4), 56,10 (C_1). (Figure 5-13)

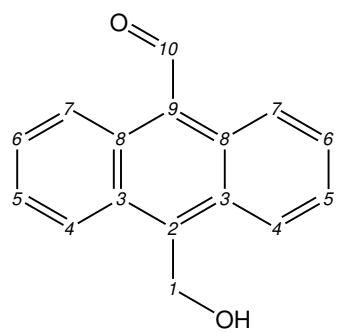


Figure 5-11. Indexation des carbones observés sur le spectre RMN ^{13}C du 10-(hydroxyméthyl)anthracène-9-carbaldéhyde

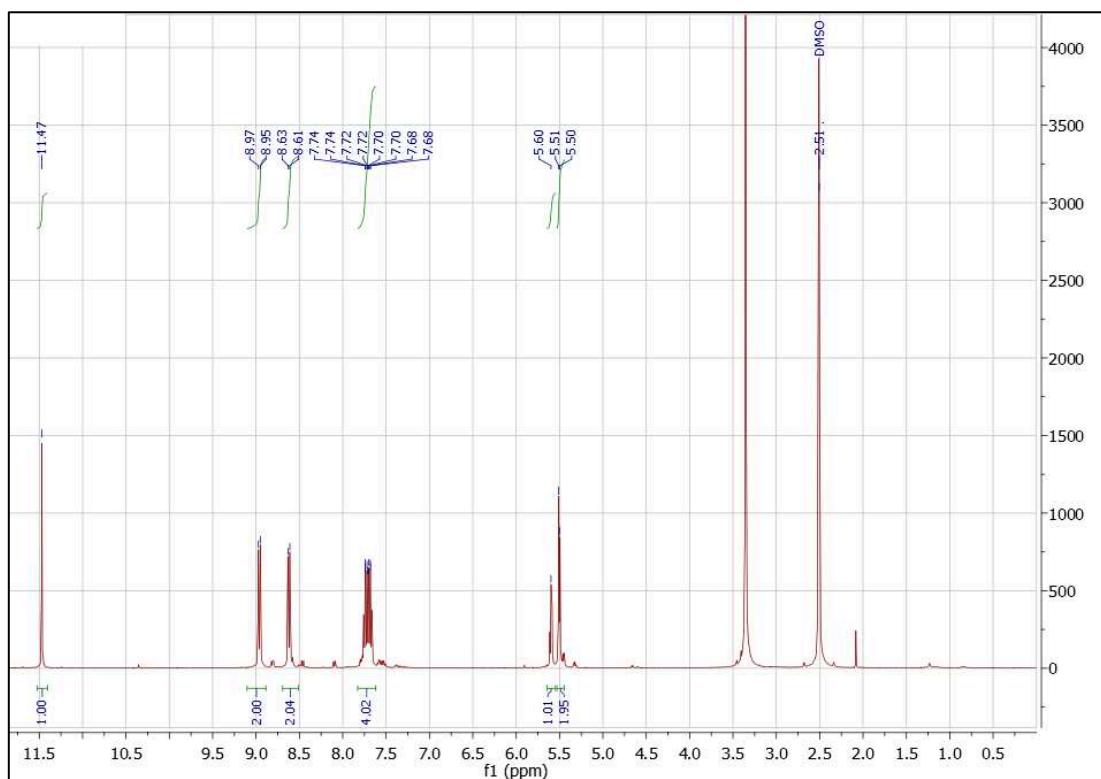


Figure 5-12. Spectre RMN ^1H (DMSO-d_6 , 400 MHz) du 10-(hydroxyméthyl)anthracène-9-carbaldéhyde

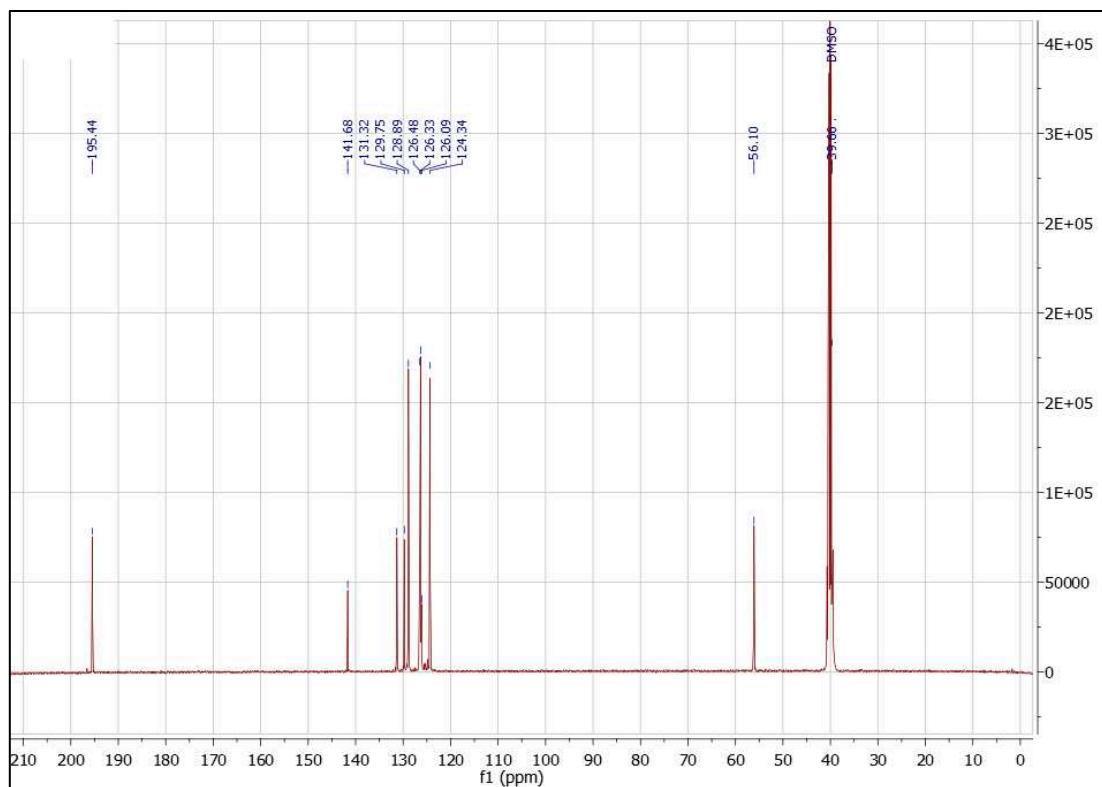


Figure 5-13. Spectre RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 400 MHz) de 10-(hydroxymethyl)anthracene-9-carbaldehyde

5.2.2.2.3. Etape 3 : Synthèse du (10-formylanthracène-9-yl)méthyl-méthacrylate

2,51 mL (26 mmol) de chlorure de méthacryloyle ont été ajoutés à une solution de 10(hydroxymethyl)anthracène-9-carbaldéhyde (3,04 g, 13 mmol) et triéthylamine (10,76 g, 77 mmol) dans 400 mL de THF 0°C dans une ballon monocol de 1000 mL. Le mélange a été agité à 0°C pendant 2 h puis agité à température ambiante pendant 20 h. Ensuite, le solvant a été éliminé à l'évaporateur rotatif. Le produit a été solubilisé dans du dichlorométhane et lavé 5 fois avec 100 mL d'une solution aqueuse saturée en carbonate de potassium puis 2 fois avec 100 mL d'eau ultra pure. Enfin le produit a été séché sur sulfate de magnésium pour donner 3,48 g de (10-formylanthracène-9-yl)méthyl-méthacrylate. Le produit a été stocké au réfrigérateur.

Rendement : 89 %

Température de fusion : 133°C

RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6 , δ en ppm), δ : 11,45 (s, 1H, CHO), 8,90 (dd, J = 7,6, 2,2 Hz, 2H, position 4), 8,54 (dd, J = 7,5, 2,1 Hz, 2H, position 7), 7,73 (m, 4H, position 5 and 6), 6,25 (s, 2H,

CH₂), 5,94 (s, 1H, position 13), 5,63 (s, 1H, position 13), 1,83 (s, 3H, CH₃). (Figure 5-15)

Indexation Figure 5-14

RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃, δ en ppm), δ : 194,05 (C₁₀), 167,37 (C₁₁), 135,93 (C₂), 134,15 (C₁₂), 131,14(C₈), 130,66(C₃), 128,39(C₅), 127,74(C₉), 126,82 (C₆), 126,53 (C₁₃), 124,92 (C₇), 124,24 (C₄), 58,94 (C₁), 18,39 (C₁₄). (Figure 5-16)

LC-MS : calculé pour ((10-formylanthracène-9-yl)méthyl-méthacrylate + H⁺) : 305.

Trouvé : 305,13. (Figure 5-17)

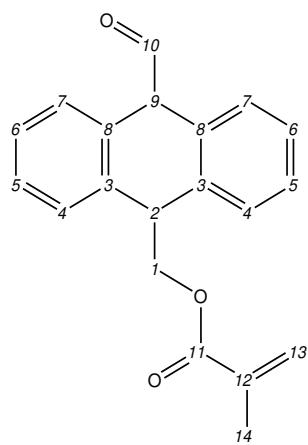


Figure 5-14. Indexation des carbones observés sur le spectre RMN ¹³C du (10-formylanthracène-9-yl)méthyl-méthacrylate

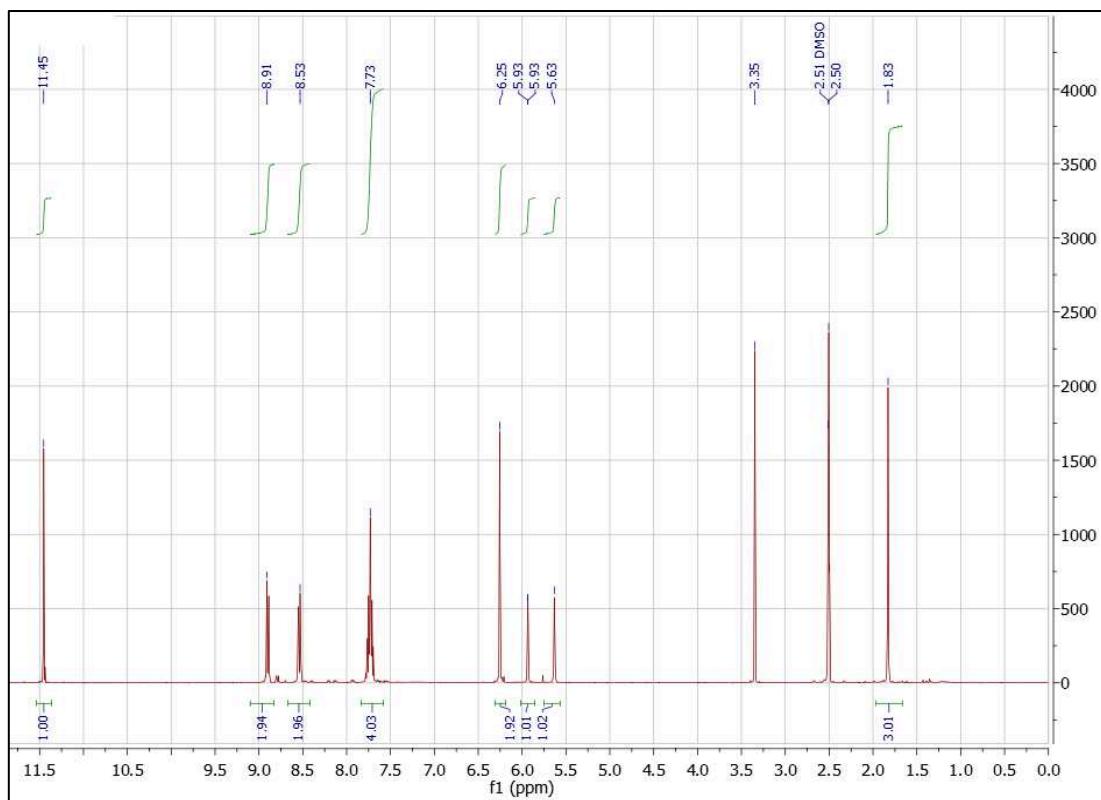


Figure 5-15. Spectre RMN ^1H (DMSO-d_6 , 400 MHz) du (10-formylanthracène-9-yl)méthyl-méthacrylate

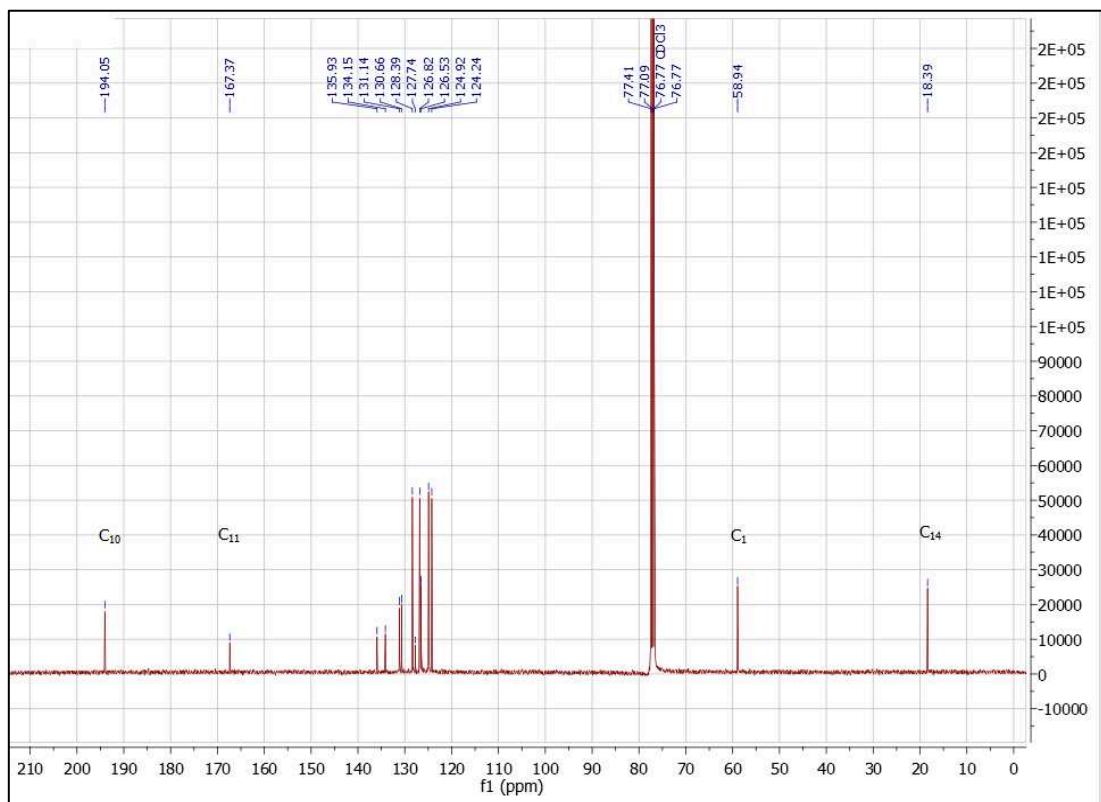


Figure 5-16. Spectre RMN ^{13}C (CDCl_3 , 400 MHz) du (10-formylanthracène-9-yl)méthyl-méthacrylate

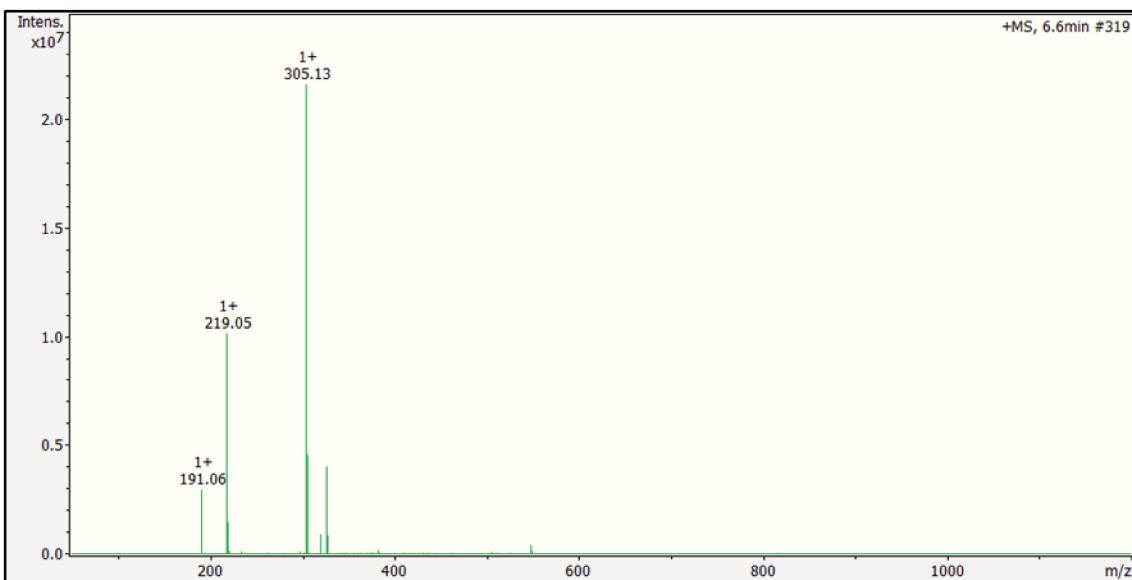


Figure 5-17. Spectre de masse (HPLC-MS) du (10-formylanthracène-9-yl)méthyl-méthacrylate

5.2.2.2.4. Etape 4 : Synthèse du ((10-(8-hydroxyquinolin-5-ylimino)méthyl)anthracène-9-yl)méthyl-méthacrylate (ANQ-MMA)

100 mL d'une solution éthanolique contenant du (10-formylanthracène-9-yl)méthyl-méthacrylate (1,10 g, 3,62 mmol), du 5-amino-8-hydroxyquinoline dihydrochloride (0,84 g, 3,62 mmol) et 5 gouttes de triéthylamine ont été chauffés à reflux pendant 4 h dans un ballon bicol de 250 mL. Ensuite, le solvant a été éliminé à l'évaporateur rotatif. Le solide a été lavé avec 100 mL de diéthyléther puis avec 100 mL d'une solution aqueuse contenant du carbonate de potassium (0,55 g, 3,98 mmol) puis extrait avec du dichlorométhane et séché avec du sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant, 1,21 g du produit ANQ-MMA ont été obtenus. Le produit a été stocké à température ambiante à l'obscurité.

Rendement : 75 %

Température de fusion : 220°C

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆, δ en ppm), δ : 10,03 (s, 1H, OH), 9,96 (s, 1H, position 10), 8,95 (dd, J = 4,1, 1,6 Hz, 1H, position 15), 8,80 (d, J = 9,4 Hz, 2H, position 4), 8,73 (dd, J = 8,5, 1,6 Hz, 1H, position 14), 8,54 (d, J = 8,2 Hz, 2H, position 7), 7,78 (d, J = 8,2 Hz, 1H, position 13), 7,67 (m, 5H, position 5, 6 et 19), 7,25 (d, 1H, position 18), 6,30 (s, 2H, CH₂), 5,96 (s, 1H, position 22), 5,65 (s, 1H, position 22), 1,86 (s, 3H, CH₃). (Figure 5-19) Indexation Figure 5-18

RMN ^{13}C (400 MHz, DMSO-d₆, δ en ppm), δ : 167,05 (C₂₀), 159,14 (C₁₀), 153,24 (C₁₇), 149,26 (C₁₅), 139,58, 138,92, 136,23, 132,80, 130,70, 130,18, 130,01, 127,29, 126,79, 126,30, 125,26, 122,65, 115,34 (C₁₈), 111,81 (C₁₉), 59,39 (C₁), 18,55 (C₂₃). (Figure 5-20)

LC-MS : calculé pour (ANQ-MMA + H⁺) : 447. Trouvé : 447,14. (Figure 5-21)

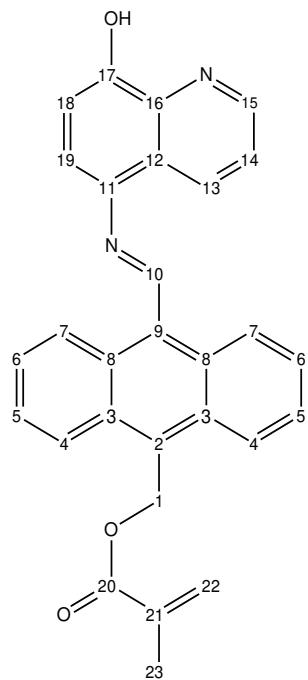


Figure 5-18. Indexation des carbones observés sur le spectre RMN ^{13}C de ANQ-MMA

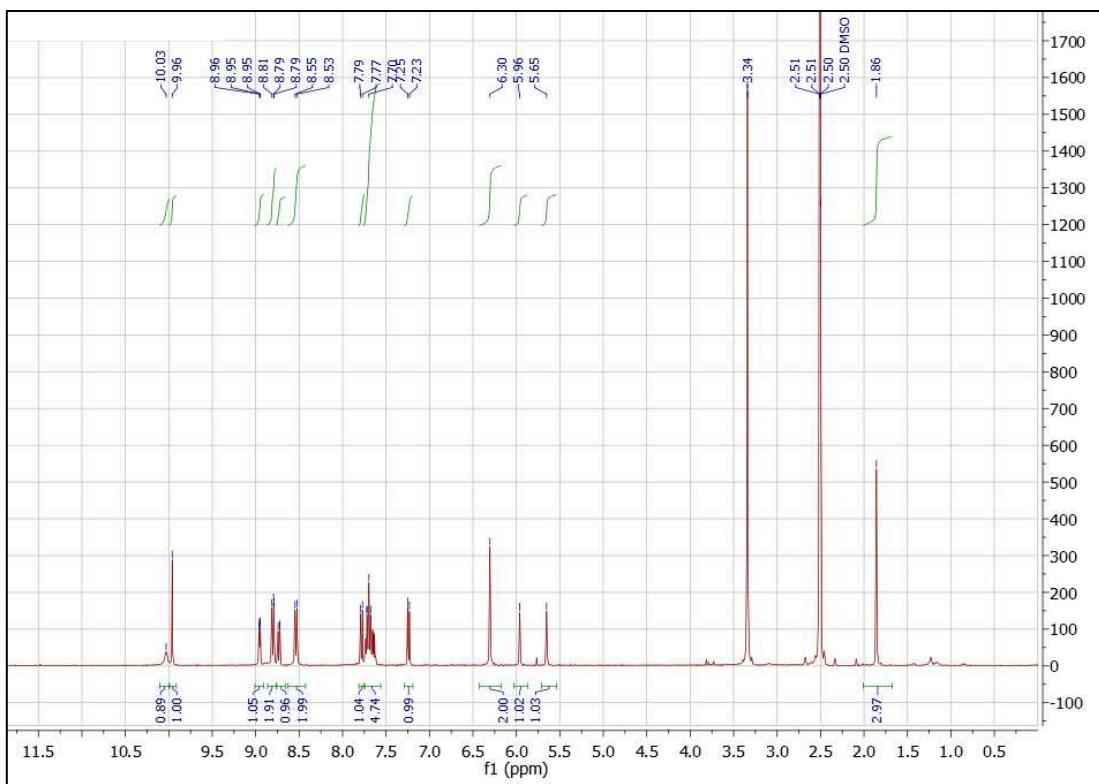


Figure 5-19. Spectre RMN ^1H (DMSO- d_6 , 400 MHz) de ANQ-MMA

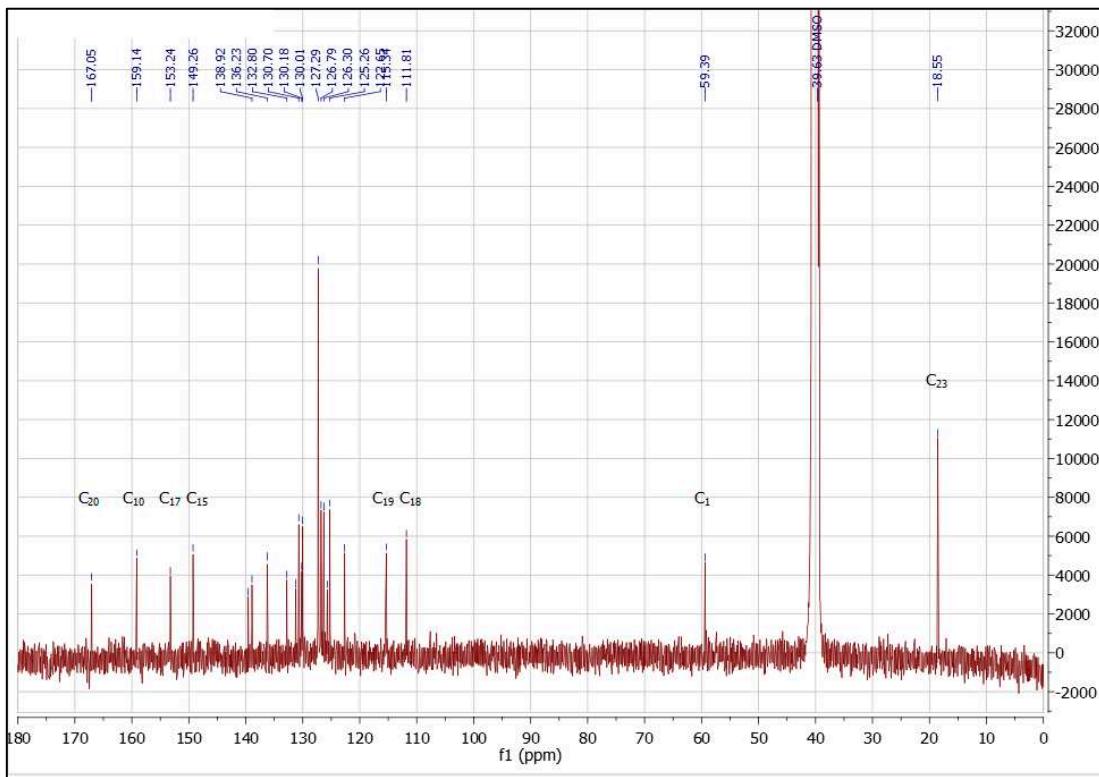


Figure 5-20. Spectre RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 400 MHz) de ANQ-MMA

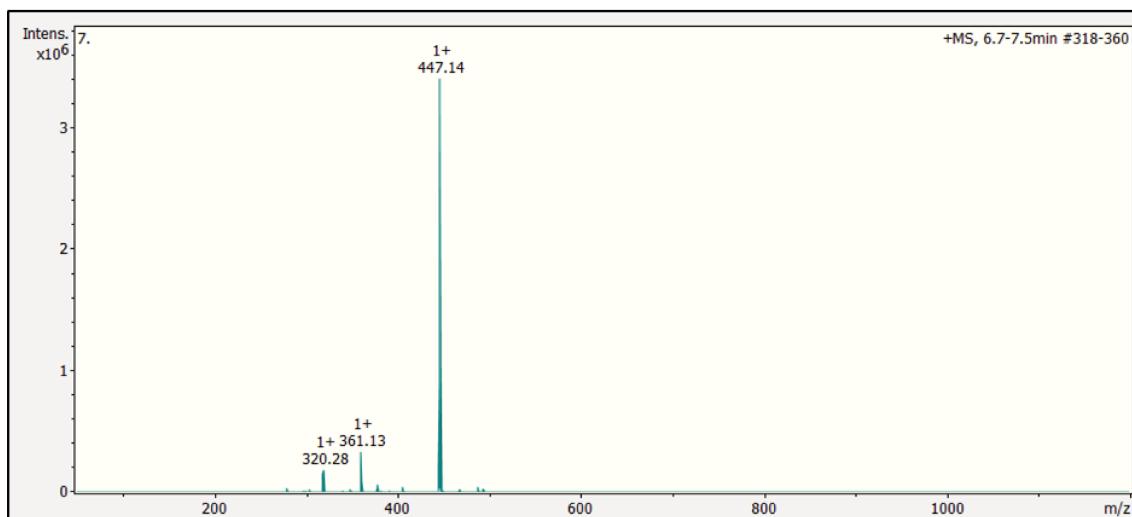


Figure 5-21. Spectre de masse (HPLC-MS) de ANQ-MMA

5.2.2.3. Synthèse de ANQ-ST

5.2.2.3.1. *Synthèse de l'iodure de 4-vinylbenzyle*

Un mélange de chlorure de 4-vinylbenzyle (5,0 g, 32,9 mmol) et d'iodure de sodium (7,0 g, 42,7 mmol) dans 150 mL d'acétone a été mis à chauffer à reflux sous argon pendant 20 h dans un ballon monocol de 500 mL. Après refroidissement à température ambiante, le mélange a été versé dans 150 mL d'eau ultra pure, l'acétone a été évaporé à l'évaporateur rotatif et le produit a été extrait au dichlorométhane. Puis, pour neutraliser l'excès d'iode, la phase organique a été lavée 2 fois avec 100 mL d'eau ultra pure saturée en Na_2SO_3 . Ensuite, la phase organique a été lavée 2 fois avec 100 mL d'eau ultra pure et séchée sur sulfate de magnésium. Après avoir éliminé le solvant à l'évaporateur rotatif, 7,9 g de produit ont été obtenus. Le produit a été conservé sous argon au congélateur.

Rendement : 99 %

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ en ppm), δ : 7,38 (s, 4H, H aromatiques), 6,74 (dd, J = 17,6, 10,7 Hz, 1H, position 6), 5,82 (dd, J = 17,6, 0,7 Hz, 1H, position 7), 5,32 (dd, 10,7, 0,7 Hz, 1H, position 7), 4,50 (s, 2H, position 1). (Figure 5-23) Indexation Figure 5-22

RMN ^{13}C (400 MHz, CDCl_3 , δ en ppm), δ : 138,95 (C_2), 137,32 (C_5), 136,39 (C_6), 129,13 (C_3), 126,81 (C_4), 114,58 (C_7), 6,09 (C_1). (Figure 5-24)

RMN ^1H - ^{13}C HSQC (400 MHz, CDCl_3) : Les signaux observés confirment les résultats de RMN ^1H et RMN ^{13}C . (Figure 5-25)

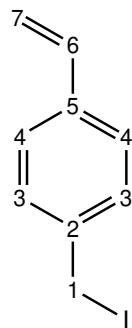


Figure 5-22. Indexation des carbones observés sur le spectre RMN ^{13}C de l'iodure de 4-vinylbenzyle

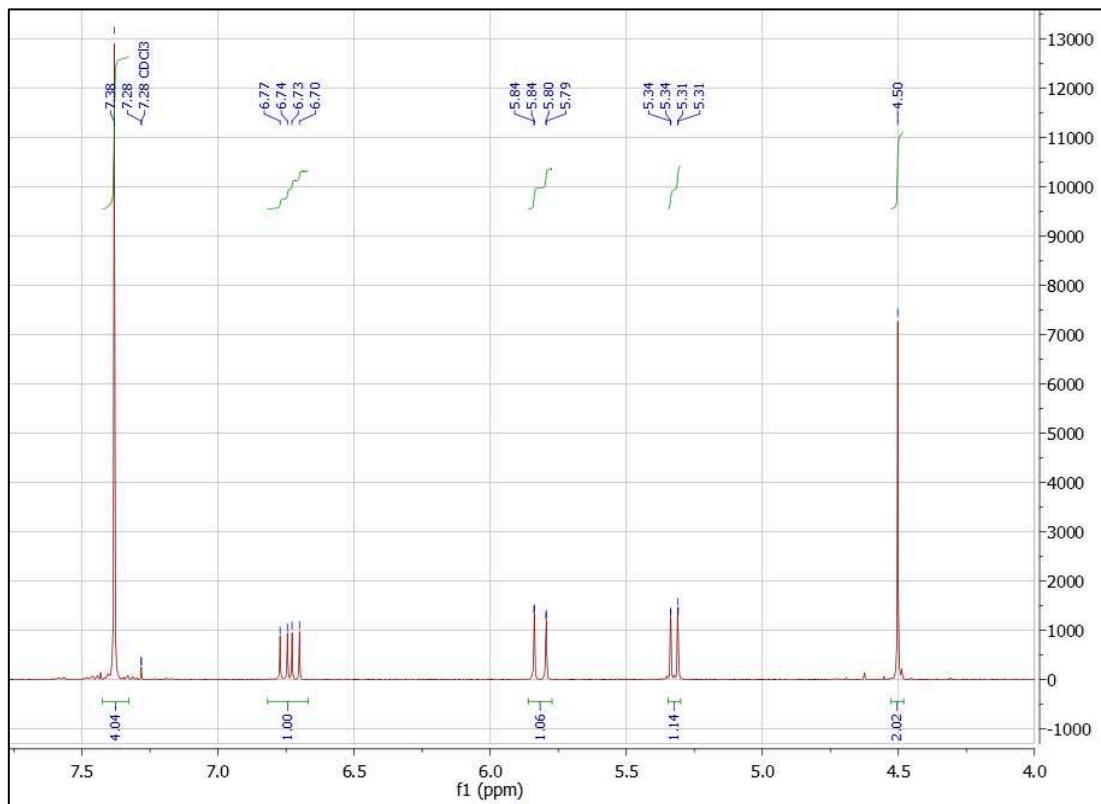


Figure 5-23. Spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) de l'iodure de 4-vinylbenzyle

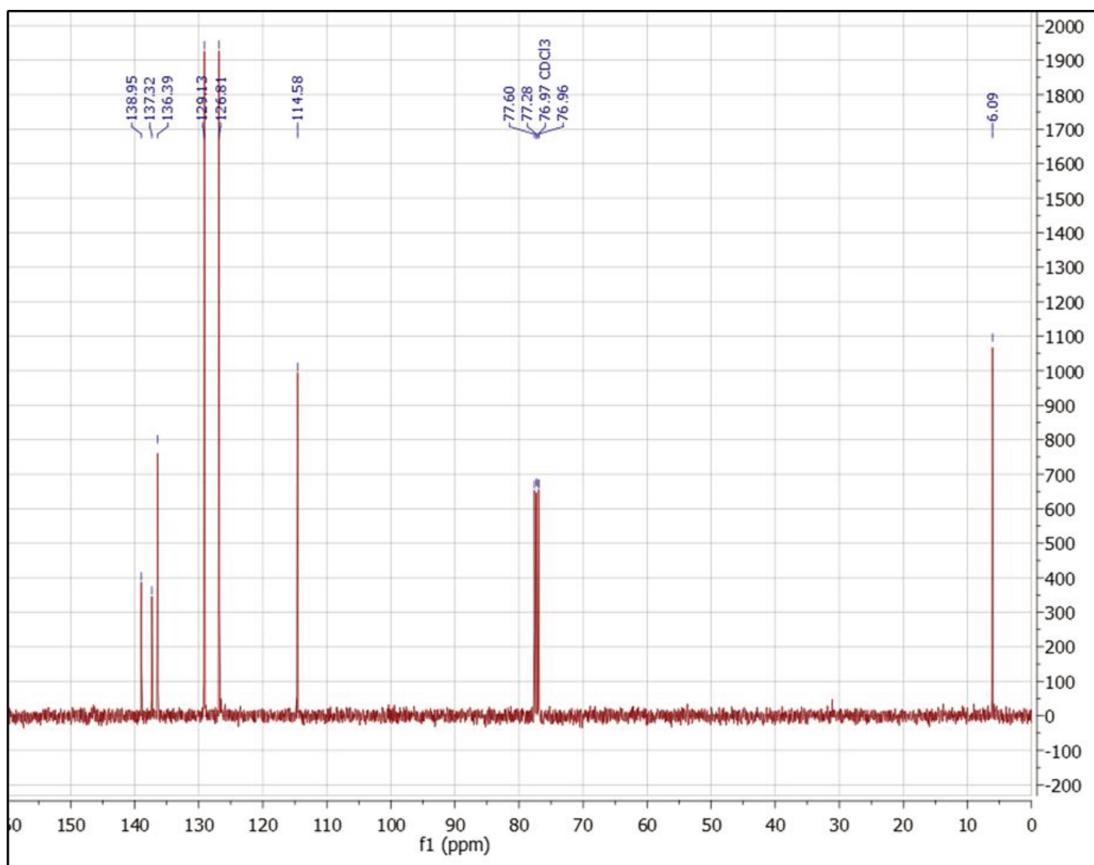


Figure 5-24. Spectre RMN ^{13}C (CDCl_3 , 400 MHz) de l'iodure de 4-vinylbenzyle

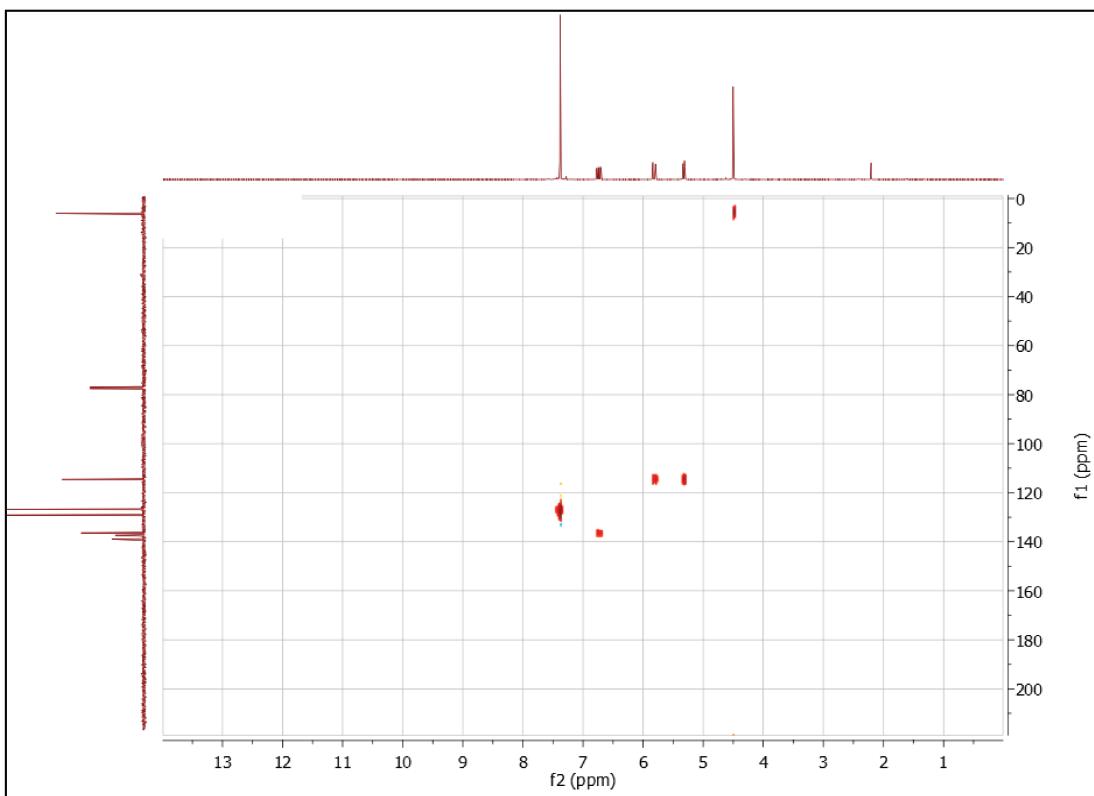


Figure 5-25. Spectre RMN ^1H - ^{13}C HSQC (CDCl_3 , 400 MHz) de l'iodure de 4-vinylbenzyle

5.2.2.3.2. Etape 3' : synthèse du 9-((4-vinylbenzyloxy)méthyl)anthracène-10-carbaldéhyde

Dans un ballon bicol de 250 mL, 287 mg de sodium hydride (7,2 mmol) et 35 mg d'éther 18-couronne-6 ont été ajoutés à 10 mL de THF. Le mélange a été placé sous argon et refroidi dans un bain eau-glace. 1,00 g (4,23 mmol) de 10-(hydroxymethyl)anthracène-9-carbaldéhyde dissous dans 100 mL de THF ont doucement été ajoutés. Après 1h sous agitation à température ambiante sous argon, le mélange a été placé dans un bain eau-glace et 1,76 g (7,2 mmol) d'iodure de 4-vinylbenzyle, dilués dans 10 mL de THF et dégazés sous argon, ont été ajoutés goutte à goutte. Le mélange a été mis sous agitation sous argon à température ambiante pendant 24 h. Ensuite, 10 mL d'eau ultra pure ont été ajoutés et le THF a été évaporé à l'évaporateur rotatif. Le produit a été extrait au dichlorométhane et séché sur sulfate de magnésium. Le dichlorométhane a été évaporé à l'évaporateur rotatif. Ensuite le solide a été lavé 2 fois avec 50 mL d'hexane froid et purifié sur colonne (gel de silice) en utilisant un mélange acétate d'éthyle-cyclohexane (1:9, v/v) comme éluant. 490 mg de produit ont été obtenus sous forme de liquide visqueux jaune. Le produit a été stocké au réfrigérateur.

Rendement : 33 %

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ en ppm), δ : 11,46 (s, 1H, CHO), 8,87 (d, J = 8,8 Hz, 2H, position 13), 8,36 (d, J = 8,8 Hz, 2H, position 14), 7,61 (td, 4H, positions 4 et 7), 7,42 (dd, 4H, positions 5 et 6), 6,78 (dd, J = 17,6, 10,9 Hz, 1H, position 16), 5,82 (dd, J =17,6, 0,8Hz, 1H, CH_2), 5,42 (s, 2H, position 1), 5,31 (dd, J = 10,9, 0,8 Hz, 1H, CH_2), 4,73 (s, 2H, position 11). (Figure 5-27)
Indexation Figure 5-26

RMN ^{13}C (400 MHz, CDCl_3 , δ en ppm), δ : 193,96 (C_{10}), 137,57 (C_2), 137,45 (C_{15}), 136,75 (C_{12}), 136,60 (C_{16}), 131,28 (C_8), 130,53 (C_9), 128,45 (C_5), 128,33 (C_6), 126,82 (C_3), 126,46 (C_7), 126,36 (C_4), 125,23 (C_{14}), 124,07 (C_{13}), 114,18 (C_{17}), 72,71 (C_{11}), 64,05 (C_1). (Figure 5-28)

RMN ^1H - ^{13}C HSQC (400 MHz, CDCl_3) : Les signaux observés confirment les résultats de RMN ^1H et RMN ^{13}C . (Figure 5-29)

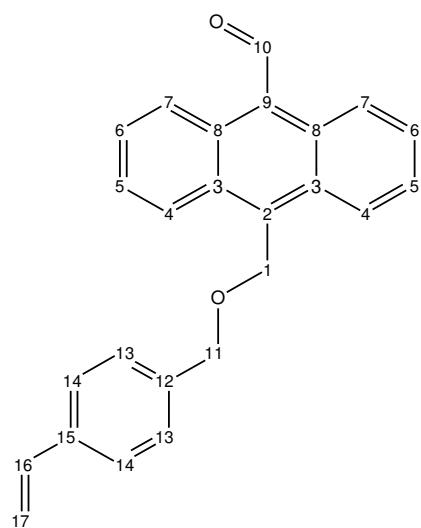


Figure 5-26. Indexation des carbones observés sur le spectre RMN ^{13}C de 9-((4-vinylbenzyloxy)méthyl)anthracène-10-carbaldéhyde

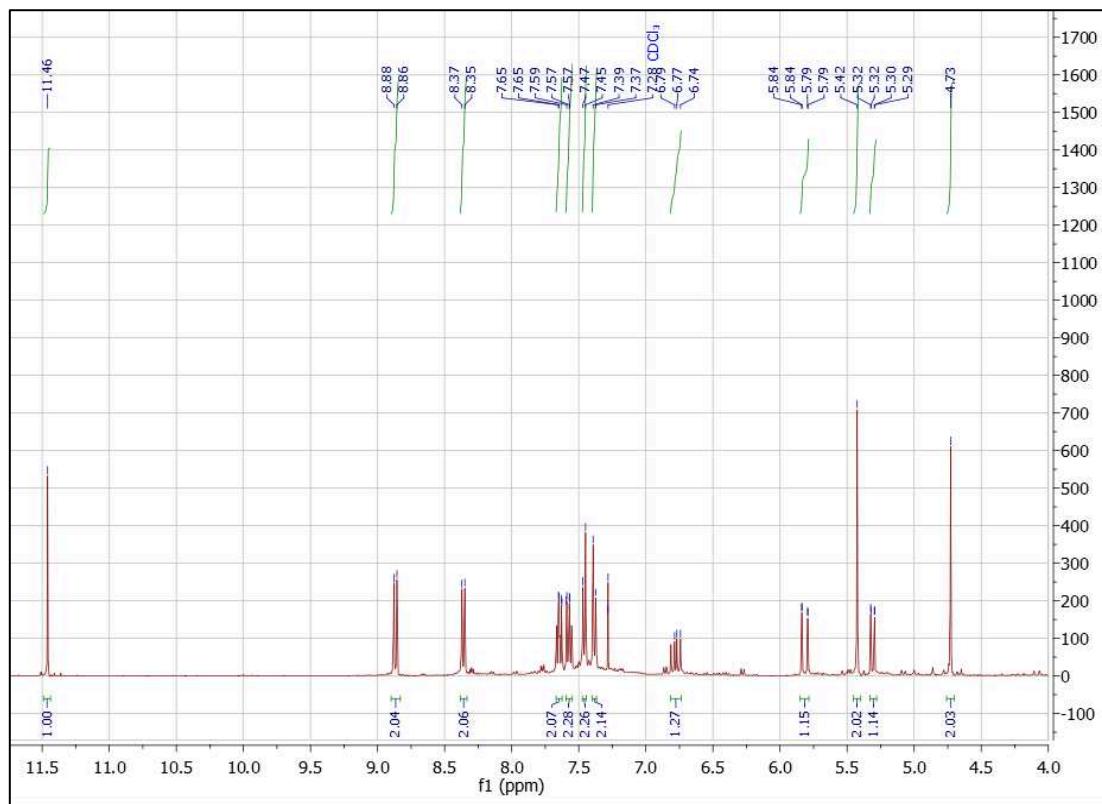


Figure 5-27. Spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) du 9-((4-vinylbenzyloxy)méthyl)anthracène-10-carbaldéhyde

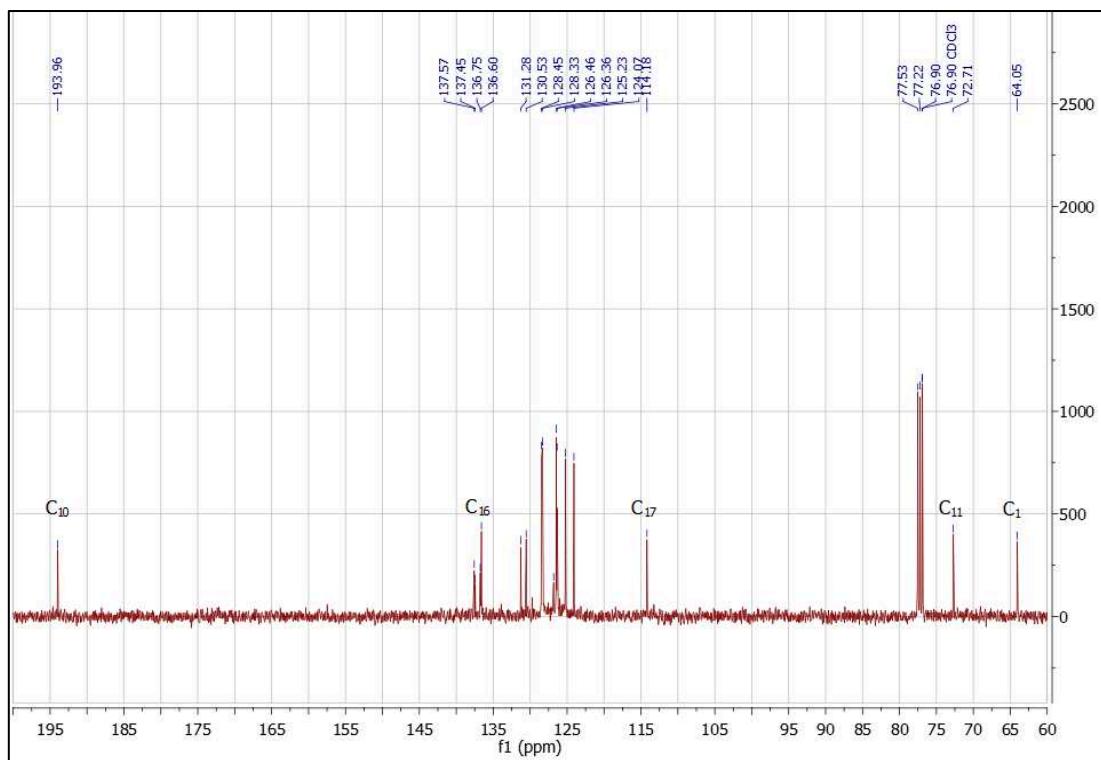


Figure 5-28. Spectre RMN ^{13}C (CDCl_3 , 400 MHz) du 9-((4-vinylbenzyloxy)méthyl)anthracène-10-carbaldéhyde

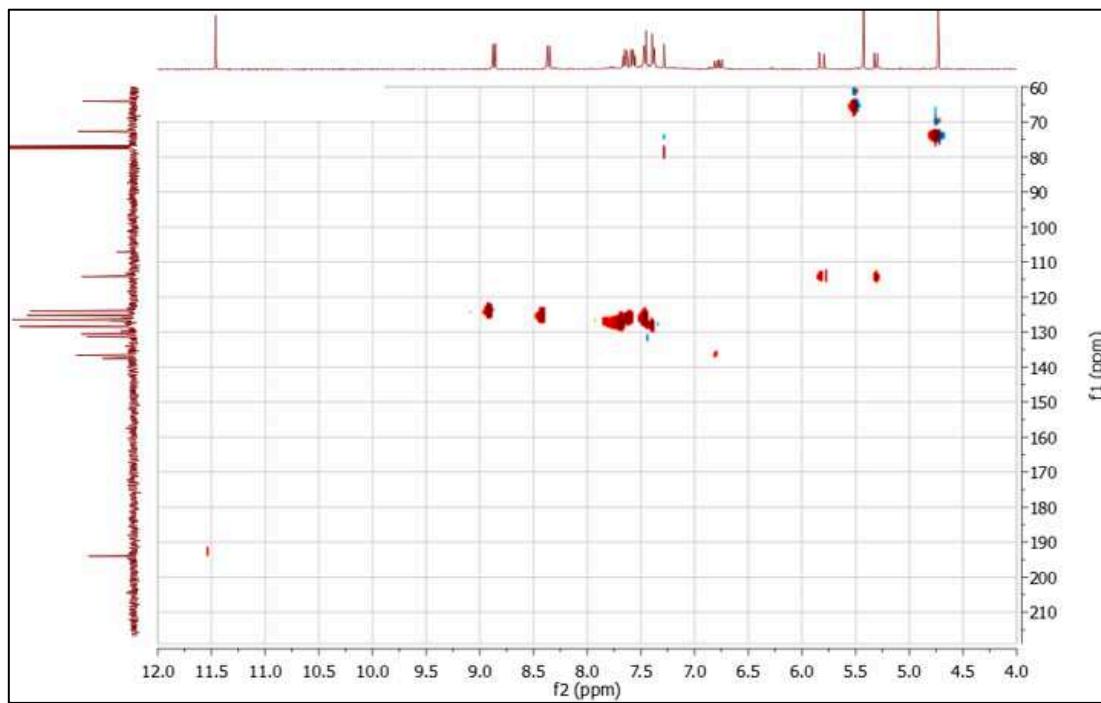


Figure 5-29. Spectre RMN ^1H - ^{13}C HSQC (CDCl_3 , 400 MHz) du 9-((4-vinylbenzyloxy)méthyl)anthracène-10-carbaldéhyde

5.2.2.3.3. Etape 4' : synthèse de ((10-((4-vinylbenzyloxy)méthyl)anthracène-9-yl)méthylèneamino)quinoline-8-ol (ANQ-ST)

100 mL d'une solution éthanolique contenant du 9-((4-vinylbenzyloxy)méthyl)anthracène-10-carbaldéhyde (380 mg, 1,08 mmol), du 5-amino-8-hydroxyquinoline dihydrochloride (252 mg, 1,08 mmol) et 10 gouttes de triéthylamine ont été mis à chauffer à reflux pendant 4h dans un ballon bicol de 250 mL. Ensuite le solvant a été éliminé à l'évaporateur rotatif et le produit a été lavé 2 fois avec 100 mL de diéthyléther. Le solide a été purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant un mélange acétate d'éthyle-cyclohexane (1:9, v/v) comme éluant. 160 mg de produit ANQ-ST ont été obtenus sous forme de poudre brune orangée. Le produit a été stocké à température ambiante à l'obscurité.

Rendement : 30 %

Température de fusion : 210°C

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ en ppm), δ : 9,84 (s, 1H, position 10), 8,89 (dd, J = 4,2, 1,6 Hz, 1H, position 15), 8,85 (dd, j = 8,5, 1,6 Hz, 1H, position 13), 8,78 (m, 2H, position 22), 8,44 (m, 2H, position 23), 7,60 (m, 4H, positions 4 et 7), 7,52 (dd, J = 8,5, 4,5 Hz, 1H, position 14), 7,44 (m, 5H, positions 5, 6 et 19), 7,31 (m, 1H, position 18), 6,77 (dd, J = 17,6, 10,9 Hz, 1H, position 25), 5,80 (dd, J = 17,6, 0,8 Hz, 1H, CH_2), 5,57 (s, 2H, position 1), 5,29 (dd, J = 10,9, 0,8 Hz, 1H, CH_2), 4,76 (s, 2H, position 20). (Figure 5-31) Indexation Figure 5-30

RMN ^{13}C (400 MHz, CDCl_3 , δ en ppm), δ : 158,84 (C_{10}), 151,33(C_{17}), 148,59 (C_{15}), 140,88 (C_{11}), 138,33 (C_{16}), 137,87 (C_2), 137,35 (C_{21}), 136,64 (C_{25}), 133,48 (C_{13}), 132,39 (C_{24}), 130,90 (C_9), 130,34 (C_8), 129,69 (C_3), 128,38 (C_5), 126,67 (C_6), 126,41 (C_7), 126,22 (C_4), 125,52 (C_{22}), 125,19 (C_{12}), 124,14 (C_{23}), 122,00 (C_{14}), 114,02 (C_{19}), 113,94 (C_{26}), 109,72 (C_8), 72,38 (C_{20}), 64,20 (C_1). (Figure 5-32)

RMN ^1H - ^{13}C HSQC (400 MHz, CDCl_3) : Les signaux observés confirment les résultats de RMN ^1H et RMN ^{13}C . (Figure 5-33)

LC-MS : calculé pour (ANQ-ST + H^+) : 495. Trouvé : 495,18. (Figure 5-34)

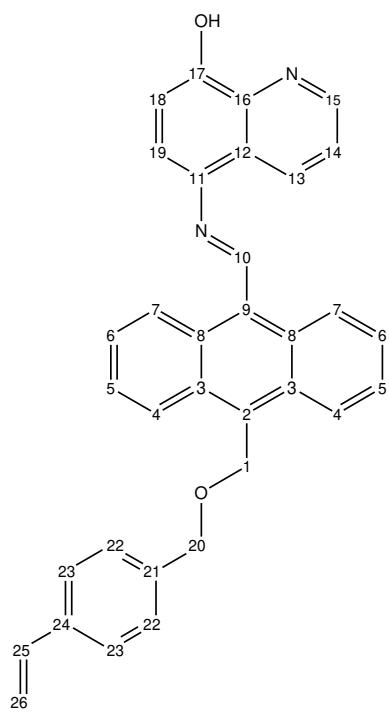


Figure 5-30. Indexation des carbones observés sur le spectre RMN ^{13}C de ANQ-ST

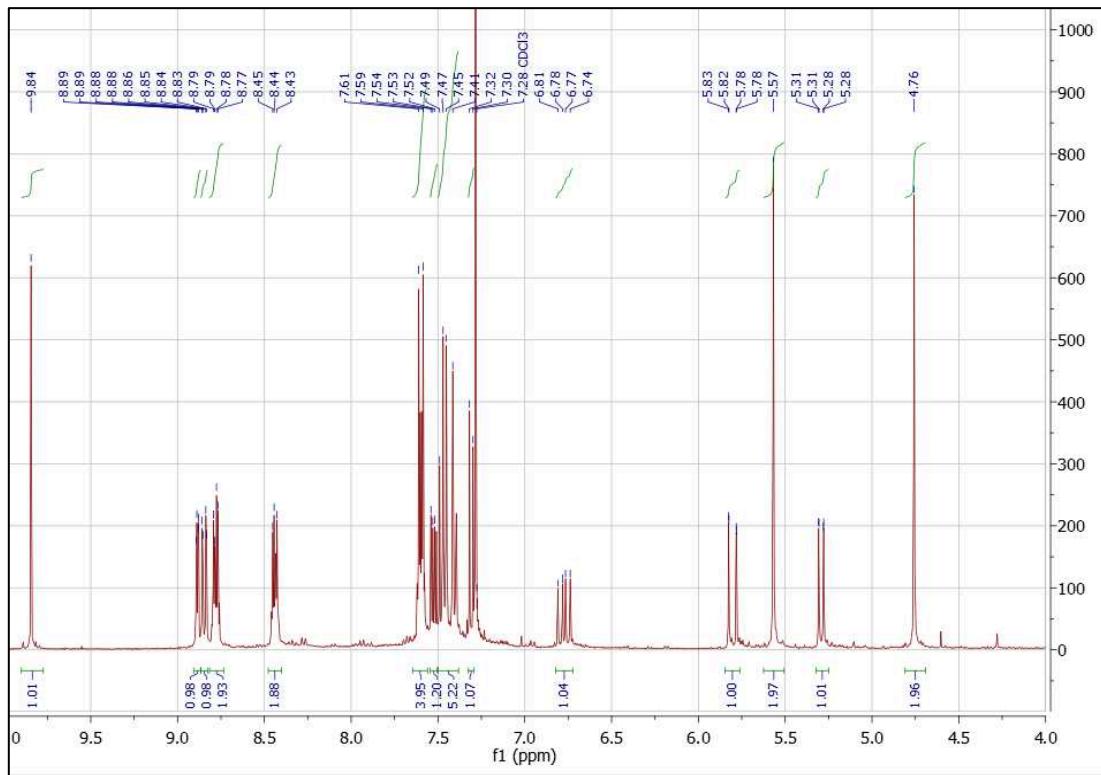


Figure 5-31. Spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) de ANQ-ST

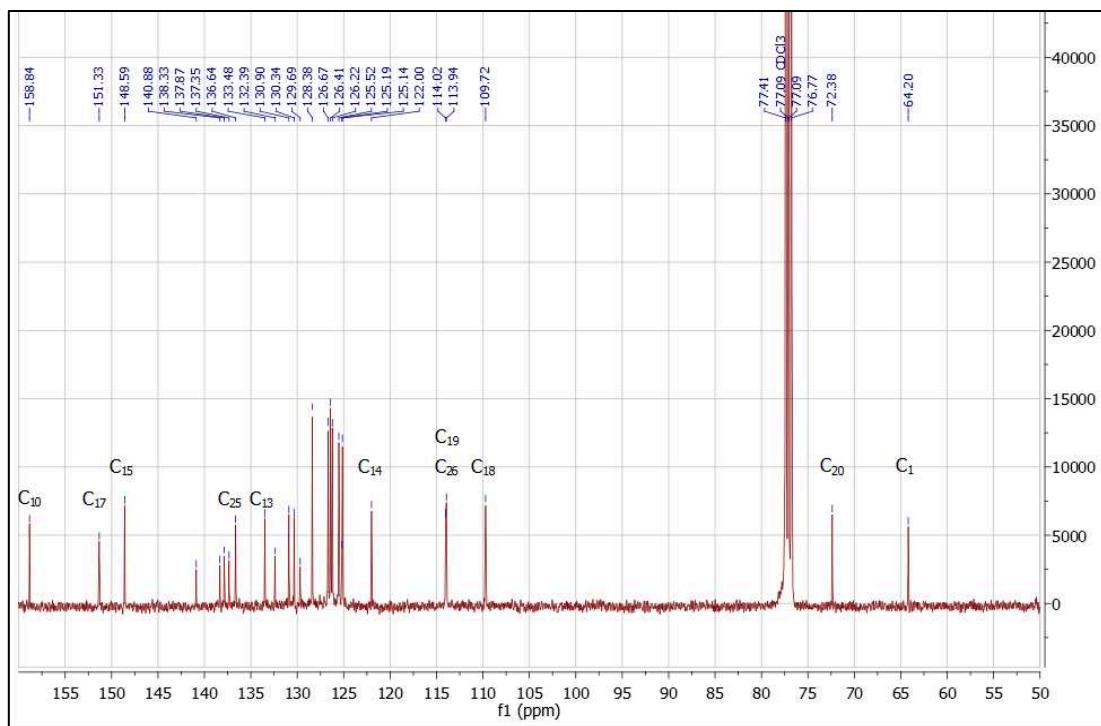


Figure 5-32. Spectre RMN ^{13}C (CDCl_3 , 400 MHz) de ANQ-ST

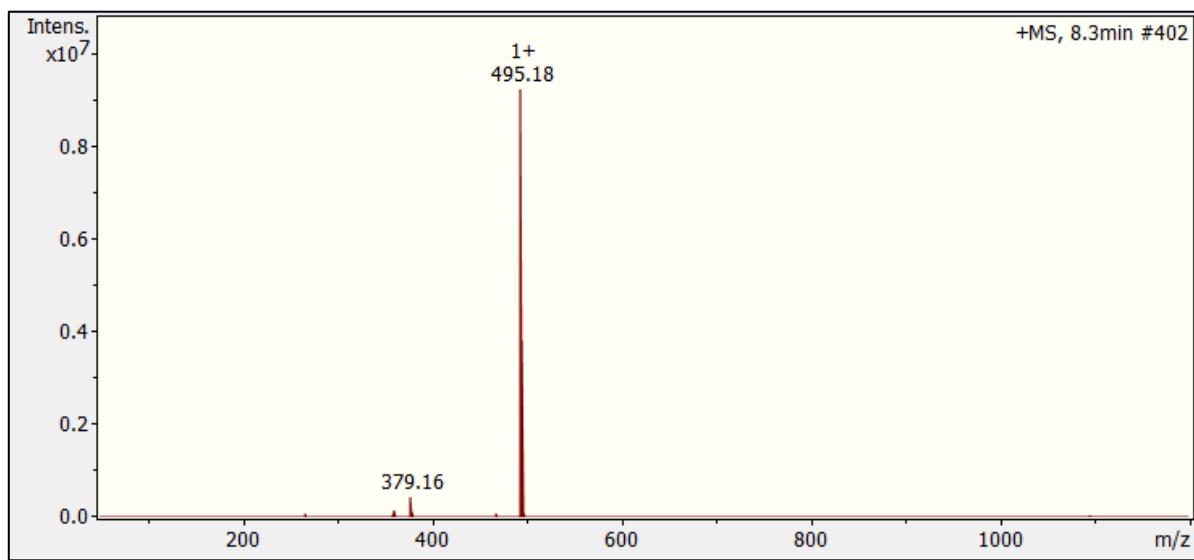


Figure 5-33. Spectre de masse (HPLC-MS) de ANQ-ST

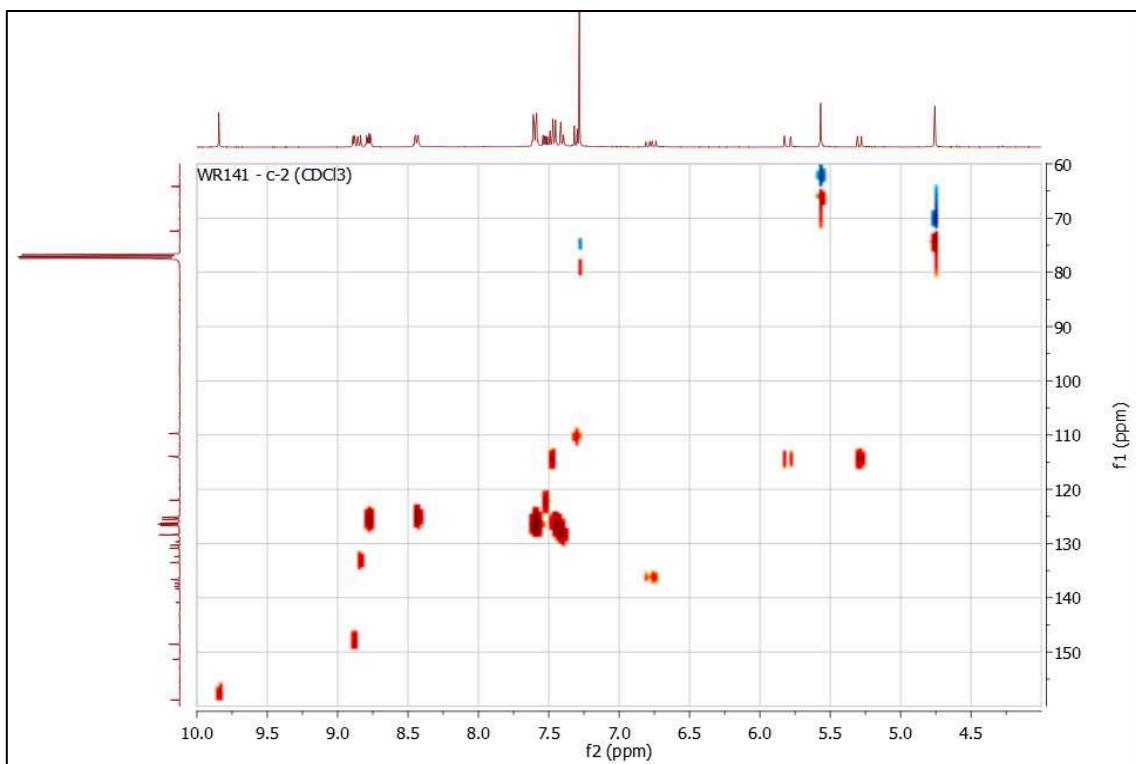


Figure 5-34. Spectre RMN ^1H - ^{13}C HSQC (CDCl_3 , 400 MHz) de ANQ-ST

5.3. Absorption UV-visible

5.3.1. Spectres d'absorption de ANQ, ANQ-MMA et ANQ-ST (Chapitre 2)

Les spectres d'absorption UV-visible de ANQ, ANQ-MMA et ANQ-ST ($50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ont été enregistrés à température ambiante dans un mélange acétone-eau ultra pure (4:1, v/v). Les spectres d'absorption de ANQ, ANQ-MMA et ANQ-ST ($50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) en présence de plomb (II) ($100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ont également été enregistrés dans les mêmes conditions. Le nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a été utilisé comme source de plomb (II). Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz.

5.3.2. Etude de la complexation du plomb (II) par ANQ-MMA ou ANQ-ST (Chapitre 2)

Pour étudier la complexation de ANQ-MMA ou ANQ-ST avec le plomb (II), des spectres UV-visible ont été enregistrés à température ambiante dans un mélange acétone-eau ultra pure (4:1, v/v). Le nitrate de plomb (II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a été utilisé comme source de plomb (II).

Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz. La somme des concentrations en plomb (II) (variant de 0,01 à 0,09 mmol.L⁻¹) et en ANQ-MMA ou ANQ-ST (variant de 0,01 à 0,09 mmol.L⁻¹) a été maintenue constante (0,1 mmol.L⁻¹) mais le ratio ligand/plomb (II) varie de 0,19 à 6,14. Les ratios ligand/plomb (II) utilisés sont : 0,19 ; 0,32 ; 0,39 ; 0,61 ; 0,92 ; 1,38 ; 2,13 ; 2,57 ; 2,85 ; 3,17 ; 3,54 ; 4,56 et 6,14. Pour chaque monomère, 14 spectres ont été enregistrés. A l'équilibre, la distribution des différentes espèces (ligand libre, complexe 1:1, complexe 1:2) ainsi que les constantes de stabilité ont été calculées par le Dr Katri Laatikainen (Laboratory of Computational and Process Engineering, Lappeenranta-Lahti University of Technology LUT, Finlande) en utilisant un programme commercial (HypSpec) basé sur la méthode des moindres carrés.^{1,2}

5.3.3. Etude préalable de la complexation des monomères avant polymérisation (Chapitre 3)

Pour étudier la complexation de ANQ-MMA ou ANQ-ST avec le plomb (II) avant l'étape de polymérisation, des spectres UV-visible ont été enregistrés à 80°C dans 4 différents solvants : le DMSO, un mélange DMSO-2-méthoxyéthanol (1:1, v/v), un mélange le DMSO-MeOH (1:1, v/v) et un mélange le DMSO-ACN (1:1, v/v). Le nitrate de plomb (II) Pb(NO₃)₂ et le perchlorate de plomb (II) Pb(ClO₄)₂ ont été utilisés comme sources de plomb (II).

Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz. La somme des concentrations en plomb (II) (variant de 0,01 à 0,09 mmol.L⁻¹) et en ANQ-MMA ou ANQ-ST (variant de 0,01 à 0,09 mmol.L⁻¹) a été maintenue constante (0,1 mmol.L⁻¹) mais le ratio ligand/plomb (II) varie de 0,19 à 6,14. Les ratios ligand/plomb (II) utilisés sont : 0,19 ; 0,32 ; 0,39 ; 0,61 ; 0,92 ; 1,38 ; 2,13 ; 2,57 ; 2,85 ; 3,17 ; 3,54 ; 4,56 et 6,14. Pour les deux monomères, 14 spectres ont été enregistrés dans les 4 solvants étudiés et en utilisant les 2 sels de plomb (II) comme source de plomb (II). A l'équilibre, la distribution des différentes espèces (ligand libre, complexe 1:1, complexe 1:2) ainsi que les constantes de stabilité ont été calculées par le Dr Katri Laatikainen (Laboratory of Computational and Process Engineering, Lappeenranta-Lahti University of Technology LUT, Finlande) en utilisant un programme commercial (HypSpec).

5.4. Elaboration des IIPs et NIPs (Chapitre 3)

5.4.1. Test de polymérisation de ANQ-MMA et ANQ-ST

Un test de polymérisation a été réalisé pour les monomères ANQ-MMA et ANQ-ST. Pour cela, 30 mg de monomère ont été solubilisés dans 30 mL de THF dans un ballon de 100 mL. 20 équivalents de MMA ont été ajoutés et le mélange a été mis sous bullage à l'argon pendant 15 minutes. 20 mg d'AIBN ont ensuite été introduit et le mélange a été purgé à l'argon pendant 5 minutes puis mis à reflux sous argon pendant 24h. Enfin, après refroidissement, le mélange a été versé goutte à goutte dans 100 mL d'éthanol. Le précipité formé a été analysé par RMN ¹H (Figure 3-3 et Figure 3-4).

5.4.2. Synthèse des IIPs et NIPs

Les IIPs et NIPs ont été synthétisés par polymérisation par précipitation. Les quantités de réactifs et les solvants utilisés sont indiqués dans le Tableau 5-1. Pour la préparation des IIPs, le plomb (II), le monomère fonctionnel ANQ-ST et le solvant (20 mL) ont été introduits dans un tube de polymérisation en verre pyrex de 35 mm de diamètre et de volume de 120 mL. Le mélange a été agité 1 h sous agitation magnétique. Pour les NIPs, seuls ANQ-ST et le solvant ont été ajoutés. Le ratio monomères/solvant est de 10 % en masse. Ensuite, l'agent de réticulation et le comonomère éventuel ont été ajoutés et le tube a été agité manuellement avant d'être purgé à l'argon pendant 15 minutes. L'amorceur a ensuite été introduit et le mélange a été dégazé pendant 10 minutes à l'argon. Les tubes ont ensuite été placés dans un four d'hybridation UVP HB-100 Hybridizer avec une rotation de 8 rpm suivant l'axe des tubes. En partant de 30°C, la température du four d'hybridation a été augmentée de 5°C toutes les 15 minutes jusqu'à atteindre 80°C. Après 24h de réaction, les polymères ont été filtrés sur membrane Durapore® (PVDF hydrophile, 0,1 µm, 47 mm) et rincés 4 fois avec 50 mL de DMSO, 4 fois avec 50 mL de dichlorométhane et 4 fois avec 50 mL d'acétone.

Du poly(EGDMA) et du poly(DVB) ont été synthétisés dans les mêmes conditions en utilisant un mélange DMSO/2-méthoxyéthanol (1:1, v/v) comme solvant.

Partie Expérimentale

Tableau 5-1. Solvants et quantités de réactifs utilisés lors de la polymérisation et rendements obtenus

	Cible (Pb^{2+})		Monomère fonctionnel (ANQ-ST)		Comonomère (MMA)		Agent de réticulation		Solvant	Amorceur (AIBN)	Masse	Rendement (%)	
	éq.	mmol	éq.	mmol	éq.	mmol	nature	éq.	mmol				
IIP A	1	0,21	2,4	0,50	/		EGDMA	40,0	8,40	DMSO/MeOH (1:1, v/v)	0,25	1,77	93
NIP A	/		2,4	0,50	/			40,0	8,40	DMSO/MeOH (1:1, v/v)	0,25	1,88	98
IIP B	1	0,23	2,0	0,46	/			40,0	9,20	DMSO/2-méthoxyéthanol (1:1, v/v)	0,25	1,78	87
NIP B	/		2,0	0,46	/			40,0	9,20	DMSO/2-méthoxyéthanol (1:1, v/v)	0,25	2,00	98
IIP C	1	0,085	2,4	0,20	3,6	0,30		114,1	9,75	DMSO/MeOH (1:1, v/v)	0,25	1,17	57
NIP C	/		2,4	0,20	3,6	0,30		114,1	9,75	DMSO/MeOH (1:1, v/v)	0,25	1,83	89
IIP D	1	0,091	2,0	0,19	3,0	0,27		100,0	9,10	DMSO/2-méthoxyéthanol (1:1, v/v)	0,25	1,90	98
NIP D	/		2,0	0,19	3,0	0,27		100,0	9,10	DMSO/2-méthoxyéthanol (1:1, v/v)	0,25	1,58	81
IIP E	1	0,15	2,4	0,35	/		DVB	115,0	17,25	DMSO/MeOH (1:1, v/v)	0,30	1,60	66
NIP E	/		2,4	0,35	/			115,0	17,25	DMSO/MeOH (1:1, v/v)	0,30	2,24	93
IIP F	1	0,16	2,0	0,32	/			100,0	16,00	DMSO/2-méthoxyéthanol (1:1, v/v)	0,30	1,96	85

5.4.3. Test de lavage des polymères à l'acide nitrique et à l'EDTA

Un test de résistance des polymères au lavage a été réalisé. Pour cela, 80 mg de copolymère contenant 1 équivalent de ANQ-ST pour 20 équivalents de MMA ont été solubilisés dans 40 mL de THF dans un ballon de 100 mL. 6 mL d'acide nitrique à 2 mol.L⁻¹ (pro analysis, Fisher Scientific) ou d'EDTA à 0,1 mol.L⁻¹ ont été ajoutés et le mélange a été agité 24 h. L'acide a ensuite été neutralisé avec une solution de K₂CO₃ et le THF a été évaporé à l'évaporateur rotatif. Après extraction au dichlorométhane et séchage sur sulfate de magnésium, le produit a été analysé par RMN ¹H et ¹³C (Figure 5-35 pour le test avec l'acide nitrique et Figure 5-36 pour le test avec l'EDTA).

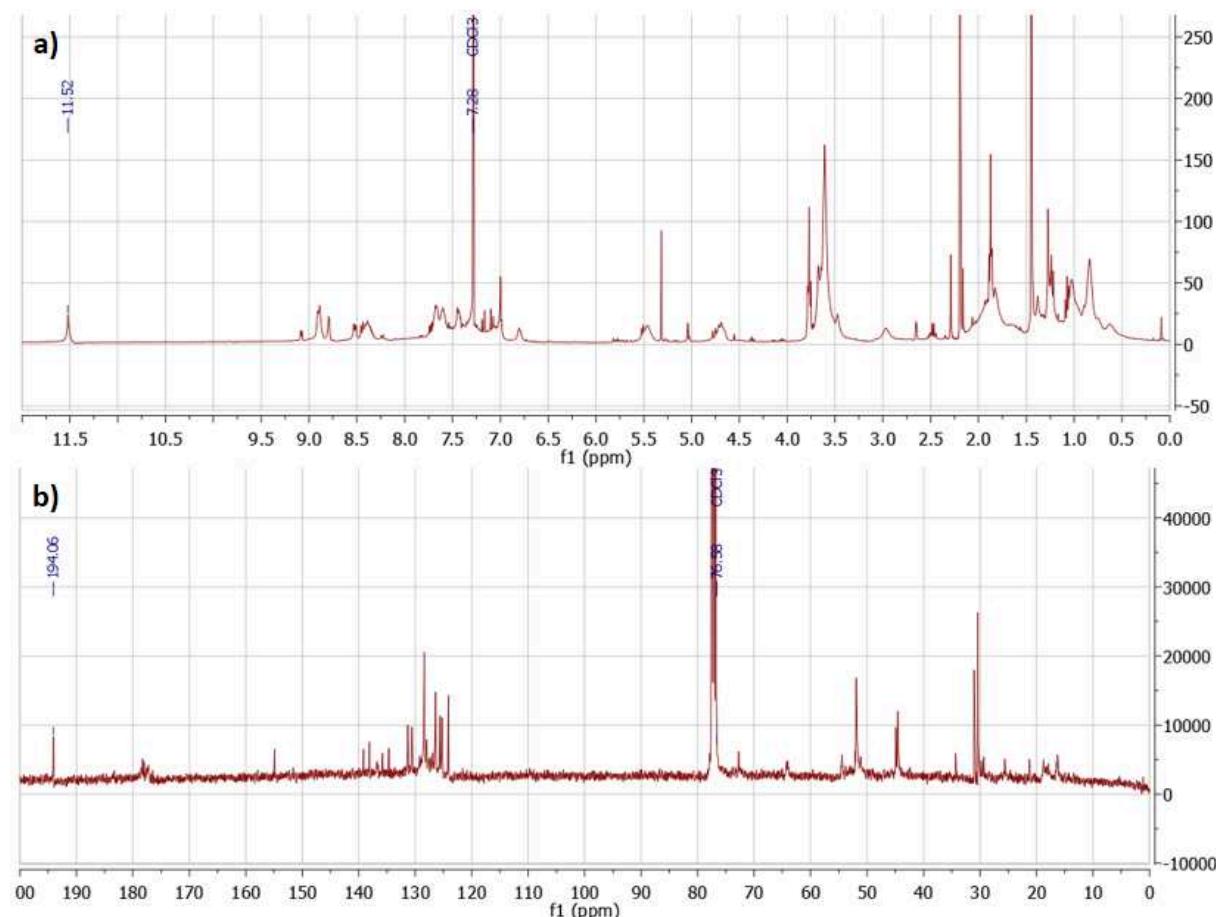


Figure 5-35. Spectres a) RMN ¹H ($CDCl_3$, 400 MHz) et b) RMN ¹³C ($CDCl_3$, 400 MHz) d'un copolymère contenant 1 équivalent de ANQ-ST et 20 équivalents de MMA mis en contact 24 h avec de l'acide nitrique

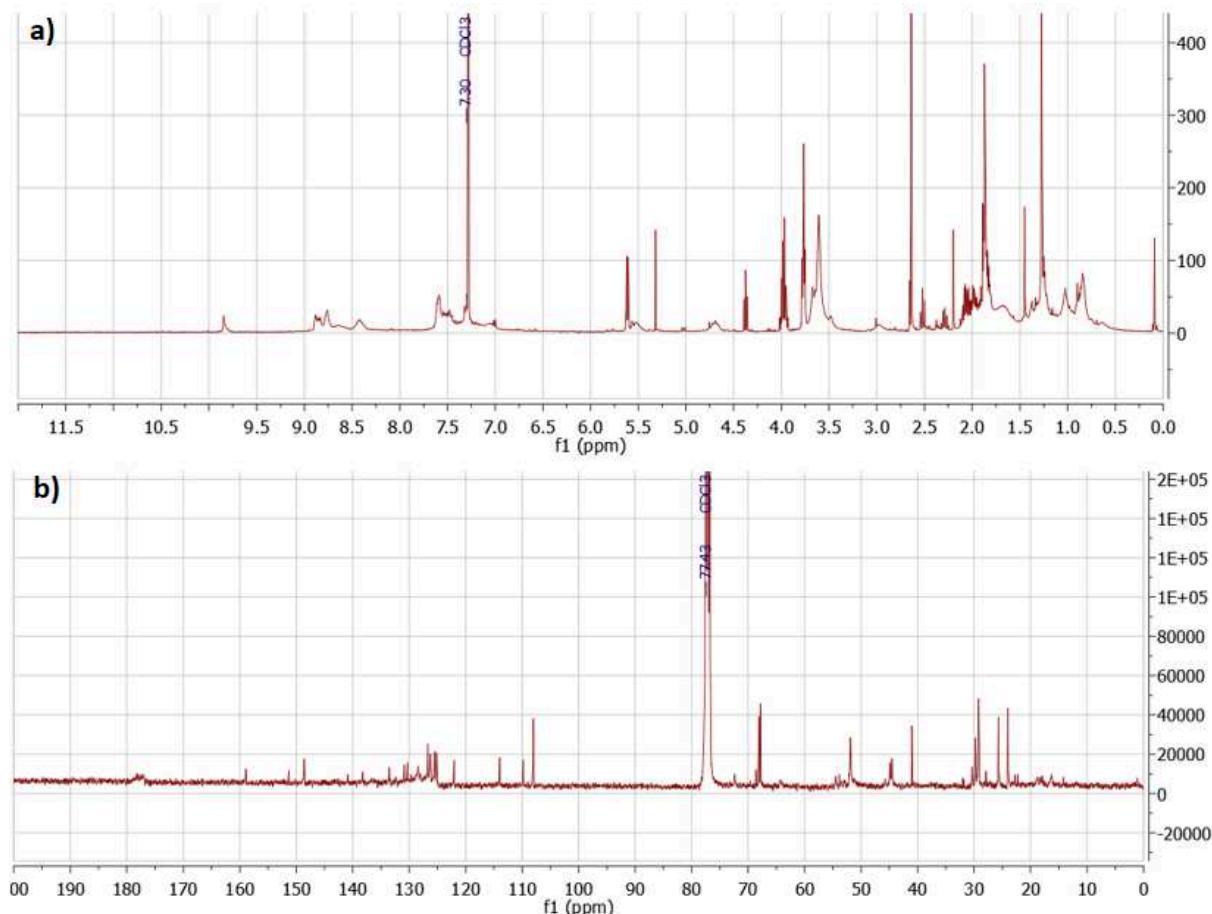


Figure 5-36. Spectres a) RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) et b) RMN ^{13}C (CDCl_3 , 400 MHz) d'un copolymère contenant 1 équivalent de ANQ-ST et 20 équivalents de MMA mis en contact 24 h avec de l'acide éthylènediaminetéraacétique (EDTA)

5.4.4. Procédure de lavage des polymères

La procédure de lavage est identique pour tous les polymères. Le polymère a été placé dans un tube Corning[®] de 50 mL. 20 mL d'une solution d'EDTA à 0,1 M, ajusté à $\text{pH} = 8$ avec de l'hydroxyde de sodium, ont été ajoutés et le tube a été agité pendant 2h avec un agitateur orbitalaire à 200 rpm. Puis, le tube a été mis dans un bain à ultrasons pendant 2h. Le polymère a ensuite été filtré. Après acidification avec 20 μL HNO_3 (pro analysis, Fisher Scientific) pour 20 mL, le filtrat a été analysé par ICP-MS. L'opération a été répétée jusqu'à ce que la teneur en plomb (II) dans le filtrat soit proche de la limite de détection. Enfin le polymère a été rincé 2 fois avec 50 mL d'acétone et séché sous vide pendant 24h.

5.5. Détermination des propriétés d'adsorption des polymères (Chapitre 4)

Les isothermes d'adsorption du plomb (II) des polymères ont été établies dans de l'eau ultra pure tamponnée à pH=6 avec le tampon HEPES. 10 mg de polymères ont été introduits dans un tube Corning© de 15 mL. 10 mL de solution aqueuse tamponnée contenant 0 ; 0,02 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,5 ; 1,0 ; 4,0 ; 10,0 ou 60 mg.L⁻¹ de plomb (II) ont été ajoutés. Après 24h d'agitation, la solution a été filtrée, acidifiée (0,1% HNO₃, pro analysis, Fisher Scientific) et le filtrat a été analysé par ICP-MS. Par manque de polymères, ces expériences n'ont pas été dupliquées.

5.6. Mesures de spectroscopie de fluorescence

5.6.1. Fluorescence de ANQ et des monomères ANQ-MMA et ANQ-ST (Chapitre 2)

Toutes les mesures ont été réalisés à température ambiante, dans un mélange acétone-eau ultra pure (4:1, v/v). Les sources de métaux utilisés sont : AgNO₃, CaCO₃, NaNO₃, CdSO₄, Co(NO₃)₂, CuSO₄, Pb(NO₃)₂, ZnSO₄, Al(NO₃)₃ et Fe(NO₃)₃.

La fluorescence de ANQ, ANQ-MMA et ANQ-ST a été étudiée à différentes concentrations de plomb (II). Pour ANQ-MMA et ANQ-ST, des solutions contenant 50 µmol.L⁻¹ du fluorooionophore et 0, 5, 10, 30, 50, 100 et 300 µmol.L⁻¹ de plomb (II) ont été préparées et analysées. Pour ANQ, des solutions contenant 50 µmol.L⁻¹ du ligand et 0, 100, 200, 300, 400 et 500 µmol.L⁻¹ de plomb (II) ont été préparées et analysées.

Les signaux de fluorescence des deux monomères synthétisés ANQ-MMA et ANQ-ST ont été mesurés en présence de différents ions. Des solutions contenant 50 µmol.L⁻¹ du fluorooionophore ANQ-MMA ou ANQ-ST et 200 µmol.L⁻¹ d'argent (I), de sodium (I), de calcium (II), de cadmium (II), de cobalt (II), de cuivre (II), de plomb (II), de zinc (II), d'aluminium (III) ou de fer (III) ont été préparées et analysées.

Enfin pour ANQ, ANQ-MMA et ANQ-ST, les signaux de fluorescence de solutions contenant 50 µmol.L⁻¹ de fluorooionophore, 100 µmol.L⁻¹ de plomb (II) et 100 µmol.L⁻¹ d'un ion interférent ont été préparées et analysées. Les ions interférents choisis sont l'argent (I), le sodium (I), le calcium (II), le cadmium (II), le cobalt (II), le cuivre (II), le zinc (II), l'aluminium (III) et le fer (III).

5.6.2. Fluorescence des polymères (Chapitre 4)

Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante. Les sources de métaux utilisés sont : AgNO_3 , CaCO_3 , NaNO_3 , CdSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

L'incertitude des intensités de fluorescence a été évaluée en mesurant trois fois l'intensité de fluorescence de plusieurs échantillons. L'écart type des blancs a été évalué en mesurant dix fois l'intensité de fluorescence des échantillons. Des écarts types allant de 0,5 % à 3,3 % ont été obtenus. Ainsi pour toutes les mesures de fluorescence, l'incertitude de mesures a été prise égale à 3,3 %.

La fluorescence des polymères a été étudiée en présence de plomb (II). Pour cela 3,5 mg de polymère ont été introduits dans une cuve en quartz et 3,5 mL de solvant ont été ajoutés (eau ultra pure ou mélange acétone-eau ultra pure (4:1, v/v)). Après 24h sous agitation orbitalaire, le spectre de fluorescence a été enregistré. Après un ajout de plomb (II) effectué directement dans la cuve et 24h d'agitation, un spectre de fluorescence a été enregistré. Cette opération a été répétée jusqu'à obtention de la gamme complète ($[\text{Pb}^{2+}]$ variant de 0 à 725 nmol.L⁻¹). Les limites de détection (LOD) et limites de quantification (LOQ) ont été calculées suivant les formules ci-dessous avec σ l'écart type du blanc et m , la pente de la droite de calibration :

$$LOD = \frac{3 * \sigma}{m} \quad LOQ = \frac{10 * \sigma}{m}$$

La fluorescence des polymères a été étudiée en présence de différents ions. Pour cela 3,5 mg de polymère ont été introduits dans une cuve en quartz. 3,5 mL d'une solution acétone-eau ultra pure (4:1, v/v) contenant 240 nmol.L⁻¹ d'une espèce ionique a été ajoutée. La fluorescence du mélange a été mesurée après 24h d'agitation.

La fluorescence des polymères a été étudiée en présence de plomb (II) et de différents ions interférents. Pour cela 3,5 mg de polymère ont été introduits dans une cuve en quartz. 3,5 mL d'une solution acétone-eau ultra pure (4:1, v/v) contenant 240 nmol.L⁻¹ de plomb (II) a été ajoutée ainsi que 1 équivalent ou 2 équivalents d'un ion interférent. La fluorescence du mélange a été mesurée après 24h d'agitation. Des mesures ont également été effectuées pour 10 équivalents de calcium et de sodium.

Pour les essais d'échantillons réels, 3,5 mg de polymère ont été introduits dans une cuve en quartz. 3,5 mL de d'échantillons d'eau filtrée (filtre en acétate de cellulose, taille des pores de 0,45 µm, Sartorius) ont été ajouté (eau minérale Evian®, eau du robinet, eau de mer prélevée dans le port de Toulon). 10 µg.L⁻¹ de plomb (II) ont été ajoutés. Après 24 h d'agitation, la fluorescence du mélange a été mesurée. Ces mesures ont été effectuées en triplicat.

5.6.3. Décomposition PARAFAC

Dans un premier temps, les MEEFs ont été nettoyées des signaux de diffusions Rayleigh et Raman du premier et deuxième ordre en appliquant une procédure Zepp.³

Ensuite, l'algorithme PARAFAC a été utilisé pour l'étude de ANQ-MMA et ANQ-ST.^{4,5} Cet algorithme permet la décomposition d'une série de matrices en différents composants fluorescents. Pour cela, les MEEFs prises en compte sont considérées comme étant constituées d'une combinaison linéaire de composants indépendants. Le nombre de composants nécessaires pour modéliser la série de MEEFs est défini en évaluant un pourcentage CORCONDIA.⁶ Plusieurs modèles, c'est dire plusieurs nombre de composants, ont été testés pour évaluer la meilleure décomposition. La décomposition avec le pourcentage CORCONDIA le plus élevé a été considérée comme la plus probable.

Références

- (1) Laatikainen, M.; Laatikainen, K.; Reinikainen, S.-P.; Hyvönen, H.; Branger, C.; Siren, H.; Sainio, T. Complexation of Nickel with 2-(Aminomethyl)pyridine at High Zinc Concentrations or in a Nonaqueous Solvent Mixture. *J. Chem. Eng. Data* **2014**, *59* (7), 2207–2214. <https://doi.org/10.1021/je500164h>.
- (2) Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A. SUPERQUAD: An Improved General Program for Computation of Formation Constants from Potentiometric Data. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1985**, *0* (6), 1195–1200. <https://doi.org/10.1039/DT9850001195>.
- (3) Zepp, R. G.; Sheldon, W. M.; Moran, M. A. Dissolved Organic Fluorophores in Southeastern US Coastal Waters: Correction Method for Eliminating Rayleigh and Raman Scattering Peaks in Excitation–emission Matrices. *Marine Chemistry* **2004**, *89* (1), 15–36. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.02.006>.
- (4) Bro, R. PARAFAC. Tutorial and Applications. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **1997**, *38* (2), 149–171. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(97\)00032-4](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(97)00032-4).
- (5) Stedmon Colin A.; Markager Stiig. Resolving the Variability in Dissolved Organic Matter Fluorescence in a Temperate Estuary and Its Catchment Using PARAFAC Analysis. *Limnology and Oceanography* **2005**, *50* (2), 686–697. <https://doi.org/10.4319/lo.2005.50.2.0686>.
- (6) Bro Rasmus; Kiers Henk A. L. A New Efficient Method for Determining the Number of Components in PARAFAC Models. *Journal of Chemometrics* **2003**, *17* (5), 274–286. <https://doi.org/10.1002/cem.801>.

Polymère à empreintes ioniques fluorescents : un outil innovant pour la détection du plomb (II) en milieu marin

Les polymères à empreintes ioniques (IIPs) sont des matériaux poreux hautement réticulés présentant des cavités de reconnaissance spécifiques d'un ion cible, leur permettant ainsi d'avoir une sélectivité élevée. Le travail de thèse présenté se concentre sur la préparation de polymères à empreintes ioniques fluorescents du plomb (II), c'est-à-dire capables de transformer la reconnaissance de cet ion en un signal de fluorescence, en vue de leur application pour la détection de ce contaminant en milieu marin.

Ainsi, dans une première étape, la stratégie adoptée a été de sélectionner un ligand fluorescent original, sélectif du plomb, de l'étudier et de l'utiliser pour l'élaboration des polymères. A partir de ce ligand, un monomère fluorescent de type styrénique a donc été synthétisé (ANQ-ST) dont le signal de fluorescence est exalté lors de l'ajout de plomb (II). La deuxième étape a été consacrée à l'élaboration d'IIPs du plomb (II) à base d'ANQ-ST. Différents paramètres ont été testés : le solvant de polymérisation, la nature de l'agent de réticulation, le diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA) ou le divinylbenzène (DVB), ainsi que le ratio de monomère fonctionnel (ANQ-ST) par rapport à l'agent de réticulation (2 % et 5 % molaires). Un panel diversifié de techniques de caractérisation a permis d'étudier les propriétés structurales des différents polymères synthétisés ainsi que de valider l'intégration du monomère fonctionnel ANQ-ST dans la matrice polymère. La dernière étape a consisté à évaluer les performances des IIPs pour la détection du plomb (II) par fluorescence. Les polymères préparés avec l'EGDMA et 5 % de monomère fonctionnel présentent les meilleurs résultats. Pour ces polymères, l'intensité de fluorescence des IIPs augmente fortement en présence de plomb (II). De plus, la réponse est très peu impactée par l'ajout d'une espèce ionique interférente, contrairement à leurs analogues non-imprimés, soulignant l'efficacité de l'effet d'empreinte. Des droites de calibration ont été établies en milieu aqueux à différents pH et dans différentes matrices, paramètres qui n'ont pas eu d'influence majeure. Les limites de détection obtenues, de 2,1 et 2,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$, sont inférieures à la recommandation de 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de l'OMS. Ces résultats ont permis de valider avec succès l'utilisation des IIPs fluorescents synthétisés dans le cadre de ce travail de thèse pour la détection du plomb (II) dans des échantillons naturels en particulier marins.

Mot clés : Polymères à empreintes ioniques, fluorescence, plomb, polymérisation par précipitation, milieu marin

Ion imprinted polymers: an innovative tool for the detection of lead (II) in marine environments

Ion imprinted polymers (IIP) are highly cross-linked porous materials with specific recognition cavities of a target ion. Thus, this kind of materials shows high selectivity. This work focuses on the preparation of fluorescent ion-imprinted polymers specific to lead (II), i.e. capable of transforming the ion recognition into a fluorescence signal, for the detection of this contaminant in marine environment.

In a first step, the strategy adopted was to select and synthesise a fluorescent ligand, specific to lead (II) and to study and use it for the preparation of the polymers. This ligand was modified to produce a styrene type fluorescent monomer (ANQ-ST). An exaltation of the fluorescence signal of ANQ-ST was observed along with lead (II) addition. The second step was dedicated to the development of the lead (II) ion-imprinted polymers. Various parameters were tested: polymerization solvents, nature of crosslinking agent (EGDMA and DVB) and ANQ-ST/crosslinker ratio (2 % and 5% molar). A diversified panel of characterization techniques allowed to study the polymer structures and to evidence the integration of the functional monomer ANQ-ST inside the polymer matrix. The last step consisted in evaluating the performances of the IIPs for the detection of lead (II) by fluorescence. The polymers prepared with EGDMA and 5 % of functional monomer showed the best results. For these polymers, IIPs' fluorescence intensity in the presence of lead (II) was almost not impacted by the addition of interfering ion species, unlike their non-imprinted analogs. These results highlight the effectiveness of the imprinting effect. Calibration curves were established in aqueous media at different pH and in different matrices. Those parameters did not have major influences. The limits of detection obtained are below the World Health Organization recommendation (10 $\mu\text{g.L}^{-1}$). These results were successfully validated by the detection of lead in natural samples, including tests in marine media.

Keywords : Ion imprinted polymers, fluorescence, lead, precipitation polymerisation, seawater