



HAL
open science

Auto-assemblage supramoléculaire de canaux ioniques vers des matériaux membranaires et des capteurs électrochimiques macro-organisés

Yann Le Duc

► **To cite this version:**

Yann Le Duc. Auto-assemblage supramoléculaire de canaux ioniques vers des matériaux membranaires et des capteurs électrochimiques macro-organisés. Chimie. Univ. Montpellier, 2010. Français. NNT : . tel-01686467

HAL Id: tel-01686467

<https://hal.umontpellier.fr/tel-01686467v1>

Submitted on 17 Jan 2018

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

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

**UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Chimie des Matériaux

Ecole Doctorale : Sciences Chimiques et physiques

présentée et soutenue publiquement

par

Yann LE DUC

le 17 Décembre 2010

Titre :

Auto-assemblage supramoléculaire de canaux ioniques vers des matériaux membranaires et des capteurs électrochimiques macro-organisés

JURY

M. Nicolas GIUSEPPONE, Professeur, Université de Strasbourg,
M. Bernold HASENKNOPF, Professeur, Université Pierre et Marie Curie,
M. Ahmad MEHDI, Professeur, Université Montpellier II,
M. Pierre RABU, Directeur de recherche, Université Strasbourg,
M. Mihai BARBOIU, Directeur de recherche, Université Montpellier II,
Mme. Sophie TINGRY, Chargé de recherche, Université Montpellier II,

Rapporteur
Rapporteur
Président du Jury
Examineur
Directeur de Thèse
Directeur de Thèse

**UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Chimie des Matériaux

Ecole Doctorale : Sciences Chimiques et physiques

présentée et soutenue publiquement

par

Yann LE DUC

le 17 Décembre 2010

Titre :

Auto-assemblage supramoléculaire de canaux ioniques vers des matériaux membranaires et des capteurs électrochimiques macro-organisés

JURY

M. Nicolas GIUSEPPONE, Professeur, Université de Strasbourg,
M. Bernold HASENKNOPF, Professeur, Université Pierre et Marie Curie,
M. Ahmad MEHDI, Professeur, Université Montpellier II,
M. Pierre RABU, Directeur de recherche, Université Strasbourg,
M. Mihai BARBOIU, Directeur de recherche, Université Montpellier II,
Mme. Sophie TINGRY, Chargé de recherche, Université Montpellier II,

Rapporteur
Rapporteur
Président du Jury
Examineur
Directeur de Thèse
Directeur de Thèse

Remerciements

Les travaux décrits dans ce mémoire ont été réalisés au sein de l'équipe Nanosystèmes Supramoléculaires Adaptatifs dirigée par le Docteur Mihai BARBOIU et de l'équipe Interfaces et Membranes Bioinspirées sous la direction du Docteur Sophie Tingry à l'Institut Européen des Membranes. Avant d'exposer le travail réalisé durant ces trois années de thèse, je souhaite remercier les personnes sans lesquelles ce manuscrit n'aurait pas pu voir le jour.

En premier lieu je souhaite remercier Monsieur le directeur de l'Institut Européen des Membranes, le Professeur Gérald POURCELLY, de m'avoir permis d'intégrer son laboratoire et ainsi réaliser mes recherches dans un cadre scientifique de premier choix.

J'ai eu l'honneur de soumettre mon travail au jugement de quatre chercheurs que je remercie très sincèrement pour avoir fait partie de mon jury de thèse: Monsieur le Professeur Nicolas GIUSEPPONE, responsable du laboratoire SAMS à l'Université de Strasbourg et Monsieur le Professeur Bernold HASENKNOPF, responsable de l'équipe Chimie Supramoléculaire à l'Université Pierre et Marie Curie qui ont accepté d'en être les rapporteurs ; Monsieur le Professeur Ahmad MEHDI de l'Université de Montpellier II qui a présidé le jury ; enfin, je remercie très sincèrement Monsieur le Docteur Pierre RABU, directeur de recherche à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg d'avoir fait partie de mon jury de thèse en qualité d'examineur.

Je souhaite remercier tout particulièrement mes deux directeurs de thèse qui m'ont soutenu, encouragé et conseillé durant tous ces travaux. J'ai énormément appris grâce à eux. J'ai ainsi eu l'opportunité de travailler sur des sujets très différents et transversaux sur plusieurs domaines de la chimie : la chimie organique, la chimie supramoléculaire, la chimie des matériaux et l'électrochimie. J'ai eu accès à un grand panel de différentes techniques d'analyse qui me seront utiles pour mon avenir professionnel. J'ai aussi eu l'opportunité de participer à de nombreux congrès et conférences à travers le monde, géographique et scientifique, me permettant de découvrir et de m'enrichir sur plusieurs niveaux. Mais le plus important est qu'ils ont toujours été là pour m'aider et me conseiller tout au long du chemin. Je ne saurais jamais comment les remercier assez pour tout ceci.

Je tiens à remercier tous les collègues de l'Institut Européen des Membranes qui m'ont permis de mener à bien ces travaux : messieurs Eddy PETIT (RMN/ES), Didier COT (MEB), ABDESLAM El Mansouri (Porosimétrie), Arie VAN Der LEE et Yves-Marie LEGRAND (Diffraction des RX et Cristallographie), Benoit COASNE et Pierre-André CAZADE (Modélisation), Thierry THAMI (Angle de contact), Valerie FLAU (XPS) et Vincent ROUESSAC (QCM) pour m'avoir formé sur les appareils et d'avoir fait preuve d'une grande disponibilité et gentillesse à mon égard.

Je remercie l'ensemble des collègues passé et présent: Mathieu et Gihane, mes anciens coloc de bureau ; Simona et Adinela, deux femmes qui sont devenues mères et dont les conseils au début de la thèse m'ont toujours suivi ; Laurence, qui m'a fait découvrir la fluorimétrie ; Eugène, qui, en plus de me faire pratiquer mon anglais, est d'une joie de vivre communicative ; Yves-Marie, qui est un socle au sein de l'équipe et qui fut toujours de bon conseil ; Thomas, avec qui j'ai partagé des très bons moments ; Arnaud, avec qui les passionnantes conversations scientifiques pourraient ne jamais finir...

Je remercie aussi tous les collègues des associations 2A3M que nous avons fait revivre et qui a un très bon potentiel. Je remercie surtout tous les organisateurs du congrès NYM qui ne fut pas une mince affaire à organiser... et à gérer ! Cela restera un moment dont je me souviendrai longtemps. Un merci spécial à mes deux collègues de chambré, Yves-Marie et Anthony !

Je remercie le docteur Patrick MEFFRE pour m'avoir encadré pendant mon monitorat à l'université de Nîmes, une expérience très enrichissante.

J'aimerais finir en remerciant ma famille et mes amis.

Une pensée particulière pour Stéphane, Serge, mes grands parents, mon arrière grand-mère et tous ceux qui ont été, et sont encore, proches d'eux.

Sommaire

Sommaire	7
Introduction Générale.....	11
Chapitre 1	15
Nouveau type de canaux ioniques géants par l'utilisation de molécules bolaformes.....	15
I.A-Introduction.....	17
I.A.1-Le transport membranaire de la cellule	17
I.A.1.1-Diffusion passive	18
I.A.1.2-Diffusion facilitée par des canaux membranaires	19
I.A.1.3-Diffusion par transporteurs	21
I.A.1.4-Transports actifs.....	22
I.A.2-Utilisation de molécules synthétiques pour former des canaux ioniques.....	23
I.A.2.1-Canaux ioniques unimoléculaires	25
I.A.2.2-Canaux ioniques polymoléculaires	27
I.B-Molécules bolaformes et nouveaux types de canaux par auto-assemblage supramoléculaire	29
I.B.1-Synthèse de molécules bolaformes obtenues dans ce travail.....	30
I.B.2-Structuration des molécules bolaformes	33
I.B.2.1-Caractérisation de l'auto-assemblage en solution	33
I.B.2.2-Caractérisation par diffractométrie des Rayons X sur des monocristaux de composés TXT.....	36
I.B.2.2.1-Structures cristallines de TC4T	37
I.B.2.2.2-Structures cristallines de TC6T	40
I.B.2.2.3-Structures cristallines de TC8T	44
I.B.2.2.4-Structures cristallines de HC6H	45
I.B.2.2.5-Structures cristallines de HC6	46
I.B.2.3-Conclusion.....	47
I.B.3-Caractérisation par modélisation du fonctionnement des systèmes TC6T comme canaux ioniques	47
I.B.3.1-Description du système	48
I.B.3.2-Simulations Monte Carlo	51
I.B.3.3-Résultats	52
I.B.3.3.1-Structure de l'eau dans les nanocanaux	52
I.B.3.3.2-Structure de solution d'électrolytes dans les nanocanaux.....	57
I.B.3.4-Conclusion.....	63
I.B.4-Auto-organisation fonctionnelle de molécules bolaformes TXT pour former des canaux dans des vésicules	63
I.B.4.1-Formation de vésicules bicouches lipidiques et leur utilisation dans la formation des canaux ioniques	63
I.B.4.1.1-Utilisation d'une sonde fluorescente pour déterminer le pH intravésiculaire	64
I.B.4.1.2-Incorporation de la sonde fluorescente et formation de vésicules unilamellaires.....	65
I.B.4.2-Utilisation de TXT lors de transport membranaire à travers des systèmes bicouches lipidiques vésiculaires	66

I.B.4.2.1-Mise en place du test de gradient de concentration de cations	66
I.B.4.2.2-Influence de la concentration du TC6T dans la membrane.....	66
I.B.4.2.3-Influence de la nature des cations	68
I.B.4.2.4-Influence de la longueur de l'espaceur Cx de TCxT.....	69
I.B.4.2.5-Transport d'anions par le système TC6T	71
I.B.4.2.6-Transport d'eau à travers les membranes bicouche lipidique contenant les systèmes TC6T et HC6H	72
I.C-Conclusions.....	76
Chapitre 2	79
Nouvelles fonctionnalisations dynamiques par interactions hydrophobes de matériaux hybrides	79
II.A-Introduction	81
II.A.1-Sol-gel	81
II.A.2-Matériaux hybrides.....	83
II.A.2.1-Matériaux nanocomposites	83
II.A.2.2-Matériaux hybrides greffés	84
II.A.2.3-Matériaux hybrides nanostructurés.....	85
II.A.2.4-Les matériaux mésoporeux	87
II.A.2.5-Matériaux interactifs.....	87
II.B-Confinement hydrophobe de MCM41	92
II.B.1-1ère étape : Fonctionnalisation hydrophobe de MCM41	93
II.B.2-Characterisation des matériaux mésoporeux hydrophobes	93
II.B.2.1-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	94
II.B.2.2-Diffraction des Rayons X sur poudre	95
II.B.2.3-Surface spécifique et le volume des pores par analyse d'adsorption - désorption d'azote	96
II.B.3-2nde étape : Confinement de récepteurs organiques	97
II.B.3.1-Confinement de myristoylcholine.....	98
II.B.3.1.1-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	98
II.B.3.1.2-Diffraction des Rayons X sur poudre	99
II.B.3.1.3-Surface spécifique et le volume des pores par analyse d'adsorption - désorption d'azote.....	101
II.B.3.1.4-Conclusion	102
II.B.3.2-Confinement de TC6T	102
II.B.3.2.1-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	103
II.B.3.2.2-Diffraction des Rayons X sur poudre	103
II.B.3.2.3-Surface spécifique et le volume des pores par analyse d'adsorption - désorption d'azote.....	105
II.B.3.2.4-Conclusion	106
II.B.3.3-Confinement du composé macrocyclique 18C6-Urée-C6.....	107
II.B.3.3.1-Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier	107
II.B.3.3.2-Diffraction des Rayons X sur poudre	108
II.B.3.3.3-Surface spécifique et le volume des pores par analyse d'adsorption - désorption d'azote.....	110
II.B.3.3.4-Conclusion	111
II.B.3.4-Confinement de Fullerène.....	112
II.B.3.4.1-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	112
II.B.3.4.2-Diffraction des Rayons X sur poudre	113

II.B.3.4.3-Surface spécifique et le volume des pores par analyse d'adsorption - désorption d'azote.....	115
II.B.3.4.4-Conclusion	116
II.C-Conclusions	117
Chapitre 3	119
Utilisation d'interactions dynamiques en électrochimie	119
III.A-Introduction.....	121
III.A.1-Utilisation de matériaux à base de silice en électrochimie	121
III.A.1.1-L'électrochimie pour caractériser des matériaux sol-gel	123
III.A.1.2-Caractéristiques des matériaux mésoporeux adaptés à l'électrochimie	123
III.A.1.3-Différentes utilisation de système mésoporeux en électrochimie	124
III.A.2-Préparation d'électrodes modifiées par des matériaux à base de silice	126
III.A.2.1-Dépôt de films sol-gel par spin-coating/dip-coating	126
III.A.2.2-Dépôt de films sol-gel par électrodéposition.....	128
III.B-Utilisation de la chimie supramoléculaire dans le confinement de récepteurs.....	130
III.B.1-Electrodéposition de matériaux hybrides mésoporeux.....	130
III.B.1.1-Conditions expérimentales mises en place	130
III.B.1.2-Caractérisations des électrodes modifiées	131
III.B.1.2.1-Influence du potentiel d'électrodéposition appliqué à l'électrode.....	132
III.B.1.2.2-Caractérisation des films par microscopie électronique à balayage	136
III.B.1.2.3-Influence du temps d'électrodéposition	138
III.B.1.2.4- Caractérisation du films par microscopie électronique à balayage	140
III.B.1.2.5-Angle de contacts	140
III.B.1.2.6- Spectrométrie de Photoélectrons X	141
III.B.1.2.7- Microbalance à Cristal de Quartz	143
III.B.2-Fonctionnalisations du MCM41 en milieux hydrophobes	144
III.B.2.1-Mises en places de différentes fonctionnalisations hydrophobes.....	144
III.B.2.2-Caractérisations des électrodes fonctionnalisées.....	145
III.B.2.3-Voltampérométrie cyclique	145
III.B.2.4-Angle de contacts	146
III.B.2.5-Spectrométrie de Photoélectrons X	147
III.B.2.6-Microbalance à Cristal de Quartz	148
III.B.3-Confinement hydrophobe de fullerène.....	148
III.B.3.1-Confinement du fullerène en solution	149
III.B.3.2-Confinement du fullerène par évaporation	149
III.B.3.2.1-Caractérisation des électrodes après confinement de fullerène	149
III.B.3.2.2-Angle de contacts	151
III.B.3.2.3- Spectrométrie de Photoélectrons X	151
III.B.3.2.4- Microbalance à Cristal de Quartz	152
III.C-Conclusions	153
Conclusion générale	155
Production Scientifique	159
Partie Expérimentale	161

Introduction Générale

La chimie supramoléculaire est considérée comme « la chimie au-delà de la molécule qui s'intéresse aux entités complexes résultant par l'association d'au moins deux espèces moléculaires liées par des forces intermoléculaires ».¹ Dans la nature, les interactions supramoléculaires permettent à des ensembles de molécules de s'associer pour adopter différentes fonctions. Ces fonctions peuvent aller du transport actif ou passif, de la reconnaissance intercellulaire à la catalyse chimique.

L'observation des mécanismes biologiques nous apporte ainsi de nombreuses informations sur des applications potentielles. Dans ce cadre, il est très intéressant d'imaginer des outils innovants, qui peuvent être apportés par la chimie organique et la chimie supramoléculaire, pour définir de nouveaux systèmes pour obtenir des matériaux originaux adaptés à la science des membranes.

La biomimétique essaye de reproduire ces interactions spécifiques par des systèmes artificiels. Ainsi, la chimie des matériaux se développe vers l'élaboration de matériaux organiques, inorganiques ou hybrides hautement structurés et fonctionnalisés. Le vivant a mis des milliards d'années d'adaptations et d'expérimentations pour arriver à des systèmes complexes que nous pouvons observer. Les interactions non-covalentes (liaisons hydrogènes, interactions électrostatiques, forces de Van der Waals...) ont une grande part dans les mécanismes biologiques qui nous intéressent en chimie membranaire. Il semble donc tout à fait approprié de rechercher à reproduire au mieux ce que nous pouvons observer et à maîtriser la chimie supramoléculaire dans cet objectif.

L'objectif principal de ces travaux de thèse concerne le développement de matériaux membranaires organiques et hybrides auto-organisés de types canaux moléculaires (chemins directionnels de transport) pour le transport sélectif des ions, molécules d'eau et électrons.

Plus précisément, nous nous intéressons aux matériaux nanostructurés, hautement organisés et fonctionnalisés, capables d'induire un arrangement supramoléculaire favorable au passage sélectif d'espèces ioniques ou électrochimiques entre différents partenaires moléculaires au travers d'interactions faibles.

¹ (a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**
(b) J.-M. Lehn, *La Chimie Supramoléculaire, concepts et perspectives*, De Boeck Université **1997**

Dans ce travail, deux axes de recherche sont développés autour d'interactions supramoléculaires de types liaisons hydrogènes et forces de Van der Waals.

- 1) D'une part, à une échelle nanoscopique, l'information structurale et fonctionnelle obtenue par des molécules bolaformes a été utilisée pour la constitution dynamique de canaux ioniques et aqueux à travers des bicouches lipidiques.
- 2) D'autre part, à une échelle mésoscopique, des interactions hydrophobes ont été utilisées pour confiner de nouvelles molécules fonctionnelles dans des matériaux membranaires et les exploiter pour réaliser des capteurs électrochimiques.

Ce manuscrit de thèse s'articule en trois parties dont le « fil conducteur » est la préparation de nouveaux systèmes de transport non-conventionnels en utilisant les propriétés structurales d'auto-organisation et fonctionnelles de précurseurs organiques (les molécules bolaformes) et de précurseurs inorganiques (les matériaux mésoporeux lipophiles préparés par le procédé sol-gel).

Le premier chapitre présente dans un premier temps l'état de l'art des principaux mécanismes de transports membranaires et de systèmes synthétiques biomimétiques qui forment des canaux ioniques. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la synthèse de molécules bolaformes et à leurs différents types d'auto-organisation, par des interactions faibles de nature non-covalente, dont certaines en canaux biomimétiques géantes. La détermination de ces structures est effectuée par différentes méthodes d'analyse qui nous renseignent sur la nature des interactions des architectures supramoléculaires obtenues, et l'organisation de l'eau et des ions au sein de ces structures. Les transports d'ions et des molécules d'eau sont étudiés, pour ces différents canaux supramoléculaires, à travers des bicouches lipidiques.

Le second chapitre concerne la conception et l'élaboration de matériaux hybrides organique-inorganiques mésoporeux et leurs fonctionnalisations, par des liaisons faibles de type force de Van der Waals, pour atteindre l'auto-organisation supramoléculaire des canaux ioniques à une échelle mésoscopique. Nous ferons le point sur les principes de l'élaboration de matériaux de type sol-gel et leurs dérivés par des rappels bibliographiques. Puis nous présenterons nos travaux sur la fonctionnalisation hydrophobe de matériaux interactifs mésoporeux pour confiner différentes molécules de type biologique, synthétique et

électrochimique par des interactions de liaisons faibles au sein d'une matrice confinée mésoporeuse.

Le troisième chapitre est consacré à la préparation électrochimique d'électrodes modifiées par des matériaux hybrides à morphologie contrôlée et fonctionnalisées par des groupements hydrophobes. Une première partie est consacrée à l'état de l'art sur les méthodes de formation de film sol-gel fin à la surface d'électrodes. Une deuxième partie concerne l'optimisation des paramètres physico-chimiques pour obtenir un film hydrophobe fonctionnalisé capable d'incorporer une molécule électroactive, le fullerène. La structure et les caractéristiques électrochimiques de ces films sont étudiées à chaque étape de la fonctionnalisation de ces films.

Chapitre 1

*Nouveau type de canaux
ioniques géants par
l'utilisation de molécules
bolaformes*

I.A-Introduction

Dans de ce chapitre, dans un premier temps, nous présentons la cellule membranaire et les différents types de système de transport qui existent à travers celle-ci, puis nous décrivons les molécules synthétiques, souvent bioinspirées, obtenues pour effectuer ces transports. Notre travail concerne la synthèse de molécules bolaformes, molécules qui se structurent par interactions supramoléculaires, pour fournir différents types d'architecture dont certaines en canaux ioniques spécifiques ou en canaux d'eau. Pour caractériser ces architectures, une étude en solution, par RMN du proton et par RMN DOSY (Diffusion Ordered SpectroscopY), a permis de déterminer les interactions supramoléculaires qui amènent la structuration secondaire de nos molécules. A partir des cristaux de ces molécules, une étude RX de cristaux a permis de voir les structurations suivant différents types de solvant de cristallisation et nous avons aussi étudié, par modélisation, le comportement de l'eau dans une structure formant des canaux ainsi que le comportement des cations et des anions.

Nous avons étudié, par fluorimétrie en milieu vésiculaire, les différents types de molécules bolaformes obtenus pour déterminer les capacités de transport de celles-ci. Pour cela, différentes concentrations, la spécificité cationique et la longueur d'espaceur entre les têtes polaires ont été étudiées par cette méthode pour déterminer les caractéristiques optimales de ce type de transporteur. Le transport anionique et le transport aqueux ont été aussi étudiés, pour ce type de molécule, par fluorimétrie et lors de tests par Direct Light Scattering.

I.A.1-Le transport membranaire de la cellule

La structure de la membrane cellulaire (Figure I.1) est elle-même due à des interactions supramoléculaires multiples. Les lipides amphiphiles qui la composent, des phospholipides dans la plupart des cas, sont composés d'une tête polaire hydrophile, des phosphates chargés négativement et des groupements ammoniums chargés positivement, et d'une queue hydrophobe, chaînes d'acides gras saturés et insaturés. Les interactions du milieu hydrophile sur ces molécules vont les amener à se structurer pour limiter les interactions défavorables entre l'eau et les chaînes hydrophobes, tout en permettant la solvataion des têtes hydrophiles.

Ainsi, les forces de van des Waals entre les queues hydrophobes et l'hydratation des têtes polaires vont amener la formation d'une bicouche lipidique qui va se refermer spontanément en une cavité fermée, formant ainsi une vésicule qui séparera deux milieux

aqueux, un intracellulaire dit cytoplasme et un milieu extracellulaire. Ceci peut constituer une barrière sélective pour le transport des espèces ioniques ou moléculaires, qui peuvent traverser la membrane cellulaire selon plusieurs mécanismes de translocation et dans certains desquels sont impliqués des biomolécules formant des voies de transports préférentiels avec une très forte sélectivité.

Nous allons présenter, par la suite, les principaux mécanismes de transport à travers la membrane cellulaire.

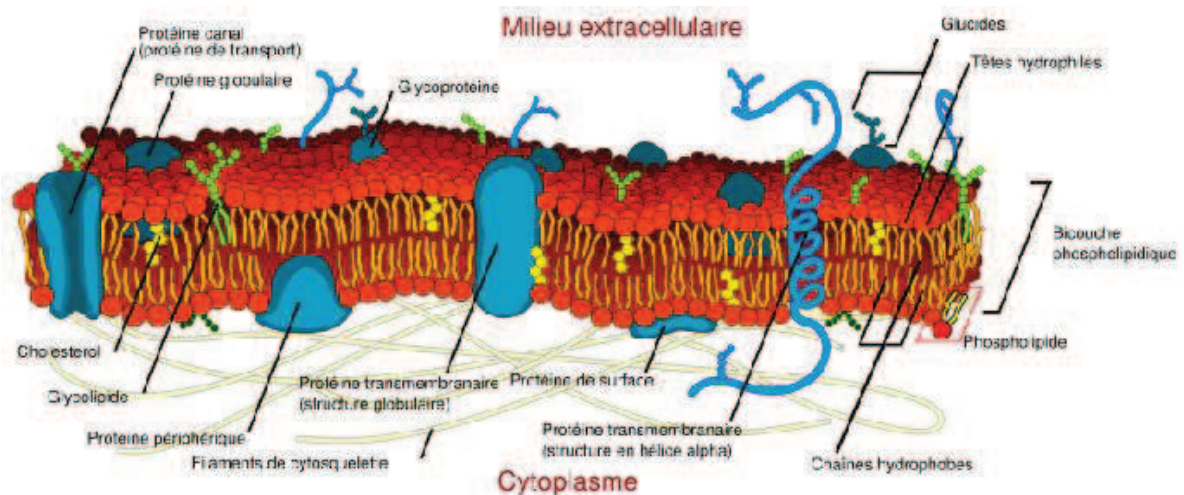


Figure I.1 : La membrane cellulaire

I.A.1.1-Diffusion passive

Une diffusion passive est possible due à l'énergie thermique intrinsèque que l'on peut trouver dans toutes molécules à une température supérieure au zéro absolue. Les molécules vont diffuser, sans forces extérieures, d'un milieu concentré à un milieu moins concentré. Ceci est un procédé spontané appelé l'osmose. Une substance A sera transportée par diffusion passive d'un milieu à un autre suivant le gradient de potentiel électrochimique de cette substance. Cette relation s'exprime par l'équation de Nernst-Planck où J_A est le flux (vitesse de passage par unité de surface) de A, x est l'épaisseur de la membrane, dG_A/dx est le gradient de potentiel électrochimique de A, U_A est sa mobilité (vitesse par unité de force) dans le milieu :

$$J_A = - [A]U_A(dG_A/dx)$$

En supposant que A est une molécule non chargée, G_A est donnée par l'équation :

$$G_A - G_A^\circ = RT\ln[A]$$

L'équation de Nernst-Planck devient :

$$J_A = -D_A(d[A]/dx)$$

D_A est équivalent à RTU_A et donne le coefficient de diffusion de A dans le milieu. C'est la première loi de diffusion de Fick selon laquelle une substance diffuse dans la direction qui tend à éliminer son gradient de concentration, $d[A]/dx$, à une vitesse proportionnelle à l'importance de ce gradient.

Pour une membrane d'épaisseur x , on obtient :

$$J_A = D_A/x ([A]_{out} - [A]_{in}) = P_A([A]_{out} - [A]_{in})$$

D_A est le coefficient de diffusion de A dans la membrane et P_A est le coefficient de perméabilité de la membrane pour A. Le coefficient de perméabilité nous renseigne sur la tendance du soluté à être transféré du solvant aqueux au cœur non polaire de la membrane. Il doit donc varier avec le rapport de la solubilité du soluté dans un solvant non polaire semblable au cœur de la membrane (l'huile d'olive par exemple), sur celle de l'eau, une valeur appelée le coefficient de partage du soluté entre les deux solvants.

Cette dernière équation nous informe donc que le flux d'éléments non électrolytes à travers la membrane varie de façon linéaire avec les différences de concentration de part et d'autre de la membrane. De plus, cette linéarité sera plus ou moins grande suivant la capacité de ces molécules à être perméables au cœur de la membrane.

Les limites de ce système de diffusion sont très claires, seul des petites molécules non chargées pourront passer la membrane phospholipidique et ce de manière lente et limitée par leurs perméabilités à la membrane. L'oxygène, le gaz carbonique, les vitamines A, D, E et K (liposolubles) et l'alcool utilisent ce mode de transport.

I.A.1.2-Diffusion facilitée par des canaux membranaires

Cependant, les membranes cellulaires doivent aussi permettre une perméabilité à divers entités polaires tel que les ions ou des molécules d'intérêt biologique (les sucres, les acides aminés, les nucléotides, etc...) qui ne traversent que difficilement la bicouche lipidique. Les phospholipides ne sont pas les seules molécules présentes dans les membranes, les protéines membranaires représentent même, en moyenne, 50% de celles-ci. Ces protéines existent dans

toutes les membranes biologiques. Elles ont plusieurs formes qui rendront spécifique leurs fonctions à une classe particulière de molécules (ions, sucres ou acides aminés) et, souvent, seules certaines molécules de ces classes.

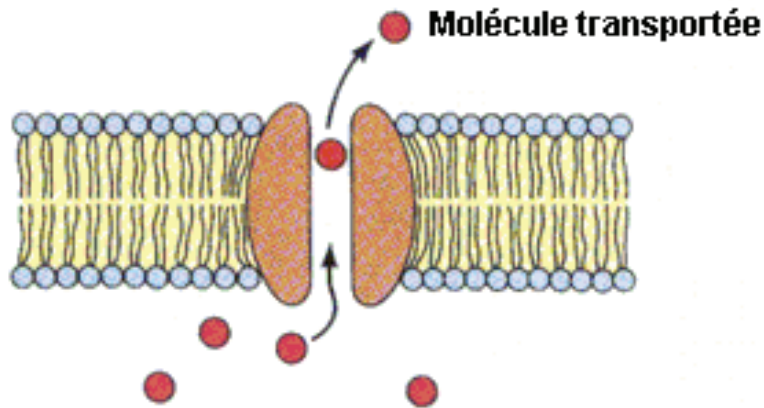


Figure I.2 : Transport par canaux membranaires

Parmi les protéines membranaires les plus étudiées, les protéines à plusieurs domaines transmembranaires composées de chaînes peptidiques traversent la couche membranaire et forment un passage protéique continu à travers la membrane cellulaire (Figure I.2). Ces protéines permettent à des solutés hydrophiles spécifiques de traverser la membrane sans qu'ils entrent en contact direct avec l'intérieur hydrophobe de la bicouche lipidique.

Les protéines à canaux membranaires forment des pores remplis d'eau qui traversent la bicouche lipidique. Elles laissent traverser les solutés spécifiques, en générale des ions inorganiques de taille et de charge appropriées. Pour les ions, ces canaux auront pour fonction de remplacer la sphère d'hydratation amenée par le milieu aqueux par des liaisons hydrogènes fournies par la structuration même de la protéine.

Ce système de transport est dit passif car il ne dépend que du gradient de concentration des espèces transportées pour s'effectuer. Il est aussi dit facilité car ce mécanisme permet de faire passer un nombre bien plus important de soluté que la simple diffusion à travers la bicouche lipidique.

I.A.1.3-Diffusion par transporteurs

La deuxième classe de protéines membranaires est constituée par les protéines de transport dites porteuses ou perméases. Elles augmentent la perméabilité des membranes à des ions spécifiques en se liant à eux, en diffusant à travers la membrane et en les libérant de l'autre côté (Figure I.3). Pour que le transport soit efficace, l'ion doit rester d'un côté de la membrane quand il est non complexé et pouvoir la traverser quand il est complexé. Pour cela ces transporteurs doivent posséder la propriété d'être soluble sous forme de complexes ioniques dans des solvants non polaires.

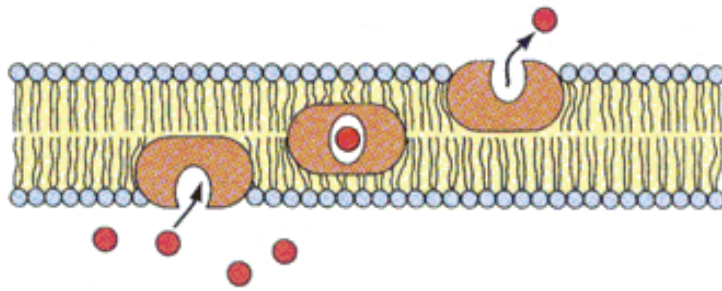


Figure I.3 : Transport par perméase

Une autre possibilité consiste en une protéine transmembranaire qui change de conformation suivant la présence d'un soluté ou non. Ainsi, une fois la fixation de ce soluté effectuée, la protéine change de conformation pour donner un accès à l'autre côté de la membrane puis reprend sa conformation originale après libération du soluté comme le montre l'exemple (Figure I.4) de la valinomycine avec un ion K^+ dont la structure a été déterminée par RX.²

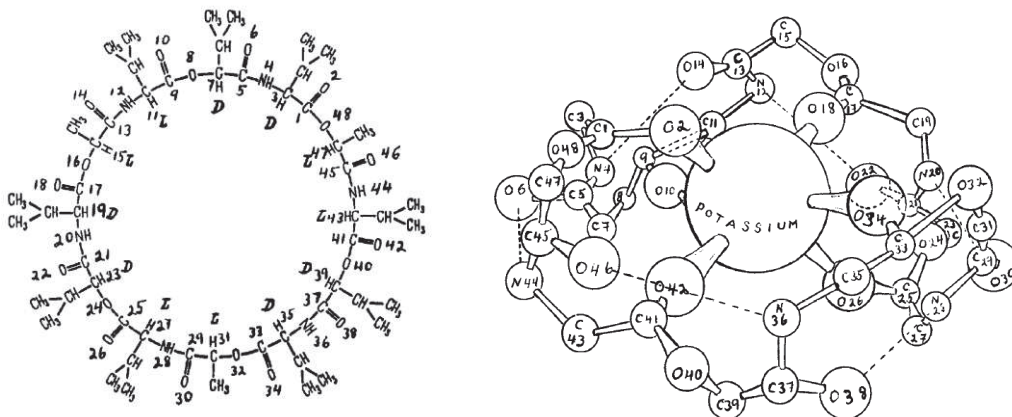


Figure I.4 : Structure de la valinomycine et de la complexation d'un ion potassium

² M. Pinkerton, L. K. Steinrauf and P. Dawkins *Biochem. Biophys. Res. Commun* **1969**, 35, 512

I.A.1.4-Transports actifs

Les cellules sont composées de bicouches lipidiques imperméables aux molécules chargées. Elles n'auraient aucun rôle biologique si, par diffusion passive, l'intérieur et l'extérieur étaient identiques. Une autre forme de protéine est donc nécessaire sur les membranes pour permettre le transport des molécules contre leurs gradients de concentrations. Ces molécules doivent être portées activement et sélectivement à travers la membrane contre leurs gradients de concentration. Ces transports sont dits actifs ou sont aussi appelés pompes.

Le fonctionnement de ces protéines est proche de celui des transporteurs. La diffusion à travers la membrane est effectuée par un changement de conformation de la protéine selon un des trois mécanismes suivants³ :

- ❖ Un transport actif peut être actionné par un gradient de concentration. Dans un système dit couplé, une molécule est transportée suivant son gradient de concentration et un soluté est, ou co-transporté dans le cas des systèmes *symports*, ou transporté dans le sens inverse dans le cas des systèmes *antiports*. L'énergie amenée par le gradient de concentration d'un soluté, souvent un ion, peut ainsi permettre le transport d'une autre molécule.
- ❖ Un transport actif peut être actionné par l'hydrolyse d'ATP, fonctionnant sur un système antiport mais en faisant sortir les molécules contre leurs gradients de concentration. Ces pompes ATPase, lorsqu'elles fixent un soluté qu'elles vont transporter, captent une molécule d'ATP qu'elles hydrolysent, ainsi les protéines effectuent une autophosphorylation qui entraîne un changement de conformation de celles-ci permettant le passage du soluté. Un autre soluté vient se fixer sur la protéine pour entraîner la déphosphorylation de la protéine pour la ramener à son état initial.
- ❖ Un transport actif peut être actionné par la lumière. Ce cas particulier se retrouve dans certaines bactéries où le pompage des protons s'effectue lors de l'absorption de photons qui entraîne un transfert au sein d'une chaîne latérale d'acides aminés hydrophiles et forme un passage à travers la membrane.

³ B. Alberts et Al., *Molecular Biology of The Cell*, Garland Science, 2008

I.A.2-Utilisation de molécules synthétiques pour former des canaux ioniques

Les molécules synthétiques utilisées pour former des canaux ioniques sont des composés qui n'ont pas d'échafaudage biomoléculaire mais qui doivent interagir dans des bicouches lipidiques. Dans la même classe, on pourra considérer des systèmes synthétiques biomimétiques obtenus par des synthèses de novo de protéines modifiées ou par des modifications synthétiques sur des protéines^{4,5,6,7}. Cependant, la formation de canaux ioniques synthétiques a trouvé une forte inspiration dans des modèles naturels et dans les interactions supra- ou biomoléculaires induites par ceux-ci.

Les deux principaux modèles fortement étudiés dans la littérature sont la gramicidine⁸ et l'amphotéricine^{9,10}.

❖ La **gramicidine** est un pentadécapeptide composé alternativement d'acides aminés D et L. Dans une membrane ou un milieu hydrophobe, ses feuillets β parallèles s'associent en forme hélicoïdale à trois faces, aussi appelée hélice β , avec un intérieur hydrophile et un extérieur lipophile. La biomolécule structurée ainsi ne faisant que la moitié de la membrane en longueur, il est nécessaire que deux molécules forment un dimère lié par des liaisons hydrogènes. Le dimère auto associé constituera ainsi la formation d'un canal hydrophile transmembranaire qui permettra le passage de cations¹¹.

❖ L'**amphotéricine** est une molécule plus petite formant des canaux. Son monomère a un caractère amphiphile avec une tête polaire qui reste en contact avec la phase aqueuse et une queue polyène qui est en contact avec les régions lipophiles. Plusieurs monomères se structurent de manière à former ainsi un canal aqueux au sein de la membrane. La longueur d'une molécule ainsi structurée ne faisant que la moitié de la longueur de la membrane, il faut donc deux molécules dans ce sens pour permettre un canal.

⁴ S. Futaki, M. Fukuda, M. Omote, K. Yamauchi, T. Yagami, M. Niwa and Y. Sugiura *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12127

⁵ S. Terrettaz, W.-P. Ulrich, R. Guerrini, A. Verdini and H. Vogel *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1740

⁶ P. Lauger *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, 24, 905

⁷ S. Oiki, R. E. Koeppe and O. S. Anderson *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1995**, 92, 2121

⁸ S. B. Hladky and D. A. Haydon *Nature* **1970**, 225, 451

⁹ T. E. Andreoli *Kidney Int.* **1973**, 4, 337

¹⁰ B. De Kruijff and R. A. Demil *Biochim. Biophys. Acta* **1974**, 339, 57

¹¹ B. A. Wallace *J. Struct. Biol.* **2001**, 121, 123

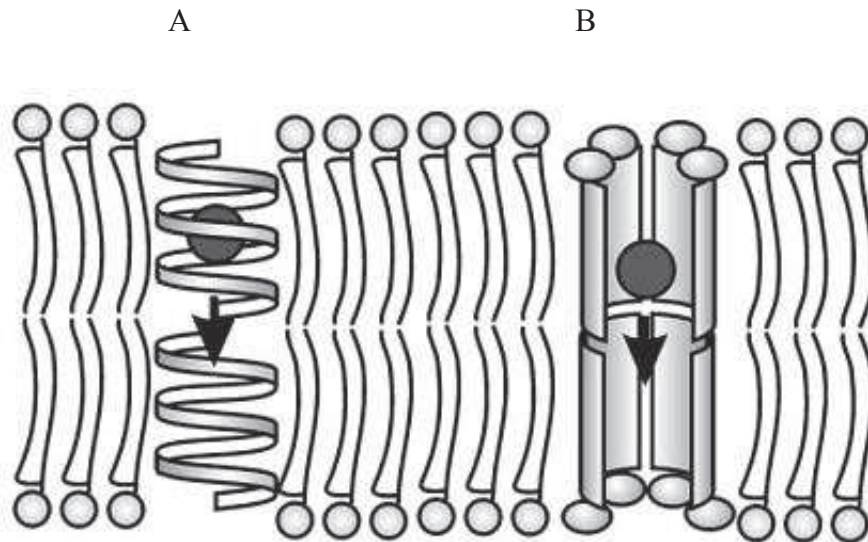


Figure I.5 : Structuration au sein de la bicouche lipidique de
 A) la gramicidine B) l'amphotéricine

Ces deux structures présentent les critères principaux de la formation de canaux ioniques (Figure I.5). Il faut écarter les lipides de la structure membranaire, pour cela, il faut obtenir une surface externe possédant un caractère lipophile aux molécules employées pour permettre l'insertion de celle-ci au sein de la membrane, délimitant ainsi un intérieur présentant un caractère hydrophile. Il faut que cet écartement soit assez large et adapté structurellement pour permettre le passage d'ions. De plus pour délimiter des volumes assez grands, d'ordre de dizaines d'Ångströms, dimensionnellement adaptés aux ions/molécules à transporter, il faut utiliser des structures protéiques ou synthétiques de poids moléculaires proches de 3 à 4 Da. Par exemple, pour la gramicidine, le passage des cations nécessite une déshydratation de la sphère ionique et le caractère hydrophile du canal permet ce passage. Dans le cas de l'amphotéricine le canal est assez grand pour laisser passer l'ion sous forme hydraté mais là encore ceci ne peut avoir lieu que si le canal est hydrophile.

Il faut donc que les modèles synthétiques présentent un caractère amphiphile mais, pour éviter un simple effet de lyse sur les membranes, il faut que leurs structurations, dans le milieu hydrophobe de la membrane, soit le plus compact possible sous forme de canaux tubulaires délimitant un intérieur hydrophile traversant la bicouche lipidique.

I.A.2.1-Canaux ioniques unimoléculaires

Les canaux synthétiques sont généralement formés par l'assemblage des molécules organiques capables de former des structures supramoléculaires insérées dans des bicouches lipidiques et formant des voies de transport directionnels hydrophiles pour le transport d'ions et molécules ioniques.

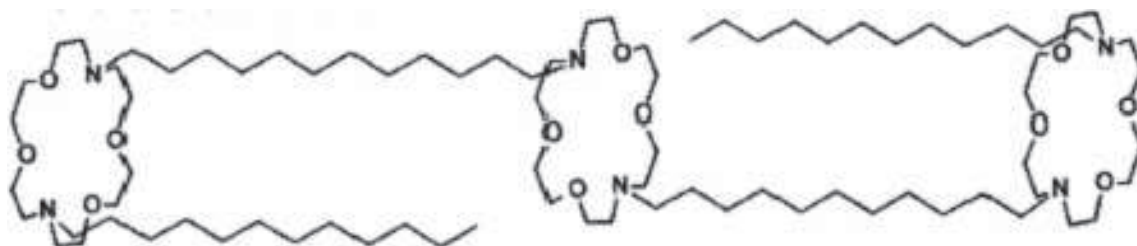


Figure I.6 : Représentation d'une molécule *hydraphile*

L'un des canaux ioniques synthétiques les mieux caractérisés est formé de trois macrocycles d'aza-couronnes connectés par des groupements hydrophobes (Figure I.6), appelé *hydraphile*¹². Il fut d'abord envisagé que les trois cycles s'orienteraient face à face pour former un tube à travers la membrane et à travers lequel passeraient les cations. Le mécanisme de transport comprend des interactions importantes avec les macrocycles latéraux jouant le rôle des portes d'entrée et de sortie des cations. Cependant, le transport est bien dépendant d'une interaction avec le macrocycle central mais celui-ci a aussi lieu avec un cycle plus petit au milieu du canal. La conformation n'étant donc pas tubulaire (Figure I.7), le rôle de ce cycle consiste en la stabilisation du cation lors de son passage au milieu d'un environnement hydrophobe tel que le milieu de la membrane, bicouche lipidique. L'orientation de ce cycle a pu être déterminée par des techniques de fluorescence¹³. Il semblerait que la formation du canal permette à de l'eau et à des cations partiellement hydratés de former des interactions cation-base de Lewis et cation-eau-base de Lewis¹⁴. Ces molécules sont toxiques envers les bactéries Gram positif et Gram négatif, confirmant ainsi leurs capacités à former des canaux dans les membranes bactériennes^{15,16}. Sur le principe des

¹² A. Nakano, Q. Xie, J. V. Mallen, L. Echegoyen and G. W. Gokel *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1287

¹³ G. W. Gokel, R. Ferdani, J. Liu, R. Pajewski, H. Shabany and P. Uetrecht *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 33

¹⁴ H. Shabany and G. W. Gokel *Chem. Comm.* **2000**, 3273

¹⁵ W. M. Leevy, S.T. Gammon, T. Levchenko, D. D. Daranciang, O. Murillo, V. Torchilin, D. Piwnica-Worms, J. E. Huettner, G. W. Gokel *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 3544

¹⁶ W. M. Leevy, M. E. Weber, P. H. Schlesinger, G. W. Gokel *Chem. Comm.* **2005**, 89

arrangements face à face, d'autres molécules furent synthétisées comme les éthers couronnes 18C6¹⁷ par exemple.

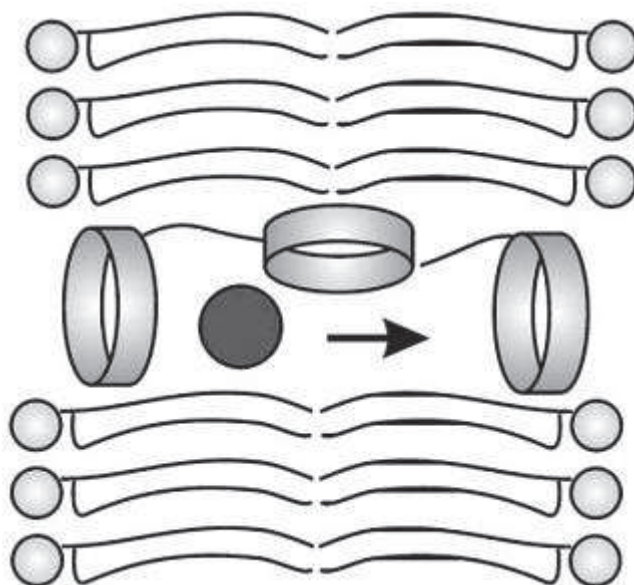


Figure I.7 : Structuration au sein de la bicouche lipidique de canaux hydrophiles

Un autre exemple concerne l'idée d'utiliser un motif octaphényle pour former des canaux tubulaires unimoléculaires appelé « *tige rigide de tonneaux β* »¹⁸. La chaîne octaphényle, avec la dimension de ~ 40 Å similaire à l'épaisseur de la membrane bicouche lipidique, porte 8 courtes substitutions peptidiques qui s'auto-associent pour former des structures en feuillets β par intégration antiparallèle. La torsion des angles entre les phényles entraîne la formation d'un tonneau β . Le feuillet β place les aminoacides des chaînes peptidiques des cotés opposés au feuillet alternativement. Les acides aminés lipophiles sont ainsi en contact avec la membrane alors que les acides aminés hydrophiles forment des canaux d'eau au sein du tonneau (Figure I.8). Plusieurs types de pores peuvent être obtenus en faisant varier la longueur de la chaîne peptidique ou en changeant le type d'acides aminés de celle-ci.¹⁹ Des applications très diverses, allant du transport membranaire, aux produits antibactériens ainsi qu'à des capteurs biomimétiques, ont pu être développées en utilisant ces systèmes.

¹⁷ Y. Vandenburg, B. D. Smith, E. Biron and N. Voyer *Chem. Commun.* **2002**, 169

¹⁸ S. Matile, A. Som and N. Sorde *Tetrahedron* **2004**, 60, 6405

¹⁹ N. Sakai, J. Mareda and S. Marile *Accounts of Chemical Research* **2005**, 38, 79

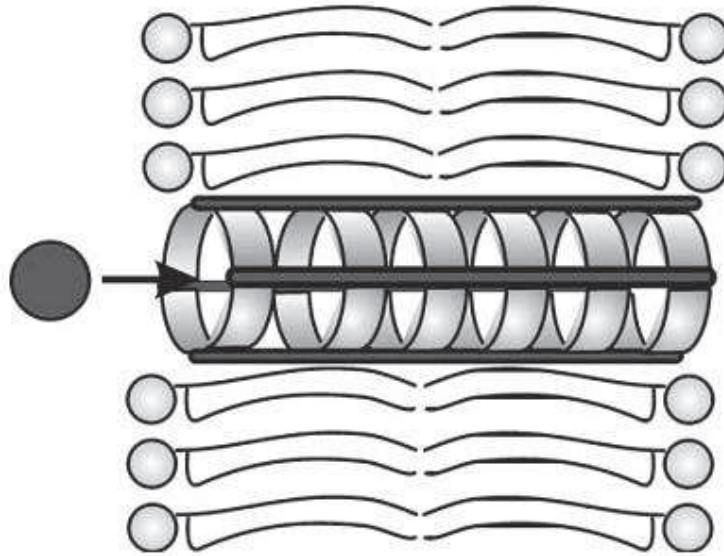


Figure I.8 : Structuration au sein de la bicouche lipidique des tonneaux β

I.A.2.2-Canaux ioniques polymoléculaires

Nous avons vu auparavant que l'amphotéricine fournit un autre modèle structural intéressant pour la formation de canaux ioniques résultant de l'auto-assemblage de molécules monomériques dans une bicouche lipidique. Cette approche consiste en l'obtention de molécules qui s'insèrent dans la membrane et qui possèdent la capacité de s'agréger côte à côte au sein de la bicouche pour former ainsi un canal hydrophile.

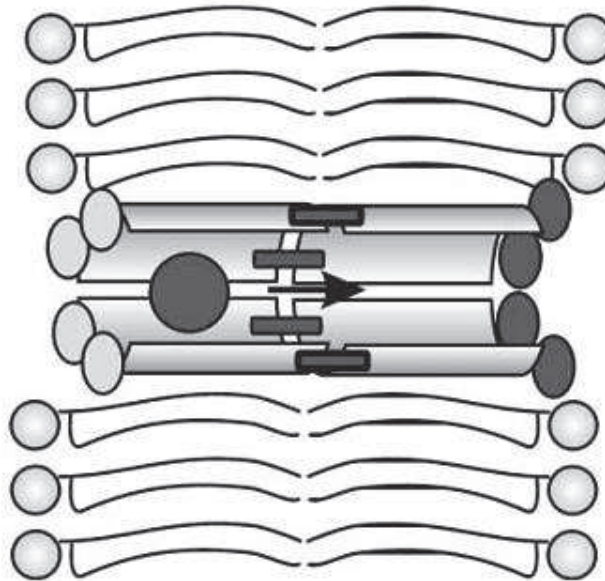


Figure I.9 : Structuration au sein de la bicouche lipidique de molécules bolaformes

Des *molécules bolaformes* ont la capacité de former des canaux en s'associant par leurs têtes polaires et avec un groupement lipophile espaçant la membrane (Figure I.9). Plusieurs séries de composés possédant des têtes polaires et des espaceurs différents ont déjà montré ces capacités^{20,21}. En faisant varier le ligand entre les deux têtes polaires, il n'y a peu de différence d'activité et la sélectivité est faible pour ce type de canaux. Une certaine sélectivité peut être atteinte en changeant les têtes polaires, ceci suivant leurs sélectivités électrostatiques.

De nombreux détergents montrent une activité proche de celle de canaux, mais cette activité est généralement présente de manière irrégulière et peu reproductible. Cependant, ce sont des composés assez simples qui semblent produire des ouvertures de canaux (Figure I.10) d'après des tests de la mesure de conductivité de type « patch-clamp»¹⁴.

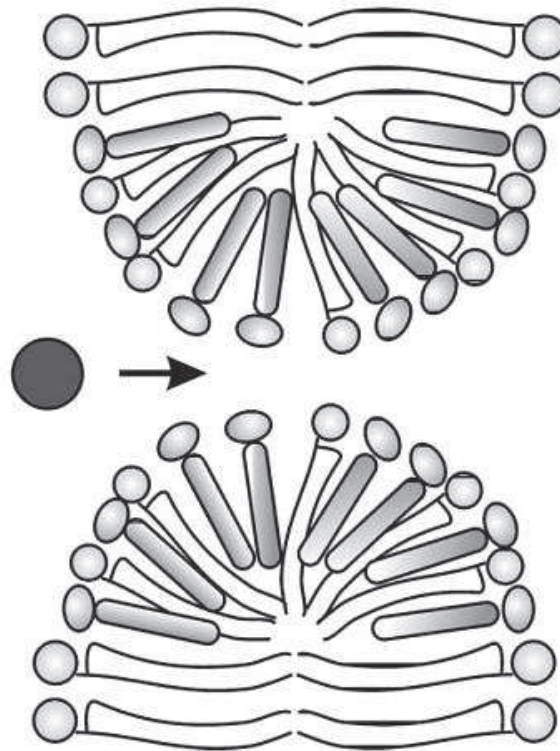


Figure I.10 : Structuration au sein de la bicouche lipidique de détergents

²⁰ T. M. Fyles, D. Loock and X. Zhou *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2997

²¹ T. M. Fyles, D. Loock and X. Zhou *Can. J. Chem.* **1998**, 76, 1015

I.B-Molécules bolaformes et nouveaux types de canaux par auto-assemblage supramoléculaire

Des molécules bolaformes, dont certaines sont présentées sur la Figure I.11, ont été utilisées pour former des canaux à travers des bicouches lipidiques. Par interactions supramoléculaires celles-ci vont se structurer comme indiqué sur la Figure I.9, cependant leurs capacités de transport ne sont pas cations spécifiques²². De plus, leurs structurations en canaux nécessitent la protonation des fonctions amines et n'a donc lieu qu'à un pH faible^{23,24}. Il n'existe, à notre connaissance, aucune petite molécule de ce type formant par interactions supramoléculaires des canaux cations spécifiques à travers une membrane et réagissant à des conditions de pH neutre.

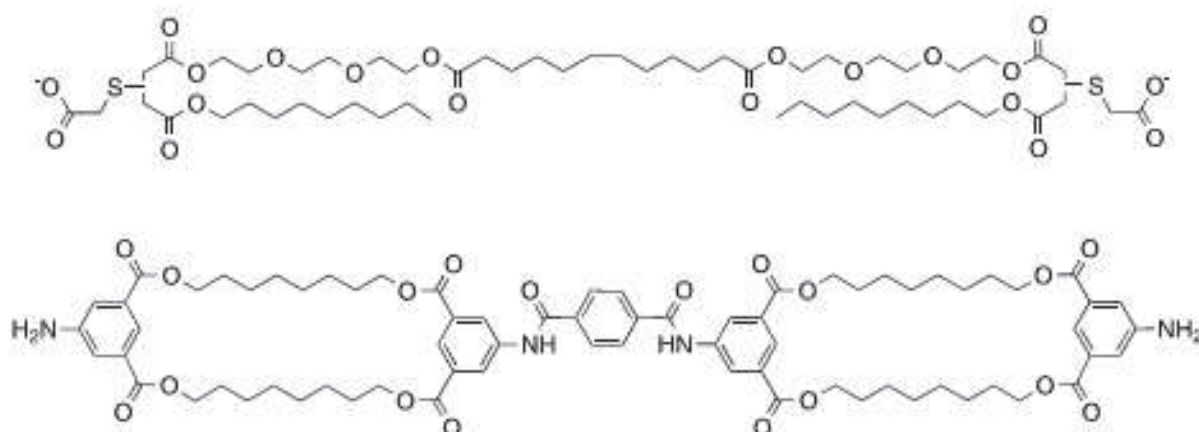


Figure I.11 : Exemple de molécules bolaformes formant des canaux^{22,23}

Dans cette optique, nous avons synthétisé des molécules comportant trois parties:

- 1) Deux têtes polaires qui forment des interactions hydrophiles avec les solutés
- 2) Deux fonctions semi-urées qui permettent une structuration entre nos molécules
- 3) Un espaceur hydrophobe qui permet l'incorporation de nos molécules dans un milieu organique tel que celui de la bicouche lipidique. L'auto-assemblage de façon dynamique par interactions non-covalentes a pour résultat final une structuration tubulaire de type canal moléculaire.

²² T. M. Fyles, C. Hu and R. Knoy *Org. Biomol. Chem.* **2001**, 3, 1335

²³ L. M. Cameron, T. M. Fyles and C. Hu *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1548

²⁴ P.K. Eggers, T. M. Fyles, K. D. Mitchell and T. Sutherland *J. Org. Chem* **2003**, 68, 1050

I.B.1-Synthèse de molécules bolaformes obtenues dans ce travail

Dans ce travail, nous avons synthétisé une nouvelle série de composants bolaformes, suivant le schéma réactionnel présenté en Figure I.12.

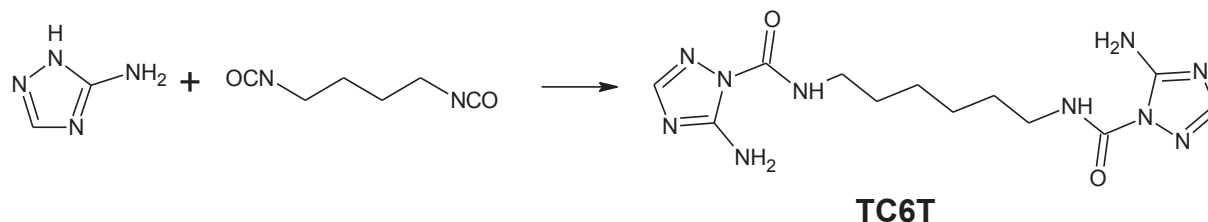


Figure I.12 : Schéma réactionnel de la formation du TC6T

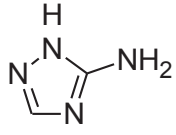
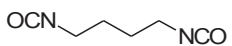
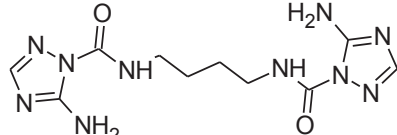
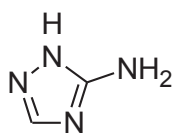
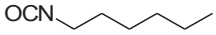
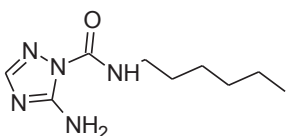
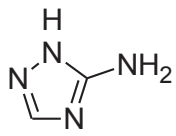
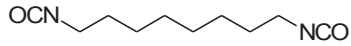
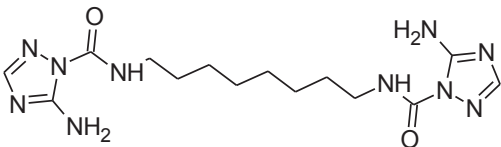
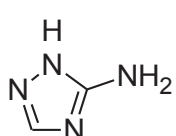
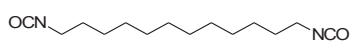
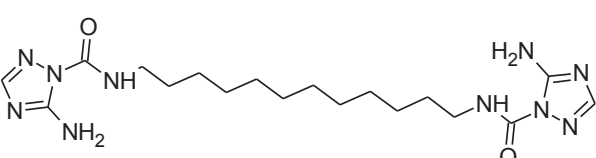
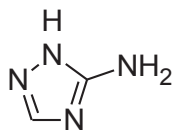
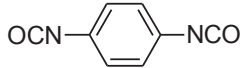
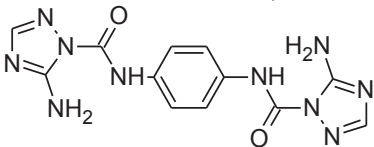
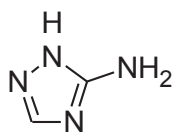
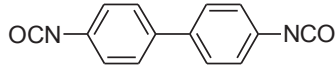
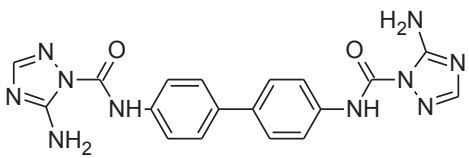
En général, nous effectuons une réaction entre un dérivé d'aminotriazole ou l'histamine et un diisocyanate/isocyanate aliphatique ou aromatique : une solution de 3-amino-1,2,4-triazole (5.75g, 68.39 mmol) et 1,6-diisocyanatohexane (5 ml, 32.34mmol) dans 10 ml de THF, 5 ml d'éthylacetate et 10 ml de N,N-diméthylacetamide est chauffé à 120°C pendant 15 minutes. Le mélange des solvants utilisé représente la composition optimale pour obtenir un milieu réactionnel homogène. Pendant le chauffage, l'acétonitrile est ajouté jusqu'à un début de précipitation et la solution est maintenue à 120°C pendant 1 heure puis on laisse la solution lentement refroidir. La solution est filtrée et lavée au méthanol. Le précipité obtenu donne un rendement de 94% (10.2143g, 30.40 mmol).

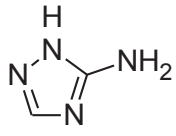
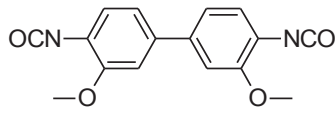
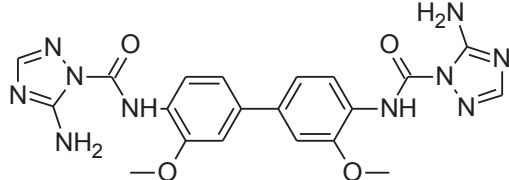
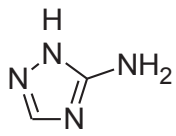
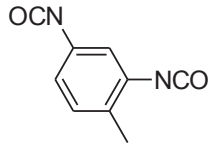
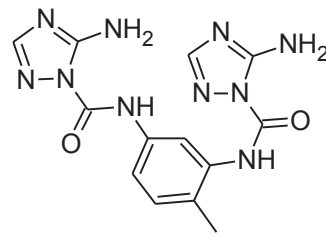
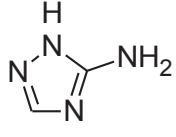
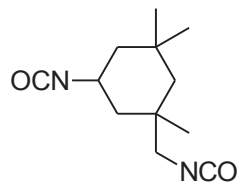
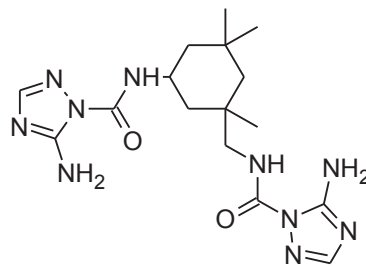
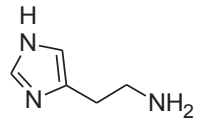
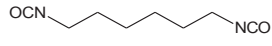
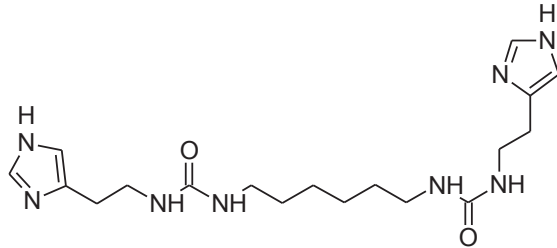
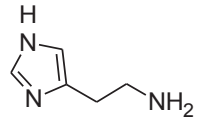
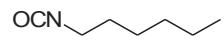
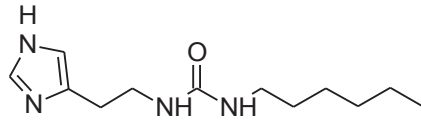
Pour les dérivés de l' amino-1,2,4-triazole, l'amine secondaire incorporée dans le cycle est une fonction plus nucléophile que l'amine primaire, qui selon des effets électroniques est désactivé, et présente des effets de conjugaison similaires aux groupements guanidine.

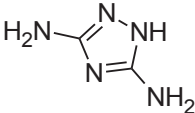
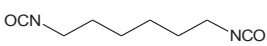
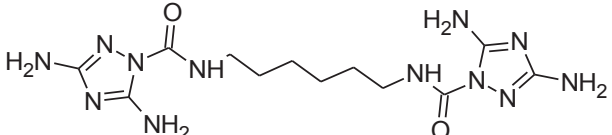
De nombreuses autres espèces peuvent être ainsi préparées par cette méthode. Le cycle aromatique peut être changé ou l'espaceur peut être modifié :

Nous avons ainsi remplacé le cycle triazole par un cycle histamine ou un cycle diamino-triazole. Des espaceurs différents furent aussi testés modifiant ainsi leur taille ou leur fonctionnalité. Nous nommons ces molécules suivant leurs têtes polaires : T pour triazole, dT pour diaminotriazole ou H pour histamine et les ligands sont nommés CX avec X le nombre de carbone pour les chaînes alkyles, et par leurs noms pour les autres ligands. (Tableau I.1.)

Tableau I.1 : Liste de molécules synthétisées dans ce travail

Amine	Isocyanate	Produit bolaforme synthétisé
3-amino-1,2,4-triazole 	1,4-diisocyanatobutane 	<i>N,N'</i> -butane-1,4-diylbis(5-amino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole-1-carboxamide) dit TC4T 
3-amino-1,2,4-triazole 	1-isocyanatobutane 	5-amino- <i>N</i> -hexyl-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole-1-carboxamide dit TC6 
3-amino-1,2,4-triazole 	1,8-diisocyanatooctane 	<i>N,N'</i> -octane-1,8-diylbis(5-amino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole-1-carboxamide) dit TC8T 
3-amino-1,2,4-triazole 	1,12-diisocyanatodécane 	<i>N,N'</i> -dodécane-1,12-diylbis(5-amino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole-1-carboxamide) dit TC12T 
3-amino-1,2,4-triazole 	1,4-phenylene diisocyanate 	<i>N,N'</i> -1,4-phenylenebis(5-amino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole-1-carboxamide) dit TPhT 
3-amino-1,2,4-triazole 	biphenyl diisocyanate 	<i>N,N'</i> -biphenyl-4,4'-diylbis(5-amino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole-1-carboxamide) dit TbiPhT 

<p>3-amino-1,2,4-triazole</p> 	<p>3,3'-dimethoxy-4,4'-biphenyle diisocyanate</p> 	<p><i>N,N'</i>-3,3'-dimethoxybiphenyl-4,4'-diylbis(5-amino-1<i>H</i>-1,2,4-triazole-1-carboxamide) dit TbPhdiMeT</p> 
<p>3-amino-1,2,4-triazole</p> 	<p>tolylene 2,4-diisocyanate</p> 	<p><i>N,N'</i>-2,4-tolylenebis(5-amino-1<i>H</i>-1,2,4-triazole-1-carboxamide) dit TtolyIT</p> 
<p>3-amino-1,2,4-triazole</p> 	<p>Isophorone diisocyanate</p> 	<p><i>N,N'</i>-isophoronebis(5-amino-1<i>H</i>-1,2,4-triazole-1-carboxamide) dit TisophoronT</p> 
<p>Histamine</p> 	<p>1,6-diisocyanatohexane</p> 	<p><i>N,N'</i>-hexane-1,6-diylbis(2-1<i>H</i>-imidazole-4-ylethylurée) dit HC6H</p> 
<p>Histamine</p> 	<p>1-isocyanatobutane</p> 	<p>1-hexyl-3-[2-(1<i>H</i>-imidazol-4-yl)ethyl]urée dit HC6</p> 

3,5-diamino- 1,2,4-triazole	1,6-diisocyanatohexane	<i>N,N'</i> -hexane-1,6-diylbis(3,5-diamino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole-1-carboxamide) dit dTC6dT
		

I.B.2-Structuration des molécules bolaformes

De part la symétrie et les fonctions des molécules TXT (urée, triazole, chaîne alkyle), ces molécules ont de fortes probabilités de s'auto-associer par des interactions supramoléculaires de type liaisons hydrogènes, hydrophobes Van der Waals ou π -stacking.

Pour déterminer les structurations possibles des molécules bolaformes, différentes techniques de caractérisation ont été utilisées :

1. La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire du proton est un outil très performant pour déterminer les interactions supramoléculaires qui ont lieu en solution.
2. La diffraction de Rayons X sur monocristaux pour obtenir les arrangements 3D des états cristallins.
3. La modélisation moléculaire pour connaître la structuration des systèmes désordonnés comme par exemple la structuration des molécules d'eau insérées dans les structures supramoléculaires obtenues.

I.B.2.1-Caractérisation de l'auto-assemblage en solution

Les liaisons hydrogènes ont un rôle très important dans l'auto-organisation des composés synthétisés dans ce travail. Celles-ci peuvent avoir lieu de façon régulière et peuvent concerner la fonction urée, le cycle triazole et la fonction amine primaire.

Les propriétés d'auto-association dynamique en solution par des liaisons hydrogènes intermoléculaires peuvent être mises en évidence par des expériences de Résonance Magnétique Nucléaire du proton. Les études sont effectuées sur le TC6T dans du chloroforme deutéré à température ambiante. La limite de solubilité est obtenue à 0,01 mol/L dans ce solvant. Ce test consiste à partir d'une solution concentrée puis de diluer progressivement

cette concentration et de mesurer les déplacements chimiques des protons. Au fur et à mesure que la concentration augmente les liaisons hydrogènes se forment. Il y a un déplacement chimique (δ) des protons correspondant à un déblindage des protons dû à une auto-organisation impliquant l'association avec des atomes d'oxygène voisins. Ce déblindage est dû aux effets électro-attracteurs subits par le proton lors d'une liaison hydrogène, et donc, la densité électronique des protons est ainsi diminuée. Ceci se traduit, sur les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire fournis en annexe, par un décalage des signaux vers les champs faibles (valeur δ plus grand). Ces effets sont donc plus faibles lors de la dilution de la solution. Comme le montre la figure I.13, il y a peu de déplacements chimiques au niveau des protons du cycle et de la fonction urée, ceci montrant la stabilité des liaisons hydrogènes formées par ces groupements sur tout le domaine de concentration. Cependant, la fonction amine primaire du cycle suit un déblindage avec la concentration. Ce résultat permet de penser qu'elle est impliquée dans des assemblages plus faibles. L'augmentation du déplacement chimique des groupements amines est quasi-linéaire, on peut donc penser qu'un seul type d'auto-organisation continu à lieu sur cette plage de concentration.

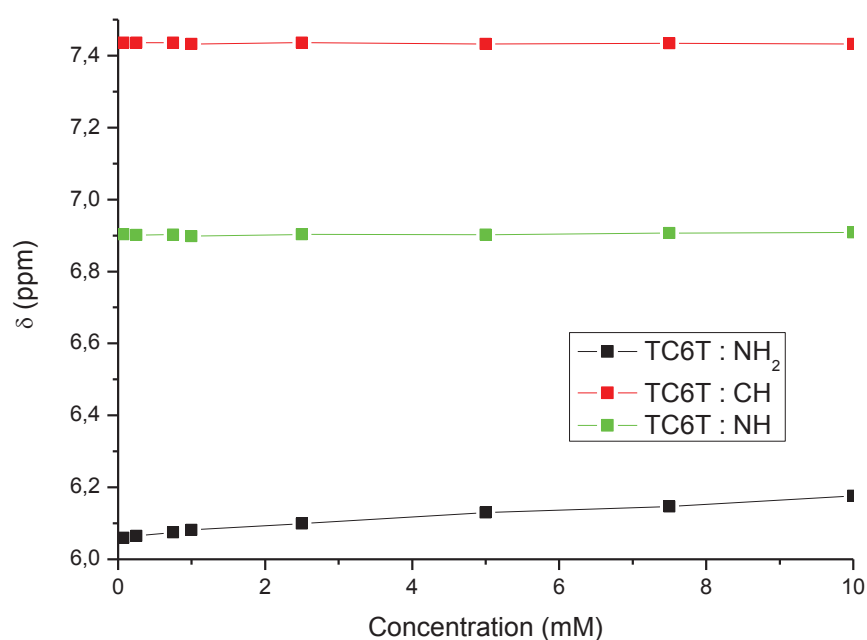


Figure I.13 : Déplacement chimique des protons de la fonction amine du TC6T en fonction de sa concentration dans CDCl_3

Lors de précédents travaux, la fonction urée amenait la structuration des molécules, dans le cas présent les fonctions urées restent libres²⁵. Cette information explique pour le TC6T les résultats, obtenus en diffraction des Rayons X de cristaux, de structuration de la molécule en présence d'eau, et le rôle important de ces groupements carbonyles libres sera détaillé lors de la modélisation moléculaire.

Pour déterminer si un arrangement supramoléculaire de la molécule a bien lieu lors de l'augmentation de la concentration du TC6T, les coefficients de diffusion de cette molécule dans du chloroforme deutéré à température ambiante sont mesurés par RMN DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) en faisant varier sa concentration.

Cette méthode permet de déterminer la taille de la structure supramoléculaire en solution et de confirmer si celle-ci varie en fonction de sa concentration²⁶. Les arrangements supramoléculaires de la molécule de TC6T obtenus par RX de cristaux étant nombreux et le rapport entre les volumes obtenus pour différentes concentrations étant identique suivant les méthodes de calculs, le volume de cet arrangement en solution est considéré comme sphérique.

En supposant que l'arrangement supramoléculaire de nos molécules puisse être sphérique et d'après l'équation Stokes-Einstein où le coefficient de diffusion (D) est inversement proportionnel au rayon hydrodynamique (R) et à la viscosité du solvant (η) par rapport à la constante de Boltzmann (k) et à la température (T).

$$D = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R}$$

Nous avons testé le coefficient de diffusion sphérique pour deux concentrations de TC6T, une solution à $2,5 \cdot 10^{-3}$ M et une solution à $5 \cdot 10^{-4}$ M dans du chloroforme deutéré. Les résultats obtenus sont notés dans le Tableau I.2 et permettent de déterminer un rapport de 85% entre les rayons hydrodynamiques et un rapport de 60% entre les volumes après dilution.

Ces résultats nous confirment une augmentation du rayon hydrodynamique lors de l'augmentation de la concentration en TC6T. Ceci nous permet de confirmer la présence d'une auto-organisation en solution.

²⁵ M. Michau, M. Barboiu, R. Caraballo, C. Arnal-Hérault, P. Perriat, A. van der Lee and A. Pasc *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1776

²⁶ L. Allouche, A. Marquis and J.-M. Lehn *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7520

Tableau I.2 : Coefficient de diffusion sphérique (D), rayon hydrodynamique (R) et volume sphérique (V) suivant la concentration de TC6T dans une solution de chloroforme deutéré

Concentration en TC6T (mM)	D (m ² /s)	R (Å)	V (Å ³)
2,5	8,58	5	524
0,5	10,15	4,2	316

I.B.2.2-Caractérisation par diffractométrie des Rayons X sur des monocristaux de composés TXT

La caractérisation par diffractométrie Rayons X de cristaux permet de connaître l'assemblage atomique et moléculaire d'un composé, c'est ainsi que de nombreuses molécules biologiques ont pu être identifiées, tel que des protéines ou encore l'ADN. Elle nécessite l'obtention de monocristaux de composés pour pouvoir effectuer une analyse en envoyant un faisceau de Rayons X sur ceux-ci, la diffraction de ces rayons permettant d'obtenir de manière précise les positions des différents atomes de ces cristaux.

Méthode de cristallisation :

Une méthode consiste à sursaturer une solution de composé à recristalliser, puis on chauffe à haute température le solvant de recristallisation jusqu'à dissolution complète de l'échantillon. En laissant la température redescendre lentement, des cristaux se forment dans la solution. Une deuxième méthode consiste à laisser évaporer lentement le solvant de recristallisation jusqu'à saturation du milieu et formation de cristaux.

Pour la cristallisation de nos composés, ces deux méthodes ont été utilisées de manière concomitante. Dans un vial fermé, nous avons chauffé une solution de composé sursaturé jusqu'à sa dissolution de celui-ci, puis après refroidissement, nous avons laissé évaporer le solvant afin d'accélérer l'obtention de ces cristaux.

Des monocristaux ont pu, ainsi, être obtenus pour certains de ces composés, nous permettant ainsi de déterminer leurs structures par diffraction des Rayons X. Leurs structures cristallines se sont montrées spécifiques à l'hydrophobicité du solvant dans lesquels ils ont été cristallisés et à la présence des molécules d'eau dans le solvant utilisé. Les mêmes molécules ont formé différentes structures suivant les solvants de cristallisation, leurs interactions faibles étant en concurrence avec les effets de solvant.

I.B.2.2.1-Structures cristallines de TC4T

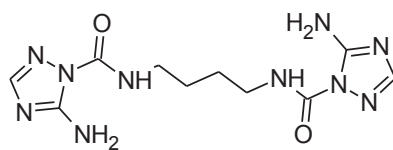


Figure I.14 : Représentation d'une molécule de TC4T

La cellule élémentaire du TC4T (Figure I.14) cristallisé dans du méthanol anhydre contient 2 molécules de TC4T. Le cycle du triazole et la fonction urée forment des plans parallèles séparés par le groupement alkyle avec lequel ils forment un angle de 113°.

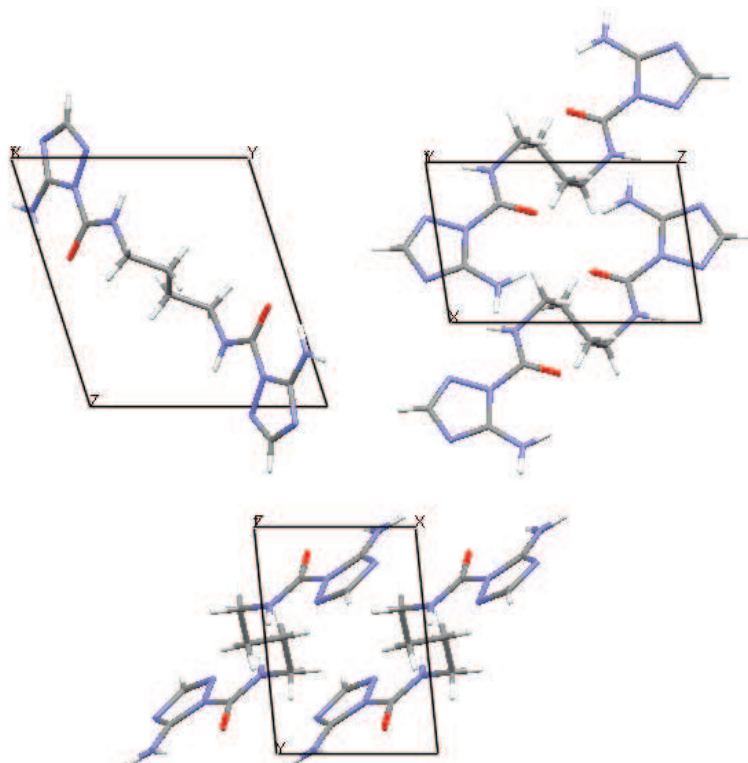


Figure I.15 : Structure cristalline TC4T anhydre suivant les axes de symétrie a,b et c

La fonction amine est située à 2,80 Å de l'atome d'oxygène de la même molécule et à 3,10 Å de l'oxygène d'une seconde molécule. Ces distances correspondent à des liaisons hydrogènes et elles sont toutes dans le même plan. Les plans parallèles et le nombre élevé de liaisons hydrogènes entre les molécules font que les molécules se structurent en feuillets lamellaires (Figure I.15).

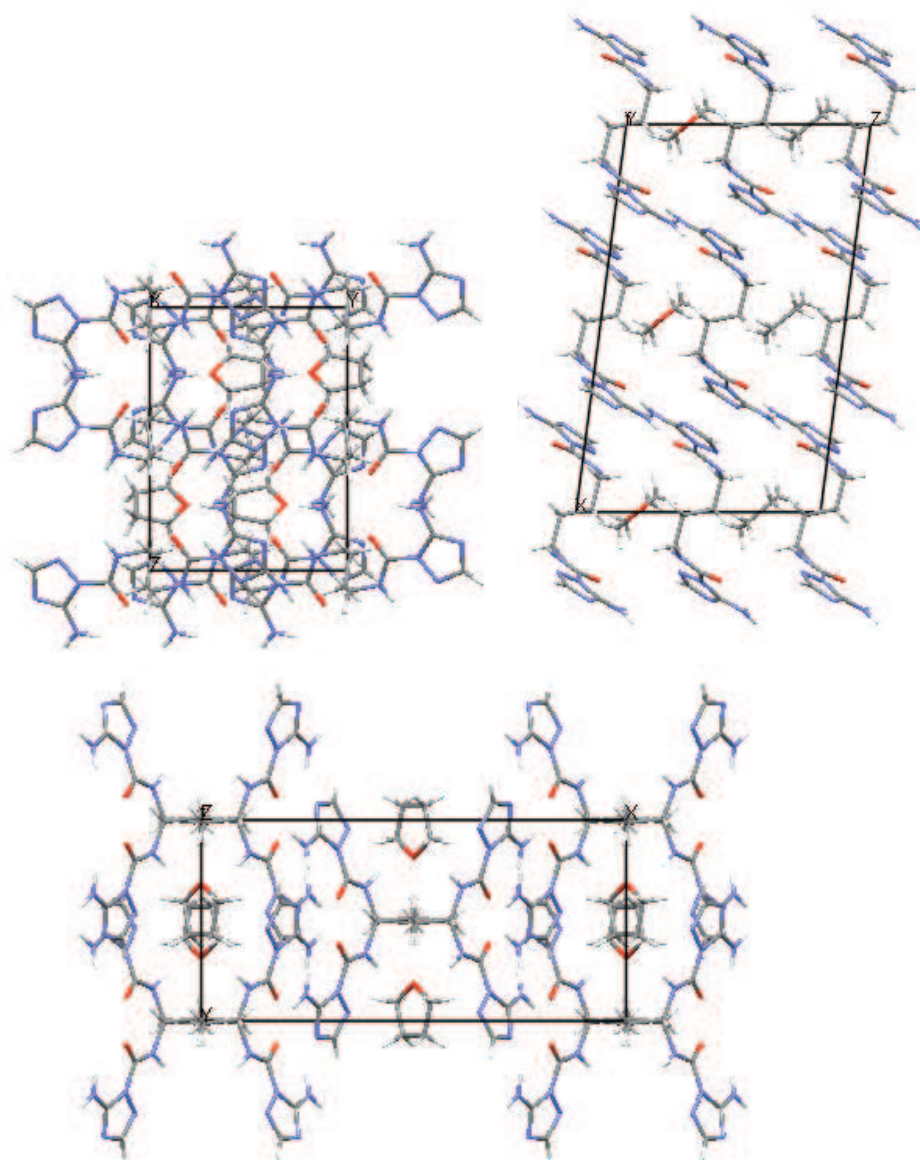


Figure I.16 : Structure cristalline TC4T avec du THF suivant les axes de symétrie a,b et c

La cristallisation du TC4T dans un solvant différent donne une structuration cristalline bien différente due à l'incorporation de ce solvant dans la structure cristalline. Ceci peut être obtenu pour plusieurs solvants mais aucune présence d'eau n'a été obtenue lors des essais de cristallisation du TC4T.

La cellule élémentaire du TC4T cristallisé dans du THF contient 15 molécules de TC4T et 6 molécules de THF. Le cycle du triazole et la fonction urée forment des plans parallèles séparés par le groupement alkyle avec lequel ils forment un angle de 113° et ils forment un angle de 152° avec le plan d'une molécule contingente. La fonction amine est située à $2,82 \text{ \AA}$

de l'atome d'oxygène de la même molécule et à 2,02 Å, 2,90 Å de l'atome d'oxygène d'une seconde molécule et à 3,12 Å d'un azote d'une troisième molécule. De part leurs plans légèrement décalés et leurs enchevêtrements, les molécules de TC4T vont former des canaux hydrophobes, ceux-ci contenant des molécules de THF (Figure I.16).

Dans le 1,4-dioxane, la structuration du TC4T est encore différente, ne formant ni des feuillets lamellaires, ni des canaux (Figure I.17). La cellule élémentaire est composée de 2 molécules de TC4T pour 4 molécules de 1,4-dioxane. Deux des molécules de 1,4-dioxanes ont leur oxygène à une distance de 2,84 Å de l'azote de la fonction urée de deux molécules de TC4T les entourant, les deux autres n'étant pas à distance de former des liaisons hydrogènes avec des fonctions du TC4T. Les TC4T alignés ont leurs fonctions amines et l'oxygène de la fonction urée à des distances de 2,69 Å en intravésiculaire et 3,00 Å entre deux molécules. Formant plusieurs couches, le 1,4-dioxane est ainsi piégé.

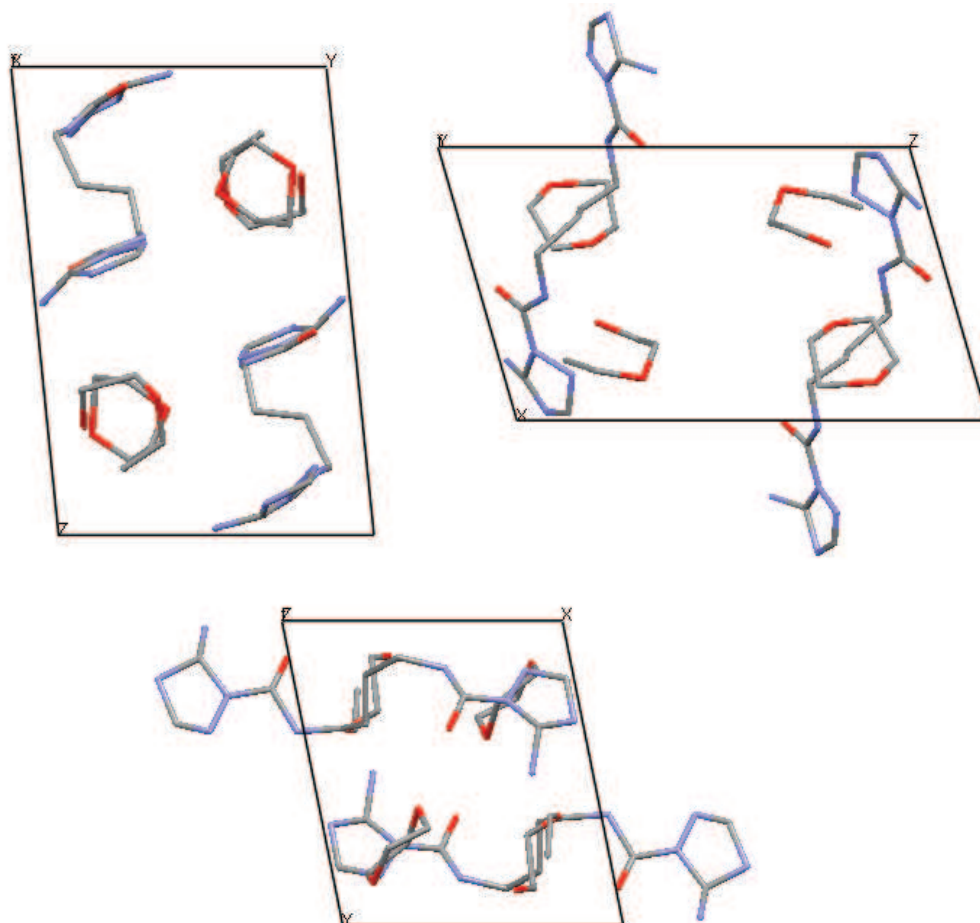


Figure I.17 : Structure cristalline TC4T avec du 1,4-dioxane suivant les axes de symétrie a,b et c

I.B.2.2.2-Structures cristallines de TC6T

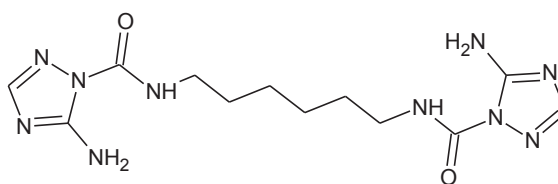


Figure I.18 : Représentation d'une molécule de TC6T

La cellule élémentaire du TC6T (Figure I.18) cristallisé dans du méthanol anhydre contient 6 molécules de TC6T. Le cycle du triazole et la fonction urée forment des plans parallèles séparés par le groupement alkyle avec lequel ils forment un angle de 113°. Quand 4 molécules sont parallèles entre elles, les 2 molécules qui sont entre celles-ci ont leurs cycles parallèles aux groupements alkyles. La fonction amine se tient à 2,80 Å de l'atome d'oxygène de la même molécule et à 3,02 Å de l'oxygène d'une seconde molécule.

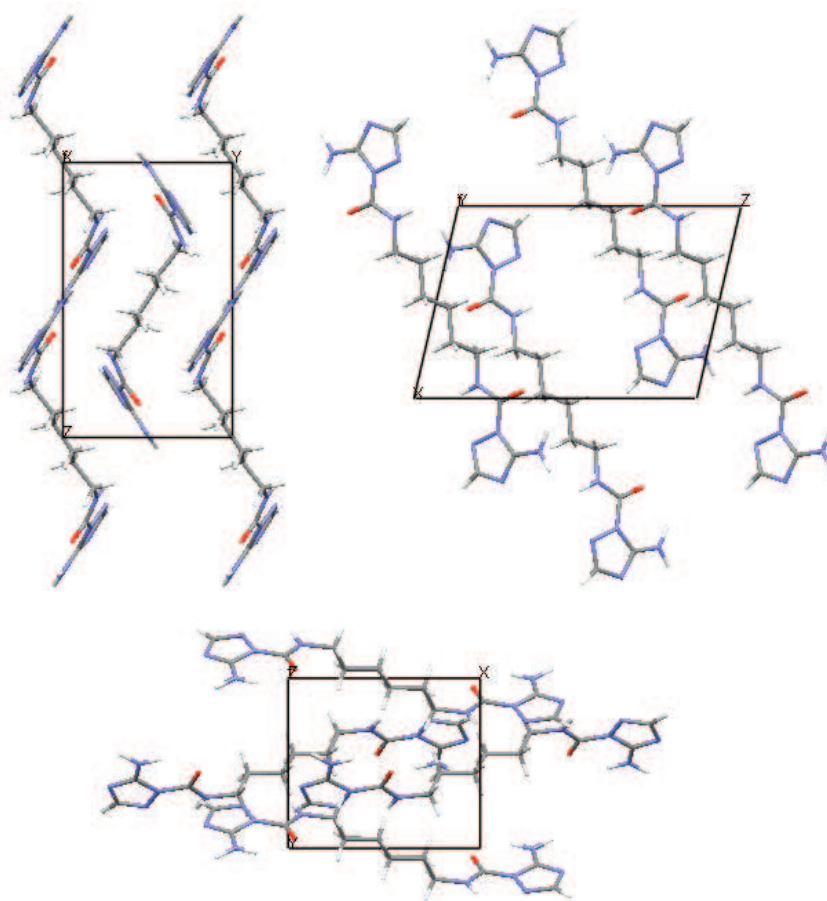


Figure I.19 : Structure cristalline TC6T anhydre suivant les axes de symétrie a,b et c

La fonction amine est aussi située 2,95 Å d'un azote d'une troisième molécule. Ces distances correspondent à des liaisons hydrogènes et elles sont toutes dans le même plan sauf celle avec l'oxygène de la seconde molécule qui forme un angle de 143°. Les plans parallèles et le nombre élevé de liaisons hydrogènes entre les molécules font que les molécules se structurent en feuillet lamellaire, ainsi TC6T se structure lui aussi en feuillet lamellaire lorsqu'il est cristallisé dans du méthanol anhydre (Figure I.19), là encore structuré par des liaisons hydrogènes entre les triazoles du TC6T.

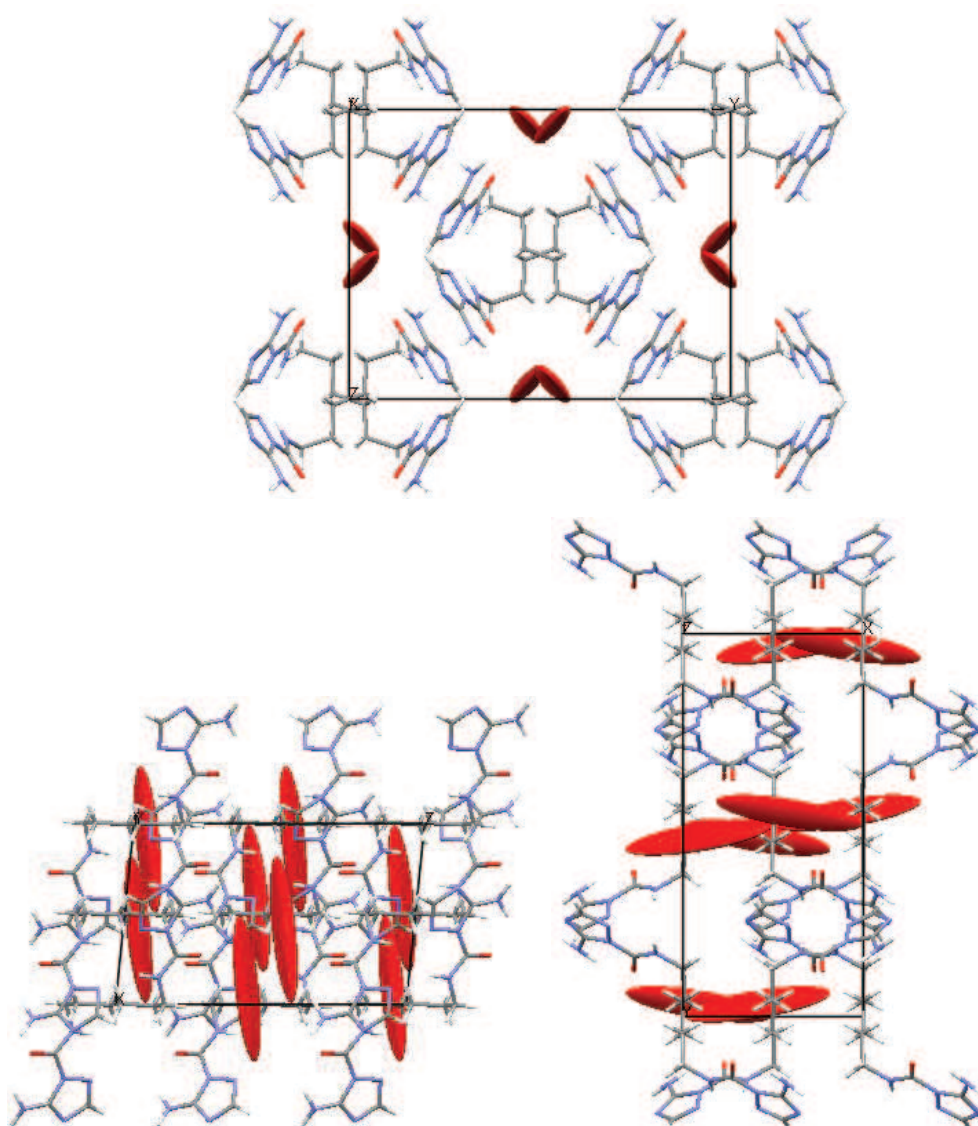


Figure I.20 : Structure cristalline du TC6T contenant de l'eau suivant les axes de symétrie a,b et c

La cristallisation du TC6T dans le THF donna un résultat inattendu lors de sa réalisation. La cellule élémentaire du TC6T cristallisé contient 15 molécules de TC6T regroupés en 5 groupes de 3 sur un axe de la maille, 2 molécules allant dans un sens et la troisième allant dans le sens inverse, et de 8 molécules d'eau comprise entre ceux-ci, leurs densités électroniques étant réparties le long de cet axe. Le cycle du triazole et la fonction urée forment des plans parallèles séparés par le groupement alkyle avec lequel ils forment un angle de 114° . La fonction amine est située à $2,76 \text{ \AA}$ de l'atome d'oxygène de la même molécule et elle est située à $3,01 \text{ \AA}$ d'un azote du cycle d'une seconde molécule. Ces distances correspondent à des liaisons hydrogènes et elles sont dans le même plan entre l'oxygène et l'azote, et avec un plan parallèle mais légèrement décalé pour l'azote et l'amine du cycle d'une autre molécule. Des canaux hydrophiles se sont formés, structurés par des liaisons hydrogènes entre les molécules de TC6T et par leurs enchevêtrements. Ceux-ci ne contenaient pas du THF, mais des molécules d'eau (Figure I.20). Des traces d'eau dans un solvant organique suffisent aux TC6T pour cristalliser préférentiellement avec ceux-ci. Lors de notre premier essai le THF n'était pas un solvant anhydre, ces traces d'eau suffirent à obtenir un seul type de cristaux contenant de l'eau.

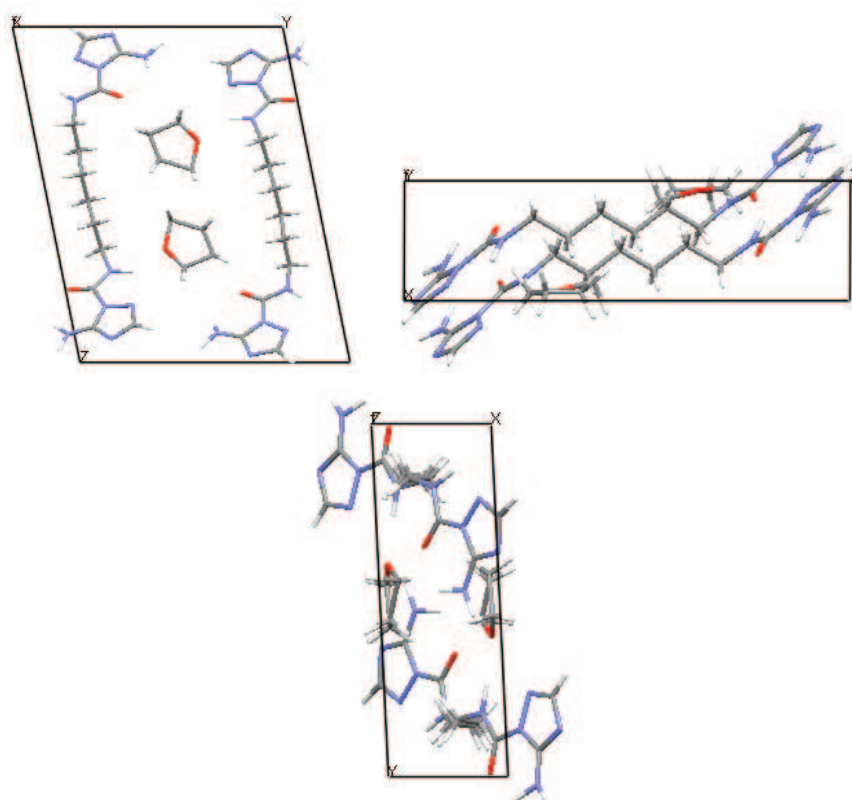


Figure I.21 : Structure cristalline du TC6T contenant du THF suivant les axes de symétrie a,b et c

Un second essai, avec du THF anhydre, a permis d'obtenir des cristaux contenant cette fois-ci des molécules de THF. La cellule élémentaire du TC6T cristallisé contient 4 molécules de TC6T et 4 molécules de THF comprises entre ceux-ci. Le cycle du triazole et la fonction urée forment des plans parallèles séparés par le groupement alkyle avec lequel ils forment un angle de 108° d'un côté et 112° de l'autre. La molécule voisine a l'angle de ses têtes inversées. Ainsi les molécules de THF, comprises entre les deux, s'orienteront ou dans un sens ou dans l'autre. La fonction amine du TC4T est située à $2,90 \text{ \AA}$ d'un azote d'un cycle d'une seconde molécule et à $3,03 \text{ \AA}$ de l'azote d'un cycle d'une troisième, formant ainsi un réseau. De plus, une distance de $2,98 \text{ \AA}$ sépare l'oxygène de la fonction urée de l'azote de la fonction urée de la seconde molécule. L'oxygène du THF est à une distance de $2,88 \text{ \AA}$ de l'azote de la première molécule de TC4T. Ces distances correspondent à des liaisons hydrogènes qui ordonnent le cristal formé par la présence de THF (Figure I.21).

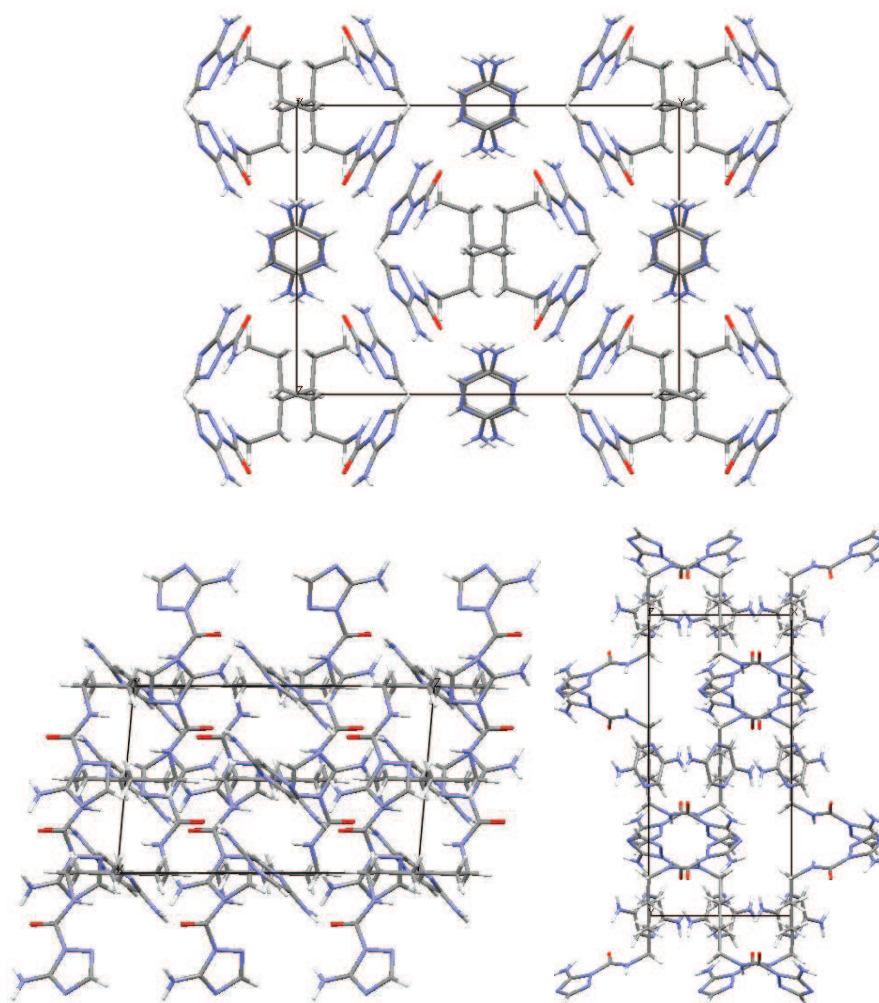


Figure I.22 : Structure cristalline TC6T contenant du 1,4-diaminopyrazine suivant les axes de symétrie a,b et c

La cristallisation du TC6T dans du 1,4-diaminopyrazine a une cellule élémentaire contenant 10 molécules de TC6T et 9 molécules de 1,4-diaminopyrazine. L'oxygène de la fonction urée d'une molécule de TC6T est à une distance de 2,89 Å de l'azote d'une molécule de 1,4-diaminopyrazine. La fonction amine de cette molécule est à une distance de 2,77 Å de ce même oxygène et est à une distance de 2,98 Å d'un azote du cycle d'une seconde molécule adjacente. Une distance de 3,05 Å sépare l'autre atome d'azote non fonctionnalisé du cycle de l'azote de la fonction urée d'une troisième molécule de TC6T. Celle-ci est croisée géométriquement à la première. Ces liaisons hydrogènes et cette structure croisée permettent la formation de canaux contenant du 1,4-diaminopyrazine (Figure I.22).

I.B.2.2.3-Structures cristallines de TC8T

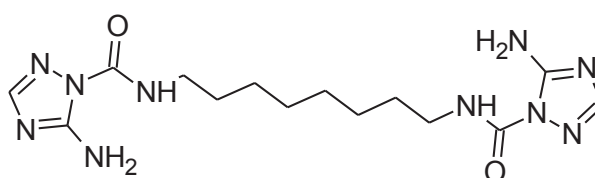


Figure I.23 : Représentation d'une molécule de TC8T

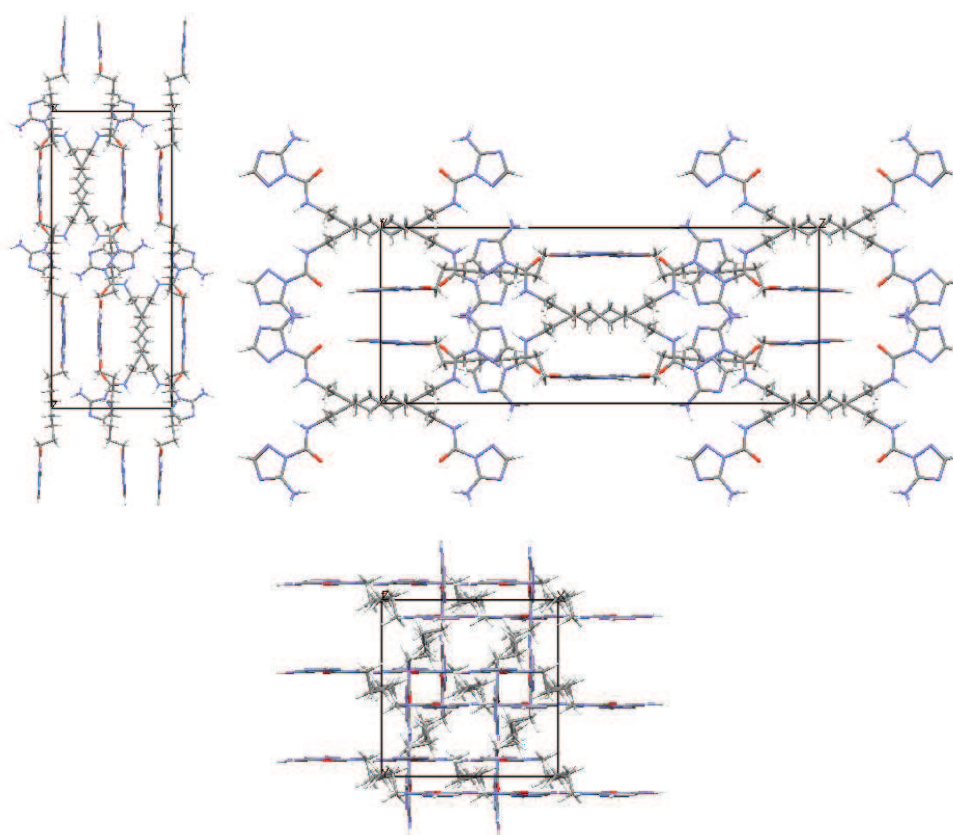


Figure I.24 : Structure cristalline du TC8T suivant les axes de symétrie a,b et c

La cellule élémentaire du TC8T (Figure I.23) obtenu dans le THF est composée de 19 molécules de TC8T fortement connectées par des liaisons hydrogènes. Ces molécules sont entrecroisées les unes par rapport aux autres et entrecoupées entre elles par des molécules à 90°. Un cycle triazole et la fonction urée attachée est sur un même plan que le cycle d'une autre molécule. Ce cycle triazole a aussi sa fonction amine à 3,17 Å de l'oxygène de la fonction urée de cette molécule et à 3,19 Å de l'azote 4N d'une troisième molécule présente dans le même plan. La fonction amine est à une distance de 2,59 Å de l'azote 4N d'une quatrième molécule qui est à 90° par rapport à son cycle. Cette structuration particulière forme un « packing » élevé de type feuillet lamellaire (Figure I.24).

I.B.2.2.4-Structures cristallines de HC6H

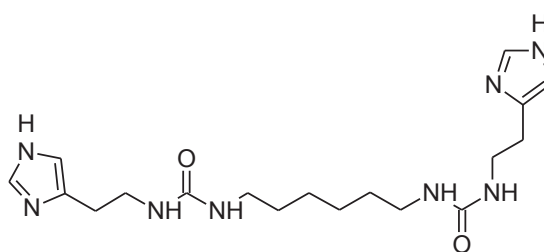


Figure I.25 : Représentation d'une molécule de HC6H

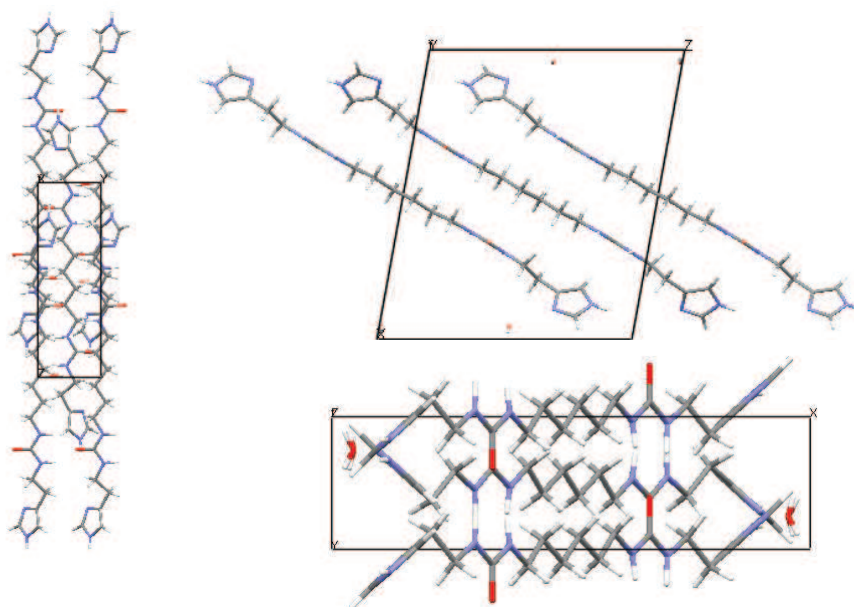


Figure I.26 : Structure cristalline HC6H suivant les axes de symétrie a,b et c

La cellule élémentaire du HC6H (Figure I.25) obtenue dans du THF non anhydre est composée de 5 molécules de HC6H et 6 molécules d'eau. 4 des 5 molécules de HC6H sont parallèles mais décalées 2 à 2 et la 5^{ème} molécule est centrée entre ces 4 molécules tout en étant perpendiculaire à leurs plans. Les molécules d'eau sont situées en dehors de ce bloque de molécules de HC6H. Les fonctions urées forment des bandeaux de liaisons hydrogènes, les azotes se situant à 2,82 et 2,93 Å de l'oxygène de la fonction suivante. Les molécules d'eau sont comprises entre 2,75 Å de la fonction 3N du cycle imidazole et 2,84 Å de la fonction amine d'un cycle imidazole perpendiculaire aux premiers. Cette structuration donne des emplacements très marqués des molécules d'eau au sein de ces mailles (Figure I.26).

I.B.2.2.5-Structures cristallines de HC6

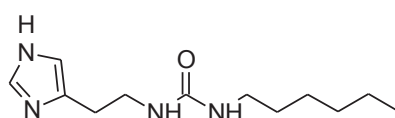


Figure I.27 : Représentation d'une molécule de HC6

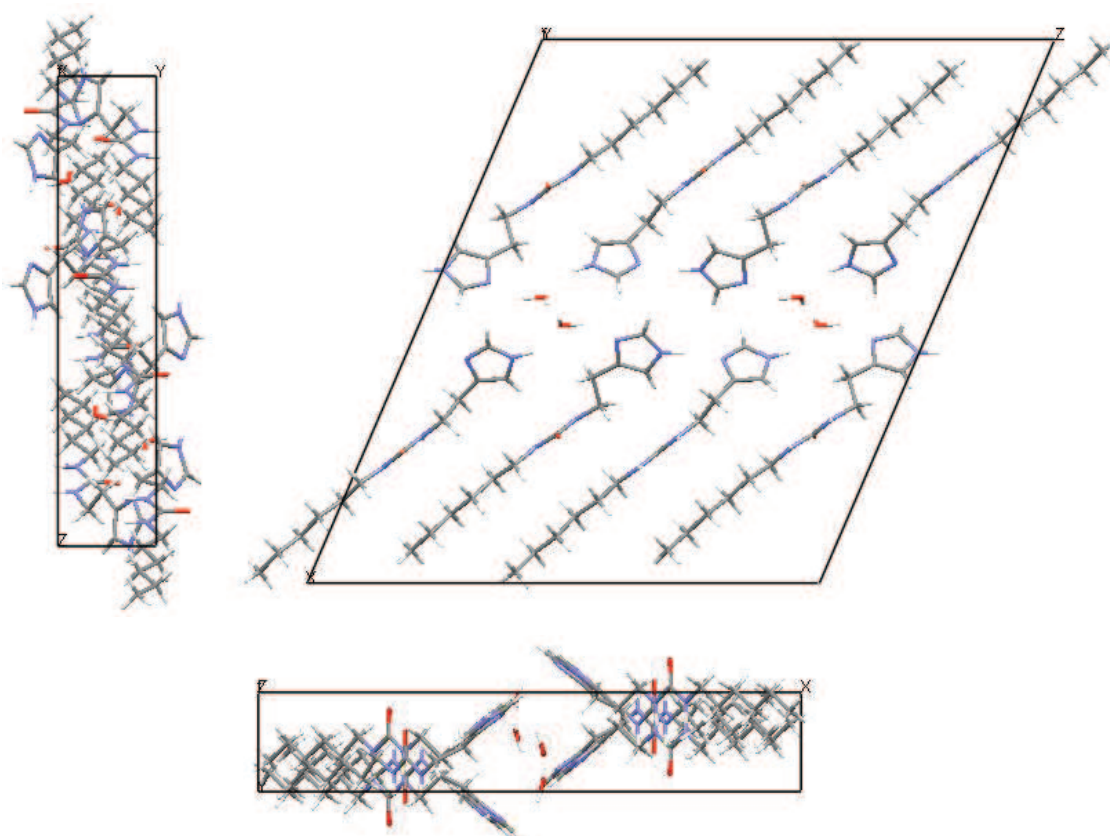


Figure I.28 : Structure cristalline HC6 suivant les axes de symétrie a,b et c

La cellule élémentaire du HC6 (Figure I.27) obtenue dans du THF non anhydre est composée de 8 molécules de HC6 et 4 molécules d'eau. 4 groupes de 2 molécules de HC6 sont parallèles mais décalées 2 à 2. Les molécules d'eau sont situées entre ces 4 groupements de molécules de HC6. Les fonctions urées forment des bandeaux de liaisons hydrogènes, les azotes se situant à 2,86 et 2,90 Å de l'oxygène de la fonction suivante. Les molécules d'eau sont comprises entre 2,75 Å de la fonction 3N du cycle imidazole et 2,79 Å de la fonction amine d'un cycle imidazole perpendiculaire au premier. Cette structuration donne des emplacements très marqués des molécules d'eau au sein de ces mailles (Figure I.28).

I.B.2.3-Conclusion

Parmi tous ces systèmes supramoléculaires, la formation d'un canal contenant de l'eau avec le TC6T, HC6H et HC6 présente un potentiel très intéressant mais il faut d'abord nous intéresser au comportement de cette eau au sein du canal de TC6T et étudier la possibilité de transport d'ions, y compris à travers un milieu hydrophobe. Pour cela nous allons utiliser la modélisation moléculaire effectuée par des simulations de Monte Carlo.

I.B.3-Caractérisation par modélisation du fonctionnement des systèmes TC6T comme canaux ioniques

La structuration de l'eau et des solutions d'électrolytes confinées dans les nanocanaux organiques du TC6T a été étudiée par modélisation en utilisant des simulations de Monte Carlo. Des profils de densité de l'eau dans ces nanocanaux montrent que le confinement des molécules est ordonné, ceci est principalement imposé par les liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygènes des groupements carboxyles à la surface de la structure hôte. L'orientation du dipôle de l'eau confinée est aussi entraînée par les interactions avec les groupements carboxyles des parois. De ce fait, l'eau confinée dans les nanocanaux a des propriétés diélectriques différentes de celle de l'eau stagnante. En particulier, l'oscillation dans l'orientation de ces dipôles, qui correspond à un ordre alterné (un dipôle monte quand un dipôle descend) de molécules d'eau, est observée avec une périodicité de 4,2 Å. Cette périodicité, qui est imposée par les groupements à la surface des nanocanaux, correspond à la distance entre deux groupements successifs d'oxygènes des groupements carbonyles. Les profils de densité des ions montrent que ceux-ci sont aussi amenés par les interactions des

atomes d'oxygène et d'azote à la surface. La localisation des cations dépend significativement de la taille de celui-ci, ceci est dû cumulativement aux effets de répulsion et d'attraction avec la surface des nanocanaux et des molécules d'eau. Malgré les fortes interactions coulombiennes entre l'eau et les ions, le confinement de l'eau reste dépendant de la surface des nanocanaux qui l'ordonne de manière significative.

I.B.3.1-Description du système

La structuration des monocristaux a été utilisée pour ces tests. Les simulations ont été effectuées suivant une boîte $3 \times 2 \times 2$ répliquée suivant l'axe du nanocanal (Figure I.29).

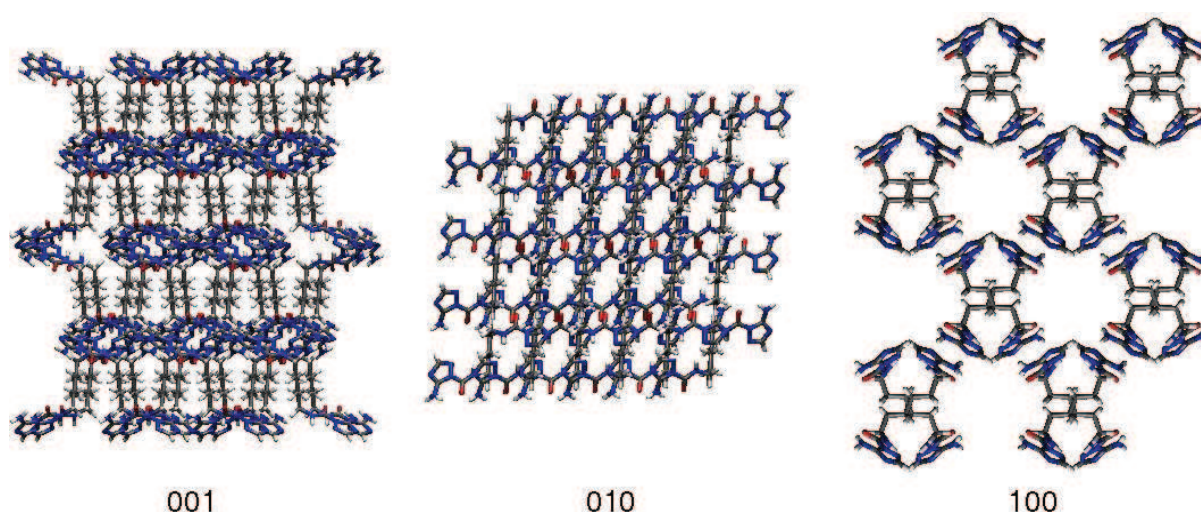


Figure I.29 : Structure utilisée lors des tests de modélisation

Les charges partielles atomiques ont été estimées par l'approche Mulliken du calcul DFT effectué par un logiciel CRYSTAL 06. Ce programme²⁷, qui considère les systèmes périodiques, est bien adapté aux structures cristallines. Grâce à des opérations de symétrie, seulement 22 atomes (Figure I.30) sur les 176 sont nécessaires pour effectuer les calculs. Cette structure est utilisée fixe pendant les calculs, aucune optimisation des paramètres des cellules et des positions des atomes n'est optimisée. Les charges obtenues dans ce travail sont en accord avec le tableau de AMBER^{28,29} (Tableau I.3) et sont utilisées comme paramètre pour des calculs effectués sur les molécules constitutives avec le logiciel Gaussian03.

²⁷ R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunell, CRYSTAL06 User's Manual, *University of Torino, Torino*, 2006

²⁸ D. A. Case, T. A. Darden, T. E. Cheatham, C. L. Simmerling, J. Wang, R. E. Duke, R. Luo, K. M. Mertz, D. A. Pearlman, M. Crowley, R. C. Walker, W. Zhang, B. Wang, S. Hayik, A. Roitberg, G. Seabra, K. F. Wong, F. Paesani, X. Wu, S. R. Brozell, V. Tsui, H. Gohlke, L. Yang, C. Tan, J. Mongan, V. Hornak, G. Cui, P. Beroza, D. H. Mathews, C. Schafmeister, W. S. Ross, and P. A. Kollman (2006), AMBER 9, *University of California, San Francisco*

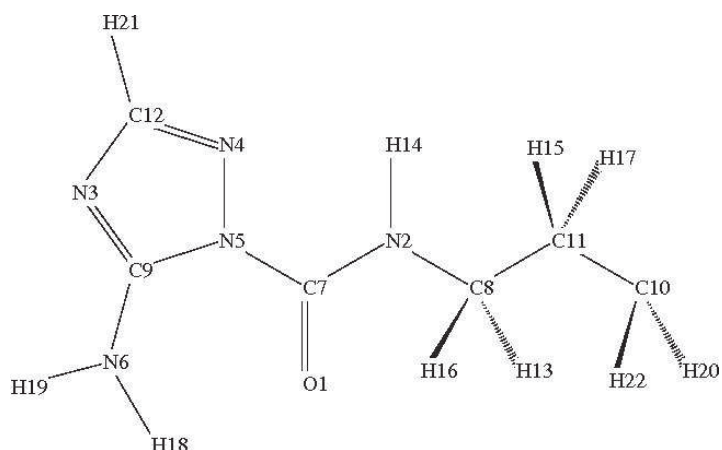


Figure I.30 : 22 Atomes nécessaires aux calculs de modélisation

Tableau I.3 : Charges partielles atomiques évaluées par une analyse Mulliken de la population suivant des calculs DFT ainsi que les charges partielles atomiques déterminées par les champs de forces de AMBER

Atomic Label	q (e) (B3LYP/6-21G)	q (e) AMBER
O1	-0.426	-0.472
N2	-0.716	-0.867
N3	-0.555	-0.543
N4	-0.303	-0.229
N5	0.018	-0.058
N6	-1.043	-0.834
C7	0.767	0.775
C8	-0.236	-0.180
C9	0.838	0.935
C10	-0.344	-0.398
C11	-0.363	-0.398
C12	0.164	0.114
H13	0.237	
H14	0.335	0.334
H15	0.174	0.120
H16	0.240	
H17	0.199	0.120
H18	0.280	0.325
H19	0.158	0.339
H20	0.167	0.120
H21	0.227	
H22	0.182	0.120

²⁹ S. J. Weiner, P. A. Kollman, D. T. Nguyen, D. A. Case, *J. Comput. Chem.* **1986**, 7, 230–252

L'eau sera décrite lors des simulations suivant le modèle SPC (Single Point Charge) de Jorgensen et al.³⁰ Dans ce modèle, chaque atome d'oxygène et d'hydrogène d'une molécule rigide d'eau possède une charge partielle qui interagit par forces Coulombiennes. De plus, l'atome d'oxygène est un centre d'interaction répulsif/dispersif qui interagit par un potentiel Lennard-Jones. Les cations et anions des solutions électrolytes sont décrits pendant les simulations tels que des sphères possédant une charge (+1 pour les cations et -1 pour les anions). De plus, chaque ion est un centre d'interaction répulsif/dispersif suivant un potentiel Lennard-Jones. Les paramètres Lennard-Jones ont été utilisés suivant le travail de Dang et al. sur les solutions électrolytes. Les interactions entre les ions, les atomes de la molécule d'eau et les atomes du nanocanal sont calculées comme la somme des interactions coulombiennes, dispersives et des effets répulsifs. Pour conclure, l'énergie $U_k(\mathbf{r}_k)$ d'un atome k d'une molécule adsorbée à une position \mathbf{r}_k est donnée par l'équation :

$$U_k(\mathbf{r}_k) = \sum_{j=\{OW,HW,X,Cl,O,N,C,H\}} \left\{ 4\varepsilon_{jk} \left[\left(\frac{\sigma_{jk}}{r_{jk}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{jk}}{r_{jk}} \right)^6 \right] + \frac{q_j q_k}{4\pi\epsilon_0 r_{jk}} \right\}$$

r_{kj} est la distance entre la matrice ou l'atome adsorbé j (OW, HW, X (Li, Na ou Cs), Cl, O, C, N ou H) et l'atome k de l'électrolyte.

Le premier terme de l'équation est un terme de répulsion correspondant aux énergies répulsive de courtes distances dû à la compressibilité limité du nuage électronique quand un atome s'approche d'une distance très faible des parois du nanocanal ou d'un autre atome adsorbé. Le second terme de l'équation est l'interaction de dispersion. Les paramètres énergétiques et géométriques ε_{jk} et σ_{jk} sont obtenus depuis les paramètres de la loi de Lorentz-Berthelot³¹.

On note que dans l'équation, ε_{jk} est exprimé en Joule pour être cohérent avec les termes coulombiens. Le troisième terme de l'équation est l'interaction coulombienne entre la charge de l'atome k et celle de l'atome j . Toutes les contributions interatomiques sont calculées dans un rayon égal à la moitié de la plus petite boîte de longueur $\sim 12 \text{ \AA}$. Les énergies

³⁰ W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 926

³¹ J. S. Rowlinson, **1982**, *Liquids and Liquid Mixtures* (London: Butterworth Scientific)

coulombiennes sont calculées en utilisant une technique de simulation de Edward suivant les paramètres $\alpha = 0.22 \text{ \AA}^{-1}$, $k_A = 5$, $k_B = 7$, $k_C = 6$, où \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} sont les vecteurs de la boîte de simulation. Les paramètres atomiques et les coefficients des interactions électrolyte/électrolyte et électrolyte/nanocanal sont donnés dans le Tableau I.4. Les paramètres d'interaction de répulsion et de dispersion pour les atomes sont donnés par les champs de force des protéines AMBER³².

Tableau I.4 : Paramètres des interactions de répulsions et dispersions

Atome	q_i (e)	ϵ_i (kcal.mol ⁻¹)	σ_i (Å)
Eau			
OW	-0.8200	0.15535	3.1660
HW	+0.4100	–	–
Ions			
Li	+ 1.0000	0.16500	1.50600
Na	+ 1.0000	0.10000	2.33594
Cs	+ 1.0000	0.10000	3.83100
Cl	- 1.0000	0.10000	4.33868
Substrat			
O	–	0.20000	2.8509
N	–	0.16000	3.1181
C	–	0.12000	3.2963
HN	–	0.02000	1.7818
HC	–	0.01000	2.7440

I.B.3.2-Simulations Monte Carlo

Les structures des solutions d'eau et d'électrolytes dans un nanocanal sont étudiées suivant des simulations Monte Carlo de l'ensemble canonique³³. Cette technique est une méthode stochastique qui simule un système qui a un volume constant, les nanocanaux et la solution adsorbée d'électrolytes, dans un équilibre avec une température fixe imposée. Les mouvements aléatoires de Monte Carlo dans l'ensemble canonique sont des translations et rotations et des translations pour les ions. Ces mouvements sont effectués avec une probabilité

³² D. A. Case, T. A. Darden, T. E. Cheatham, C. L. Simmerling, J. Wang, R. E. Duke, R. Luo, K. M. Mertz, D. A. Pearlman, M. Crowley, R. C. Walker, W. Zhang, B. Wang, S. Hayik, A. Roitberg, G. Seabra, K. F. Wong, F. Paesani, X. Wu, S. R. Brozell, V. Tsui, H. Gohlke, L. Yang, C. Tan, J. Mongan, V. Hornak, G. Cui, P. Beroza, D. H. Mathews, C. Schafmeister, W. S. Ross, and P. A. Kollman (2006), AMBER 9, *University of California, San Francisco*

³³ D. Frenkel, B. Smit, B., **2002**, *Understanding Molecular Simulation*, 2nd edn (New York: Academic Press)

égale. Ces mouvements sont acceptés avec une probabilité donnée par la méthode de Metropolis¹¹. Les simulations sont effectuées suivant 5×10^7 essais pour l'eau pure et pour 2×10^7 essais pour les solutions d'électrolytes. Les configurations sont gardées à chaque 10^4 essai. Pour moyennner les quantités thermodynamiques, les premières 2500/100 configurations sont éliminées car elles correspondent à une étape d'équilibrage.

I.B.3.3-Résultats

I.B.3.3.1-Structure de l'eau dans les nanocanaux

La structuration de l'eau à l'intérieur des nanocanaux a été étudiée en premier avec 6 molécules d'eau adsorbée par canaux qui ont une longueur de 3 fois la maille cristallographique. Le nombre de molécule d'eau sélectionné correspond aux valeurs expérimentales déterminées par diffractométrie de Rayons X. Ce nombre de molécules par canaux est maintenu constant durant la simulation pour éviter aux molécules de sortir d'un canal pour un autre.

La Figure I.31 représente les profils de densité axiale et radiale de l'eau confinée dans un nanocanal. Les lignes pleines et en pointillées dans le profil axial correspondent à la position des atomes d'oxygènes et d'azotes à la surface du nanocanal. Ces atomes appartiennent aux groupements carbonyles et amines de la matrice. Le tracé de densité de l'eau est aussi illustré dans un nanocanal suivant les axes x,y et y,z. Le tracé de ce dernier est intégré sur la longueur et la densité augmente du bleu, vert, jaune, orange et rouge. Le profile axiale montre des pics qui révèlent une distribution ordonnée du positionnement de l'eau dans le canal. Ces pics sont divisés en deux catégories. La première catégorie est positionnée à la gauche et à la droite des atomes d'oxygènes des groupements carbonyles de la surface du canal. Ce résultat indique une forte affinité entre ces atomes d'oxygènes et les molécules d'eau due à des liaisons hydrogènes entre les deux. Ceci peut être clairement vu sur le tracé de densité sur l'axe y,z (position **a**). Le second groupe de pics de densité sur l'axe du pore montre un pic plus petit situé entre deux groupements carbonyles. Ces pics correspondent aux molécules d'eau qui interagissent par liaisons hydrogènes avec les groupements amines de la surface du nanocanal formé par une liaison hydrogène entre l'oxygène chargé négativement de l'eau et un hydrogène chargé positivement du groupement amine. Le profil de densité radial de l'eau confinée montre aussi une hétérogénéité de l'eau dans le nanocanal. Deux pics, correspondant à deux couches de confinement des molécules d'eau, sont observés à $R = 1,0$ et

2,1 Å. Ces deux sites d'adsorption préférentiel dans le canal sont nommés **a** et **b** respectivement. La densité pour $R = 0$ est très faible car il n'y a quasiment pas d'eau dans le centre du canal. La distribution ordonnée de l'eau confinée dans un nanocanal, qui est caractéristique de l'eau confinée dans des nanopores ou à la proximité de surface^{34,35,36,37,38,39,40}, suggèrent que ces propriétés vont différer significativement de celles de l'eau libre. Finalement, les résultats montrent qu'un positionnement ordonné est amené principalement par les atomes d'oxygène du groupement carbonyle et par les atomes d'hydrogène du groupement amine en surface du nanocanal. Des positionnements ordonnés dû à une surface ont été démontrés de manière similaire récemment dans le cas de molécules de benzène dans des nanopores de silices⁴¹.

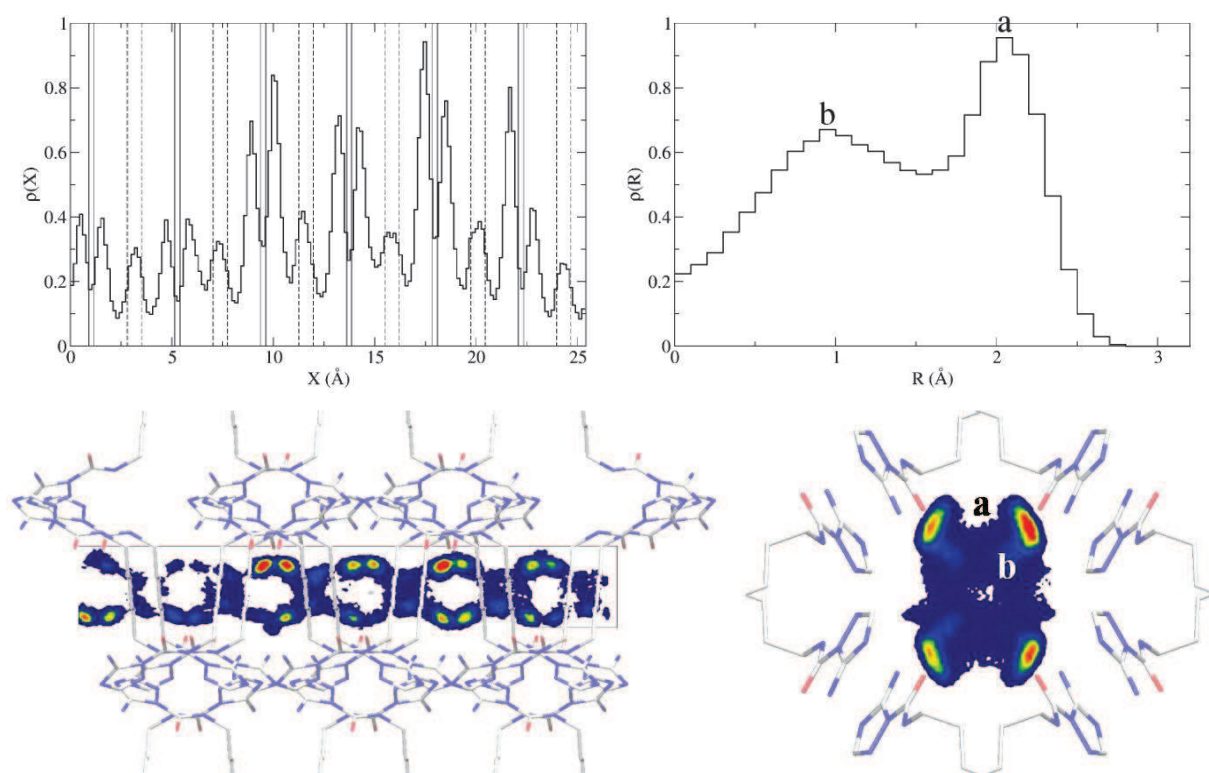


Figure I.31 : Profils de densité axiale et radiale de l'eau confinée dans un nanocanal et tracé de densité illustré dans un nanocanal

³⁴ A. Alexiadis, S. Kassinos, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 5014-5034

³⁵ C. Alba-Simionesco, B. Coasne, G. Dosseh, G. Dudziak, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, M. Sliwiska-Bartkowiak, *J. Phys. Condens. Matter* **2006**, 18, 15-68

³⁶ G. Hummer, J. C. Rasaiah, J. Noworyta, *Nature* **2001**, 414, 188

³⁷ K. Koga, G. Gao, H. Tanaka, X. Zeng, *Nature* **2001**, 412, 802

³⁸ W. Noon, K. Ausman, R. Smalley, J. Ma, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 355, 445

³⁹ A. Kolesnikov, J. Zanotti, C. Loong, P. Thiagarajan, A. Moravsky, R. Loutfy, , *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93

⁴⁰ B. Mukherjee, P. K. Maiti, C. Dasgupta, A. Sood, *ACS Nano* **2008**, 2, 1189

⁴¹ B. Coasne, C. Alba-Simionesco, F. Audonnet, G. Dosseh, K. E. Gubbins, *Adsorption* **2007**, 13, 485

La Figure I.32 montre les fonctions de corrélation de paires entre les atomes des molécules d'eau (O_W et H_W) et entre les atomes des molécules d'eaux et les atomes d'oxygène du nanocanal (O_S). Les fonctions de corrélation de paires de l'eau libre sont aussi indiquées⁴². La fonction $g(r)$ entre les atomes A et B est reliée à la probabilité d'avoir un atome A à une distance r et $r+dr$ d'un atome B. La fonction de corrélation de paires $g(r)$ entre O_W et H_W montre un positionnement de faible portée qui est caractéristique d'une phase liquide. Le premier pic observé à une distance de 1,8 Å correspond à la distance d'une liaison hydrogène. Cette distance sera la même pour de l'eau liquide. De même le premier pic entre les molécules de H_W et O_S correspond à une liaison hydrogène entre l'oxygène du groupe carbonyle et un hydrogène de l'eau. L'amplitude de ce pic est bien plus basse que ce qui est observé pour les molécules d'eau, ceci est dû à des effets stériques qui empêchent plus d'une molécule d'eau d'approcher de la surface du nanocanal. Le second pic entre OS et HW est à une distance de 4 Å. Ceci correspond à la corrélation entre l'interaction entre les molécules d'eau et le groupe carbonyle où elles sont adsorbées et le groupement carbonyle suivant à la surface du nanocanal. Comme un canal contient 12 atomes d'oxygènes et que 6 molécules d'eau sont présentes, chaque molécule d'eau est capable d'interagir avec deux atomes d'oxygène.

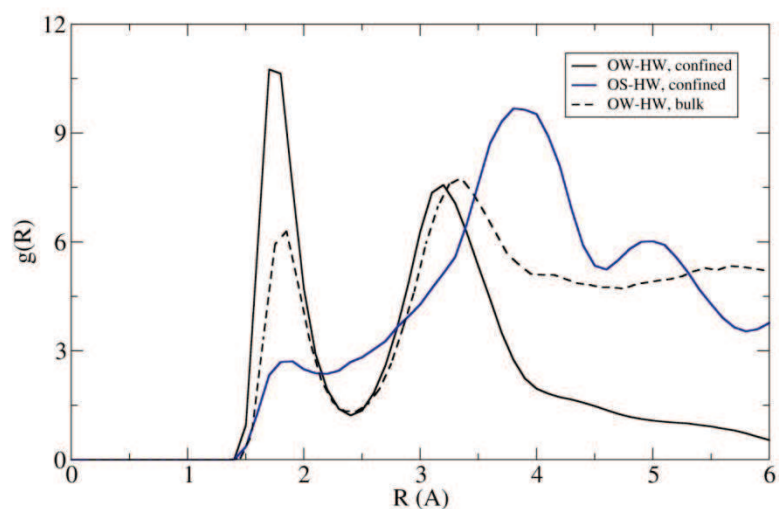


Figure I.32 : Fonctions de corrélation de paires $g(r)$ selon la distance séparant les atomes

Les propriétés diélectriques et polaires de l'eau dans les nanocanaux ont aussi été étudiées. La Figure I.33 montre le moment dipolaire $\vec{\mu}$ de l'eau suivant son positionnement sur la chaîne des ordonnées x , μ_x . Celui-ci oscille à une périodicité de 4,2 Å, ce qui

⁴² T. Head-Gordon, G. Hura, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2651-2670

correspond à la distance entre deux atomes d'oxygènes de la surface du nanocanal. Appelons x_O^- et x_O^+ la position la plus basse et la plus haute sur l'axe du canal de deux atomes d'oxygènes les plus proches (correspondant à une des doubles lignes verticales de la Figure I.33). μ_x est négatif et positif si $x \lesssim x_O^-$ et $x \gtrsim x_O^+$. Un comportement similaire mais plus faible peut être observé autour des positions x_N^- et x_N^+ des atomes d'azote des groupements amines. Cette orientation préférentielle correspond aux molécules d'eau qui interagissent avec les atomes d'hydrogènes des groupements amines à la surface du nanocanal. Ces résultats indiquent que l'orientation du dipôle moyen de l'eau confinée dépend des groupements carbonés et des groupements amines du nanocanal. Ces orientations ordonnées correspondent aux positionnements ordonnés observés lors des profils de densité.

Dans le but d'étudier le dipôle et l'orientation locale des molécules confinées d'eau, le calcul de l'angle φ défini comme l'angle du dipôle moyen dans le plan y,z a été effectué.

$$\varphi = \langle \text{acos} \left(\frac{\mu_y}{\mu \sin \theta} \right) \rangle$$

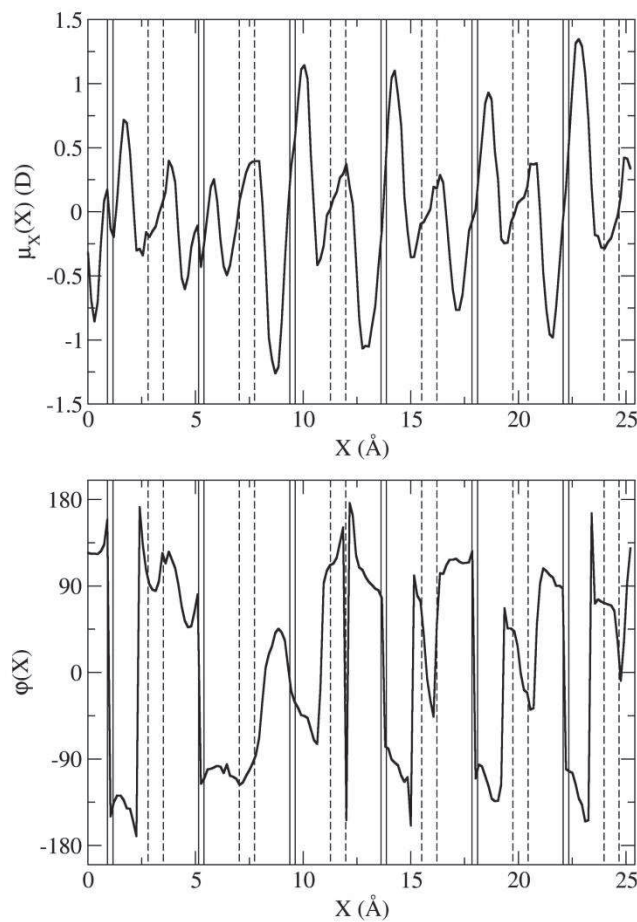


Figure I.33 : μ_x de l'eau suivant l'axe du canal et l'angle φ suivant la position de la molécule dans le canal

Le moment dipolaire suivant l'axe des y est μ_y et θ est l'angle azimutal dans des coordonnées cylindriques. La Figure I.33 montre aussi φ comme une fonction de la position x suivant l'axe des axes. Celle-ci oscille de manière périodique entre -150° et $+150^\circ$. Comme pour μ_x , la période d'oscillation de φ est de $4,2 \text{ \AA}$. Encore, cette valeur correspond à la distance entre deux atomes d'oxygènes ou deux atomes d'azotes de la surface du canal. Ce résultat montre que l'orientation moyenne du dipôle dans le plan perpendiculaire de la chaîne est aussi donnée par les interactions avec les atomes des groupements fonctionnels de la surface.

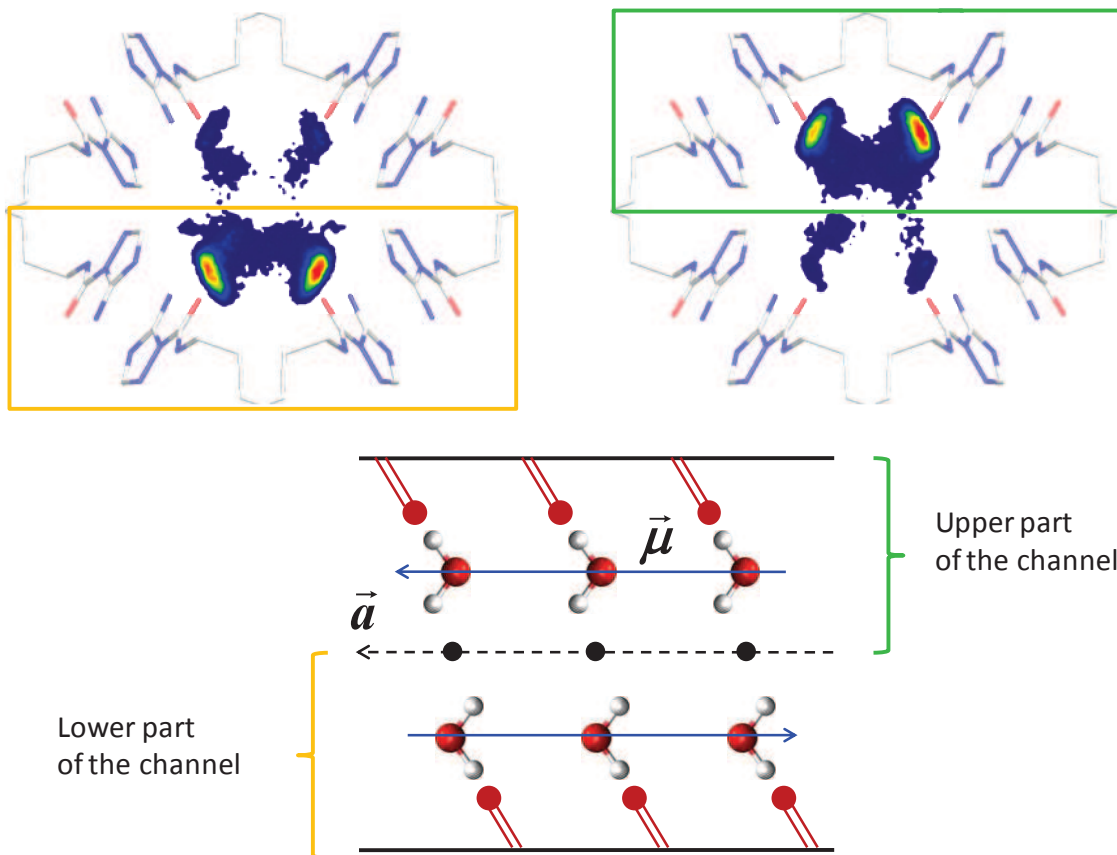


Figure I.34 : Tracés de densité des molécules d'eau dans un canal suivant l'orientation de leurs dipôles et schéma explicatif

La polarisation de l'eau confinée est donc induite par la surface. Une telle orientation de l'eau confinée imposée par la surface des pores est similaire à ce qui peut être observé dans le cas de l'eau dans les nanotubes de carbones^{43,44}. Etant donné la symétrie des atomes le long de l'axe x du canal, il était probable que l'eau confinée ait des propriétés particulières concernant

⁴³ K. Koga, G. T. Gao, H. Tanaka, X. C. Zeng, *Nature* **2001**, 412, 802

⁴⁴ W. H. Noon, K. D. Ausman, R. E. Smalley, J. P. Ma, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 355, 445

son orientation locale et son moment dipolaire. Dans la Figure I.34 nous pouvons voir la densité de molécules d'eau possédant un dipôle orienté dans un sens ou dans l'autre. Nous avons aussi montré une représentation schématique d'un nanocanal pour indiquer l'orientation des groupements carbonyles et des molécules d'eau. On peut ainsi noter qu'il y a deux orientations possibles pour les molécules d'eau confinées. Dans la partie supérieure du canal, le dipôle des molécules d'eau est orienté de manière positive dans l'axe du canal et dans la partie inférieure du canal ce dipôle est orienté de manière négative dans l'axe du canal. Cette orientation est principalement due aux atomes d'oxygènes de la surface du canal qui sont orientés de manière opposée par un centre d'inversion localisé dans le pore entre les deux groupements carbonyles.

I.B.3.3.2-Structure de solution d'électrolytes dans les nanocanaux

Dans le but d'utiliser le TC6T en temps que transporteur ionique, une étude du comportement d'électrolytes a été effectuée aussi au sein des nanocanaux. Une paire d'ions dans chacun des huit canaux a été ajoutée aux six molécules d'eau. Trois types différents d'électrolytes ont été testés : XCl avec X = Li, Na, Cs. Ces séries permettent d'étudier l'effet de la taille du cation qui varie du plus petit Li⁺ au plus grand Cs⁺.^{45,46,47,48} De plus, le stockage du césium est intéressant car il a des applications dans le domaine de la chimie nucléaire.

Les Figures I.30, I.31 et I.32 représentent le profil de densité moyenne pour Li, Na, Cs et Cl confinés dans un nanocanal en présence de molécules d'eau. Ces données sont présentées dans les plans x,y et y,z. Pour chaque solution d'électrolyte, les profils des cations, anions et molécules d'eau sont donnés. Les chlorures, lithiums, sodiums et césiums n'occupent pas la totalité du pore d'un nanocanal, leurs densités sont mêmes proches de 0 sur les 2/3 de la longueur du pore. Pour obtenir des profils de densités bien équilibrés, les simulations devraient explorer de manière homogène la porosité du canal. Malheureusement, cette manière efficace d'étudier la configuration spatiale prendrait un temps beaucoup trop long. Néanmoins, la localisation significative des anions et des cations proche des groupes fonctionnels de la surface du nanocanal est représentative des fortes affinités entre ces espèces. Pour tous les cations, la densité des chlorures le long de l'axe de la chaîne est présente préférentiellement autour des groupements amines (position Cl^A sur les Figures).

⁴⁵ N. Ohtomo, K. Arakawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 1789

⁴⁶ H. Ohtaki, T. Radnai, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1157

⁴⁷ S. H. Lee, J. C. Rasaiah, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 1420

⁴⁸ S. Ansell, A. C. Barnes, P. E. Mason, G. W. Neilson, S. Ramos, *Biophys. Chem.* **2006**, 124, 171

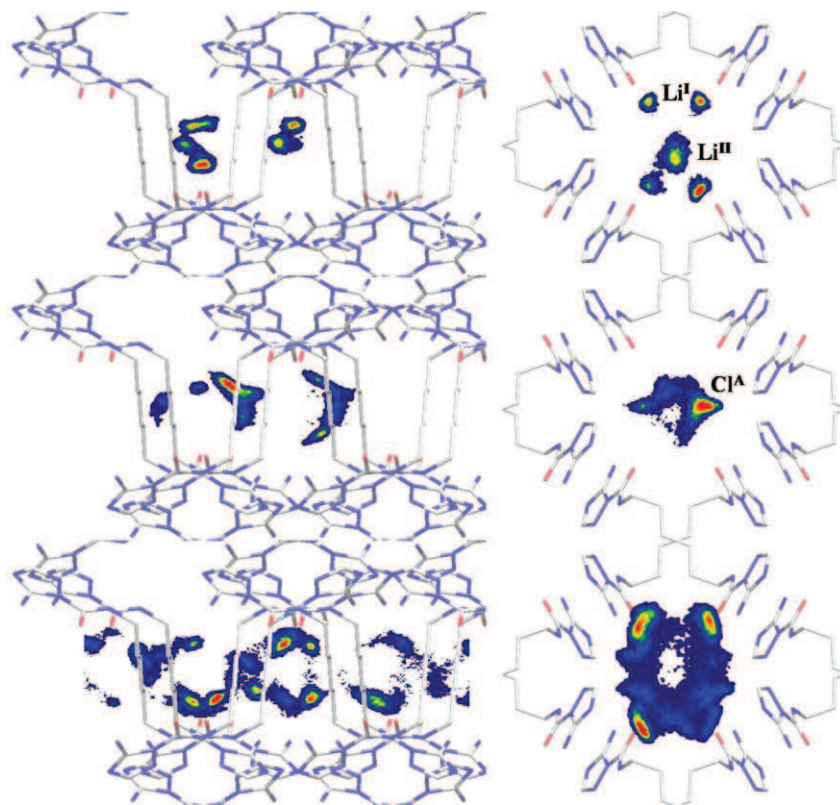


Figure I.35 : Tracés de densité de Li^+ , Cl^- et eau dans un nanocanal

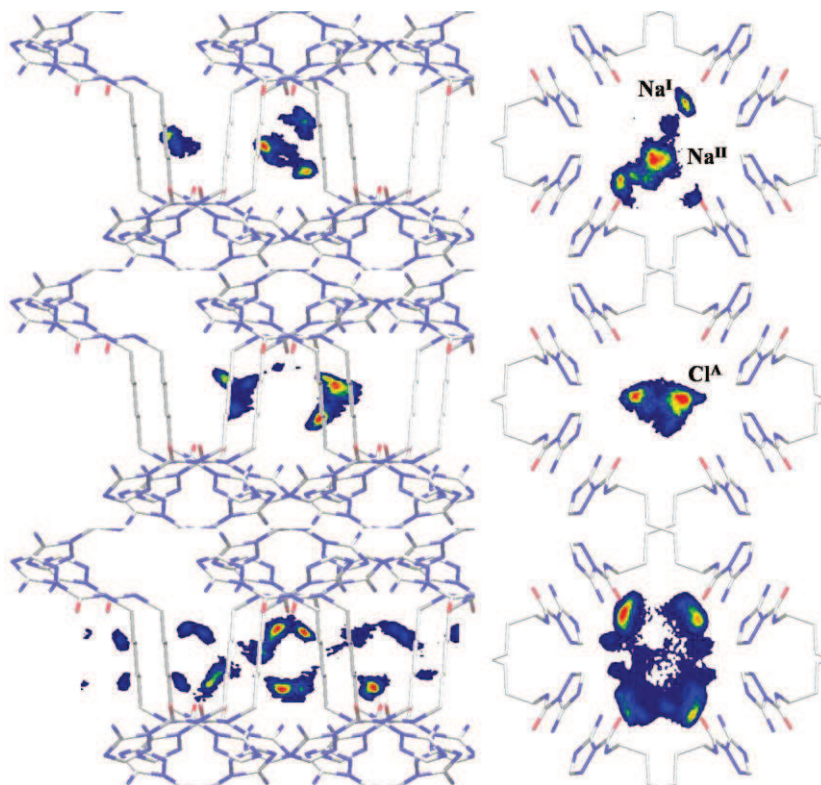


Figure I.36 : Tracés de densité de Na^+ , Cl^- et eau dans un nanocanal

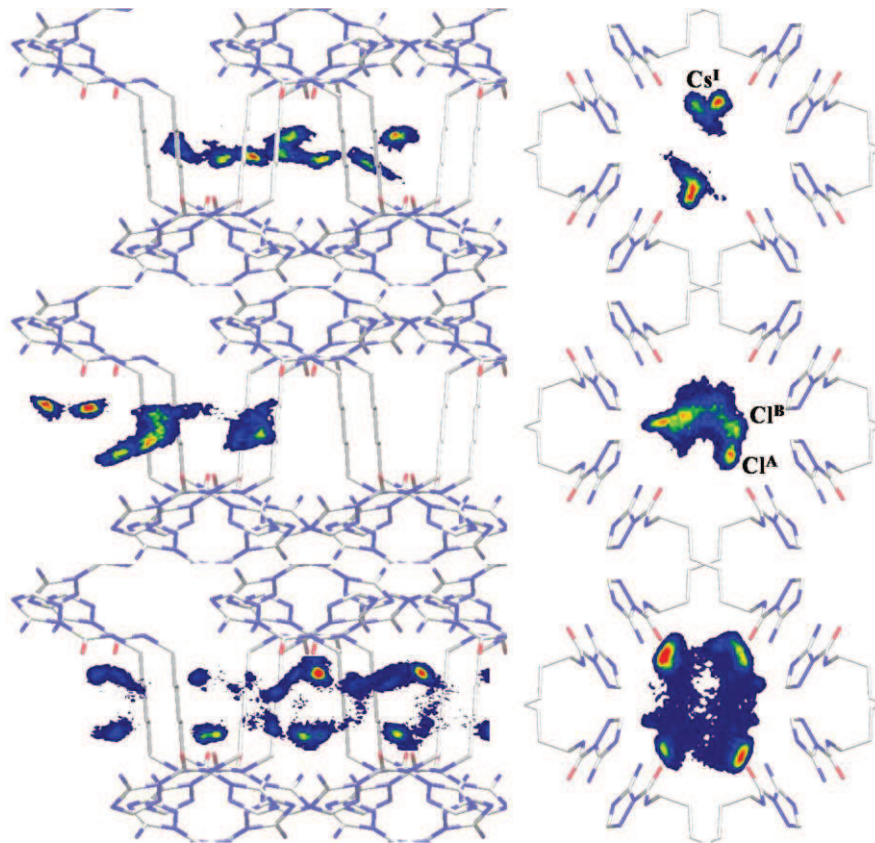


Figure I.37 : Tracés de densités de Cs^+ , Cl^- et eau dans un nanocanal

Ceci est dû aux fortes interactions coulombiennes entre l'anion Cl^- et la charge positive portée par l'atome d'hydrogène porté par le groupement amine. La densité radiale du chlore montre que l'ion forme une couche proche du centre des nanocanaux (correspondant encore à la position Cl^{A}). Cette couche est localisée à des distances moins proches du centre du pore si la taille du cation augmente. Ceci est dû à des répulsions stériques entre les atomes du nanocanal et les cations. On peut aussi noter que cette couche de chlore est divisée en deux en présence du plus gros des cations testés, le césium. La première couche correspond à la position Cl^{A} tandis que la deuxième couche d'adsorption préférentielle est située au centre du nanocanal (position Cl^{B} de la Figure I.37).

Dues aux interactions coulombiennes attractive entre les cations et les atomes d'oxygènes des groupements carbonyles, ceux-ci auront tendance à être localisés proche de ces groupements. Des différences faibles sont observées entre les cations. Le lithium est fortement localisé proche des groupements carbonyles (Figure I.35, la densité maximale est observée proche de l'atome d'oxygène). Le sodium et le césium occupent des positions plus dispersées à la gauche et à la droite de l'atome d'oxygène. De plus, la forme de la densité

radiale dépend de la taille et de la nature du cation. Celle-ci est composée de deux couches pour le lithium à $R = 0,15$ et $1,75$ Å. Le premier maxima correspond à des cations localisés près de la surface du nanocanal tandis que le second correspond à des cations au centre du canal. Ces deux positions préférentielles sont illustrées sous les noms Li^{I} et Li^{II} de la Figure I.35. La densité radiale du sodium indique aussi deux maxima localisés à $0,55$ et $1,55$ Å. Ces deux positions, qui correspondent aux positions Na^{I} et Na^{II} de la Figure I.35, sont similaires à celles observés pour le lithium. Cependant, ces maxima sont légèrement décalés comparés à ceux du lithium à cause de répulsions stériques entre les cations entre eux et les cations avec les atomes de la surface du nanocanal. Le césium ne montre lui qu'un seul pic à $1,3$ Å. Dû à sa large taille, le césium est repoussé des parois à cause de répulsions stériques et ne peut qu'occuper une position intermédiaire entre le centre du canal et la surface de celui-ci (défini comme position Cs^{I} sur la Figure I.37). Ces résultats montrent que la localisation des cations dépend fortement de leurs tailles et des interactions répulsives et attractives exercées par la surface du nanocanal.

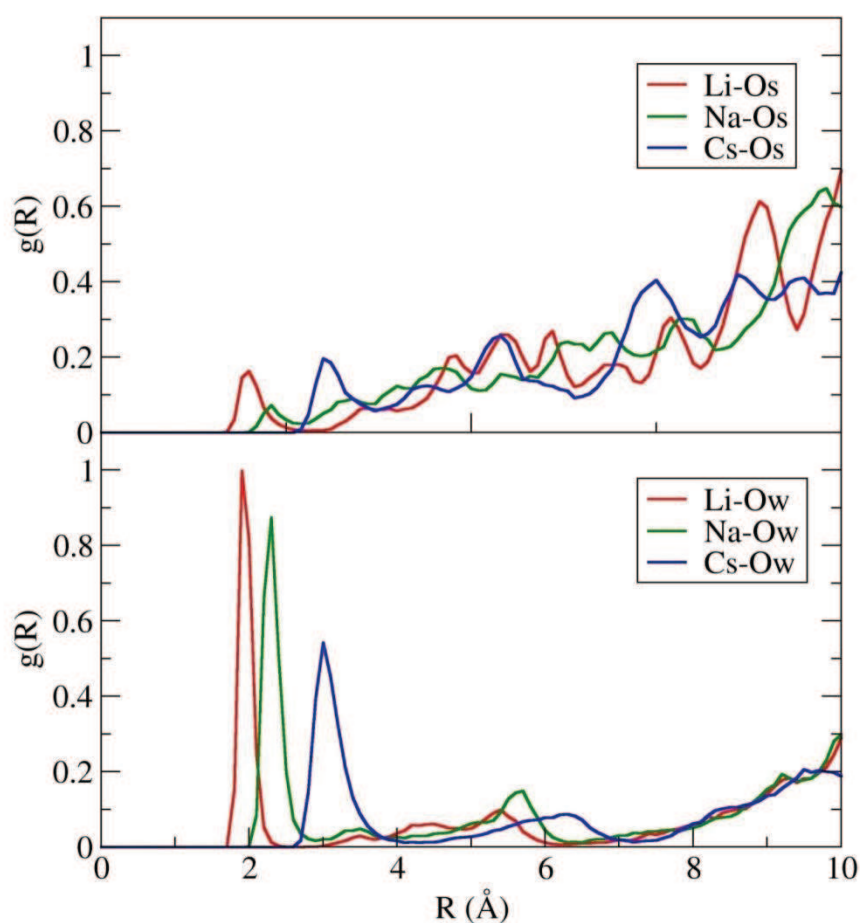


Figure I.38 : Fonctions de corrélation de paires entre les cations et l'oxygène de l'eau

La Figure I.38 montre les fonctions de corrélation de paires entre les cations Li, Na et Cs et l'atome d'oxygène de l'eau O_W . Le premier pic de la fonction $g(r)$ entre les cations et O_W est localisé à une distance de 1,9 Å pour le Li, 2,3 Å pour le Na et 3,0 Å pour le Cs. Ces valeurs sont légèrement plus basses (par 0,1 - 0,2 Å) que celles obtenues dans des expériences et par simulations pour des solutions de chlorure alcalines. Le fait que les cations et les atomes d'oxygènes soient plus proches dans nos simulations peut être expliqué par la forte concentration ionique de nos simulation (~ 9 mol/L) comparée à celle des travaux cités précédemment ($\sim 0,1 - 3$ mol/L). Cette interprétation peut être appuyée par des résultats expérimentaux ou théoriques obtenus pour des solutions aqueuses hautement concentrées. D'un autre côté, l'amplitude des pics diminue quand la taille des cations augmente. Ce résultat est dû aux effets hydrophobes qui ont récemment été indiqués par Chandler, les positions ordonnées des molécules d'eau due aux liaisons hydrogènes sont plus difficiles à maintenir si la taille du soluté augmente.

La Figure I.38 montre aussi les fonctions de corrélation de paires $g(r)$ entre les cations les atomes d'oxygène O_S des groupements carbonés à la surface des nanocanaux. Les positions des cations sont corrélées avec les positions des atomes d'oxygène à la surface des nanocanaux et un pic est observé dans la corrélation de paires entre les cations et O_S . Ce premier pic est localisé à $R \sim 1,9$ Å pour le Li, 2,3 Å pour le Na et 3,0 Å pour le Cs. Ces positions sont similaires à celles observés pour la fonction $g(r)$ entre les cations et O_W . Ce résultat est cohérent avec le fait que des interactions similaires ont lieu entre ces atomes et les cations. Cependant, l'amplitude pour les pics entre les cations et O_S est entre 3 et 10 fois moindre que celle correspondant aux pics entre les cations et O_W . Ce résultat montre que les interactions entre les cations et les molécules d'eau sont prédominantes, comparées aux interactions entre les cations et les atomes d'oxygènes de la surface.

La Figure I.39 montre l'orientation ϕ du moment dipolaire de l'eau le long de l'axe des nanocanaux et en présence de la pair anion/cation XCl (avec $X = Li, Na$ et Cs). Comme dans le cas de l'eau confinée seule, celui-ci oscille de manière périodique entre -150° et $+150^\circ$. La périodicité de l'orientation est de 4,2 Å, ce qui correspond à la distance entre deux oxygènes ou azotes successifs de la surface du canal. Ce résultat montre que, même en présence d'ions dans les nanocanaux, l'orientation du dipôle sur un plan perpendiculaire à l'axe du canal est amenée par les interactions avec les groupes fonctionnels de surface et ce malgré les fortes interactions coulombiennes entre l'eau et les ions. Même si l'organisation de l'eau confinée

est présente pour tous les cations, la distribution devient moins marquée quand la taille des cations augmente. Ce résultat montre que l'orientation de l'eau confinée est moins ordonnée quand le cation devient plus volumineux.

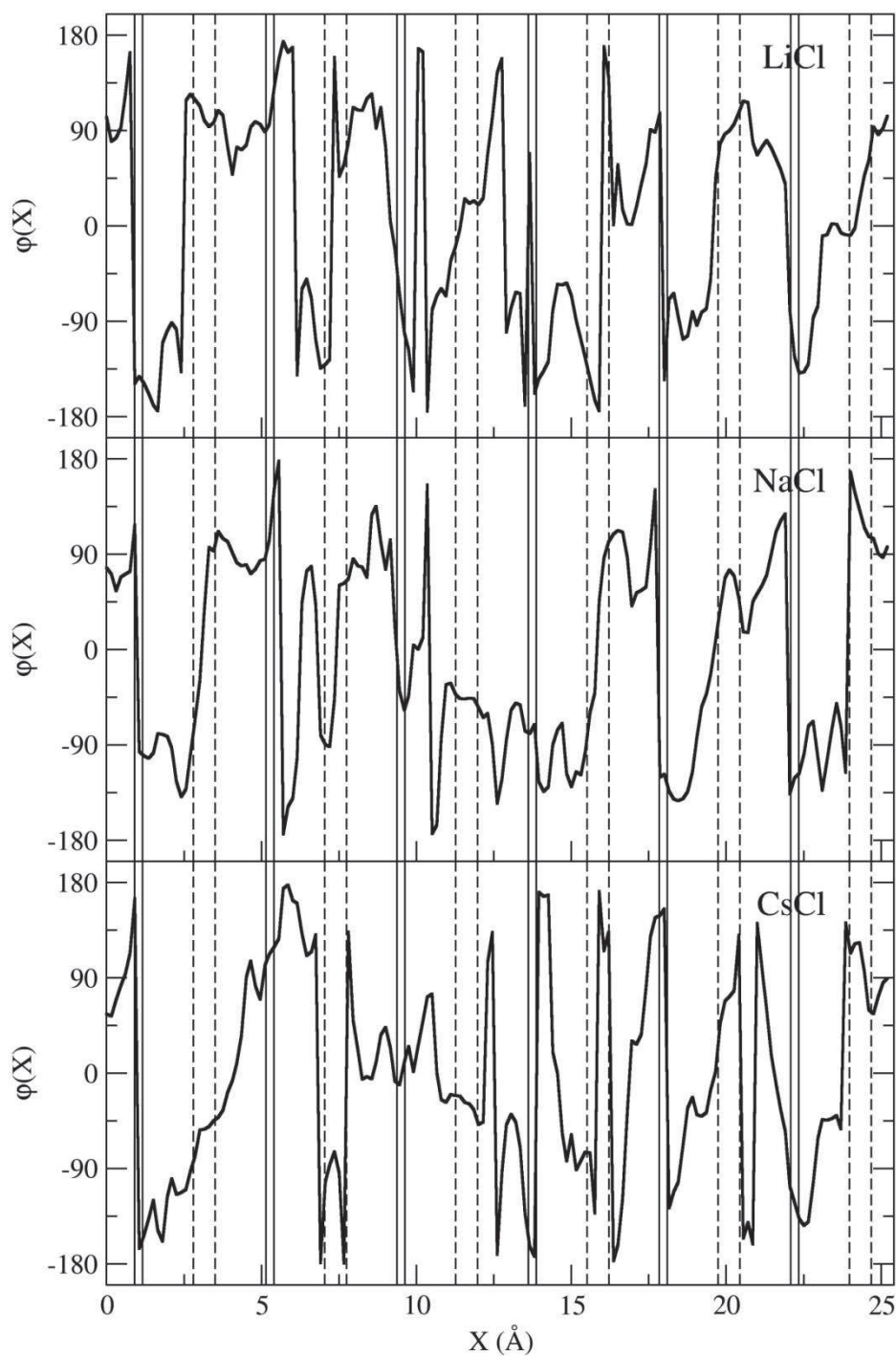


Figure I.39 : μ_x de l'eau suivant l'axe du canal et l'angle φ suivant la position de la molécule dans le canal et des cations présents en solution

I.B.3.4-Conclusion

Nous avons pu déterminer, par modélisation moléculaire, en utilisant la structure cristalline du TC6T obtenue par diffraction des Rayons X de ses cristaux, un positionnement ordonné des molécules d'eau au sein des canaux. Celui-ci est dû aux atomes d'oxygènes et aux atomes d'hydrogène des groupements amines en surface du canal et, ceux-ci possédant une symétrie, l'orientation se fait de manière localisée dans deux directions opposées.

L'affinité entre les cations et anions et les fonctions organiques à la surface du canal a aussi pu être modélisée. Les anions se structurent autour des fonctions amines alors que les cations se situent préférentiellement proche des groupements carbonyles. Le lithium est plus fortement localisé que le sodium et le césium, les gênes stériques ayant un effet important sur leurs localisations au sein du canal.

I.B.4-Auto-organisation fonctionnelle de molécules bolaformes TXT pour former des canaux dans des vésicules

Nous avons vu auparavant que les molécules bolaformes synthétisées dans ce travail, et en particulier celles du TC6T, peuvent former, dans des solvants organiques, des structures hydrophiles contenant de l'eau au sein d'une matrice tubulaire. Les canaux membranaires possèdent des caractéristiques similaires telles qu'une cavité hydrophile mise en place au sein d'une structure tubulaire avec une matrice extérieure lipophile. L'utilisation de nos molécules bolaformes, pour former des canaux ioniques ou d'eau au sein de vésicules bicouches lipidiques, semble donc tout à fait possible. Des tests ont été effectués pour déterminer si, dans un milieu aqueux, l'auto-association des molécules peut permettre un transport amélioré au sein de vésicules.

I.B.4.1-Formation de vésicules bicouches lipidiques et leur utilisation dans la formation des canaux ioniques

Il existe deux principales méthodes expérimentales pour l'étude des canaux ioniques synthétiques : la méthode vésiculaire utilisant des sondes fluorescentes⁴⁹ que nous allons employer et une méthode de membrane planaire dite patch-clamp⁵⁰.

⁴⁹ S. K. Berezin and J. T. Davis *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2458

⁵⁰ Campbell, Reece: *Biology* edn 8th

La méthode vésiculaire consiste en la formation de vésicules à partir de différents lipides dans des tampons aqueux, ceux-ci formeront des bicouches lipidiques. Ces vésicules sont généralement des structures robustes qui pourront contenir différentes espèces en intravésiculaire. Après purification, la distribution de taille sélective et la quantité de vésicule peuvent-être déterminées. Les canaux ioniques peuvent accélérer la diffusion des ions à travers la bicouche lipidique. De ce fait en quantifiant de manière cinétique la quantité des ions d'un côté ou de l'autre de la membrane permettra de déterminer l'activité de transport. Les volumes intravésiculaires étant très faibles, une faible quantité de molécules transportées entrainera un fort changement de concentration, facilitant ainsi la détermination de ces quantités en intravésiculaire. Le volume extravésiculaire étant beaucoup plus élevé, les changements de concentration entraînés seront eux beaucoup plus faibles et donc plus difficile à quantifier. C'est pour ces raisons que nous étudierons préférentiellement une méthode de quantification intravésiculaire, en utilisant une sonde fluorescente qui détecte le changement de pH en intravésiculaire.

I.B.4.1.1-Utilisation d'une sonde fluorescente pour déterminer le pH intravésiculaire

Lors de ces tests nous allons déterminer la variation du pH intravésiculaire suite à une augmentation du pH extravésiculaire. Pour équilibrer le pH des ions hydroniums qui vont sortir du milieu intravésiculaire et pour compenser la perte de charge, une quantité égale des cations devra rentrer. Pour pouvoir déterminer le pH à l'intérieur d'une vésicule, on utilise une sonde fluorescente^{51,52,53,54}, dans notre cas le sel d'acide 8-hydroxypyrene-1,3,6-trisulfonique de sodium (pyranine ou HPTS). Cette molécule est excitée à des longueurs d'ondes différentes suivant si elle est sous sa forme acide ou basique (Figure I.40). Ainsi en appliquant la formule⁴⁹ : $\text{pH}=1,1684*\log(I_0/I_1)+6,9807$, I_0 étant l'intensité d'émission pour une longueur d'onde d'excitation à 460nm et I_1 étant l'intensité d'émission pour une longueur d'onde d'excitation à 403 nm, on peut déterminer le pH intravésiculaire à l'aide d'une mesure de fluorescence⁵⁵.

⁵¹ N. Sakai, K. C. Brennan, L. A. Weiss and S. Matile *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8726

⁵² L. A. Weiss, N. Sakai, B. Ghebremariam, C. Ni and S. Matile *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12142

⁵³ M. Tedesco *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 540

⁵⁴ V. Sidorov, F. W. Koth, G. Abdrakhmanova, R. Mizani, J. C. Fettinger and J. T. Davis *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2267

⁵⁵ V. Sidorov, F. W. Koth, J. L. Kuebler, Y.-F. Lam and J. T. Davis *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2840

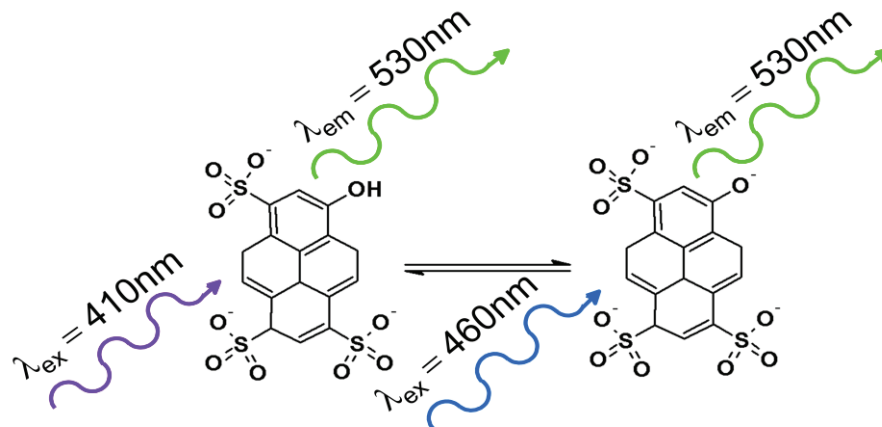


Figure I.40 : Longueurs d'ondes d'excitation de l'HPTS suivant le pH

I.B.4.1.2-Incorporation de la sonde fluorescente et formation de vésicules unilamellaires

Les vésicules ont été obtenues suivant une méthode d'extrusion⁵⁶. Pour ce test nous avons formé des liposomes en utilisant la L- α -phosphatidylcholine (79 μ mol) dissoute dans un mélange de chloroforme et de méthanol et évaporée sous pression réduite. Le film fin ainsi formé est alors séché par un vide poussé pendant 2 heures. Le film lipidique est hydraté par 1,2 ml d'une solution de tampon phosphate (10 mM de phosphate de sodium à pH= 6,4 et 100 mM de chlorure de sodium) contenant 10 μ M d'HPTS (pyranine, sel d'acide 8-hydroxypyrene-1,3,6-trisulfonique de sodium HPTS dont la fluorescence dépend du pH) pendant 40 minutes. Pendant l'hydratation, la suspension subit 5 cycles de congélation/décongélation (azote liquide, eau à 40°C) de manière à former une suspension de liposomes multi-lamellaires larges. Celle-ci est ensuite extrudée sous haute pression à température ambiante (21 extrusions à travers une membrane de polycarbonate de pore 0,1 μ m de manière à former des liposomes de 100 nm de diamètre). La suspension est ensuite séparée du HPTS extracellulaire par chromatographie d'exclusion de taille (phase stationnaire: Sephadex G-10, phase mobile: tampon phosphate) puis la suspension est diluée avec le tampon phosphate pour donner une solution contenant une concentration lipidique de 11mM (en présumant que 100% des lipides sont incorporés dans les liposomes).

⁵⁶ K. Kano and J. H. Findler *Biochim. Biophys. Acta* **1978**, 509, 289

I.B.4.2-Utilisation de TXT lors de transport membranaire à travers des systèmes bicouches lipidiques vésiculaires

I.B.4.2.1-Mise en place du test de gradient de concentration de cations

100 μ l de la solution contenant des vésicules préparées sont dilués dans 1,9 ml de tampon phosphate contenant du chlorure de sodium et mis dans une cellule fluorimétrique. L'émission du HPTS à 510 nm est suivie aux longueurs d'onde d'excitation à 403 et 460 nm simultanément. Pendant l'expérience, on ajoute 20 μ L d'une solution à différentes concentrations de TC6T dans du DMSO à temps zéro, puis après soixante secondes on ajoute 21 μ L de 0.5 M de NaOH dans l'eau. Cette addition correspond à une augmentation du pH = 1 dans le milieu extravésiculaire. Le changement de rapport d'émission maximal possible a lieu à la fin de chaque expérience lors de la lyse des liposomes effectuée avec du détergent (40 μ L de 5% de Triton X100 dans l'eau). On trace le rapport des intensités des longueurs d'onde d'émission pour les longueurs d'onde d'excitation à 403 nm et 460 nm et on normalise de 0 à 100% le changement de pH. Ce changement de pH sera plus rapide si pour un proton qui sort de la vésicule un cation rentre pour compenser la perte de charge à l'intérieur de la vésicule. Ainsi si le transport de cation est facilité, le changement de pH s'effectuera de manière plus rapide. Les valeurs absolues des ratios varient suivant l'âge des solutions vésiculaires et des solutions de liposomes. Les ratios obtenus entre des expériences sur un même lot de solutions vésiculaires ne varient, cependant, pas significativement.

I.B.4.2.2-Influence de la concentration du TC6T dans la membrane

Différentes solutions de TC6T ayant des concentrations variant de 0 mM (un ajout de DMSO sera alors effectué) à 80 mM ont été testées. On peut ainsi observer deux comportements lors de ce test (Figure I.41, I.42), d'abord une progression linéaire pour les concentrations ajoutées jusqu'à une concentration limite de 20 mM, puis à des concentrations supérieures, la vitesse du changement de pH n'est plus affecté significativement par nos ajouts de TC6T. Nous avons donc un effet de saturation au-delà d'une concentration de saturation de 20 mM de TC6T.

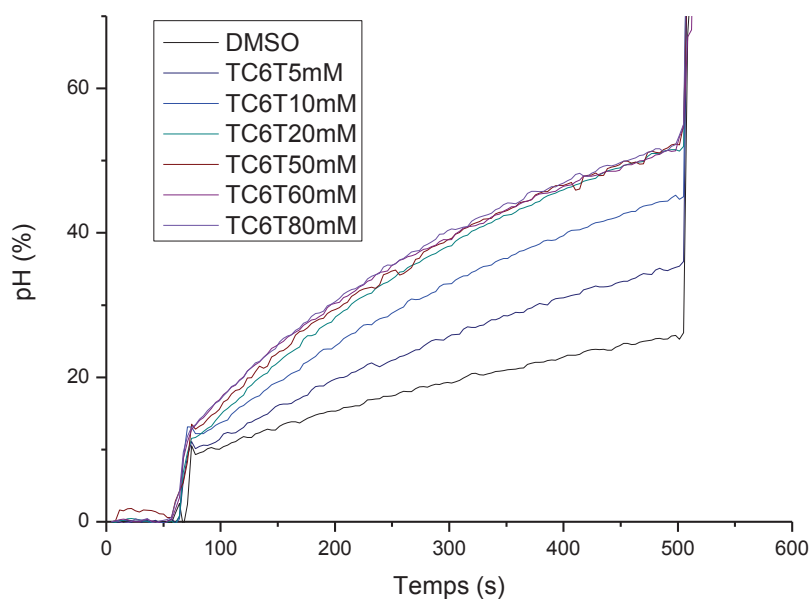
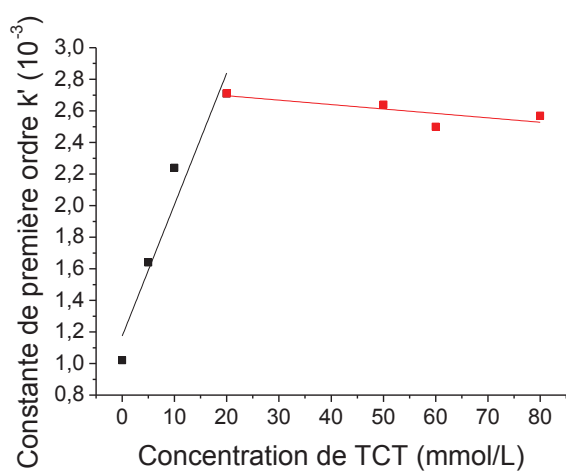


Figure 1.41 : Changement du pH intravésiculaire suivant différentes concentrations de TC6T

Le calcul des constantes de premier ordre de ces différents tests a été effectué à partir de la pente de la courbe $\ln([H^+]_{in}] - [H^+]_{out}) = f(t)$, où $[H^+]_{in}]$ et $[H^+]_{out}]$ sont les concentrations en protons intravésiculaire et extravésiculaire.⁴⁹ $[H^+]_{out}]$ est supposée constante pendant la durée de l'expérience, $[H^+]_{in}]$ est calculée en chaque point à partir de l'intensité des longueurs d'onde d'émission et de l'équation $pH = 1,1684 \cdot \log(I_0/I_1) + 6,9807$, I_0 étant l'intensité d'émission pour une longueur d'onde d'excitation à 460 nm et I_1 étant l'intensité d'émission pour une longueur d'onde d'excitation à 403 nm.



Concentration en TC6T (mM)	k'
0	0,00102
5	0,00164
10	0,00224
20	0,00271
50	0,00264
60	0,0025
80	0,00257

Figure I.42 : Constante du premier ordre suivant la concentration du TC6T

On peut ainsi voir sur la Figure I.42 que le transport augmente bien de manière linéaire avec la concentration du TC6T jusqu'à la concentration limite de 20 mM après laquelle il y a un effet de saturation et le transport atteint une vitesse maximale. Cette valeur étant considérée comme optimale pour le transport de cation avec le TC6T, c'est la concentration que nous utilisons pour les tests permettant de déterminer l'influence des cations.

I.B.4.2.3-Influence de la nature des cations

Pour tester l'influence de la nature des cations, le même test est effectué. La solution de tampon phosphate extravésiculaire est modifiée par différentes solutions de chlorure alcalin à la même concentration. Le pH intravésiculaire varie suivant la quantité de protons échangée entre le milieu inter et extravésiculaire. Celle-ci est d'autant plus facilitée que la charge du proton échangée est compensée par l'entrée d'un cation. En changeant le type de cation présent dans le milieu, nous pouvons ainsi voir si l'échange de proton est facilité ou non et donc déterminer pour quels cations le TC6T fournit la vitesse de transport la plus grande. La Figure I.43 montre les résultats obtenus. Le transport de la série des cations alcalins du lithium est bien moindre que celui du Cs.

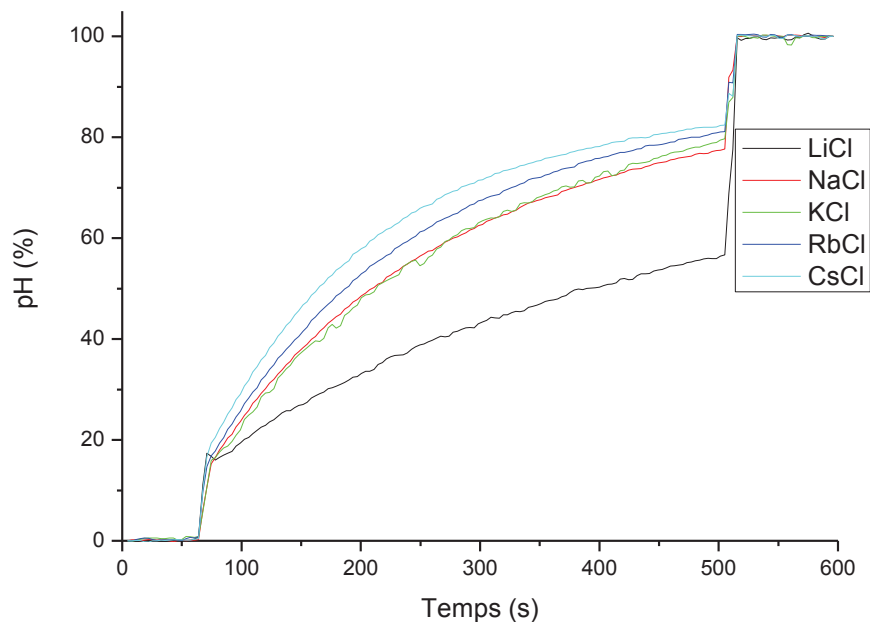


Figure I.43 : Changement du pH intravésiculaire suivant le type de cations transportés

Tableau I.5 : Constante de vitesse de transport de premier ordre, enthalpie, enthalpie libre et rayon ionique pour les cations étudiés

Cation	k'	ΔH_{hyd} (kJ/mol) ⁵⁷	ΔG (kJ/mol) ⁵⁷	Rayon ionique (nm) ⁵⁷
Li ⁺	0.00224	-520	-410	0.06
Na ⁺	0.00467	-406	-300	0.095
K ⁺	0.00479	-322	-230	0.133
Rb ⁺	0.00539	-297	-210	0.148
Cs ⁺	0.00746	-276	-200	0.168

Le calcul des constantes de premier ordre de ces différents tests a été effectué comme indiqué précédemment et a été comparé avec les valeurs d'enthalpie, d'entropie et le rayon ionique des cations étudiés (Tableau I.5). La sélectivité cationique à travers la membrane en présence de TC6T suit la série avec k'_{cations} dans l'ordre $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. L'ordre des transports est donc dépendant de l'énergie d'hydratation et de l'effet kosmotrope qui organise les molécules d'eau. Ainsi, plus le cation peut facilement se défaire de sa sphère d'hydratation et plus il peut rentrer facilement dans les canaux hydrophiles de TC6T où les molécules d'eau sont remplacées par la sphère d'hydratation d'ions d'une solution aqueuse. De plus des effets stériques diminueront ses interactions aux parois et permettront ainsi d'augmenter sa vitesse de transport à travers les canaux. La sélectivité correspond à la séquence I de Eisenman⁵⁸.

I.B.4.2.4-Influence de la longueur de l'espaceur C_x de TC_xT

Différentes variations structurales ont été employées pour étudier la variation de la vitesse de transport des cations :

1. la longueur de chaînes hydrophobes C_x a été modifiée.
2. les groupements triazoles ont été remplacés par des groupements histamines afin de modifier l'assemblage supramoléculaire tubulaire.
3. la comparaison avec des molécules monofformes (une seule tête hydrophile) a été étudiée.

⁵⁷ Reginald H. Garrett, Charles M. Grisham and B. Lubochinsky, *Biochimie*, De Boeck Université **1997**

⁵⁸ G. Eisenman and R. Horn *J. Membr. Bio.* **1983**, 76, 197

Différents tests, avec un tampon phosphate contenant du chlorure de sodium à 100 mM dans la phase extravésiculaire et en incorporant différents bolaformes à 20 mM dans la phase membranaire, ont été effectués pour étudier l'influence de la longueur de la chaîne hydrophobe séparant les deux têtes hydrophiles. Ainsi, même si ces molécules n'ont pas montré la formation des canaux à l'état solide lors des essais de cristallisations (sauf TC4T pour un solvant organique THF), elles ont montré la formation de superstructures fonctionnelles, de type canaux ioniques, dans les membranes lipidiques. Les résultats obtenus (Figure I.44) confirment ainsi que TC4T et HC6H, l'un ne formant pas de canaux hydrophiles et l'autre formant des canaux hydrophiles très structurés, ne facilitent pas le transport de sodium et donc les variations de pH intravésiculaires sont très faibles. Le TC6T permet un passage facilité du sodium, comme montré précédemment, et on peut donc voir un changement de pH accéléré comparé au TC4T et HC6H. Les résultats de transport montrent que les chaînes hydrophobes plus longues (TC8T, TC12T...) augmentent fortement le transfert ionique à travers la membrane lipidique. Ce paramètre doit influencer l'incorporation dans le milieu lipophile membranaire et la possibilité de former des canaux de transport avec des dimensions plus grandes. Il permet ainsi un passage encore facilité pour les molécules d'eau et les électrolytes, tel que le sodium, lorsque la longueur de la chaîne linéaire augmente. Le calcul des constantes de premier ordre de ces différents tests a été effectué et permet de confirmer ce résultat (Tableau I.6).

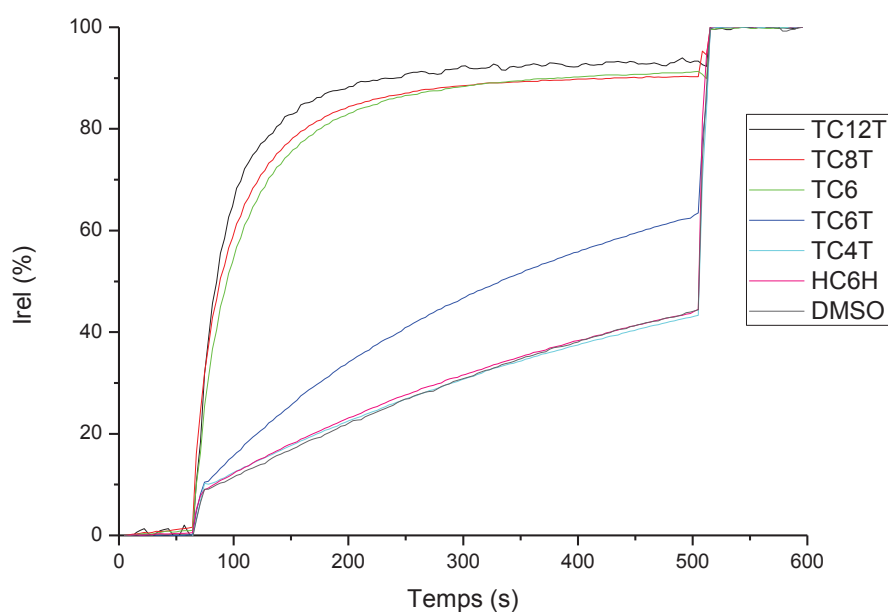


Figure I.44 : Changement du pH intravésiculaire suivant le transporteur

Tableau I.6 : Constante de premier ordre suivant le transporteur

Transporteur	k'
DMSO	0.00250
HC6H	0.00252
TC4T	0.00241
TC6T	0.00433
TC8T	0.00662
TC12T	0.00689
TC6	0.00717

I.B.4.2.5-Transport d'anions par le système TC6T

Des expériences, pour vérifier le transport des anions à travers les bicouches lipidiques, ont été effectuées. Plus précisément, le transport des anions Cl^- a été réalisé. 100 μl de la solution de vésicules préparées sont dilués dans 1,9 ml de tampon phosphate à $\text{pH} = 5.9$ contenant 75 mM de Na_2SO_4 et mis dans une cellule fluorimétrique. L'émission du HPTS à 510 nm est suivie aux longueurs d'ondes d'excitation à 403 et 460 nm simultanément⁴⁹. Soixante secondes après le début du test, on ajoute 20 μL d'une solution à différentes concentrations de TC6T dans du DMSO. Le changement de rapport d'émission maximal possible a lieu à la fin de chaque expérience lors de la lyse des liposomes, effectuée avec du détergent (40 μL de 5% de Triton X100 dans l'eau), à 1700 secondes après le début du test. Durant ce test le changement de pH n'est, ici, pas dû à l'équilibration des pH internes et externes mais dû à la différence de concentration en anion chlorure entre le milieu intravésiculaire et le milieu extravésiculaire. L'anion chlorure présent dans le milieu intravésiculaire ne peut sortir que si le potentiel intravésiculaire est équilibré. Ainsi, pour chaque ion chlorure qui sort des vésicules, un ion hydronium sort pour équilibrer le potentiel intravésiculaire. Donc, si des ions chlorures sortent, le pH intravésiculaire augmente pendant le test. Plusieurs concentrations ont été testées prouvant la capacité de transport des anions par le système TC6T (Figure I.45).

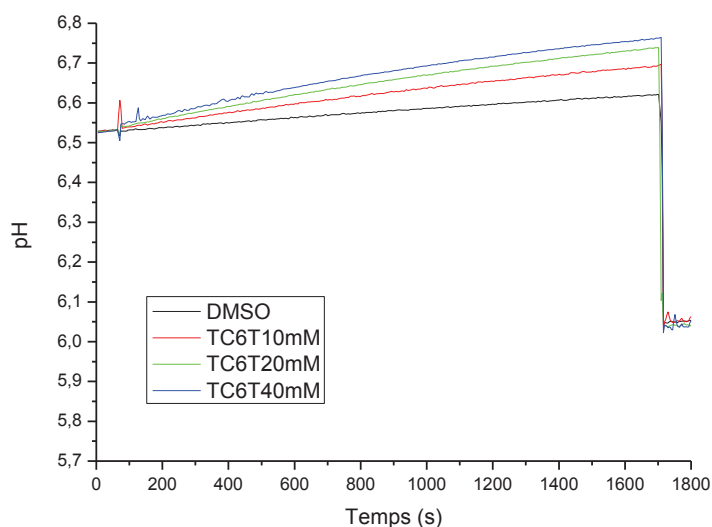


Figure I.45 : Changement du pH interne suivant la concentration de TC6T utilisé

Tableau I.7 : Constante de premier ordre des transports d'anion chlorure suivant la concentration de TC6T

Transporteur	k'
DMSO	$2.13486 \cdot 10^{-5}$
TC6T10mM	$2.56728 \cdot 10^{-5}$
TC6T20mM	$2.73307 \cdot 10^{-5}$
TC6T40mM	$3.3023 \cdot 10^{-5}$

Le calcul des constantes de premier ordre de ces différents tests (Tableau I.7) a été effectué en inversant les valeurs $[H^+]_{out}$ et $[H^+]_{in}$. Les quantités d'ions chlorures échangées varient peu avec la concentration et ces échanges sont assez faibles comparés aux quantités de cations échangés observées dans les tests précédents. Cependant, la molécule de TC6T permet un transport de cation mais aussi un transport d'anion. Ce résultat est en cohérence avec la modélisation moléculaire.

I.B.4.2.6-Transport d'eau à travers les membranes bicouches lipidiques contenant les systèmes TC6T et HC6H

Pour tester le transport d'eau à travers les membranes bicouches lipidiques contenant des systèmes TC6T et HC6H, nous avons effectué les expériences suivantes : 100 μ l de la solution de vésicules préparé sont dilués dans 1,9 ml d'eau distillé et mis sous agitation ; on

ajoute 20 µl d'une solution de DMSO contenant différentes concentrations de TC6T ou HC6H puis on effectue un suivi du nombre de comptes effectués à un endroit précis de la cuve lors d'un test « Dynamic Light Scattering » DLS. Ce nombre de comptes permet de déterminer le nombre de vésicules présent dans le milieu en suivant la quantité de lumière diffusée à un point fixe. Ceci est effectué toutes les 15 minutes pour suivre le nombre de vésicules dans le temps. La pression osmotique, due au transport d'eau, devrait faire exploser les vésicules et ainsi diminuer leur nombre, si un transport d'eau a lieu. Les résultats obtenus à différentes concentrations sont compilés dans le Tableau I.8.

Tableau I.8 : Nombre de comptes d'un test DLS suivant le temps depuis l'ajout de TC6T

Temps (min)	DMSO	TCT10mM	TCT20mM	TCT40mM
0	418.3	391.2	403.4	381.4
15	403.9	386.7	398.8	375.3
30	403.3	384.2	397.7	371.7
60	400.0	375.5	387.8	353.6
90	392.6	375.5	383.5	351.1
120	395.1	367.0	376.1	341.0
180	399.7	375.5	393.1	340.1
240	401.9	372.4	390.0	325.3
300	405.9	384.3	392.2	319.9
360	416.4	386.2	385.7	293.8
420	421.0	387.1	402.6	279.8
480	419.8	389.8	402.3	262.1
1 jour	474.2	334.6	386.9	40.9

La Figure I.46 montre que le nombre de vésicule reste stable sur une journée lorsqu'il n'y a pas de présence de TC6T. On peut aussi voir qu'à des concentrations de 10 mM et 20 mM le nombre de vésicules ne varie quasiment pas sur une journée. A une concentration de 40 mM, la concentration de vésicule diminue de manière linéaire sur trois heures jusqu'à obtenir une quasi disparition des vésicules après une journée. Il semble donc bien que le TC6T forme des canaux aqueux qui entraînent la disparition des vésicules. Ceci est en accord avec les résultats précédemment obtenus.

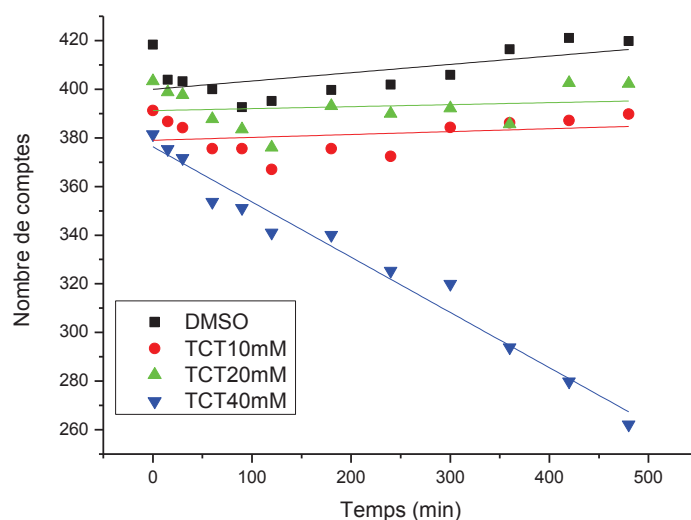


Figure I.46 : Nombre de comptes suivant le temps depuis l'ajout de TC6T

Le même test a, aussi, été effectué avec HC6H. Comme nous avons vu précédemment, cette molécule ne fait pas de transport de cations, ceci est certainement dû à la structuration des canaux d'eau déterminée en RX cristaux. Le Tableau I.9 montre les résultats de ce test.

Tableau I.9 : Nombre de comptes d'un test DLS suivant le temps depuis l'ajout de HC6H

Temps (min)	DMSO	HCH10mM	HCH20mM	HCH40mM
0	500.1	453.7	453.7	455.2
15	442.0	443.7	448.7	440.7
30	440.7	444.5	446.8	437.9
45	435.6	432.8	438.4	429.2
60	433.7	435.6	441.4	420.4
90	433.9	432.6	437.4	409.3
120	438.8	433.9	438.5	395.1
180	428.3	422.5	432.9	363.9
240	429.1	421.2	418.9	347.2
300	428.4	421.4	428.1	309.1
360	434.9	421.5	392.1	244.2
1 jour	458.6	417.6	408.4	74.8

Les concentrations de vésicules restent constantes si nous n'ajoutons pas de HC6H ou si les concentrations de HC6H ne dépassent pas 20 mM. Ce résultat correspond à ce que nous avons obtenu pour TC6T. Comme pour TC6T à 40 mM, on peut observer (Figure I.46) une régression linéaire de la quantité de vésicules et, après une journée, la quantité de vésicules est

négligeable. Ainsi, HC6H forme des canaux spécifiques à l'eau, permettant un passage de celle-ci, à travers les vésicules et faisant ainsi exploser ces dernières par pression osmotique (Figure I.47).

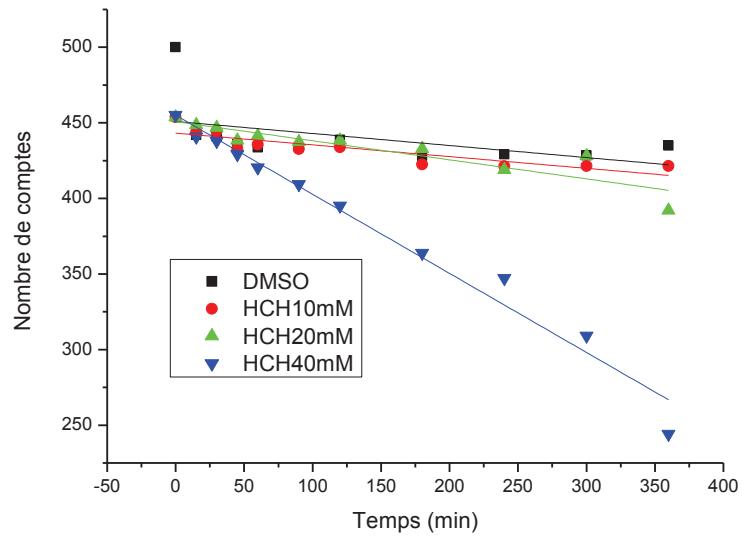


Figure I.47 : Nombre de comptes suivant le temps depuis l'ajout de HC6H

I.C-Conclusions

Le premier chapitre a consisté en l'étude d'un nouveau type de molécules bolaformes et de la capacité à former des canaux ioniques par auto-organisation pour certaines d'entre elles.

L'étude de la structuration de ces molécules bolaformes en milieu liquide par RMN du proton a permis de déterminer que les superstructures obtenues par auto-assemblage, via des liaisons hydrogènes, qui amènent leurs structures secondaires, sont stables et permettent aux molécules bolaformes de former des canaux ioniques. La RMN DOSY a confirmé l'augmentation du volume de ces structures lors de l'augmentation de la concentration en molécules bolaformes. Les cristaux obtenus pour ces molécules ont été, ensuite, étudiés en RX de cristaux nous permettant de déterminer la structure obtenue dans un milieu hydrophobe en présence d'eau. Cette structure a confirmé l'existence d'un canal hydrophile et la présence d'eau en son sein. Nous avons donc étudié, par modélisation moléculaire, la structuration de l'eau dans ces canaux ainsi que le positionnement relatif des cations et des anions. Cette étude nous a permis de déterminer que les cations possédant les énergies d'hydratation les plus faibles peuvent se déplacer plus facilement dans le canal.

Des tests de fluorimétrie, en milieu vésiculaire, caractéristiques des canaux ioniques ont été effectués, permettant ainsi de déterminer le transport des cations à travers les membranes bicouches lipidiques. Le transport présente une caractéristique de saturation lors d'un excès de molécules bolaformes. La sélectivité du transport correspond à la séquence I de Eisenman, c'est-à-dire qu'elle est reliée à la facilité de déshydrater le cation avant son transport stabilisé par les molécules d'eau dans le canal. La différence de comportement dans les vésicules, suivant la longueur du ligand, a été aussi étudiée et a montré que plus le ligand est long et plus le transport est facilité. Ceci est, probablement, dû à une lipophilie plus grande des molécules, leur permettant plus facilement de rentrer dans la bicouche lipidique pour former des canaux et ainsi former des pores d'une taille supérieure. Il a été confirmé qu'un transport anionique est possible mais celui-ci est plus faible que le transport cationique. De plus il semblerait que le transport aqueux soit possible comme il fut déterminé lors d'un test par Dynamic Light Scattering-DLS.

Dans le second chapitre, nous allons passer d'une échelle nanométrique à une échelle mésométrique dans notre étude des interactions supramoléculaires. Nous allons passer de l'étude du comportement de molécules à celles de molécules au sein d'un matériau mésoporeux, cette étude prendra en compte la molécule de TC6T.

Chapitre 2

Nouvelles fonctionnalisations dynamiques par interactions hydrophobes de matériaux hybrides

II.A-Introduction

Le travail décrit dans ce chapitre porte sur la conception et la préparation de matériaux hybrides organique-inorganiques, à morphologie contrôlée, réalisés à partir de dérivés organiques en interactions réversibles avec une matrice siliciée mésoporeuse hydrophobe. Nous utilisons les propriétés de reconnaissance moléculaire et d'auto-assemblage de ces molécules organiques, qui par l'intermédiaire d'interactions de nature non-covalente faible, conduisent à une expression supramoléculaire qui peut-être immobilisée (transcrite) par la suite dans un matériau solide hybride fonctionnel.

Dans une première partie, différents types de matériaux obtenus par procédé Sol-Gel sont présentés, tels que les matériaux hybrides, nanocomposites, greffés, nanostructurés et interactifs, ainsi que leurs utilisations. Puis, dans une seconde partie, nos travaux sur la fonctionnalisation hydrophobe de matériaux interactifs mésoporeux sont présentés ainsi que leur utilisation pour le confinement de différentes molécules de type biologique, synthétique et électrochimique par des interactions de type Van der Waals avec la paroi hydrophobe. Les matériaux sont caractérisés lors des différentes étapes de formation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), par diffraction des Rayons X sur poudre, par la surface spécifique (S_{bet}) et par le volume des pores obtenus par absorption-désorption d'azote. Les résultats acquis lors de nos travaux nous permettent d'envisager l'utilisation d'un confinement hydrophobe, proche d'une bicouche lipidique, au sein de membrane pour différentes exploitations, suivant le type de molécule confinée, telles que le transport sélectif par membrane, la préconcentration, la catalyse ou l'électrochimie^{59,60,61}.

II.A.1-Sol-Gel

La polymérisation minérale peut être obtenue par un procédé par « voie humide » (en solution) appelé *Procédé Sol-Gel*. Celle-ci a été découverte en 1846 par Ebelmann^{62,63}.

Cette méthode se rapproche plus de la chimie moléculaire que de la chimie des matériaux solides où généralement les processus de synthèse sont thermodynamiquement contrôlés. C'est une méthode de préparation des oxydes à température ambiante dans des

⁵⁹ K.P De Jong *Rev. IFP* **2006**, 61, 527

⁶⁰ T.C Yih and M. Al-Fandi *J. Cell. Biochem.* **2004**, 9, 1184

⁶¹ E. Dujardin and S. Mann *Adv. Materials* **2002**, 14, 775

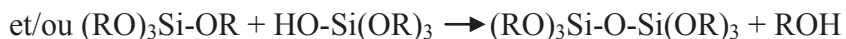
⁶² M. Ebelmann *Ann. Chim. Phys* **1846**, 16, 129

⁶³ M. Ebelmann *C. R. Acad. Sci. Paris* **1847**, 25, 854

conditions douces alors que la chimie du solide se fait généralement à des températures de 400°C. Ces conditions douces permettent d'incorporer, dans ces matériaux, des entités thermolabiles venant d'autres domaines de la chimie (chimie organique, biochimie ou chimie supramoléculaire). Celle-ci a largement profité des acquis de la polymérisation organique.

Les matériaux utilisés dans ce travail sont des sol-gel de silicium. C'est généralement le cas pour les travaux en sol-gel car ceux-ci sont d'une grande flexibilité d'utilisation, d'une grande stabilité et d'un coût faible.

La réaction à température ambiante d'une solution de $\text{Si}(\text{OR})_4$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{iPr} \dots$) avec l'eau et en présence d'un catalyseur (acide, base, nucléophile) forme un solide transparent homogène. Ce solide n'est pas un précipité mais un gel englobant le solvant. L'hydrolyse et la condensation sous forme de ponts siloxanes s'obtiennent en deux étapes:



La formation des liaisons Si-O-Si va entraîner la formation d'oligomères linéaires et cycliques de tailles nanométriques puis, par polycondensation, il va se former des polymères réticulés. L'agrégation de ces polymères fournit des colloïdes de taille micrométrique. Cette solution colloïdale constitue un « sol » visqueux qui permet la mise en forme du matériau. Il pourra être étiré, moulé ou utilisé en « dip » ou « spin coating ».

Cette étape est suivie d'une solidification du Sol en Gel, appelée transition sol-gel. Celle-ci est due à une réaction chimique entre les colloïdes, dont la surface est composée de liaisons SiOH (ou SiOR), pour obtenir un réseau solide à grandes mailles qui retiendra tout le solvant et occupera un grand espace.

Après une période de vieillissement, une démixtion de phase se produit et le solide se densifie en expulsant le solvant et en augmentant les liaisons entre les colloïdes. Cette étape est appelée *synérèse*. Le processus se poursuit donc en phase solide pour aboutir à un solide amorphe dont la porosité dépend des conditions expérimentales. Cette étape est le *mûrissement d'Oswald*.

II.A.2-Matériaux hybrides

Les matériaux hybrides sont des matériaux inorganiques incluant des composants organiques. Le réseau inorganique amène une stabilité mécanique au matériau, lui conférant ainsi une résistance thermique et chimique. Les composants organiques amènent une fonctionnalisation de ce matériau. Ainsi, l'association de ces deux phases aux propriétés complémentaires permet d'obtenir un nombre varié de matériaux.

La compatibilité de la silice avec la chimie moléculaire permet ainsi l'incorporation de cette « chimie douce » à la science des matériaux. Ainsi, des molécules possédant des propriétés potentiellement utiles peuvent être transformées en nanomatériaux. Quatre différentes classes de matériaux peuvent être obtenues :

- ❖ Les matériaux *nanocomposites* : où des molécules organiques sont incluses dans le réseau matriciel minéral.
- ❖ Les matériaux *greffés* : où les molécules organiques sont liées par liaisons covalentes à la matrice solide formée.
- ❖ Les matériaux *nanostructurés* : où les molécules organiques sont liées à la phase minérale pour former une phase unique lors de la formation du matériau.
- ❖ Les matériaux *interactifs* : qui impliquent le couplage de différentes propriétés (physiques, chimiques, mécaniques...) de manière interactivement contrôlée entre le matériau inorganique et les composants organiques.

II.A.2.1-Matériaux nanocomposites

Les matériaux nanocomposites sont obtenus par encapsulation ou inclusion de composés organiques dans une matrice minérale, dont les plus utilisées sont la silice, l'oxyde de titane, ou les oxydes d'aluminosilicates obtenus par polycondensation hydrolytique de type sol-gel (Figure II.1). L'emploi majoritaire de silice-SiO₂ s'explique par son faible coût d'obtention et sa compatibilité avec les systèmes moléculaires et biologiques.

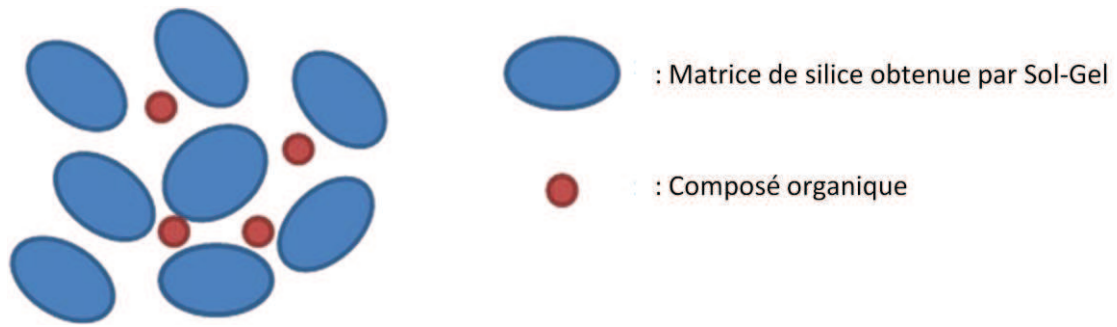


Figure II.1 : Matériau nanocomposite obtenu par le procédé sol-gel

La mise en forme de ces matériaux peut être déterminée à l'étape sol pour former des films, des fibres ou des matrices. Les entités organiques ont tendance à s'agréger par interactions hydrophobes au cours de la polycondensation de la silice hydrophile, ainsi la polycondensation se fait avec un adjuvant moins hydrophile ajouté.

Les matériaux nanocomposites obtiennent leurs fonctionnalités des molécules organiques incorporées (photoluminescence, conductrice, etc...) et de la matrice inorganique, constituant la charpente de protection et de stockage pour le matériau.

II.A.2.2-Matériaux hybrides greffés

Les matériaux hybrides greffés sont les nanomatériaux les plus simples d'accès, obtenus par fixation d'un composé organique sur une matrice d'oxyde silicaté. Ces fixations se font par liaisons covalentes avec des liaisons Si-O-Si et souvent par l'intermédiaire d'un espaceur (Figure II.2). Ces espaceurs sont le plus souvent des chaînes aliphatiques, mais aussi des groupements aromatiques, glycols, ou polyamines. Ce type de fixation sur support facilite les étapes de séparation des différentes phases, les réactions parasites étant faibles et une simple filtration permet d'éliminer les groupements non greffés.

En formant un matériau greffé par des molécules qui peuvent chélater spécifiquement, on peut obtenir des matériaux qui peuvent isoler des constituants indésirables lors d'une dépollution de métaux ou de récupérer des constituants intéressants lors d'un enrichissement. Les matériaux greffés sont donc bien adaptés pour la séparation sélective dans l'environnement et l'industrie. Par exemple, ce type de matériaux est utilisé pour la dépollution du plomb dans les eaux potables^{64,65} ou le traitement des effluents de centrales

⁶⁴ M.L. Guillemot, C. Saout, R. Tardivel, C. Arnaud and A. Robin *J. Eur. Hydrol.* **2002**, 33, 11

nucléaires⁶⁶. L'oxyde de silicium étant très stable et hydrophile, il convient pour ce genre de matériau.

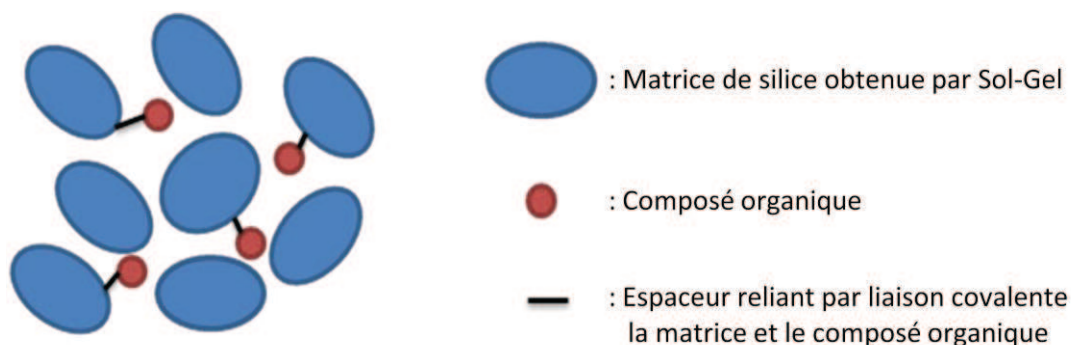


Figure II.2 : Matériau hybride greffé

II.A.2.3-Matériaux hybrides nanostructurés

La matrice inorganique et la fonctionnalisation chimique sont liées par des liaisons covalentes. Ces liaisons permettent la construction de la matrice SiO_2 autour de ces fonctionnalisations. Si la partie organique est liée de manière dissymétrique au groupement $\text{Si}(\text{OR})_3$, la polycondensation aboutit à un regroupement des parties hydrophiles et hydrophobes. Ce phénomène conduit à l'équivalent d'un greffage en surface alors que l'objectif de ce type de matériaux est le mélange intime de l'organique et du minérale par inclusion régulière de ces deux parties dans la matrice (Figure II.3).

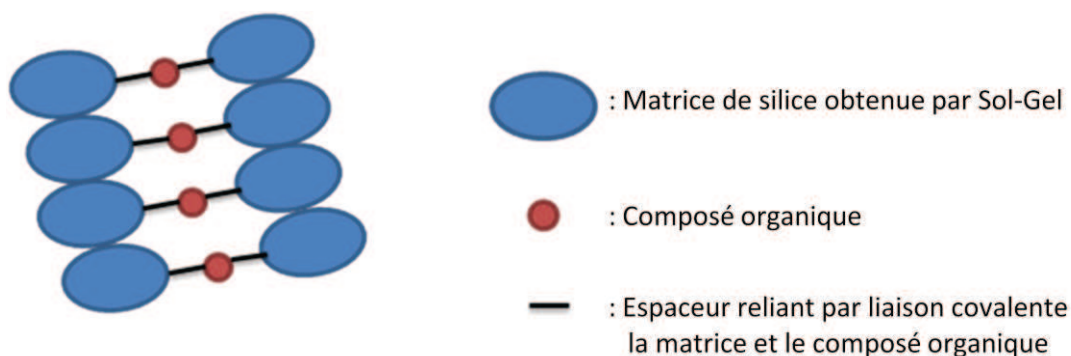


Figure II.3 : Matériau hybride nanostructuré

⁶⁵ F. Cuenot, M. Meyer, A. Bucaille and R. Guillard *J. Mol. Liq.* **2005**, 118,89

⁶⁶ F. Barbette, F. Rascalou, H. Chollet, J.-L. Babouhot, F. Denat and R. Guillard *Anal. Chim. Acta.* **2004**, 502, 179

Les propriétés de ces matériaux dépendent des unités organiques qui sont incorporées. Ces unités conservent des propriétés (physique et chimique) voisines de celles de l'entité moléculaire libre. La phase inorganique donne une faible mobilité et la possibilité d'une organisation fixe. Ces matériaux peuvent subir des réactions d'addition, d'oxydation ou de réduction. Certaines réactions de polymérisation peuvent ainsi être obtenues dans la matrice^{67,68}. Les réactions de complexation d'ions métalliques par des unités chélatantes^{69,70} sont particulièrement intéressantes pour ce genre de matériaux.

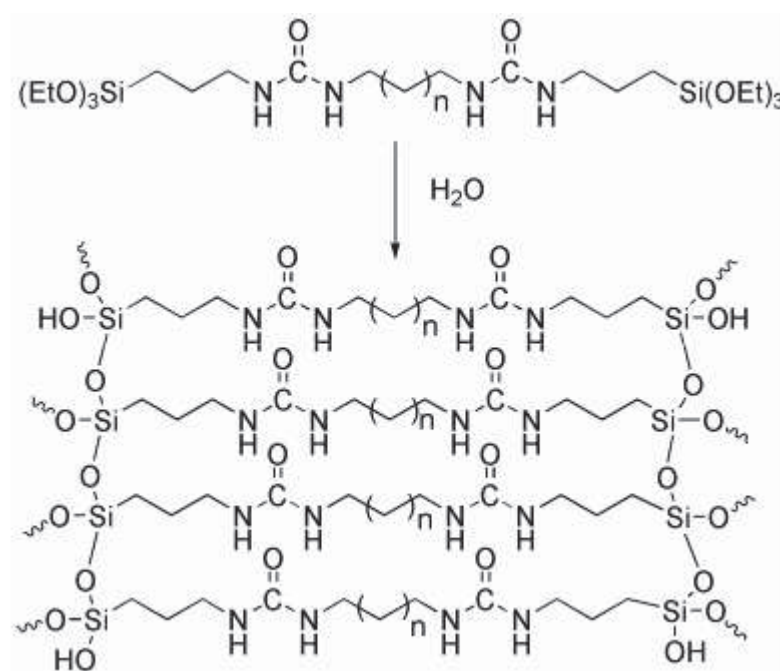


Figure II.4 : Auto-organisation lamellaire d'hétéropolysiloxanes comportant des fonctions urées

L'organisation entre les motifs organiques modifie aussi les propriétés physiques et chimiques de la matrice. Ainsi, une auto-organisation supramoléculaire peut être induite dans la matrice par des fonctions urées^{71,72,73,74,75,76,77} (Figure II.4).

⁶⁷ R.J.P. Corriu, J.J.E Moreau, P. Thepot, M. Wong Chi Man, C. Chorro, J.-P. Lere-Porte and J.-L. Sauvajak *Chem. Mater.* **1994**, 6, 640

⁶⁸ R.J.P. Corriu, J.J.E. Moreau, P.Thepot and M. Wong Chi Man *Chem. Mater.* **1996**, 8, 100

⁶⁹ R.J.P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye and C. Thieuleux *Chem. Mater.* **2004**, 16, 159

⁷⁰ R.J.P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye and C. Thieuleux *New J. Chem.* **2003**, 27, 905

⁷¹ J.J.E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man, C. Bied, J.-L. Bantignies, P. Dieudonne and J.-L. Sauvajol *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7957

⁷² J.J.E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man and C. Bied *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1509

⁷³ J.J.E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man and C. Bied *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 1594

II.A.2.4-Les matériaux mésoporeux

D'après l'Union International de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), les matériaux possèdent un préfixe différent suivant le diamètre de leurs pores :

- ❖ *Microporeux* si celui-ci est inférieur à 2 nm
- ❖ *Mésoporeux* si celui-ci est compris entre 2 nm et 50 nm
- ❖ *Macroporeux* si celui-ci est supérieur à 50 nm

Les matériaux micro et mésoporeux peuvent empêcher stériquement l'accès à certains types d'ions ou de molécules à l'intérieur de ces matériaux tout en atteignant de grandes surfaces spécifiques ainsi que des volumes de pores élevés. Cette sélectivité favorise leurs utilisations pour des adsorptions d'enzymes ou de détecteurs spécifiques. En plus de cette sélectivité, le comportement des molécules ainsi confinées peut aussi être différent dans ces nano-espaces^{78,79,80}, permettant ainsi de nouveaux types de matériaux tel que les matériaux interactifs.

II.A.2.5-Matériaux interactifs

En 1992 les chercheurs de Mobil Research and Development Corporation ont utilisé un milieu micellaire pour ordonner la porosité d'un matériau mésoporeux^{81,82}. Ceci suit les travaux préliminaires dans lesquels une structure lamellaire de silicate était obtenue par l'intercalation d'ammoniums quaternaires⁸³.

En solution aqueuse, les molécules tensioactives s'organisent de sorte à minimiser le contact énergétiquement défavorable entre l'eau et la partie hydrophobe tout en maintenant

⁷⁴ C. Bied, J.J.E Moreau, L. Vellutini and M. Wong Chi Man *J. Sol-Gel Science and Technol.* **2003**, 26, 583

⁷⁵ J.J.E. Moreau, B.P. Pichon, M. Wong Chi Man, C. Bied, H. Pritzkow, J.-L. Bantignies, P. Dieudonne and J.-L. Sauvajol *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, 43, 203

⁷⁶ J.J.E. Moreau, B.P. Pichon, C. Bied, M. Wong Chi Man *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3929

⁷⁷ J.J.E. Moreau, L. Vellutini, P. Dieudonne, M. Wong Chi Man, J.-L. Bantignies, J.-L. Sauvajol and C. Bied *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 4943

⁷⁸ F.D. Souza, R. Chitta and L.D. Souza *Chem. Eur. J.* **2007**, 5, 83

⁷⁹ T. Itoh, R. Ishii, Y. Fukushima and F. Mizukami *Biotechnol. Bioeng.* **2007**, 97, 200

⁸⁰ E. Dujardina and S. Mann *Adv. Materials* **2002**, 14, 461

⁸¹ C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck *Nature* **1992**, 359, 710

⁸² J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenker *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834

⁸³ T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda and C. Kato *Bull Chem. Soc. Jpn* **1990**, 63, 988

l'hydratation de leurs parties polaires. En solution très diluée, les tensioactifs ont tendance à s'adsorber à l'interface eau-air afin de diminuer l'énergie libre du système. Ceci se traduit par un abaissement de la tension interfaciale. Dès que la concentration est supérieure à une certaine valeur (concentration micellaire critique, *cmc*) les tensioactifs forment des agrégats moléculaires appelés micelles. A des concentrations plus importantes, des phases mésomorphes ou cristaux liquides lyotropes se forment.

Il existe trois classes de mésophase bien définies :

❖ La phase lamellaire : elle est formée par des empilements de tensioactifs plans séparés par des couches de solvants. Ces plans sont parallèles les uns aux autres comme indiqué sur la Figure II.5

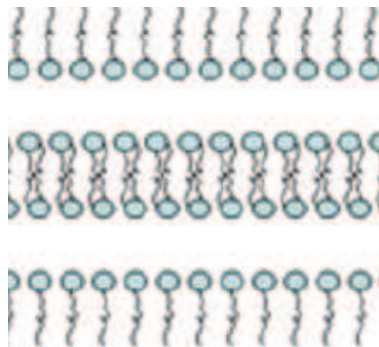


Figure II.5 : Schéma d'une phase lamellaire

❖ La phase hexagonale colonnaire Hz : elle est formée de cylindres qui s'arrangent en réseau à symétrie hexagonale. Chaque maille comprend trois cylindres de paramètre A qui correspond à la distance entre les centres de deux cylindres voisins comme indiqué sur la Figure II.6.

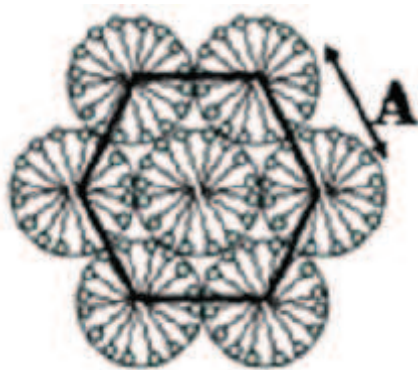


Figure II.6 : Schéma d'une phase hexagonale colonnaire

❖ La phase cubique : elle possède une périodicité tridimensionnelle et sa zone d'existence est généralement étroite, de l'ordre de quelques pourcents massiques.

La préparation du matériau mésoporeux, en plus du tensioactif, nécessite une source de silice, celle-ci est fournie par le tetraméthoxysilane ou le tétraéthoxysilane, comme pour les matériaux sol-gel vu précédemment.

Les matériaux obtenus par le groupe de recherche Mobil⁸⁴, MCM (Mobil Composition of Matter), présentent une structuration ordonnée de type hexagonale (MCM41), lamellaire (MCM48) ou cubique (MCM50) comme indiqué Figure II.7.

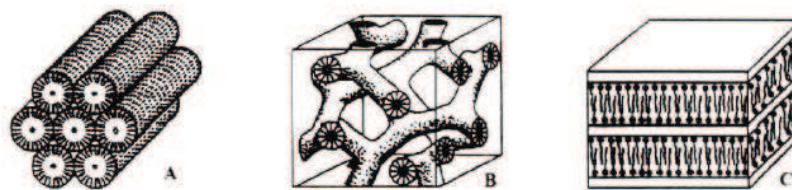


Figure II.7 : Les différents types de matrice de silice A)MCM41 B)MCM48 et C) MCM50

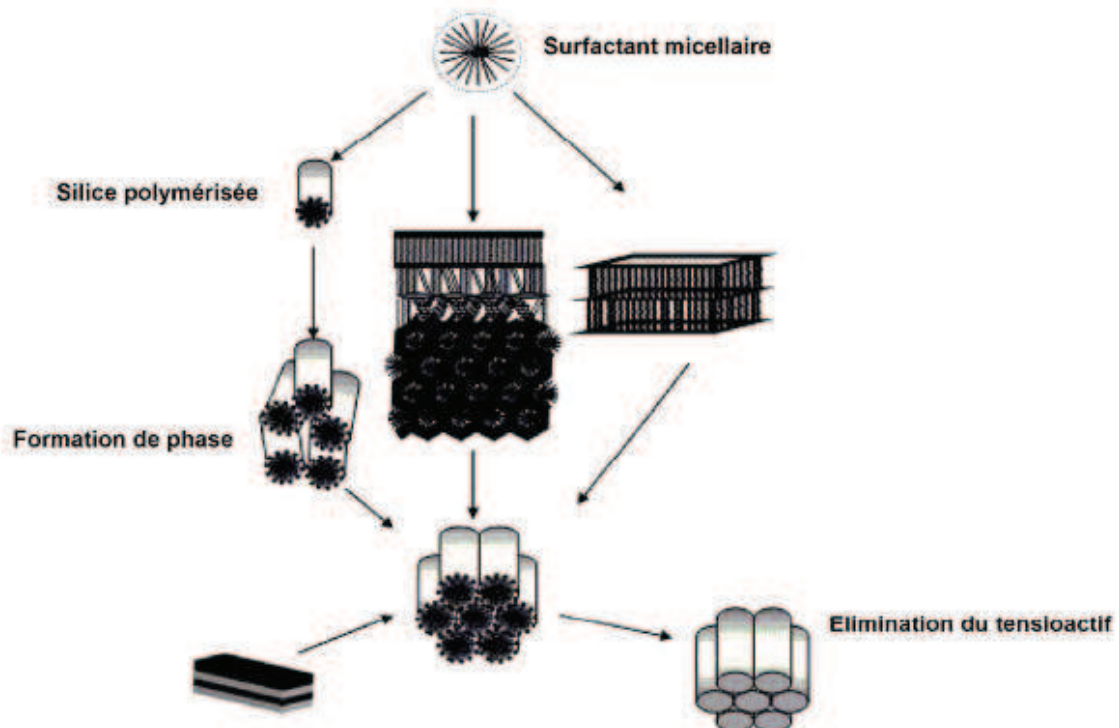


Figure II.8 : Méthode générale de préparation de matériaux mésoporeux⁸⁴

⁸⁴ J. S. Beck *Chem. Materials* **1992**, 6, 1816

Les matériaux de types MCM41 ont un arrangement hexagonal de pores unidirectionnels. Ils sont d'excellents matériaux pour former des systèmes mésoporeux par leur arrangement et leur fonctionnalisation. Ils peuvent ainsi former des canaux de différents types de molécules. Le diamètre des pores peut varier suivant la longueur de la chaîne alkyle du tensioactif. Une représentation schématique de l'obtention de ces matériaux est présentée en Figure II.8.

Les matériaux mésoporeux sont obtenus, en une étape, par polycondensation hydrolytique. La réaction ayant lieu en milieu aqueux et en présence d'un tensioactif en concentration micellaire, la polycondensation s'effectue autour des micelles sans les détruire. Les matériaux obtenus après élimination du tensioactif, suite à une calcination du matériau, correspondent à des matériaux poreux présentant une taille de pore régulière et de forme hexagonale.

Ces matériaux ont des surfaces spécifiques très élevées (comprises entre 500 et 1500m²g⁻¹) et ils permettent d'incorporer une grande gamme de fonctionnalités. Ces matériaux peuvent être mis en forme par spin-coating ou dip-coating, ils fournissent ainsi des couches minces allant de centaines de nm à des dizaines de microns^{85,86,87,88}.

Deux voies permettent la fonctionnalisation des pores. La plus simple consiste à greffer directement sur un matériau déjà préparé.

Le **greffage direct** s'effectue simplement par réaction d'une molécule portant un groupement trialkoxysilylé, un espaceur chimique et une fonctionnalité (NH₂, SH, CN etc...). Le groupement Si(OR)₃ réagit sur les groupements Si-OH localisés en surface des pores et se greffe ainsi au matériau de départ. La méthode étant très générale, un large panel de fonctionnalisation est accessible par cette méthode. Cependant cette méthode entraîne une diminution du volume poreux et de la surface des pores. De plus, la distribution des fonctionnalisations à l'intérieur des pores n'est pas régulière. Celle-ci dépendant de plusieurs paramètres tels que la distribution des fonctions Si-OH à l'intérieur des pores ainsi que de la

⁸⁵ C. J. Brinker, Y. Lu, A. Selinger and H. Fan *Adv. Mater.* **1999**, 11, 579

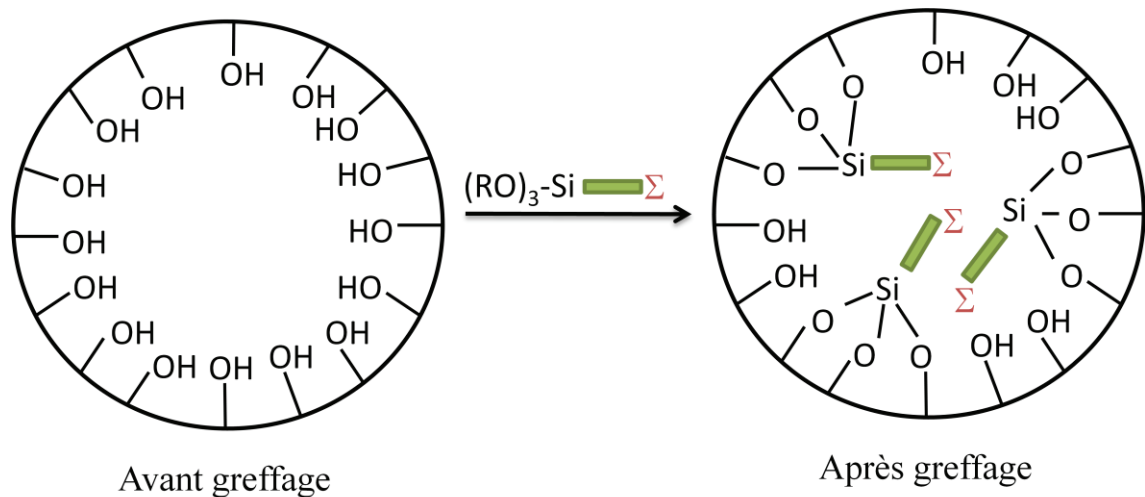
⁸⁶ A. Gibaud, J. F. Bardeau, M. Bellour, V. V. Balasubramanian, A. Robert, A. Mehdi, C. Reye and R. J. Corriu *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1854

⁸⁷ S. Dourdain, J. F. Bardeau, M. Colas, B. Smarsly, A. Mehdi, B. M. Ocko and A. Gibaud *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 113108

⁸⁸ A. Mehdi, S. Dourdain, J. F. Bardeau, C. Reye, R. J. Corriu and A. Gibaud *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, 6, 377

taille du groupement ajouté (Figure II.9). Enfin, la quantité de fonctions susceptible d'être greffée est incontrôlable.

Il est aussi possible de changer l'hydrophobicité des pores par greffage de fonctions aliphatiques.



R = Me, Et █ = espaceur alkyle ou aryle ▴ = groupement fonctionnel

Figure II.9 : Schématisation de la fonctionnalisation des pores par greffage

L'autre voie consiste à introduire le groupement fonctionnel au cours de l'étape de préparation du matériau mésoporeux. La **fonctionnalisation par synthèse** directe consiste en l'introduction du groupement fonctionnel lors de la synthèse du matériau mésoporeux en ajoutant directement la molécule porteuse de la fonction chimique dans le mélange réactionnel. Cette méthode est basée sur la capacité des micelles à intégrer des entités hydrophobes. Ceci permet d'obtenir une fonctionnalisation plus régulière et de contrôler la quantité d'entités organiques introduites, cette quantité étant supérieure à la méthode par greffage.

II.B- Confinement hydrophobe de MCM41

Notre travail consiste à prolonger cette approche vers une fonctionnalisation dynamique, c'est-à-dire : introduire des molécules organiques via des interactions supramoléculaires non-covalentes en interactions réversibles avec les groupements organiques fixés au mur de mésopores inorganiques.

Grâce à leurs caractéristiques structurales (diamètre du pore variable, surface active importante), les matériaux mésoporeux peuvent servir comme matrice inorganique-hôte pour des molécules organiques structurantes au sein d'une matrice confinée.

Le confinement de molécules synthétisées et leurs capacités de s'auto-assembler à l'intérieur des mésopores reposent donc sur leurs interactions non-covalentes. Des liaisons hydrogènes supplémentaires peuvent compléter l'auto-organisation des molécules confinées.

Afin d'élaborer au mieux les nanomatériaux membranaires fonctionnalisés, une étude préliminaire a été menée sur le confinement de molécules dans un matériau mésoporeux type MCM41 commercial fonctionnalisé par des chaînes alkyles. Ces matériaux contiennent des surfaces actives importantes et des pores de 40 Å pour MCM41. Ils servent, dans notre étude, de matrices inorganique-hôtes pour la mise en évidence de propriétés structurales d'auto-association reposant sur des interactions hydrophobes.

L'incorporation de différents types de molécules par des interactions de Van Der Waals s'effectue donc en milieu hydrophobe. La première étape consiste en la fonctionnalisation des parois internes des mésopores par des chaînes aliphatiques de différentes longueurs.

La stratégie « bottom-up » utilisée pour la réalisation de ce type de matériau comporte 2 étapes :

- ❖ 1^{ière} étape : Formation de l'environnement lipophile mésoporeux
- ❖ 2^{nde} étape : Confinement des composés organiques auto-structurants

Dans une première étape, nous avons étudié la fonctionnalisation hydrophobe des MCM41 par différentes méthodes d'analyse avant de nous intéresser, dans un second temps, aux confinements de plusieurs types de molécules par interactions supramoléculaires.

II.B.1-1^{ière} étape : Fonctionnalisation hydrophobe de MCM41

La fonctionnalisation hydrophobe a été effectuée avec deux types de groupement lipophile, le dichlorodiméthylsilane (DMS) ou l'octadécyltrichlorosilane (ODS). Ces molécules réagissent avec les groupements Si-OH présents sur la surface interne du matériau commercial MCM41-Mesosyl pour former une liaison covalente forte (Si-O-Si). La fonctionnalisation est faite à 60 °C pendant 12 heures dans le toluène où le matériau MCM41-Mesosyl est mis en présence d'une solution à $5 \cdot 10^{-2}$ M du composé DMS ou ODS (Figure II.10). Les matériaux mésoporeux fonctionnalisés ainsi formés sont récupérés par centrifugations répétitives, après deux lavages successifs avec du toluène.

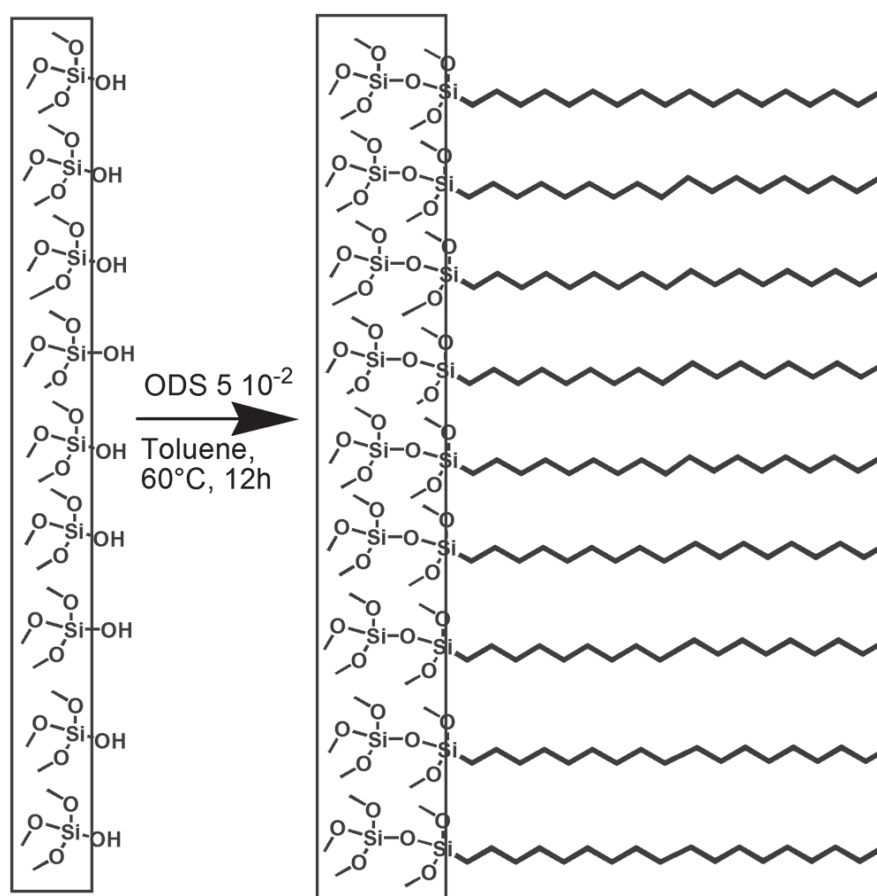


Figure II.10 : Fonctionnalisation hydrophobe du MCM41 par l'octadécyltrichlorosilane

II.B.2- Caractérisation des matériaux mésoporeux hydrophobes

Ces matériaux sont caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), par diffraction des Rayons X sur poudre, par la surface spécifique (S_{bet}) et le volume des pores.

II.B.2.1-Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier

Cette méthode d'analyse permet d'obtenir des informations sur le confinement avec l'apparition de bandes vibrationnelles supplémentaires (Figure II.11). Ainsi, en plus d'une bande à 1080 cm^{-1} qui correspond aux vibrations asymétriques des groupements Si-O-Si et une bande à 800 cm^{-1} qui correspond aux vibrations symétriques de ces groupements, on peut voir la disparition de la bande de vibration à 970 cm^{-1} qui correspond aux groupements Si-OH⁸⁹ après la fonctionnalisation de nos matériaux. De plus, on observe l'apparition de bandes vibrationnelles symétriques et asymétriques caractéristiques des groupements $-\text{CH}_3$ des chaînes alkyles, respectivement à 2842 cm^{-1} et à 2920 cm^{-1} , dans le cas de la fonctionnalisation avec l'octadécyltrichlorosilane (ODS) ou l'apparition des bandes vibrationnelles symétriques et asymétriques des groupements $-\text{CH}_3$ des chaînes alkyles, à respectivement 2950 cm^{-1} et à 3050 cm^{-1} , dans le cas de la fonctionnalisation avec le dichlorodiméthylsilane (DMS).

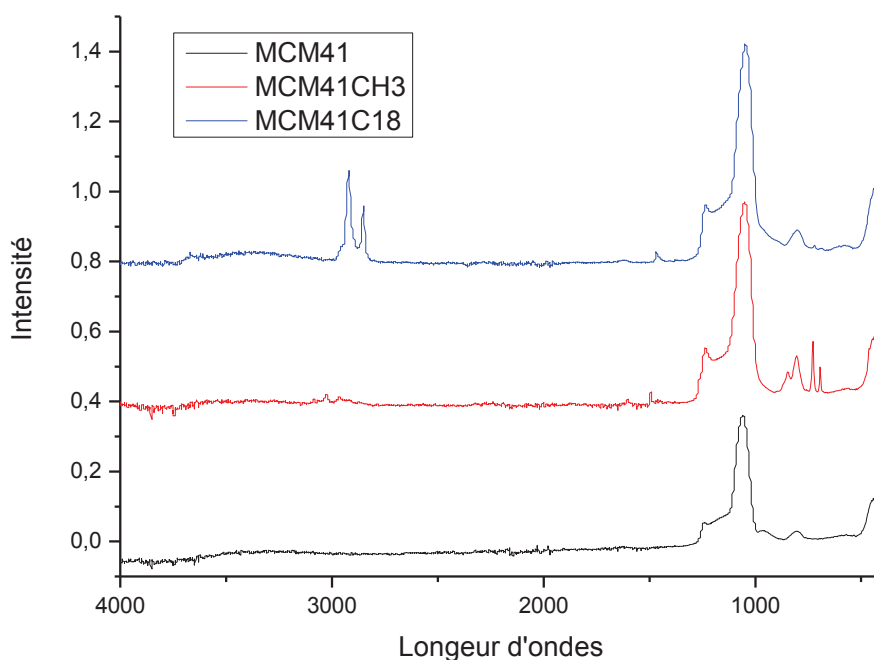


Figure II.11 : Spectre FTIR du MCM41 avant et après les fonctionnalisations hydrophobes avec le dichlorodiméthylsilane - **DMS** (rouge) ou l'octadécyltrichlorosilane - **ODS** (bleu).

⁸⁹ M.D. Alba, Z. Luan and J. Klinowski *J. Phys. Chem* **1996**, 100, 2178

II.B.2.2-Diffraction des Rayons X sur poudre

L'information capitale apportée par ces analyses est que la fonctionnalisation et le remplissage des pores ne modifient en rien les caractéristiques structurales et morphologiques du matériau mésoporeux initial.

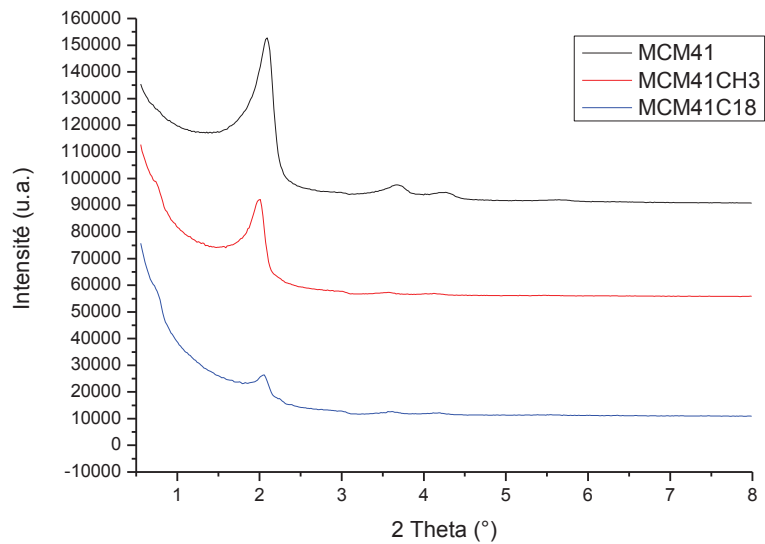


Figure II.12 : Diffraction de poudre aux petits angles lors de la fonctionnalisation hydrophobe du MCM41

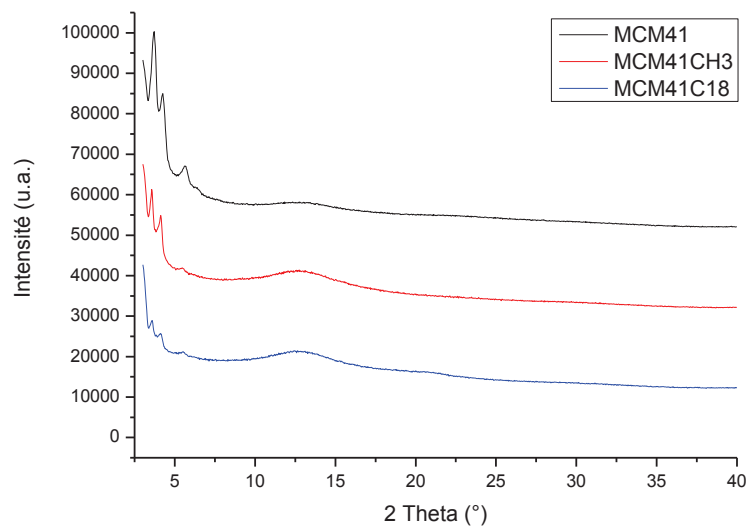


Figure II.13 : Diffraction de poudre aux grands angles lors de la fonctionnalisation hydrophobe du MCM41

En effet, le pic caractéristique du matériau à symétrie hexagonale situé à $2\theta = 2,11^\circ$, qui correspond à la distance entre les centres de deux cylindres voisins de $\sim 40 \text{ \AA}$ pour MCM41 (Figure II.6) ne change pas de position (Figure II.12). L'environnement lipophile intrapore créé est marqué par la diminution du pic caractéristique du matériau aux petits angles et l'apparition aux grands angles d'une phase amorphe centrée sur $2\theta = 12,5^\circ$ (Figure II.13). Ces résultats confirment qu'il y a fonctionnalisation du matériau puisque le pic caractéristique de celui-ci diminue.

II.B.2.3-Surface spécifique et volume des pores par analyse d'adsorption - désorption d'azote

La fonctionnalisation et le remplissage des pores sont confirmés par l'évaluation de la surface spécifique et du volume des pores du matériau par analyse d'adsorption-désorption d'azote. Les valeurs de la surface spécifique S_{bet} et du volume des pores V_{pore} sont présentées dans le Tableau II.1. Lors de la première étape de fonctionnalisation ces deux valeurs diminuent dans chaque cas, ce qui prouve que les matériaux fonctionnalisés à l'intérieur des pores que nous cherchions à réaliser ont été obtenus avec succès. La Figure II.14 représente ces valeurs sur un graphique auquel nous avons rajouté les taux de remplissage, selon la surface spécifique S_{bet} ou le volume des pores V_{pore} , en calculant le rapport entre la surface spécifique, ou le volume de pores obtenus, après fonctionnalisation et avant fonctionnalisation ramené à 100%. On peut noter que le remplissage des pores par une chaîne alkyle plus courte est supérieur à ceux de la chaîne alkyle plus longue. Ceci est, sûrement, dû à l'accessibilité plus grande pour ces molécules à l'intérieur des pores.

Tableau II.1 : Valeurs des surfaces spécifiques et volumes de pores lors de la fonctionnalisation hydrophobe des matériaux

Echantillon	S_{bet} (m^2/g)	V_{pore} (mm^3/g)
MCM41	910	800
MCM-CH ₃	667	540
MCM-C18	694	560

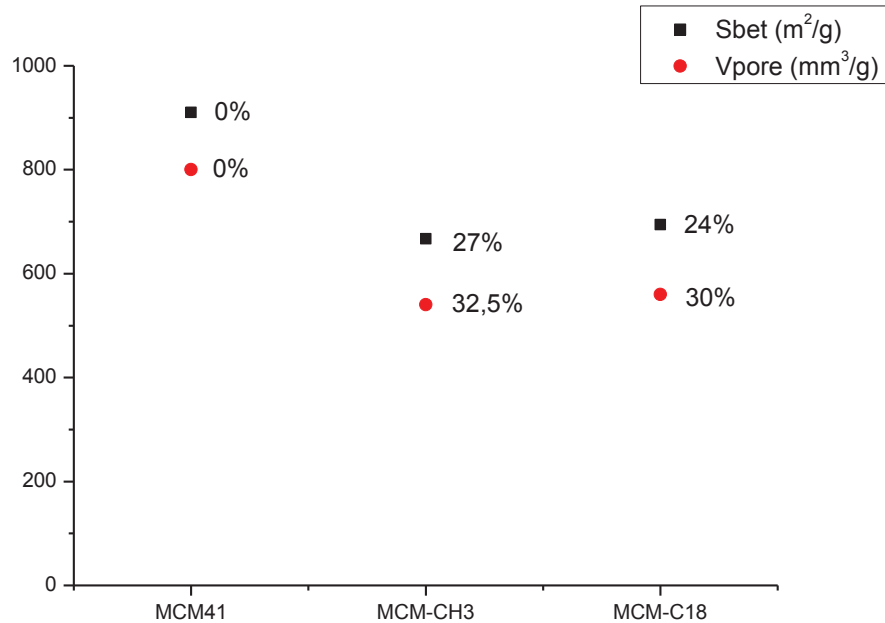


Figure II.14 : Taux de remplissage lors de la fonctionnalisation hydrophobe des matériaux calculés pour S_{bet} et V_{pore}

II.B.3-2^{nde} étape : Confinement de récepteurs organiques

Quatre types de molécules ont été confinés au sein de nos matériaux hydrophobes :

- ❖ La myristoylcholine qui est un dérivé de l'acétylcholine, molécule biologique formant des liaisons cations- π .
- ❖ Le TC6T qui est une molécule possédant des capacités de transports ioniques
- ❖ La 4-hexylureido-benzo-18-couronne-6, une molécule possédant des caractéristiques hétérotopiques de complexation simultanée de cations (au niveau de la cavité) et d'anions (au niveau des fonctions de type urée).
- ❖ Le bunkmisterfullène (C_{60}) qui possède un caractère hydrophobe fort et des propriétés électrochimiques intéressantes.

Le confinement repose sur des interactions de Van-der-Waals entre les chaînes aliphatiques ou entre les chaînes aliphatiques et les cycles aromatiques. Pour favoriser ces

interactions, le confinement à lieu dans un milieu/solvant polaire. Ainsi, le matériau hydrophobe synthétisé est mis en présence d'une solution de récepteurs à 2.10^{-2} M dans le solvant polaire choisi, et l'ensemble est agité, à 80°C , pendant 12-24 heures, puis récupéré par centrifugation après deux lavages successifs avec ce même solvant.

II.B.3.1-Confinement de myristoylcholine

L'acétylcholine (Ach) est l'ester de l'acide acétique et de la choline. C'est un neurotransmetteur qui se lie aux récepteurs nicotiques (nAchR), canaux sélectifs aux cations présents dans les jonctions neuromusculaires et qui jouent un rôle prédominant dans le système nerveux central (SNC). Le site de liaison est riche en tyrosine et tryptophane et agit par interactions cation- π avec ses agonistes dont l'acétylcholine, la sérotonine, la nicotine et d'autres protéines faisant partie de cette famille⁹⁰. En l'intégrant à un matériau, cette molécule biologique pourra permettre l'étude des interactions cation- π .

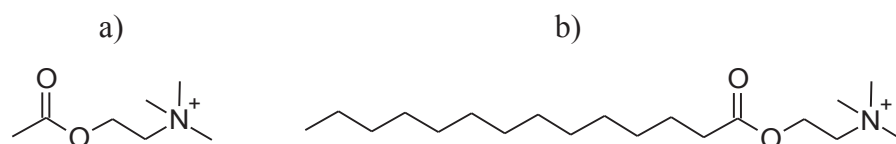


Figure II.15 : Représentation de molécules de a) Acétylcholine et b) Myristoylcholine

Pour faciliter son intégration au sein du matériau hydrophobe, nous utilisons la myristoylcholine (Figure II.15), ester de l'acide myristique et de la choline. La chaîne aliphatique est donc plus longue de onze carbones, facilitant les interactions de Van Der Waals entre la chaîne aliphatique et le milieu hydrophobe de nos pores. Dans notre cas, la molécule est solubilisée à chaud dans le CHCl_3 . Le nanomatériau obtenu est rincé au CHCl_3 puis séché à l'air.

II.B.3.1.1-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'infrarouge permet d'obtenir des informations sur le confinement avec l'apparition de bandes vibrationnelles supplémentaires (Figure II.16). Ainsi en plus des bandes vibrationnelles caractéristiques des CH_2 des chaînes alkyles à 2842 cm^{-1} et 2920 cm^{-1} , le spectre du nouveau matériau (bleu foncé) présente de nouvelles bandes vibrationnelles

⁹⁰ H. R. Arias *Brain Res. Rev.* **1997**, 25, 133

caractéristiques de la myristoylcholine (vert) dans la zone comprise entre 1100 cm^{-1} et 1800 cm^{-1} permettant de déterminer le confinement de cette molécule dans le nouveau matériau.

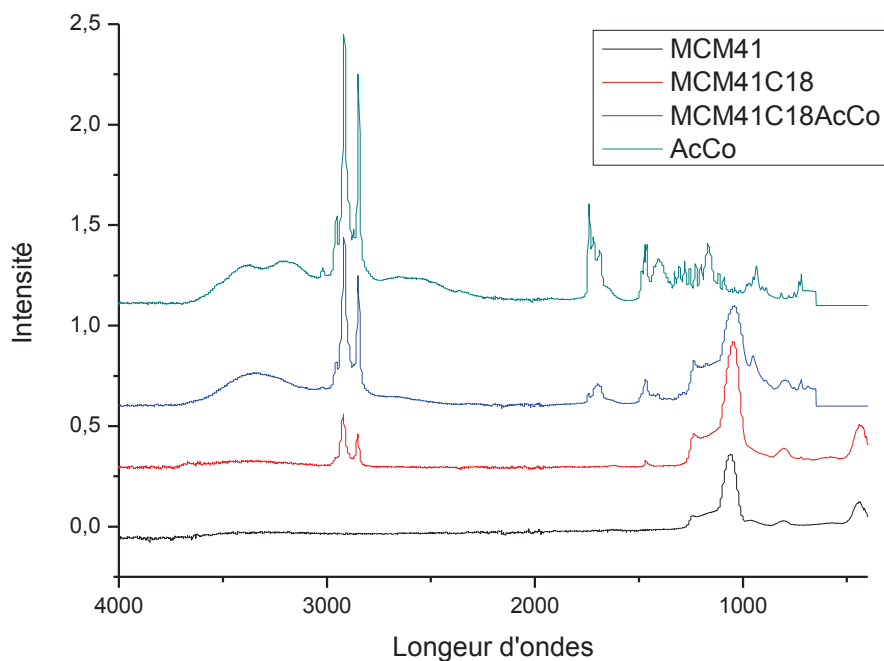


Figure II.16 : Spectres FTIR de la myristoylcholine, du MCM41, du MCM41 fonctionnalisé par une chaîne hydrophobe et après le confinement de myristoylcholine

II.B.3.1.2-Diffraction des Rayons X sur poudre

Il n'y a pas de modification du pic caractéristique du MCM41 lors de l'ajout de la myristoylcholine mais une diminution du pic est à noter après l'incorporation de la molécule organique (Figure II.17). De plus, l'apparition aux grands angles des pics caractéristiques de la molécule de myristoylcholine, à $2\theta = 19, 21$ et 24° , peut être observée (Figure II.18). Nous avons donc la confirmation de la présence de myristoylcholine dans le milieu mésoporeux hydrophobe dans une structuration proche de celle de la poudre de myristoylcholine.

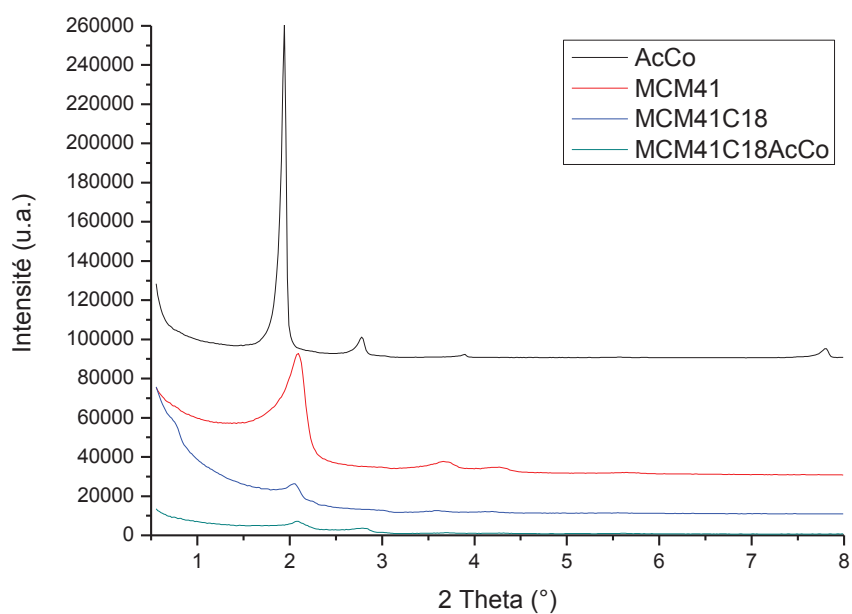


Figure II.17 : Diffraction de poudre aux petits angles de la myristoylcholine, du MCM41, du MCM41 fonctionnalisé par une chaîne hydrophobe et après le confinement de myristoylcholine

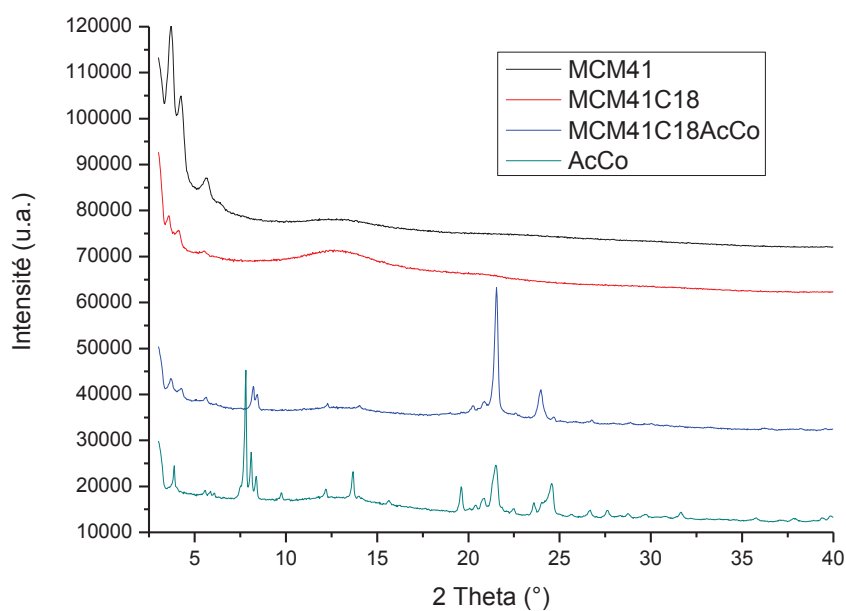


Figure II.18 : Diffraction de poudre aux grands angles de la myristoylcholine, du MCM41, du MCM41 fonctionnalisé par une chaîne hydrophobe et après le confinement de myristoylcholine

II.B.3.1.3-Surface spécifique et volume des pores par analyse d'adsorption - désorption d'azote

Le ratio entre les surfaces spécifiques S_{bet} et les volumes des pores V_{pore} initiaux et après remplissage permettent de déterminer le pourcentage de remplissage obtenu. Celui-ci est de 98 et 96% respectivement (Figure II.19), d'après les valeurs présentées dans le Tableau II.2. On obtient donc avec cette molécule un remplissage des pores quasiment total. Ceci permet de démontrer que les interactions entre les chaînes aliphatiques du matériau et du composé offrent une méthode appropriée pour l'obtention de nouveaux matériaux contenant une molécule organique.

Tableau II.2 : Valeurs des surfaces spécifiques et volumes de pores lors de l'ajout de myristoylcholine

Echantillon	S_{bet} (m^2/g)	V_{pore} (mm^3/g)
MCM41	910	800
MCM-C18	694	560
MCM-C18-AcCo	18.13	35

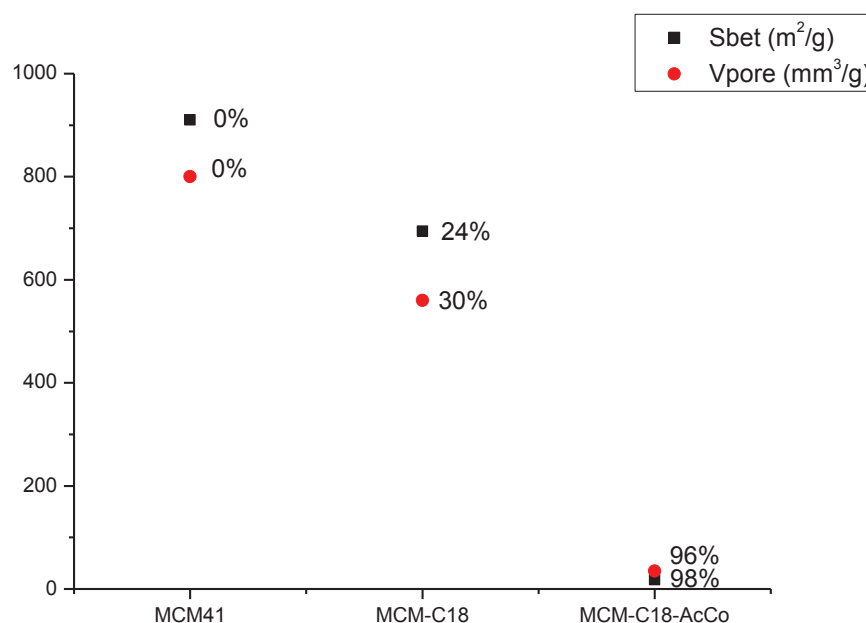


Figure II.19 : Taux de remplissage lors de l'ajout de myristoylcholine calculés pour S_{bet} et V_{pore}

II.B.3.1.4-Conclusion

Différentes méthodes d'analyse ont permis de montrer qu'il est possible d'obtenir des matériaux mésoporeux contenant des molécules de type biomoléculaire par interactions supramoléculaires. L'utilisation de ces matériaux peut permettre l'étude des interactions cation- π , avec différents types de cycles aromatiques, pour déterminer quels sont les acides aminés les mieux adaptés à la reconnaissance de ces neurotransmetteurs. La formation d'une membrane de ce nouveau matériau pourrait ainsi permettre la séparation sélective de différents cycles aromatiques de par leurs affinités aux interactions de types cation- π .

II.B.3.2-Confinement de TC6T

Le *N,N'*-hexane-1,6-diylbis(5-amino-1*H*-1,2,4-triazole-1-carboxamide) (Figure II.20) dit **TC6T**, que nous avons étudié dans le chapitre 1, possède des capacités de structuration spécifiques lui permettant de former des canaux ioniques dans un milieu lipophile. Son intégration dans un matériau mésoporeux adapté peut permettre la formation de canaux structurés par interactions supramoléculaires et adaptatifs au milieu dans lequel il sera employé. Ainsi, sa propriété cation-spécifique peut être utilisée pour la filtration ionique si ces matériaux sont structurés en film. Utilisé en poudre, sa propriété de chélation ionique peut être exploitée pour l'extraction de césium nécessaire dans l'industrie nucléaire.

Pour déterminer si le TC6T peut être utilisé pour ces applications, il faut d'abord déterminer si son inclusion au sein du matériau mésoporeux lipophile est possible et déterminer si, de part sa nature amphiphile, cette molécule peut être introduite directement dans du MCM41 non fonctionnalisé.

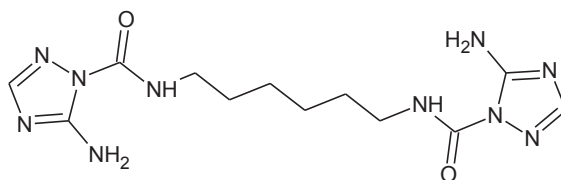


Figure II.20 : Représentation d'une molécule de TC6T

Dans notre cas, la molécule est solubilisée, à chaud, dans l'acétonitrile. Le nanomatériau obtenu est rincé à l'acétonitrile puis séché à l'air.

II.B.3.2.1-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge permet d'apporte des informations sur la manière dont le TC6T s'est confiné au sein des membranes. En plus du pic caractéristique du matériau mésoporeux, on peut noter que la poudre de TC6T fournit les mêmes pics caractéristiques lors de l'inclusion du TC6T dans un matériau MCM41 non fonctionnalisé. On peut donc en conclure qu'il ne s'est pas formé de structuration spécifique au sein de ce matériau. Au contraire, on peut voir des déplacements de pics pour le matériau fonctionnalisé par des chaînes alkyles, ce qui laisse penser que la structuration des TC6T est différente suivant le milieu employé, et, d'après les observations obtenues lors du premier chapitre, penser qu'ils correspondent à la formation de canaux au sein de ce matériau (Figure II.21).

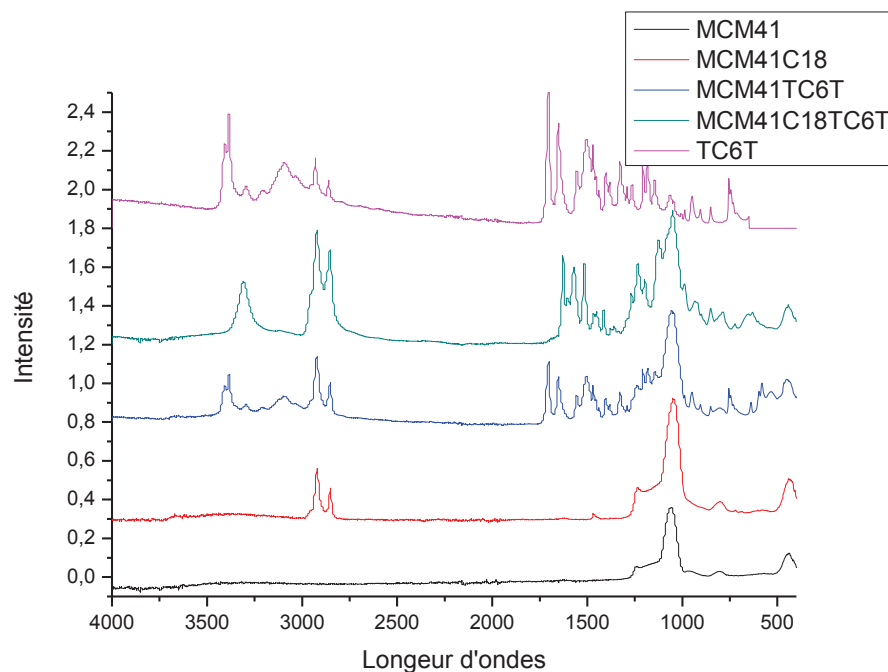


Figure II.21 : Spectre FTIR du TC6T, du MCM41, du MCM41 fonctionnalisé par une chaîne hydrophobe et après le confinement de TC6T

II.B.3.2.2-Diffraction des Rayons X sur poudre

La diffraction des Rayons X sur poudre aux petits angles du matériau (Figure II.22) confirme l'intégration du TC6T dans les deux matériaux MCM41-TC6T et MCM41C18-TC6T par la diminution du pic caractéristique du MCM41 ($2\theta = 2,11^\circ$), ceci sans changer sa structuration, le pic ne changeant pas de position. Aux grands angles (Figure II.23), on a une

confirmation de l'hypothèse annoncée précédemment d'après les résultats de la spectroscopie infrarouge. Les pics caractéristiques de la poudre de TC6T sont identiques à ceux obtenus pour un matériau mésoporeux non fonctionnalisé après confinement de TC6T. Cependant, il y a un changement de structuration quand le TC6T est confiné dans un milieu lipophile. Ceci peut être observé par la diffraction des Rayons X grands angles.

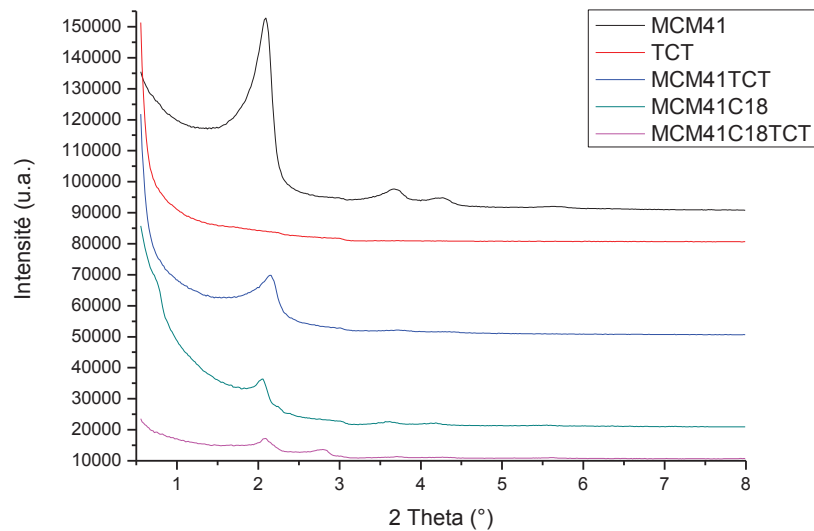


Figure II.22 : Diffraction de poudre aux petits angles du TC6T, du MCM41, du MCM41 fonctionnalisé par une chaîne hydrophobe et après le confinement de TC6T

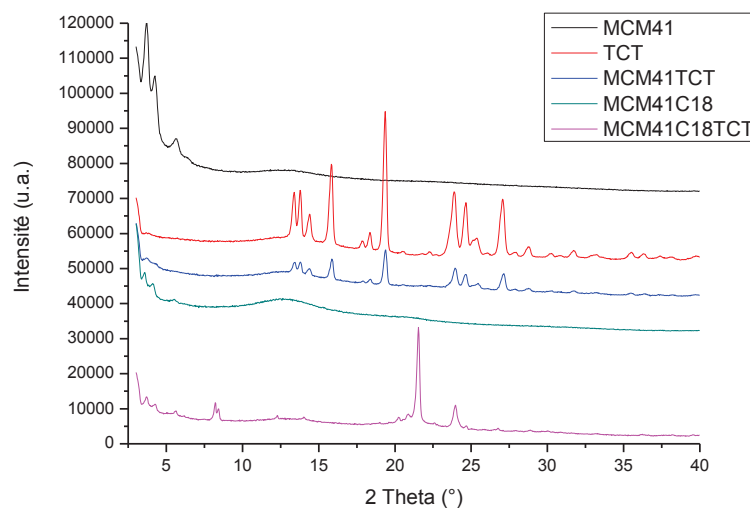


Figure II.23 : Diffraction de poudre aux grands angles du TC6T, du MCM41, du MCM41 fonctionnalisé par une chaîne hydrophobe et après le confinement de TC6T

II.B.3.2.3-Surface spécifique et volume des pores par analyse d'adsorption - désorption d'azote

Le ratio entre les surfaces spécifiques S_{bet} et les volumes des pores V_{pore} initiaux et après remplissage permettent de déterminer le pourcentage de remplissage obtenu. Le TC6T obtient une valeur de remplissage de 88%, en surface spécifique et en volume des pores, quand on le confine dans un matériau MCM41 non fonctionnalisé. Dans un matériau MCM41 fonctionnalisé par une chaîne hydrophobe, ce remplissage augmente à 99% et 97,5%. Le remplissage quasiment total de ce matériau lipophile est en accord avec la structuration bien plus ordonnée obtenue par ce composé dans ce milieu. Les valeurs sont notées dans le Tableau II.3 et sont compilées sur les graphiques (Figure II.24 et Figure II.25) où sont notés les taux de remplissage selon la surface spécifique S_{bet} ou le volume des pores V_{pore} .

Tableau II.3 : Valeurs des surfaces et volumes de pores lors de l'ajout de TC6T

Echantillon	S_{bet} (m ² /g)	V_{pore} (mm ³ /g)
MCM41	910	800
MCM41-C18	694	560
MCM41-TCT	111.31	98
MCM41-C18-TCT	9.27	20

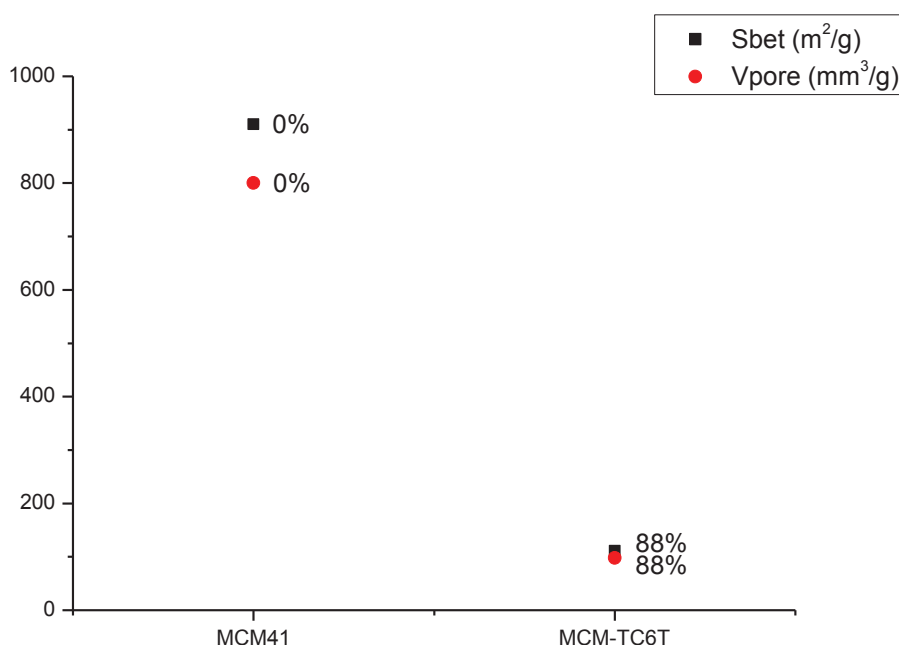


Figure II.24 : Taux de remplissage lors de l'ajout de TC6T calculés pour S_{bet} et V_{pore}

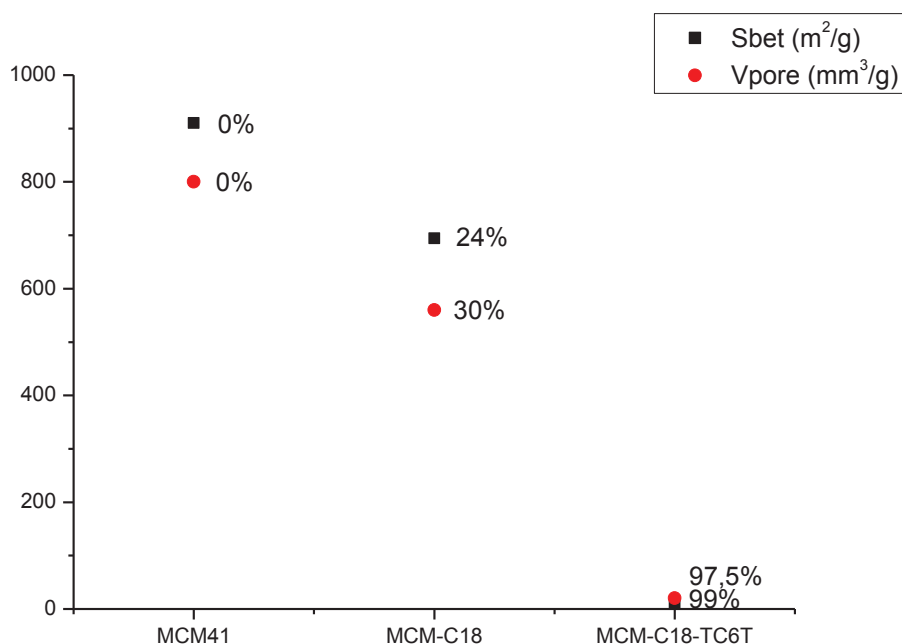


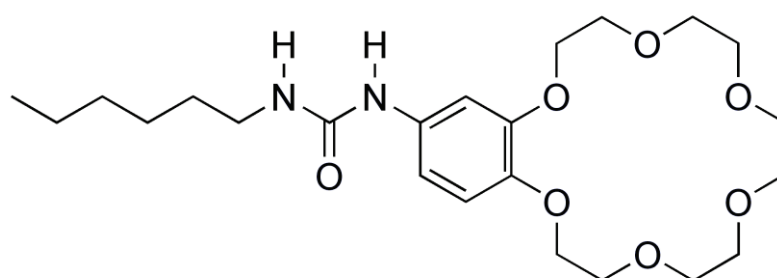
Figure II.25 : Taux de remplissage lors de l'ajout de TC6T à un matériau fonctionnalisé calculés pour S_{bet} et V_{pore}

II.B.3.2.4-Conclusion

Lors de ces expériences, nous avons pu déterminer que l'environnement lipophile de la matrice permettait l'obtention d'un confinement différent d'une molécule. Ainsi, sans cet environnement, la molécule amphiphile TC6T peut se confiner dans le milieu mais sa structuration est proche de celle d'une poudre de TC6T sans fournir de structuration supramoléculaire intéressante. Si on confine cette molécule dans un environnement lipophile, nous observons une structuration différente qui doit correspondre à ce que nous obtenons dans le chapitre I lors de sa cristallisation, dans un solvant organique, ou pour son utilisation à l'intérieur de bicouches lipidiques, à savoir une structuration de type canal ionique. Ainsi, dans de prochaines études, cette molécule peut être utilisée pour déterminer ses capacités de chélation d'ions, comme l'ion césium, ou, si nous formons des membranes à partir de ce type d'environnement, testée pour ses capacités de transporteur spécifique pour effectuer des filtrations sélectives.

II.B.3.3-Confinement du composé macrocyclique 18C6-Urée-C6

Nous avons employé une molécule dite ditopique. Elle combine les effets macrocycliques, qui sont caractéristiques des récepteurs possédant une cavité circulaire bidimensionnelle (les éther-couronnes et leurs dérivés) et qui ont une sélectivité aux cations alcalins fortement liée aux dimensions de cette cavité, et une fonction urée qui possède des capacités de fixation des anions. Nous avons utilisé une molécule obtenue dans des études précédentes dans notre laboratoire de type 4-hexylureido-benzo-18-couronne-6⁹¹ (Figure II.26).



18C6-uree-C6

Figure II.26 : Représentation d'une molécule de 4-hexylureido-benzo-18-couronne-6 utilisée comme récepteur hétéroditopique

Dans notre cas, la molécule **18C6-Urée-C6** est solubilisée à chaud dans le CHCl_3 . Le nanomatériau obtenu est rincé avec ce solvant et séché à l'air. Nous avons testé le confinement de molécules dans deux types différents d'environnement hydrophobe pour déterminer s'il y a une inclusion de la chaîne alkyle dans le milieu hydrophobe des parois ou si un contact de surface fournit les mêmes types d'arrangement.

II.B.3.3.1-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Après incorporation, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier du composé montre peu de changement, et ce, pour les deux longueurs de chaînes alkyles (Figure II.27). Les longueurs d'onde caractéristiques obtenues sont les mêmes dans les deux types de milieu fonctionnalisés. Ainsi on obtient NH alkyle à 1570 cm^{-1} , NH aryle à 3310 cm^{-1} et CO à 1625 cm^{-1} . L'intensité des pics est plus élevée pour la fonctionnalisation des parois en C_{18} que pour

⁹¹ M. Barboiu, G. Vaughan and A. van der Lee *Org. Lett.* **2003**, 5, 3073

la fonctionnalisation des parois en CH₃. Ce résultat peut signifier qu'on obtient un taux de remplissage meilleur dans ce premier cas, probablement dû aux interactions hydrophobes C18-C6 entre les C18 fixées aux parois et C6 de l'éther-couronne.

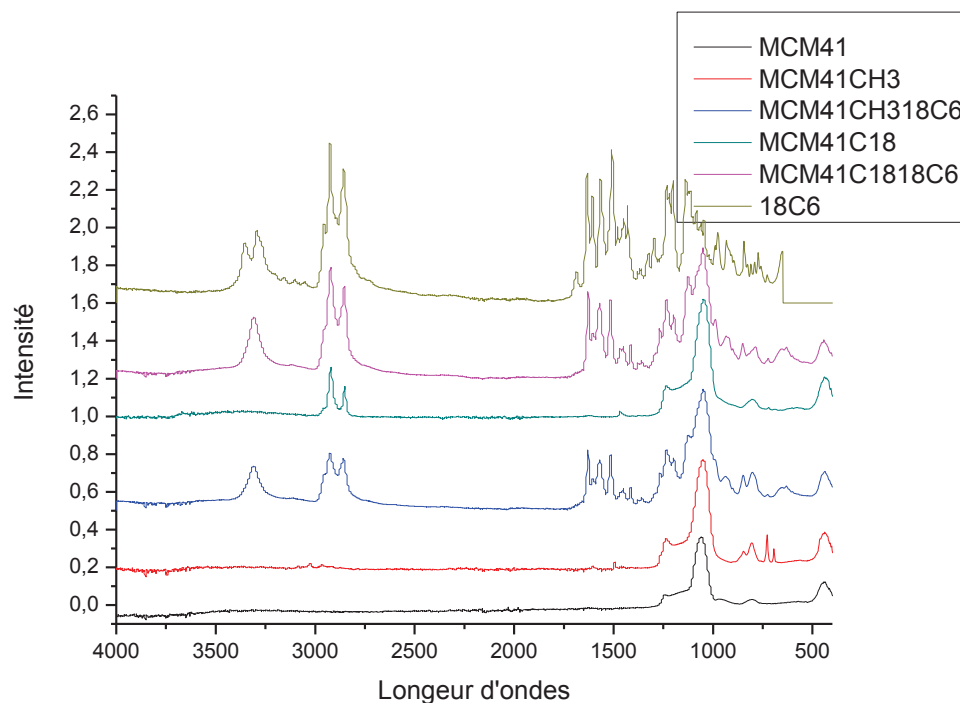


Figure II.27 : Spectre FTIR du 18C6-Urée-C6, du MCM41, du MCM41 et de ses fonctionnalisations hydrophobes et après confinement du 18C6-Urée-C6

II.B.3.3.2-Diffraction des Rayons X sur poudre

Par diffraction des Rayons X, on confirme l'intégration de nos molécules de **18C6-Urée-C6** dans les différents milieux hydrophobes mésoporeux. Ces analyses mettent en évidence la diminution du pic caractéristique du matériau commercial au cours des 2 étapes. L'information apportée sur le remplissage des pores par ces analyses est que la fonctionnalisation ne fait pas varier les caractéristiques structurales du matériau. En effet, le pic caractéristique du matériau ($2\theta = 2,11^\circ$ pour MCM41) ne change pas de position (Figure II.28). L'analyse aux grands angles permet de déterminer le même type de confinement pour les deux milieux hydrophobes employés, le pic $2\theta = 4,2^\circ$ correspondant à une disposition en antiparallèle de ces molécules (Figure II.29)⁹².

⁹² A. Cazacu, C. Tong, A. von der Lee, T. M. Fyles and M. Barboiu *J. Am. Chem. Soc* **2006**, 128, 9541

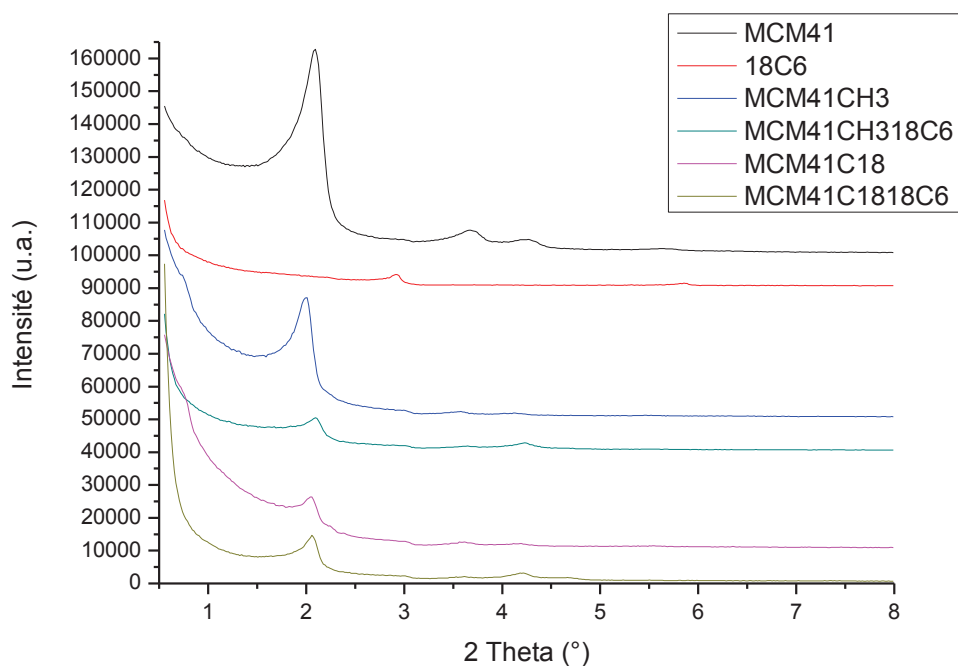


Figure II.28 : Diffraction de poudre aux petits angles de 18C6-Urée-C6, du MCM41, du MCM41 et de ses fonctionnalisations hydrophobes et après confinement du 18C6-Urée-C6

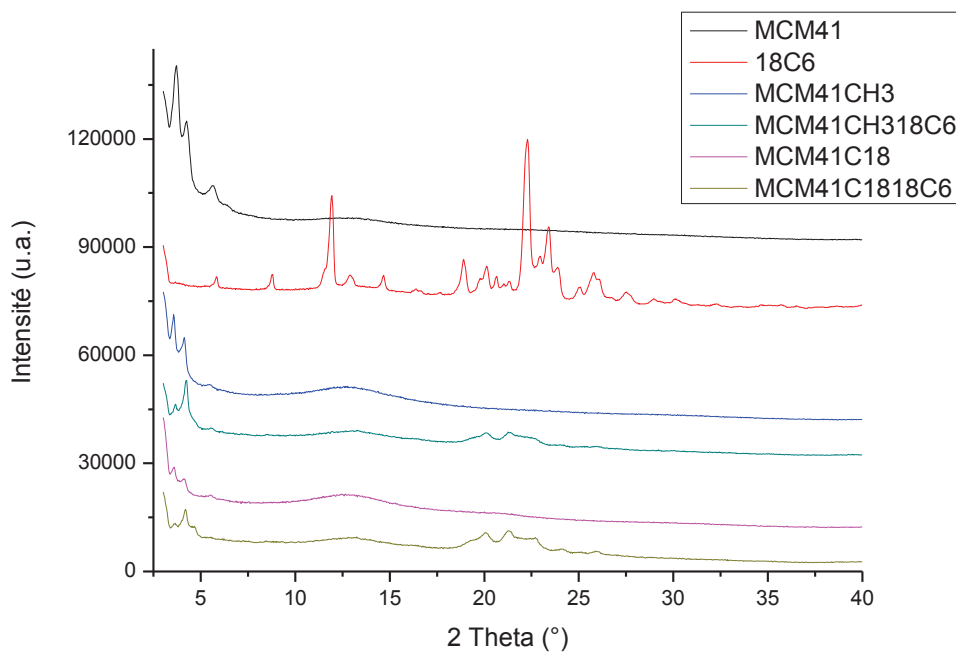


Figure II.29 : Diffraction de poudre aux grands angles de 18C6-Urée-C6, du MCM41, du MCM41 et de ses fonctionnalisations hydrophobes et après confinement du 18C6-Urée-C6

II.B.3.3.3-Surface spécifique et volume des pores par analyse d'adsorption - désorption d'azote

Le ratio entre les surfaces spécifiques S_{bet} et les volumes des pores V_{pore} initiaux et après remplissage permettent de déterminer le pourcentage de remplissage obtenu. Les valeurs sont notées dans le Tableau II.4 et sont compilées sur le graphique Figure II.30 pour la fonctionnalisation avec CH_3 des parois du matériau mésoporeux, et sur le graphique Figure II.31 pour la fonctionnalisation avec C18, exprimées en fonction du taux de remplissage. Il y a très peu de différence de la quantité de remplissage suivant les deux méthodes, celle-ci étant presque totale pour les deux milieux de confinement.

Tableau II.4 : Valeurs des surfaces spécifiques et volumes de pores lors de l'ajout de 18C6-Urée-C6 aux différents milieux hydrophobes

Echantillon	S_{bet} (m^2/g)	V_{pore} (mm^3/g)
MCM41	910	800
MCM- CH_3	667	540
MCM-C18	694	560
MCM- CH_3 -18C6	25.43	52
MCM-C18-18C6	18.52	39

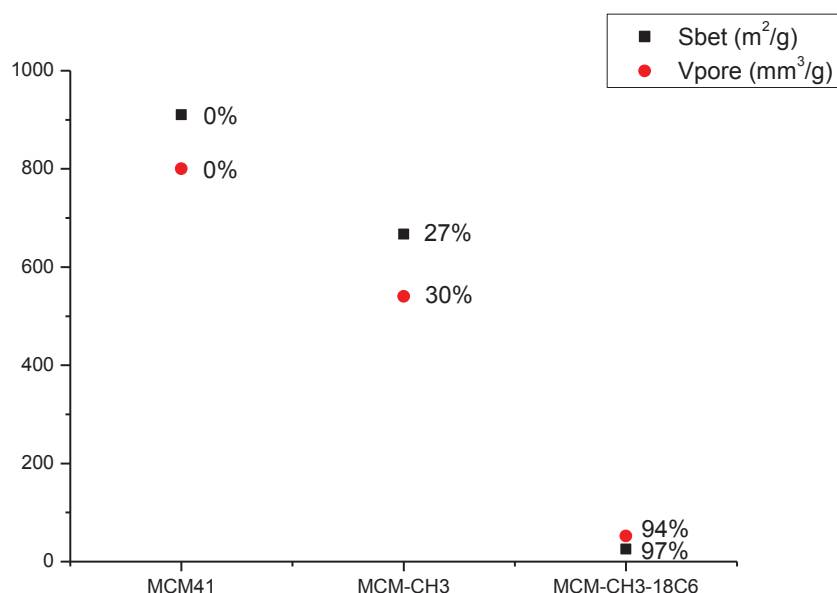


Figure II.30 : Taux de remplissage lors de l'ajout de 18C6-Urée-C6 à un matériau fonctionnalisé CH_3 calculés pour S_{bet} et V_{pore}

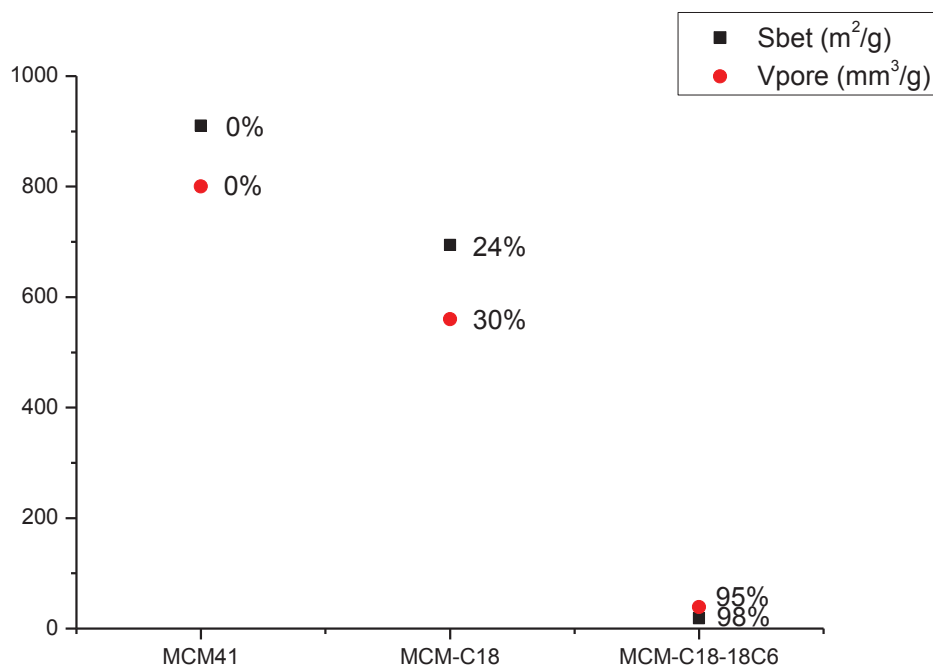


Figure II.31 : Taux de remplissage lors de l'ajout de 18C6-Urée-C6 à un matériau fonctionnalisé C18 calculés pour S_{bet} et V_{pore}

II.B.3.3.4-Conclusion

Ces différents tests ont permis de déterminer que les interactions hydrophobes, entre la surface de la matrice mésoporeuse lipophile et la chaîne alkyle de la molécule de **18C6-Urée-C6**, ne dépendent pas de l'incorporation de la chaîne alkyle à l'intérieur des chaînes alkyles de la paroi, mais, dépendent des interactions de Van der Waals directement. Ainsi la longueur de la chaîne n'a pas entraîné de changement du confinement de cette molécule ni dans la conformation ni dans la quantité.

Nous pouvons maintenant envisager l'utilisation de ce nouveau matériau pour la formation de film permettant, de part la sélectivité cationique et anionique de la molécule, une filtration de différents ions, voir de molécules, par les interactions cation- π que permettent les éthers couronnes.

II.B.3.4-Confinement de Fullerène

Le fullerène fut découvert en 1985⁹³. Trois des chercheurs ayant travaillé sur la découverte de la molécule furent récompensés d'un prix Nobel de chimie en 1996. La molécule, composée de 60 carbones, est structurée en 32 faces : 12 pentagonales et 30 hexagonales (Figure II.32). La molécule détient 60 électrons pi. Hors, dans une configuration sphérique, il faudrait 72 électrons à la molécule. Le fullerène est donc capable d'acquérir les électrons manquant par réduction.

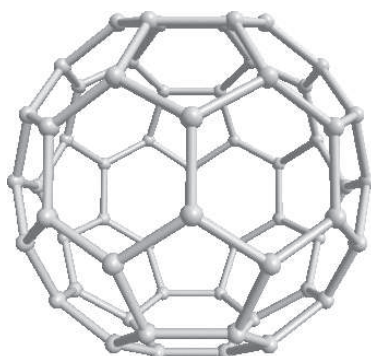


Figure II.32 : Représentation d'une molécule de Fullerène C₆₀

Dans notre cas, la molécule est solubilisée à chaud dans le toluène. Le nanomatériau obtenu est rincé dans le toluène puis séché à l'air. Nous avons testé le confinement de ces molécules dans deux types différents d'environnement hydrophobe pour déterminer si la longueur des chaînes C18 permet un meilleur confinement.

II.B.3.4.1-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge ne fournit pas d'information sur le confinement du Fullerène, celui-ci n'apparaissant pas sur les spectres avant ou après son inclusion dans le milieu (Figure II.33).

⁹³ H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley *Nature* **1985**, 318, 162

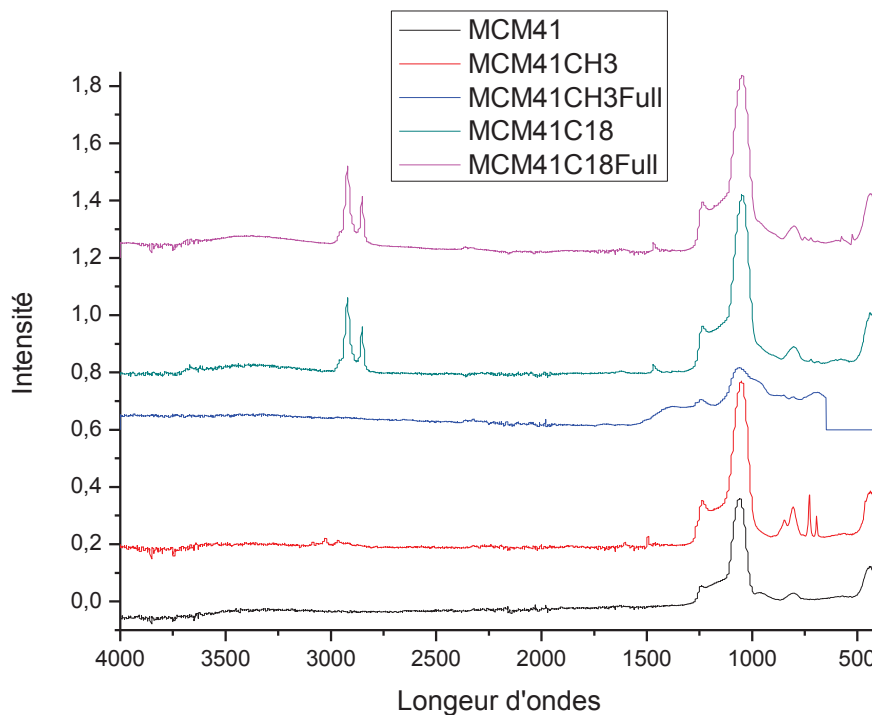


Figure II.33 : Spectre FTIR du MCM41 et de ses fonctionnalisations hydrophobes et de l'ajout de Fullerène

II.B.3.4.2-Diffraction des Rayons X sur poudre

Le pic caractéristique du matériau ($2\theta = 2,11^\circ$ pour MCM41) ne change pas de position (Figure II.34) mais une diminution de celui-ci permet de penser qu'il y a un remplissage. Il est intéressant de noter qu'aux grands angles les pics du fullerène ont subi des déplacements différents suivant le type de matrice utilisée. Le confinement de ces molécules au sein de ces deux matériaux est donc différent suivant le type d'environnement fournit. Ceci peut être expliqué par la quantité de fullerène incorporée dans chacun de ces matériaux (Figure II.35). Ainsi, les distances de structuration sont bien plus proches dans un matériau C18, où l'espace de confinement pour le fullerène est faible, que pour CH₃, où le fullerène aura plus de place pour se structurer.

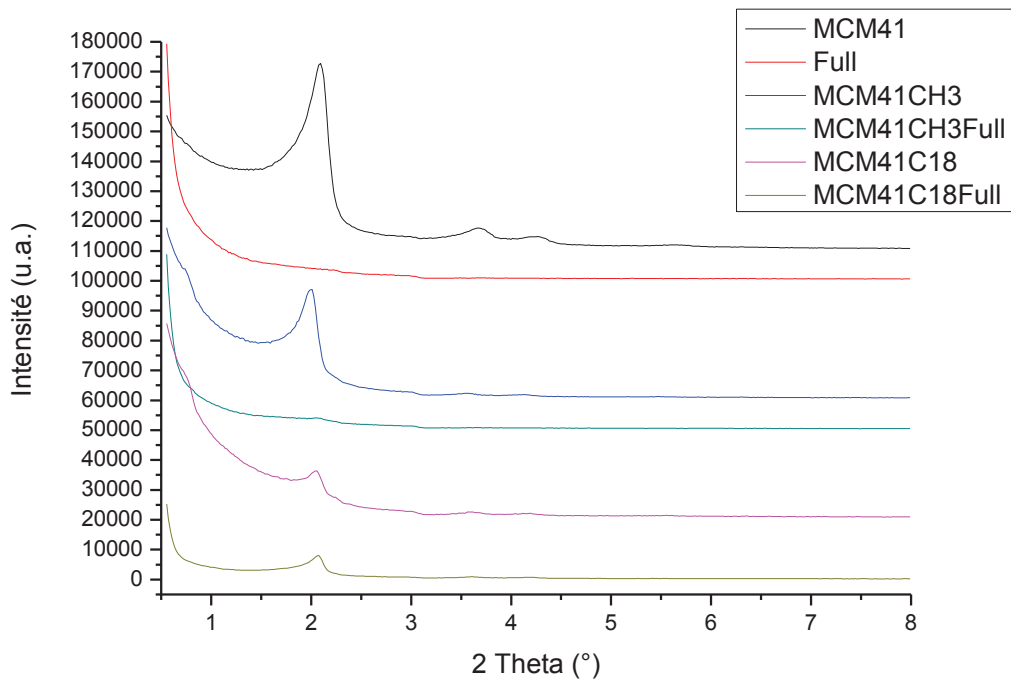


Figure II.34 : Diffraction de poudre aux petits angles du MCM41 et de ses fonctionnalisations hydrophobes et de l'ajout de Fullerène

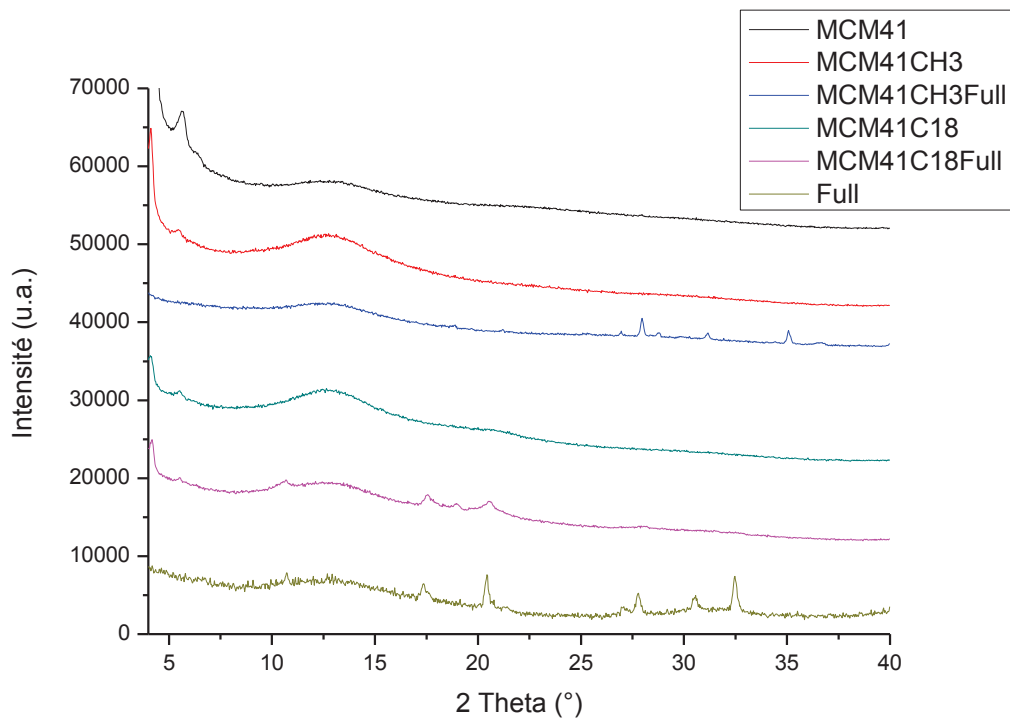


Figure II.35 : Diffraction de poudre aux grands angles lors du MCM41 et de ses fonctionnalisations hydrophobes et de l'ajout de Fullerène

II.B.3.4.3-Surface spécifique et le volume des pores par analyse d'adsorption - désorption d'azote

Le ratio entre les surfaces spécifiques S_{bet} et les volumes des pores V_{pore} initiaux et après remplissage permettent de déterminer le pourcentage de remplissage obtenu. On peut noter que la fonctionnalisation avec C18 donne une incorporation du fullerène de 95 à 98% (Figure II.37), pour la surface spécifique S_{bet} et le volume des pores V_{pore} , respectivement, et dont les valeurs sont notées dans le Tableau II.5. Le remplissage dans un matériau fonctionnalisé en CH_3 est proche de 60% (Figure II.36). Cette différence est, sûrement, due à de meilleures interactions hydrophobes entre le milieu C18 avec le fullerène que le milieu CH_3 dans les poudres mésoporeuses.

Tableau II.5 : Valeurs des surfaces spécifiques et volumes de pore du MCM41 et de ses fonctionnalisations hydrophobes et de l'ajout de Fullerène

Echantillon	S_{bet} (m^2/g)	V_{pore} (mm^3/g)
MCM41	910	800
MCM- CH_3	667	540
MCM-C18	694	560
MCM- CH_3 -Fullerène	402.67	330
MCM-C18-Fullerène	18.81	41

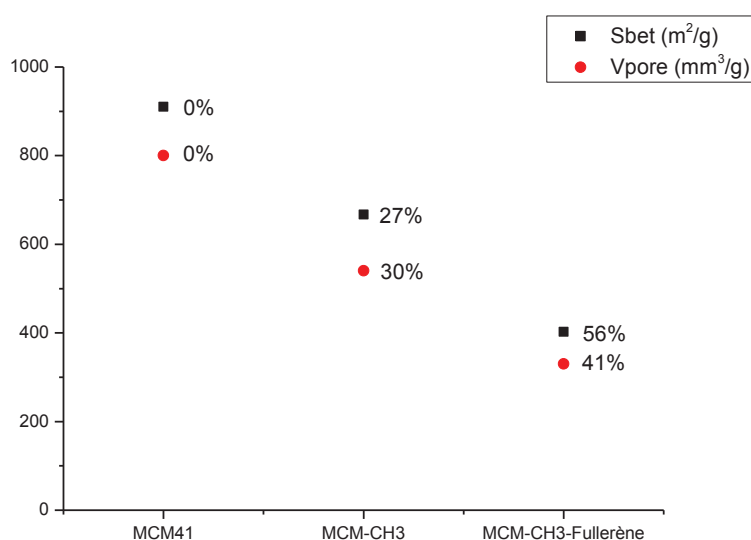


Figure II.36 : Taux de remplissage lors de l'ajout de Fullerène à un matériau fonctionnalisé CH_3 calculés pour S_{bet} et V_{pore}

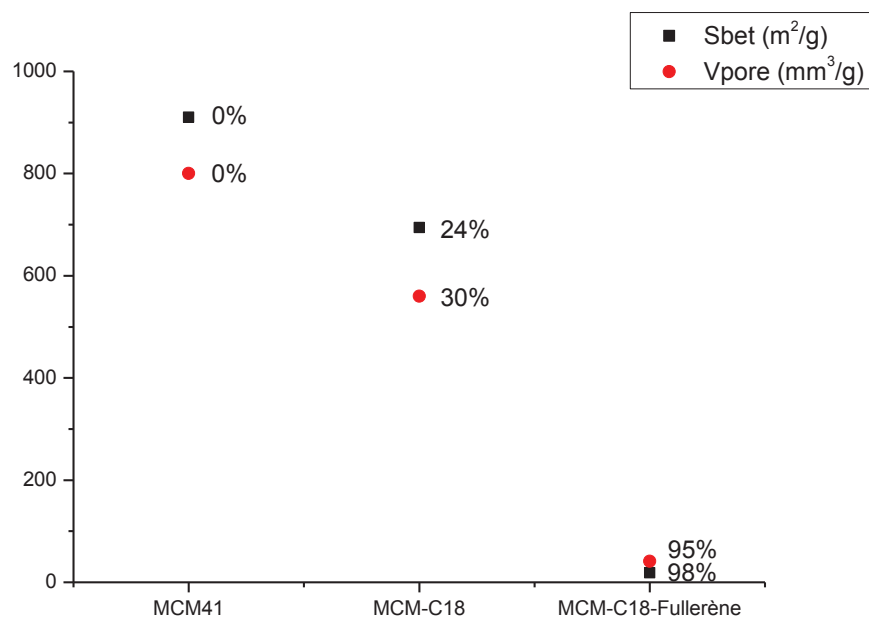


Figure II.37 : Taux de remplissage lors de l'ajout de Fullerène à un matériau fonctionnalisé C18 calculés pour S_{bet} et V_{pore}

II.B.3.4.4-Conclusion

Le fullerène peut être incorporé dans une matrice mésoporeuse hydrophobe. Celui-ci va être employé, dans le chapitre suivant, pour mettre à profit ses propriétés électrochimiques et, ainsi, préparer des matériaux mésoporeux hydrophobes sur des électrodes pour former des capteurs électrochimiques.

Suivant le type de matériau employé, deux types de confinement sont observés par diffraction des Rayons X. La quantité de fullerène confinée est presque totale dans un milieu C18, de part la taille des pores plus petite due à la taille de la chaîne alkyle qui limite l'espace libre pour le fullerène, alors que ce confinement est bien plus faible lorsque la fonctionnalisation du matériau est faite par des fonctions CH_3 . Ainsi nous devons tester ces deux types de confinement pour déterminer les mieux adaptés à la formation d'un capteur électrochimique.

II.C-Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons déterminé que l'environnement hydrophobe d'un matériau hybride mésoporeux fournit des opportunités très intéressantes pour permettre l'incorporation de différents types de molécules (biologiques, chimiques et électrochimiques). Des capacités différentes peuvent être apportées, formant ainsi de nouveaux matériaux, dont les utilisations permettront des applications variées telles que la caractérisation d'interactions biologiques, la chélation sélective ou préconcentration, la filtration ou l'utilisation pour des applications électrochimiques. D'autres types de molécules, telles que fluorescentes ou enzymatiques, peuvent être aussi utilisées pour être confinées dans de telles matrices.

Ces différents matériaux sont caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), par diffraction des Rayons X sur poudre, par la surface spécifique (S_{bet}) et par le volume des pores obtenus par absorption-désorption d'azote. Les résultats confirment le confinement hydrophobe au sein de membrane pour différentes exploitations, suivant le type de molécule confinée.

Les interactions supramoléculaires peuvent aussi permettre, suivant le type de confinement, d'obtenir différents types de structuration à l'intérieur de nos matériaux. Ainsi, le comportement des molécules confinées est différent suivant la longueur de la chaîne alkyle employée. Ceci peut être décisif pour des molécules dont le système dépend de leur structuration, telles que les enzymes ou les molécules s'auto-structurant, qui auront une meilleure opportunité de le faire dans un système proche de celui présent dans la bicouche lipidique. Les interactions faibles et dynamiques de notre milieu facilitent donc l'obtention de matériaux spécifiques inaccessibles par d'autres méthodes de confinements tels que l'incorporation ou le greffage aux parois.

Dans le troisième chapitre, ce type de système sera employé à la surface d'électrodes pour former des nouveaux types d'électrodes qui emploient des interactions supramoléculaires.

Chapitre 3

Utilisation d'interactions dynamiques en électrochimie

III.A-Introduction

Les matériaux hybrides organique-inorganiques, à morphologie contrôlée, retiennent également l'attention de la communauté des électrochimistes. En effet, ces matériaux possèdent des propriétés de stabilité et de porosité induites par la silice, ainsi qu'une réactivité chimique induite par les groupements organiques. Une des applications majeure de ces matériaux en électrochimie concerne le développement de capteurs de métaux lourds ou des biocapteurs. L'efficacité du capteur dépend de la qualité de l'étape de préconcentration à la surface de l'électrode. Les vitesses de diffusion étant plus importantes dans les matériaux à base de silice ordonnée qu'amorphe, il paraît évident que la structure du matériau silicaté est un paramètre important pour le développement de nouveaux capteurs.

Nous avons démontré, dans le chapitre précédent, que par des interactions d'auto-assemblage au sein de matériaux mésoporeux, il est possible d'apporter de nouvelles fonctionnalités. Nous nous sommes donc intéressés à la synthèse de films auto-organisés à base de silice mésoporeuse par électrochimie afin de réaliser des électrodes modifiées.

Ce chapitre décrit l'intérêt des matériaux hybrides à morphologie contrôlée en électrochimie pour préparer des électrodes modifiées et l'intérêt de méthodes électrochimiques pour les caractériser. Une première partie décrit la méthode de préparation des électrodes modifiées par dépôt d'un film sol-gel fin à la surface d'une électrode d'ITO (indium tin oxyde). Une deuxième partie présente la fonctionnalisation de ces électrodes par des liaisons faibles entre les électrodes modifiées et une molécule organique, le fullerène. Chaque étape de préparation des électrodes modifiées a été caractérisée par voltammétrie cyclique pour rendre compte des processus diffusionnels (transferts de matière et de charge) intervenant à l'interface électrode-solution. La structure et la morphologie des dépôts ont été mises en évidence par microscopie électronique à balayage, mesures d'angle de gouttes, microbalance à quartz et spectrométrie photoélectronique X.

III.A.1-Utilisation de matériaux à base de silice en électrochimie

Les électrodes modifiées combinent une composante chimique, tel que la silice mésoporeuse, en contact avec une surface d'électrode permettant ainsi d'associer les propriétés d'un modifiant à celles d'un processus rédox. Les avantages de ces électrodes sont une sélectivité et une sensibilité supérieure à celles d'électrodes non modifiées. Le groupe de

Murray⁹⁴ a développé les premières électrodes modifiées qui ont largement été étudiées au cours de ces dernières années. Différents types de matériaux (polymères, ligands organiques, zéolites, échangeurs d'ions, ...) peuvent être employés pour modifier une électrode mais ce sont les matériaux silicatés qui ont retenu le plus d'attention ces derniers temps. L'émergence des électrodes modifiées par des matériaux à base de silice est également due au développement du procédé sol-gel dans de nombreux domaines de la chimie comprenant notamment l'électrochimie^{95,96,97,98,99}. Ces matériaux présentent de nombreux intérêts comme une grande surface spécifique (200 à 1500 m²/g⁻¹) et l'utilisation d'une grande variété de composants organiques pour modifier la surface de la silice. En les appliquant en électrochimie, ces matériaux offrent des propriétés avantageuses de sélectivité en électroanalyse ou en électrocatalyse.

Une première approche couramment développée consiste à disperser ces matériaux à base de silice (mésostructurée, fonctionnalisée, ...) dans des pâtes de carbone permettant la préparation d'électrodes chimiquement modifiées^{100,101,102,103,104}. Cette méthode permet l'utilisation de molécules relativement complexes pouvant jouer le rôle de modifiants, comme par exemple des matériaux qui requièrent une préparation particulière (mésoporeux hybrides, ...) et dont l'obtention directe sous forme d'électrode ne serait pas triviale.

Une approche plus récente consiste à déposer des films sol-gel fins à base de silice sur la surface d'une électrode solide¹⁰⁵. Les films sol-gel permettent de nouvelles applications qui ne sont pas adaptées aux silices sous forme de poudre (traitements de surface, propriétés optiques spécifiques, ...) et de s'affranchir de la présence d'un liant (huile minérale) utilisé dans la préparation des pâtes de carbone. Des films à base de silice ordonnée^{106,107,108} ou

⁹⁴ C. A. Lundgren and R. W. Murray *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 227, 287

⁹⁵ O. Lev, Z. Wu, S. Bharanthi, V. Glezer, A. Modestov,, L. Rabinovich, S. Sampath *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2354

⁹⁶ M. M. Collinson *Microchimica Acta* **1998**, 129, 149

⁹⁷ J. Wang *Anal. Chim. Acta.* **1999**, 399, 21

⁹⁸ A. Walcarius, D. Mandler, J. A. Cox, M. Collison and O. Lev *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3663

⁹⁹ L. Rabinovich and O. Lev *Electroanalysis* **2001**, 13, 265

¹⁰⁰ A. Walcarius and J. Bessière *Electroanalysis* **1997**, 9, 707

¹⁰¹ S. Sayen, M. Etienne, J. Bessière and A. Walcarius *Electroanalysis* **2002**, 14, 1521

¹⁰² A. Walcarius, C. Delacote and S. Sayen *Electrochim. Acta* **2004**, 49, 3775

¹⁰³ V. Ganesan and A. Walcarius *Langmuir* **2004**, 20, 3632

¹⁰⁴ C. Delacote, J.-P. Bouillon and A. Walcarius *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 6373

¹⁰⁵ B. J. Melde, B. J. Johnson and P. T. Charles *Sensors* **2008**, 8, 5202

¹⁰⁶ M. Etienne, A. Quach, D. Grosso, L. Nicole, C. Sanchez and A. Walcarius *Chem. Mater.* **2007**, 19, 844

¹⁰⁷ M. Etienne, J. Cortot and A. Walcarius *Electroanalysis* **2007**, 19, 129

¹⁰⁸ M. Etienne and A. Walcarius *Electrochem. Commun.* **2005**, 7, 1449

amorphe fonctionnalisée¹⁰⁹ ont été étudiés selon des modes de préparation et de dépôt différents.

III.A.1.1-L'électrochimie pour caractériser des matériaux sol-gel

Du fait de leur plus grande surface spécifique, les matériaux hybrides à base de silice mésostructurée possèdent des centres actifs beaucoup plus accessibles à des réactifs en solution que les matériaux hybrides amorphes. Ceci a été mis en évidence par des études de fixation de métaux lourds sur des matériaux silicatés mésostructurés fonctionnalisés par des groupements thiol, obtenus aussi bien par greffage post-synthèse^{110,111,112,113} que par (co)condensation en une seule étape^{102,114,115,116,117}. D'autre part, les phénomènes de diffusion à l'intérieur des matériaux à base de silice sont relativement rapides, et ceux d'autant plus que la silice possède une grande surface spécifique. Il apparaît donc que l'électrochimie est une méthode adéquate pour étudier les processus de transfert de matière et de charge au sein de matériaux à base de silice ainsi que leurs applications analytiques en tant que capteur par exemple.

III.A.1.2-Caractéristiques des matériaux mésoporeux adaptés à l'électrochimie

Les matériaux mésoporeux possèdent de très grandes surfaces spécifiques (pouvant dépasser les 1000 m² g⁻¹) après extraction du tensioactif par calcination, et leurs propriétés physiques et chimiques peuvent être modifiées en incorporant des molécules organiques à leur surface. Les silices mésoporeuses ordonnées présentent, de ce fait, plusieurs intérêts majeurs en électrochimie¹¹⁸.

❖ Ce sont des solides poreux robustes très accessibles possédant une grande surface active du fait de l'organisation régulière de la porosité et de la monodispersité de la taille des pores. Les murs des mésopores peuvent contenir de nombreux groupements organiques

¹⁰⁹ S. Sayen and A. Walcarius *Electrochem. Commun.* **2003**, 5, 341

¹¹⁰ A. Walcarius, M. Etienne and B. Lebeau *Chem. Mater.* **2003**, 15, 2161

¹¹¹ L. Mercier and T. J. Pinnavaia *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 2749

¹¹² J. Liu, X. Feng, G. E. Fyell, L.-Q. Wang, A. Y. Kim and M. Gong *Advanced Materials* **1998**, 10, 161

¹¹³ L. Mercier and T. J. Pinnavaia *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 2749

¹¹⁴ A. Walcarius, and C. Delacote *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4181

¹¹⁵ A. Bibby and L. Mercier *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1591

¹¹⁶ M. Etienne, S. Sayen, B. Lebeau and A. Walcarius *Studies in Surface Science and Catalysis* **2002**, 141, 615

¹¹⁷ J. Brown, L. Mercier and T. J. Pinnavaia *Chem. Commun.* **1999**, 1, 69

¹¹⁸ A. Walcarius *C. R. Chimie* **2005**, 8, 693

fonctionnels (attachés par liaison covalente) et les centres actifs sont accessibles rapidement à des réactifs situés en solution. Ceci est un point important en analyse par préconcentration (détection voltampérométrique après accumulation d'un analyte) car les processus de diffusion y sont déterminants¹¹⁹. Selon le choix du groupement organique, on peut obtenir des composés aux propriétés spécifiques et sélectives en fonction de l'application visée (détection sélective d'un analyte par préconcentration).

❖ Leur grande surface spécifique confère également aux matériaux mésoporeux des propriétés d'adsorption ou encore de support solide, pour des applications notamment en catalyse hétérogène, en chromatographie, ou en séparation liquide/solide, ...

III.A.1.3-Différentes utilisations de systèmes mésoporeux en électrochimie

Les propriétés attractives des matériaux silicatés hybrides mésostructurés sont exploitées pour des applications électrochimiques comme l'analyse voltampérométrique après préconcentration, l'électrocatalyse, la bioélectrochimie ou encore les capteurs de gaz, dont quelques exemples sont donnés dans ce qui suit.

- Analyse après préconcentration

Les électrodes modifiées peuvent être utilisées pour l'analyse de traces de métaux, en exploitant les propriétés de reconnaissance spécifique et de préconcentration du modifiant chimique en vue d'une accumulation sur la surface de l'électrode avant sa détection par électrochimie^{120,121}. La sélectivité de la méthode est déterminée par la réactivité du modifiant vis-à-vis de l'analyte cible, alors que la sensibilité est gouvernée par les processus de transfert de matière (contrôle cinétique) et peut être augmentée via l'utilisation de matériaux silicatés hybrides mésostructurés.

- Electrocatalyse

Les électrodes modifiées trouvent des applications en électrocatalyse car elles permettent d'accélérer les processus de transfert de charge. Les matériaux à base de silice ont

¹¹⁹ A. Walcarius *Electroanalysis* **2001**, 13, 701

¹²⁰ A. Walcarius, N. Luthi, J. L. Blin, B. L. Su and L. Lamberts *Electrochim. Acta.* **1999**, 44, 4601

¹²¹ A. Walcarius, M. Etienne, S. Sayen and B. Lebeau *Electroanalysis* **2003**, 15, 414

été utilisés comme supports pour différents types d'électrocatalyse (média-teurs de transfert de charge, nanoparticules ou couches de métaux ou d'oxydes de métaux, ...) ^{96,100,122,123}.

- Bioélectrochimie

Ces matériaux mésostructurés trouvent des applications dans le domaine des biocapteurs et plus particulièrement des biocapteurs électrochimiques ^{98,124}. Un biocapteur est constitué d'un système de détection biologique, d'un transducteur qui réagit à la reconnaissance biologique par la modification d'un paramètre physicochimique et d'un système de mesure de l'information physicochimique. Les matériaux silicatés peuvent servir de support solide aux différents constituants chimiques et biochimiques du biocapteur, permettant leur mise en œuvre en électrochimie.

Par exemple, le cytochrome C a été encapsulé et immobilisé au sein de matériaux mésostructurés de type MCM-48 et SBA-15 (par simple imprégnation suivie d'une silylation des pores) ¹²⁵. La structure du matériau a une influence sur l'encapsulation de la molécule biologique qui garde son activité rédox.

- Capteurs de gaz

Des films fins à base de silice mésostructurée ont été déposés sur des substrats de silicium ou d'alumine Al₂O₃ à partir d'un sol contenant un précurseur silylé mélangé au tensioactif CTAB (bromure d'hexadécyltriméthylammonium) ^{126,127,128,129}. Après extraction du tensioactif par calcination, les électrodes modifiées ont été appliquées à la détection ampérométrique de vapeurs d'eau ou d'alcool. La bonne sensibilité des capteurs ainsi développés est due à un accès aisé pour la matrice mésoporeuse à l'environnement extérieur.

¹²² A. Walcarius *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3351

¹²³ Y.-X. Jiang, N. Ding and S.-G. Sun *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 563, 15

¹²⁴ A. Walcarius *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* **2004**, 2, 857

¹²⁵ L. Washmon-Kriel, V. L. Jimenez and K. J. Balkus *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **2000**, 10, 453

¹²⁶ P. Innocenzi, A. Martucci, M. Guglielmi, A. Bearzotti and E. Traversa *Sens. Actuators b* **2001**, 76, 299

¹²⁷ P. Innocenzi, A. Martucci, M. Guglielmi, A. Bearzotti, E. Traversa and J. C. Pivin *J. Eur. Ceram. Soc.* **2001**, 21, 1985

¹²⁸ J. M. Bertolo, A. Bearzotti, P. Falcaro, E. Traversa and P. Innocenzi *Sensor Letters* **2003**, 1, 64

¹²⁹ A. Bearzotti, J. M. Bertolo, P. Innocenzi, P. Falcaro and E. Traversa *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, 24, 1969

III.A.2-Préparation d'électrodes modifiées par des matériaux à base de silice

Les matériaux à base de silice sont des isolants électriques, il est donc nécessaire de les mettre en contact intime avec un matériau conducteur (surface d'électrode) afin de pouvoir les exploiter en électrochimie. Il est possible d'obtenir des électrodes modifiées par des matériaux à base de silice, soit en les dispersant au sein d'une matrice composite conductrice, soit par dépôt d'un film sol-gel fin à la surface d'une électrode solide. Une grande diversité d'électrodes modifiées par des matériaux à base de silice, le plus souvent obtenues par ces deux méthodes, ont été décrites et étudiées^{130,131,132,133}.

La souplesse du procédé sol-gel et le passage du sol de synthèse par un état visqueux permettent de nombreuses mises en forme du matériau final, comme par exemple celle d'un film fin sur la surface d'une électrode.

III.A.2.1-Dépôt de films sol-gel par spin-coating/dip-coating

Ces techniques consistent à déposer un aliquot de mélange sol-gel sur la surface de l'électrode et d'induire une gélification ultérieure.

Les dépôts de films sol-gel peuvent être réalisés par « spin-coating »^{134,135,136,137} où une goutte de mélange sol-gel est déposée sur le substrat puis une centrifugation rapide du support permet l'évaporation du solvant et la gélification du mélange. Les dépôts de films sol-gel peuvent également être réalisés par « dip-coating »¹³⁸ où le substrat est trempé dans un mélange sol-gel et retiré à vitesse contrôlée. Après évaporation il se forme un sol gélifié à la surface du substrat. Une autre technique appelée « dropping »¹³⁹ consiste à déposer une goutte de mélange sol-gel sur le substrat, et à laisser le solvant s'évaporer lentement.

¹³⁰ A. Walcarius and J. Bessière *Electroanalysis* **1997**, 9, 707

¹³¹ A. Walcarius, C. Despas and J. Bessière *Anal. Chim. Acta.* **1999**, 385, 79

¹³² G. Gun, M. Tsionsky and O. Lev *Anal. Chim. Acta.* **1994**, 294, 261

¹³³ C. Hsueh and M. M. Collinson *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 420, 243

¹³⁴ A. N. Khramov, J. Munos and M. M. Collinson *Langmuir* **1997**, 13, 7245

¹³⁵ O. Dvorak and M. Keith De Armond *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 2646

¹³⁶ Y. Fu, M. M. Collinson and D. A. Higgins *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13838

¹³⁷ S. A. Martin-Brown, Y. Fu, G. Saroja, M. M. Collinson and D. A. Higgins *Anal. Chem.* **2005**, 77, 486

¹³⁸ G. Wu, J. Wang, J. Shen, T. Yang, Q. Zhang, B. Zhou, Z. Deng, B. Fan, D. Zhou and F. Zhang *Mater. Res. Bull.* **2001**, 36, 2127

¹³⁹ A. Domenech, M. T. Domenech-Carbo, E. Garcia-Espana and M. D. Soriano *The Analyst* **1999**, 124, 1661

Les films sol-gel fins sont souvent formés en catalyse acide. Les précurseurs silylés les plus couramment utilisés sont le tétraéthoxysilane (TEOS) et le tetraméthoxysilane (TMOS). Les films formés doivent être adhérents à la surface de l'électrode et aussi rester poreux afin de permettre des transferts de matière rapides d'espèces en solution vers la surface de l'électrode pour des applications électrochimiques. La formation de craquelures et de fissures pendant l'étape finale de séchage du film reste un problème important. Le groupe de Collinson¹⁴⁰ s'est beaucoup intéressé à la synthèse (par spin-coating essentiellement) et à la caractérisation de films sol-gel.

Les films à base de silice peuvent être fonctionnalisés par des groupements organiques en vue d'applications ultérieures en électroanalyse. Par exemple, Hsueh et Collinson ont déposé sur des électrodes de carbone vitreux des films silicatés fonctionnalisés par des groupements amine (-NH₂) et par des groupements acido-basiques (-COO- et -COOEt)¹⁴¹. Ces électrodes ainsi modifiées ont été exploitées électrochimiquement pour leurs propriétés d'échange d'ions et de perméabilité sélective. Des films à base de silice fonctionnalisée par des groupements méthyltriméthoxysilane, phényltriméthoxysilane, ou isobutyltriméthoxysilane ont été exploités comme capteurs de pH¹⁴². Wang et Collinson ont décrit la possibilité de former des films à base de silice fonctionnalisée par des groupements ferrocène¹⁴³. Les films déposés sont stables et prometteurs pour une application en tant que capteur ampérométrique. Des espèces électroactives rédox (chargées positivement ou négativement) ont également été encapsulées dans la matrice silicatée de films déposés sur carbone vitreux¹⁴⁴.

Les travaux concernant les films à base de silice portent généralement sur leur synthèse et l'influence de différents paramètres sur leurs propriétés, morphologies et structures. Par exemple, Fardad et al. ont étudié l'influence du rapport molaire H₂O:TEOS dans le sol de synthèse de départ sur la formation de films à base de silice¹⁴⁵. L'augmentation de la quantité d'eau dans le sol conduit à une diminution de l'épaisseur et des fissures au sein des films à base de silice non-fonctionnalisés déposés. Également, la stabilité en solution aqueuse de films à base de silice (composée de TMOS) déposés sur différents types de substrats (carbone

¹⁴⁰ D. A. Higgins and M. M. Collinson *Langmuir* **2005**, 21, 9023

¹⁴¹ C. Hsueh and M. M. Collinson *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 420, 243

¹⁴² R. Makote and M. M. Collinson *Anal. Chim. Acta.* **1999**, 394, 195

¹⁴³ J. Wang and M. M. Collinson *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 455, 127

¹⁴⁴ M. M. Collinson, C. G. Rausch and A. Voigt *Langmuir* **1997**, 13, 7245

¹⁴⁵ M. A. Fardad, E. M. Yeatman, E. J. C. Dawnay, M. Green and F. Horowitz *J. Non-Cryst Solids* **1995**, 183, 260

vitreux, ITO, verre, silicium) a été étudiée en fonction des conditions et du temps de séchage¹⁴⁶. Les conditions optimales ont été définies après caractérisations par voltampérométrie cyclique et microscopie à force atomique.

III.A.2.2-Dépôt de films sol-gel par électrodéposition

Les méthodes de dépôts de films sol-gel classiques sur électrodes, décrites précédemment (telles que le spin-coating, le dip-coating, ...), permettent de contrôler l'épaisseur du film déposé (qui varie en général d'environ 100 nm à quelques micromètres) et sont relativement simples à mettre en œuvre. Cependant ces techniques sont limitées uniquement à des surfaces planes et ne peuvent être appliquées sélectivement à des substrats hétérogènes (partie conductrice et isolante distinctes). L'électrodépôt de films sol-gel permet de contourner ces problèmes, puisque les dépôts suivent la structure du support (dû aux transferts d'électrons très proches de la surface) et sont limités aux surfaces conductrices¹⁴⁷.

La première approche concernant l'électrogénération de film a été proposée par Shacham et al.¹⁴⁸ en 1999. Ils ont introduit le principe de contrôle électrochimique du pH proche d'une surface conductrice qui conduit à la formation d'un film sol-gel. Ils ont décrit l'électrodépôt de méthyltriméthoxysilane (MeTMOS) sur des électrodes d'or et d'oxyde indium-étain (ITO). La méthode est basée sur une procédure de préparation par le procédé sol-gel en deux étapes : les précurseurs silylés sont dans un premier temps pré-hydrolysés à pH 3, puis polycondensés par élévation de pH. La vitesse de polycondensation est accélérée en appliquant un potentiel réducteur à l'électrode qui a pour effet d'augmenter le pH à l'interface électrode/solution en produisant des ions OH⁻ (par réduction des protons et de l'eau). Le pH varie localement dans une zone très proche de la surface de l'électrode et non dans toute la solution. L'épaisseur et les propriétés des films sont contrôlées par les paramètres électrochimiques comme le potentiel appliqué et le temps d'électrolyse. Les dépôts sont limités aux surfaces conductrices ce qui permet de recouvrir par un film sol-gel des parties sélectives et conductrices d'un support hétérogène. Depuis ces premiers travaux, l'électrogénération a été étudiée par d'autres équipes. Collinson et al. ont électrogénéré des films à base de silice non-fonctionnalisée selon la même méthode, à partir du précurseur silylé

¹⁴⁶ M. M. Collinson, H. Wang, R. Makote and A. Khramov *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 519, 65

¹⁴⁷ M. Collinson *Acc. Chem. Res.* **2007**

¹⁴⁸ R. Shacham, D. Avnir and D. Mandler *Adv. Mat.* **1999**, 11, 384

tetraméthoxysilane (TMOS)¹⁴⁹. Des films ont été déposés sur différents types de substrats : carbone vitreux, platine, or et ITO. Des caractérisations menées par voltampérométrie cyclique, AFM et microbalance à quartz électrochimique ont permis de conclure que les films électrodéposés étaient beaucoup plus poreux et rugueux que ceux obtenus par spin-coating.

D'autres travaux ont été rapportés par Sayen et *al.* qui concernent l'électrogénération de films à base de silice fonctionnalisée par des groupements thiol sur électrode d'or¹⁵⁰. Le rapport des précurseurs silylés utilisés (tetraéthoxysilane et mercaptopropyltriméthoxysilane) a été varié pour former des films stables mécaniquement grâce à l'utilisation d'une monocouche auto-assemblée sur électrode d'or. La porosité des films déposés a été étudiée par voltampérométrie cyclique en fonction de la quantité de groupements fonctionnels introduits dans le mélange de départ. Ces électrodes modifiées ont été appliquées à la détection électrochimique de Hg(II) après préconcentration.

Plus récemment, Carrington et *al.* ont préparés des films sol-gel électrodéposés et fonctionnalisés par des groupements pyridine (à partir d'un précurseur silylé pyridine alcoxysilane) pour la détection de Cr(VI)¹⁵¹.

Luo et *al.* ont utilisé le procédé d'électrogénération sol-gel afin d'encapsuler des molécules actives biologiques¹⁵². Une électrode d'or modifiée a été utilisée comme biocapteur ampérométrique du glucose dans une gamme de concentrations allant de 5,0 μM à 2,4 mM avec une limite de détection de 2,7 μM .

Zhang et *al.* ont électrodéposé des films sol-gel imprimés (à base d'APTES) sur or pour détecter sélectivement la cytidine¹⁵³.

Le procédé d'électrogénération constitue donc une nouvelle méthode de synthèse de films à base de silice qui semble présenter certains avantages par rapport aux techniques classiques de dépôts sol-gel comme le spin-coating ou le dip-coating.

¹⁴⁹ P. N. Deepa, M. Kanungo, G. Claycomb, P. M. A. Sherwood and M. M. Collinson *Anal. Chem.* **2003**, 75, 5399

¹⁵⁰ S. Sayen and A. Walcarius *Electrochem. Commun.* **2003**, 5, 341

¹⁵¹ N. A. Carrington, L. Yong and Z.-L. Xue *Anal. Chim. Acta.* **2006**, 572, 17

¹⁵² X.-L. Luo, J.-J. Xu, Y. Du, H.-Y. Chen *Anal. Biochem.* **2004**, 334, 284

¹⁵³ Z. Zhang, L. Nie and S. Yao *Talanta* **2006**, 69, 435

III.B- Utilisation de la chimie supramoléculaire dans le confinement de récepteurs

Nos travaux consistent à synthétiser des films fins à base de silice électrodéposés à la surface d'électrodes d'ITO, puis à fonctionnaliser la silice par des groupements alkyles pour permettre ultérieurement par interactions supramoléculaires l'incorporation de différents types de molécules hydrophobes. Précédemment dans le chapitre 2, nous avons mis en évidence l'incorporation du fullerène (C_{60}) à l'intérieur de matériaux mésoporeux de type MCM41 fonctionnalisé par des groupements hydrophobes. Dans ce chapitre, nous avons donc étudié l'incorporation du C_{60} dans les films à base de silice électrodéposés. L'étude des processus de transfert de matière et de charge au sein de ces matériaux a été étudiée par électrochimie.

III.B.1-Electrodéposition de matériaux hybrides mésoporeux

III.B.1.1-Conditions expérimentales mises en place

Pour la synthèse de films mésoporeux, nous avons suivi la procédure développée par Walcarius¹⁵⁴. On prépare une solution contenant un précurseur silylé, le tétraéthoxysilane (TEOS), et un surfactant, le CTAB (bromure d'hexadécyltriméthylammonium), à un ratio de 0.32 CTAB/TEOS, qui sont les conditions de concentrations optimales pour former un film mésoporeux. Puis cette solution est agitée pendant plus de deux heures. Une électrode d'ITO (Oxydes d'Indium-Etain(90/10)) est utilisée pour ses propriétés de conducteur d'électrons et sa transparence optique, nous permettant d'effectuer des analyses spectrométriques. Cette électrode est plongée dans ce sol et un potentiel réducteur est appliqué pendant un temps donné, entraînant la formation d'ions hydroxydes par réduction de l'eau. Localement, le pH augmente à l'interface électrode/solution ce qui favorise la polycondensation des précurseurs à la surface de l'électrode. On aboutit à la gélification du sol qui se dépose sous la forme d'un film fin sur la surface de l'ITO. Dû à la présence d'un surfactant dans le milieu, ce film se forme avec les surfactants orientés perpendiculairement à la surface de l'électrode. Après rinçage à l'eau et à l'éthanol, les électrodes sont séchées à 60°C pendant une nuit puis lavées avec une solution 0,1M d'acide chlorhydrique pour éliminer le surfactant et ainsi former un film mésoporeux à la surface des électrodes (Figure III.1). Le contrôle de l'épaisseur du film dépend de deux paramètres, le potentiel appliqué et le temps d'application de ce potentiel.

¹⁵⁴ A. Walcarius, E. Sibottier, M. Etienne and J. Ghanbaja *Nature Materials* **2007**, 6, 602

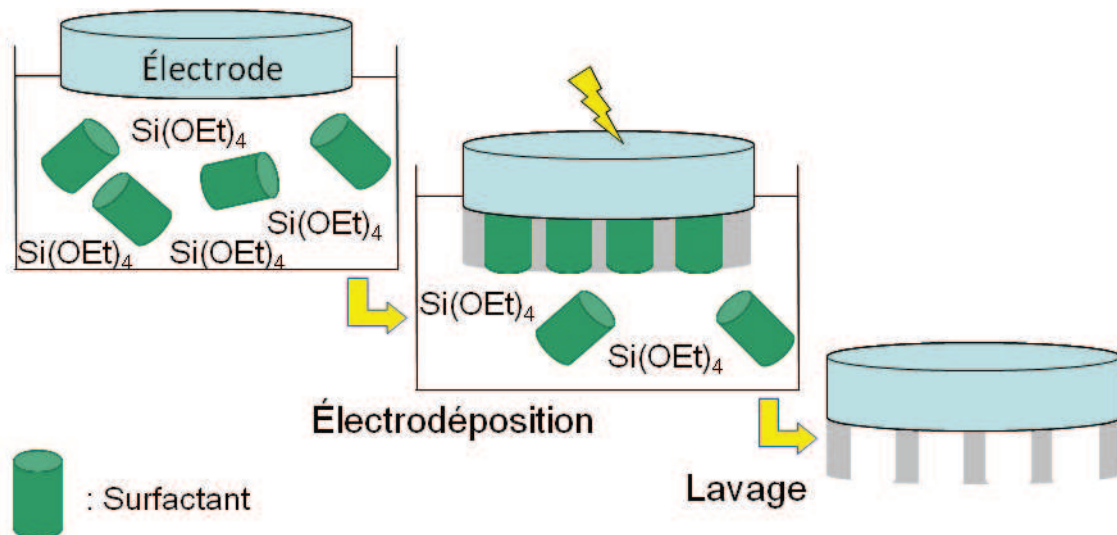


Figure III.1 : Préparation d'une électrode mésoporeuse

L'influence de ces deux paramètres est donc à étudier:

- le potentiel appliqué doit être suffisamment élevé pour réduire les protons et entraîner la formation d'un film mais cependant pas trop élevé pour éviter une condensation excessive qui donnerait alors un film désordonné, hydrophobe et non perméable aux espèces en solution.
- le temps d'application du potentiel influence l'épaisseur des films qui deviennent désordonnés quand ils sont épais. Dans le but de fonctionnaliser ultérieurement la silice lors de la seconde étape, il est donc important d'obtenir des films fins mieux adaptés à l'incorporation et à la réaction de nos greffons avec les parois. Des films trop épais entraînent une diminution de l'accessibilité des molécules au sein des parois des matériaux.

III.B.1.2-Caractérisations des électrodes modifiées

Pour mettre en évidence l'influence de ces deux paramètres, nous avons réalisé des tests de voltammétrie cyclique en présence de sondes électroactives: l'ion $\text{Ru(NH}_3)_6^{3+}$ et la molécule neutre ferroceneacetonitrile. Des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) ont permis de déterminer l'épaisseur des films formés sur nos électrodes. Nous avons également effectué des tests d'angles de goutte pour mettre en évidence le changement d'hydrophobicité de nos électrodes au cours des différentes étapes, et mesuré par microbalance à quartz (QCM) la masse de produit déposée. Des mesures de spectrométrie

photoélectronique X (XPS) ont mis en évidence, à partir des pourcentages de carbone, l'élimination du surfactant après calcination.

III.B.1.2.1-Influence du potentiel d'électrodéposition appliqué à l'électrode

La voltampérométrie cyclique consiste à appliquer un balayage de potentiel suivi d'un balayage retour à vitesse constante afin de décrire un cycle de potentiel. On mesure l'intensité de courant aux électrodes lors de ce balayage. Si l'on considère une espèce réductrice présente en solution au départ, le pic de courant obtenu au balayage aller traduit l'oxydation de l'espèce réductrice en espèce oxydante avec une densité de courant qui sera positive; au balayage retour, il traduit la réduction de l'espèce oxydante en espèce réductrice avec une densité de courant négative. L'allure et la forme des voltammogrammes dépendent de la nature de la rapidité du système électrochimique considéré et de ses potentiels d'oxydation et de réduction. Cette technique électrochimique permet de caractériser les transferts de matière et la perméabilité au travers des films de silice. En fonction de l'état de recouvrement de la surface de l'électrode, les signaux voltampérométriques d'un système rédox évoluent.

Nous avons réalisé des tests de voltammétrie cyclique sur électrodes d'ITO en présence de la sonde $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ qui présente un système rapide et réversible donnant lieu à deux pics caractéristiques (réduction à $-0,225\text{V}$ et oxydation à $-0,1\text{V}$ vs. électrode au calomel ($\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$)), et de la sonde ferroceneacetonitrile (Figure III.2) $\text{Fc}(\text{CH}_2\text{CN})^+/\text{FcCH}_2\text{CN}$, molécule neutre, caractérisée également par un système rédox rapide et réversible (oxydation à $0,40\text{V}$ et réduction à $0,225\text{V}$ vs. calomel).

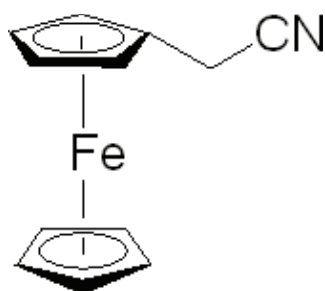


Figure III.2 : Représentation d'une molécule de ferroceneacetonitrile

Nous avons électrodéposé des films sur des plaques d'ITO à différents potentiels pendant un temps assez long pour s'assurer de la formation d'un film; arbitrairement nous avons choisi un temps de 15 secondes. Le potentiel d'électrolyse doit être suffisamment cathodique pour permettre la réduction des protons et de l'eau sur électrode d'ITO. Des expériences préliminaires de voltammétrie cyclique ont montré que la vague de réduction de

l'eau débute vers -1,1 V vs calomel. Nous avons donc testé l'électrodépôt à des potentiels plus cathodiques pour engendrer la génération du catalyseur de condensation OH⁻ par réduction des protons et aussi de l'eau.

Les différents potentiels étudiés ont été -1,2V ; -1,4V et -1,6V. Les différents films obtenus ont été caractérisés par voltammétrie cyclique dans une solution contenant les sondes rédox.

La Figure III.3 représente les voltammogrammes obtenus pour l'espèce Ru(NH₃)₆³⁺ en solution, sur une électrode ITO nue et sur des électrodes après formation d'un film à ces différents potentiels. D'une manière générale, l'intensité du signal voltampérométrique diminue à mesure que le potentiel réducteur augmente. Pour un potentiel de -1.2V la réponse électrochimique est proche de celle du film nu, ce qui traduit que la formation d'ions hydroxydes (OH⁻) est trop faible ou inexistante à ce potentiel pour permettre la formation d'un film à la surface de l'électrode. Pour des potentiels supérieurs, aucun signal électrochimique n'est observé car le film résultant est devenu quasiment imperméable aux ions Ru(NH₃)₆³⁺.

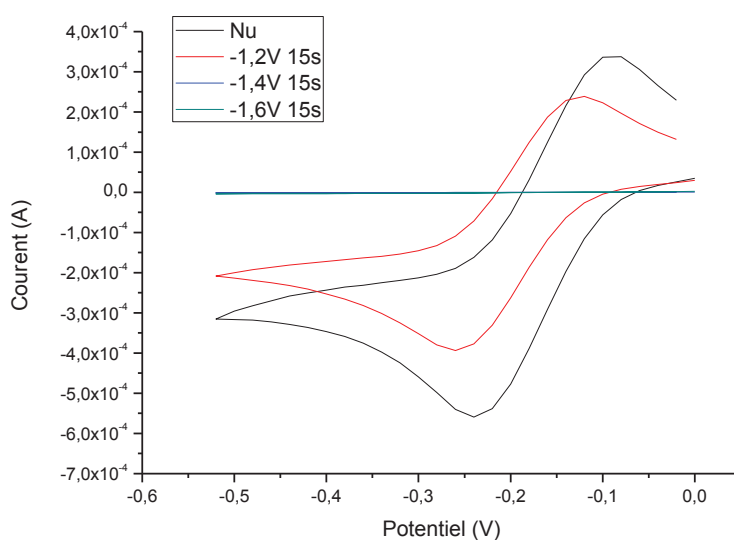


Figure III.3 : Voltammogrammes de Ru(NH₃)₆Cl₃ (5.10⁻³M) en solution dans NaNO₃ 0,1M, sur électrode ITO nue et sur électrode modifiée obtenue à différents potentiels d'électrolyse (E= -1,2V ; -1,4V ; -1,6V vs calomel); Vitesse de balayage : 20 mV.s⁻¹

Dans le cas de la sonde rédox neutre FeCH_2CN (Figure III.4), après dépôt du film à $E = -1.4$ et -1.6V , le système rédox est décalé d'environ 150 mV vers les potentiels positifs. Ce comportement est caractéristique de systèmes rédox plus lents, dont la diffusion à travers le film sans être complètement empêchée est fortement ralentie. D'après la littérature, l'espèce neutre est incorporée par solubilisation dans le surfactant présent dans le film¹⁵⁵. Cependant pour un potentiel appliqué plus faible ($E = -1,2\text{V}$), un faible signal est observé et caractérisé par des potentiels d'oxydation et de réduction identiques au signal obtenu avec l'électrode nue, ce qui confirme également la formation presque inexistante d'un film.

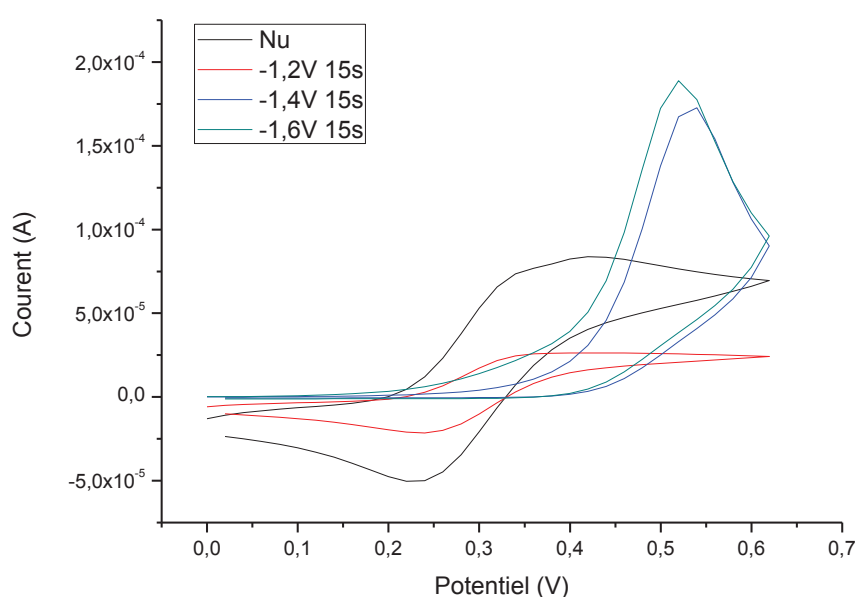


Figure III.4 : Voltammogrammes de FeCH_2CN ($5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) en solution dans NaNO_3 $0,1\text{M}$, sur électrode ITO nue et sur électrode modifiée obtenue à différents potentiels d'électrolyse ($E = -1,2\text{V}$; $-1,4\text{V}$; $-1,6\text{V}$ vs calomel); Vitesse de balayage : $20\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Après traitement thermique des électrodes modifiées (une nuit au four à 60°C) et un lavage avec une solution d'acide chlorhydrique à $0,1\text{M}$, nous avons effectué un second test de voltampérométrie cyclique avec les mêmes couples rédox. Ce traitement a pour effet d'éliminer le surfactant CTAB présent dans le film.

¹⁵⁵ A. Walcarius *Electroanalysis* **2007**, 19, 128

D'après la Figure III.5, l'accès de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ à l'électrode est de nouveau possible car le système rédox, caractéristique de l'ion ruthénium, est similaire à celui obtenu sur électrode nue. La plus faible intensité des signaux est due à l'accessibilité moindre de notre électrode recouverte par un film de silice mésoporeux. Le résultat est identique dans le cas de FcCH_2CN (Figure III.6). L'intensité des systèmes rédox est plus faible due à la vitesse de diffusion de ces espèces qui est plus ralentie dans le film de silice. Ces résultats mettent en évidence l'élimination des micelles de tensioactif lors du traitement thermique et acide des électrodes modifiées.

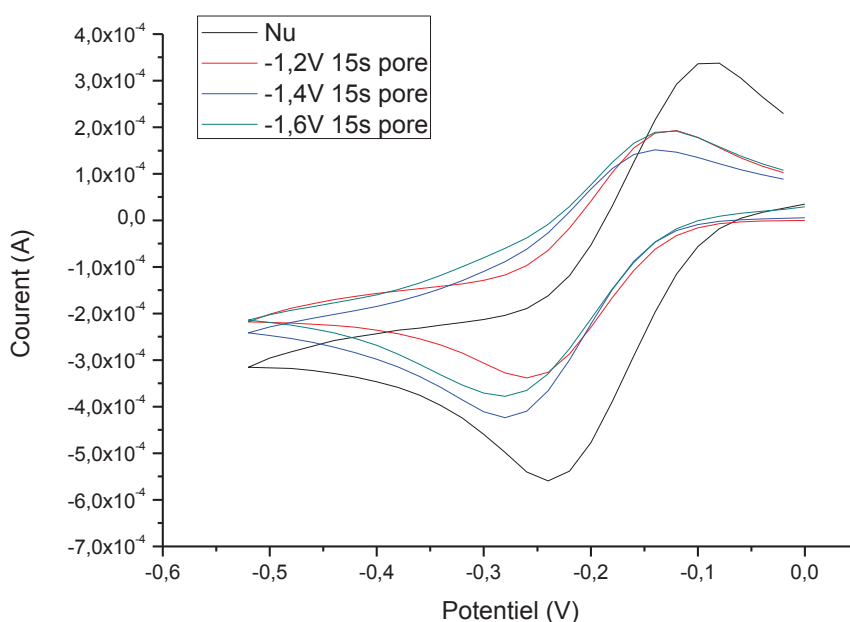


Figure III.5: Voltammogrammes de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ ($5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) en solution dans NaNO_3 0,1M, sur électrode ITO nue et sur électrodes modifiées sans surfactant, obtenues à différents potentiels d'électrolyse ($E = -1,2\text{V}$; $-1,4\text{V}$; $-1,6\text{V}$); Vitesse de balayage : $20\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

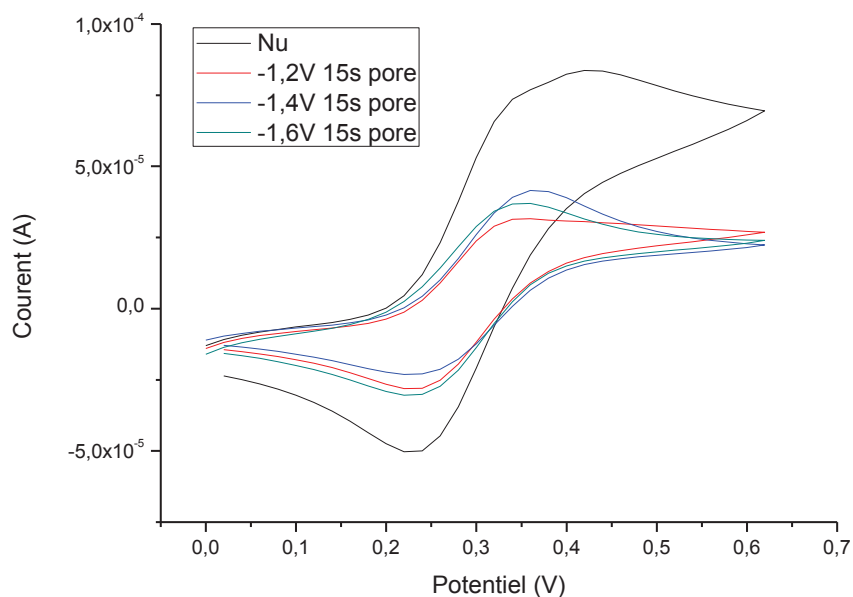


Figure III.6: Voltammogrammes de FeCH_2CN ($5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) en solution dans NaNO_3 0,1M, sur électrode ITO nue et sur électrodes modifiées sans surfactant, obtenues à différents potentiels d'électrolyse ($E = -1,2\text{V}$; $-1,4\text{V}$; $-1,6\text{V}$); Vitesse de balayage : $20\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Ces études électrochimiques nous permettent donc de conclure d'une part, que les films à base de silice électrogénérés recouvrent toute la surface de l'électrode ITO pour des potentiels d'électrolyse supérieurs ou égaux à $-1,4\text{V}$, et d'autre part, que le traitement EtOH/HCl permet de libérer une porosité par extraction des micelles de tensioactif encapsulées dans le film.

III.B.1.2.2-Caractérisation des films par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour obtenir des images et caractériser la surface et la morphologie des films de silice électrodéposés sur les électrodes. Le principe de cette technique est de balayer la surface des échantillons par un faisceau d'électrons de haute énergie, ce qui engendre l'émission d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ceux-ci, issus d'une faible profondeur, sont collectés et vont permettre de reconstruire une image agrandie de la surface de l'échantillon.

L'épaisseur et les caractéristiques morphologiques des films ont été étudiées par cette technique dans les conditions d'électrodéposition $E = -1,4V$ (Figure III.7) et $E = -1,6V$ (Figure III.8) pendant une durée de 15 secondes. Les films obtenus à ces potentiels ont une épaisseur proche de 150 nm. Les images MEB montrent qu'au potentiel d'électrolyse le plus élevé $-1,6V$, les dépôts formés semblent plus rugueux et constitués d'agrégats de particules reliées entre elles dans un arrangement tridimensionnel.

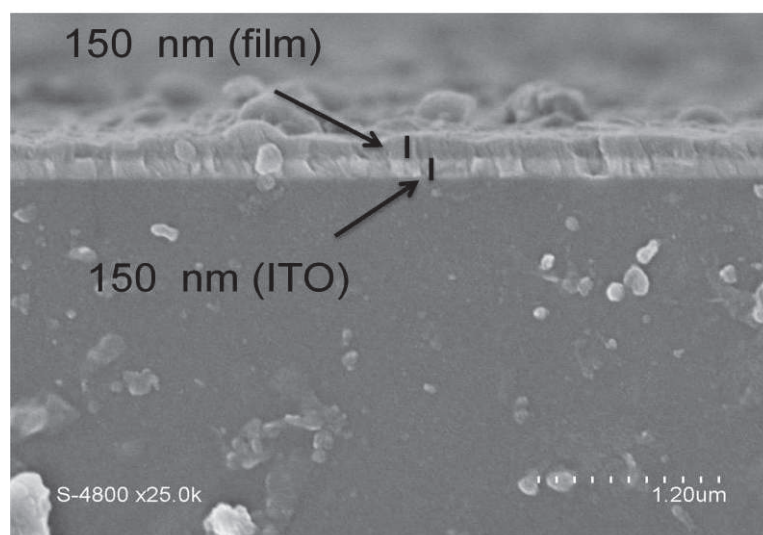


Figure III.7 : Image obtenue en microscopie à balayage d'une électrode d'ITO recouverte d'un film de silice mésoporeux préparé à $-1,4V$ pendant 15 secondes.

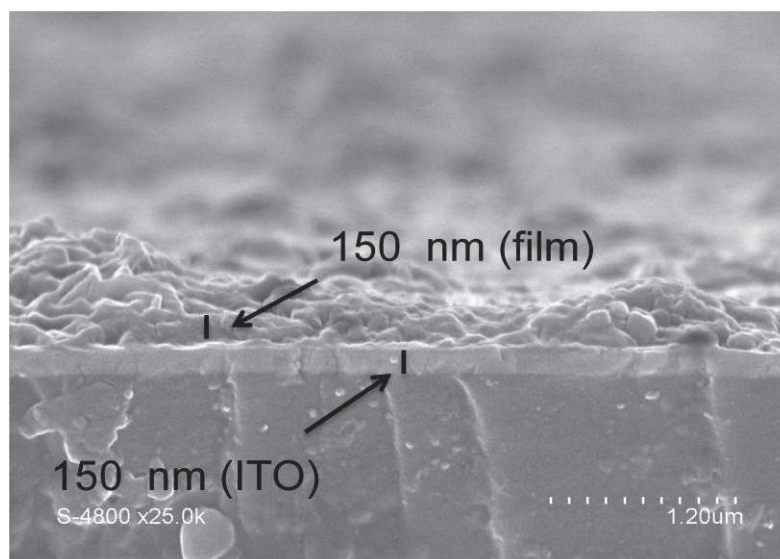


Figure III.8 : Image obtenue en microscopie à balayage d'une électrode d'ITO recouverte d'un film de silice mésoporeux préparé à $-1,6V$ pendant 15 secondes.

La morphologie du film électrodéposé à -1.6V peut s'expliquer par la formation de bulles d'hydrogène concomitantes à la réduction des protons (et de l'eau) lors de la génération du catalyseur de condensation. L'existence de petites particules associées les unes aux autres est compatible avec la catalyse basique appliquée pour induire le processus de polycondensation.

Suite à ces résultats, le potentiel le plus faible $E = -1,4V$, formant un film fin sur la surface de l'électrode d'ITO, sera utilisé pour le reste de cette étude.

III.B.1.2.3- Influence du temps d'électrodéposition

Il a été montré par Walcarius et al. que plus un film électrodéposé est fin, plus il est ordonné¹⁵⁴, et donc plus intéressant pour fonctionnaliser les Si-OH accessibles à l'intérieur des pores. Ce paramètre était moins important pour la poudre de MCM41 car celle-ci étant poreuse, le solvant et les molécules étaient libres de la traverser et ainsi de réagir avec les parois. Dans notre cas, le film étant bloqué d'un côté par l'électrode, le passage du solvant et des molécules au sein des pores est plus difficile lors de la fonctionnalisation.

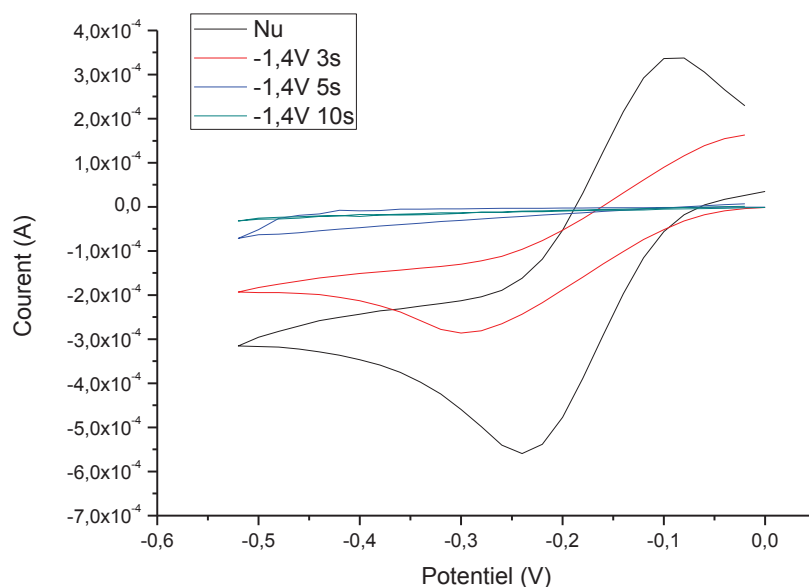


Figure III.9: Voltammogrammes de $Ru(NH_3)_6Cl_3$ ($5 \cdot 10^{-3}M$) en solution dans $NaNO_3$ 0,1M, sur électrode ITO nue et sur électrodes modifiées pour des temps d'électrolyse différents ($t = 3, 5$ et 10 s) à $E = -1,4V$ vs calomel; Vitesse de balayage : $20mV \cdot s^{-1}$

Pour ces raisons nous avons déterminé le temps d'électrolyse le plus faible possible pour former un film fin recouvrant complètement la surface de l'électrode. La Figure III.9 représente les voltammétries cycliques de l'espèce $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, obtenues sur une électrode nue et sur des électrodes après formation d'un film à un potentiel de $-1,4\text{V}$ pour des durées de 3, 5 et 10 secondes. On constate que sur des durées de 5 et 10 s, les films formés ne laissent plus diffuser la sonde rédox de la solution vers la surface de l'électrode car aucun pic d'oxydation ou de réduction n'est observé. Le recouvrement de nos électrodes est donc imperméable aux ions, sauf pour une durée d'électrolyse de 3 secondes où le film formé n'est pas suffisamment uniforme et épais pour empêcher la diffusion de la sonde.

Après traitement thermique ($60\text{ }^\circ\text{C}$ une nuit) et lavage des électrodes avec l'acide chlorhydrique $0,1\text{M}$, nous avons effectué un second test de voltammétrie cyclique des électrodes en présence de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (Figure III.10). Après élimination des micelles de tensioactifs, la sonde rédox diffuse de nouveau jusqu'à la surface de l'électrode. Le décalage de potentiel des signaux rédox semble être dû à l'accumulation possible des ions sur la surface du film de silice par interactions électrostatiques.

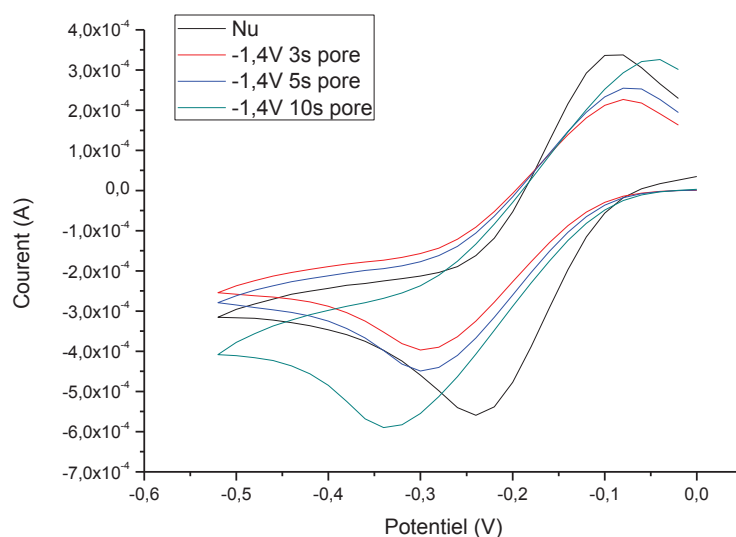


Figure III.10 : Voltammogrammes de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ ($5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) en solution dans NaNO_3 $0,1\text{M}$, sur électrode ITO nue et sur électrodes modifiées sans surfactant pour des temps d'électrolyse différents ($t = 3, 5$ et 10 s) à $E = -1,4\text{V}$ vs calomel; Vitesse de balayage : $20\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Suite à ces résultats nous avons décidé de conserver le temps le plus faible 5 secondes qui permet la structuration la plus adaptée pour la continuité de notre étude.

III.B.1.2.4- Caractérisation des films par microscopie électronique à balayage

Nous avons également caractérisé par MEB le film obtenu par électrodéposition au potentiel -1,4V pendant 5 secondes (Figure III.11).

Cette image montre que pour un temps d'électrolyse de 5s, un film deux fois plus fin (65 nm) est formé par comparaison avec le temps d'électrolyse de 15s (voir Figure III.7). Le film obtenu semble plus homogène et présente moins d'agrégats de particules reliées entre elles dans un arrangement tridimensionnel.

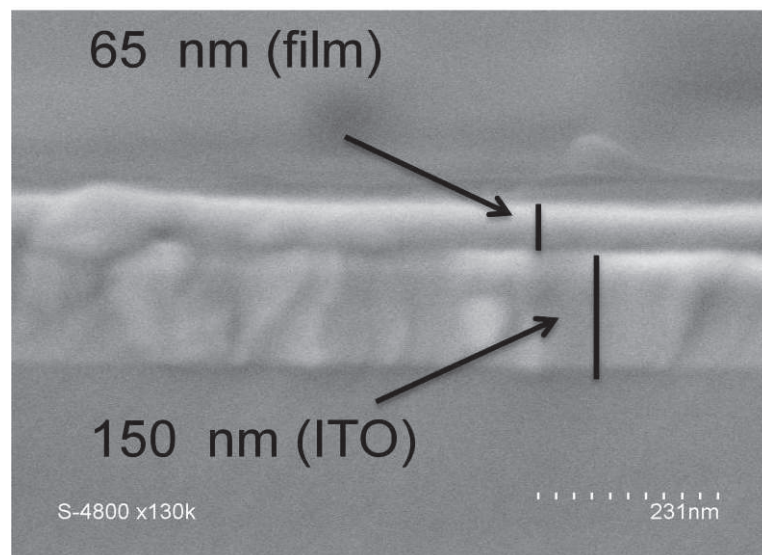


Figure III.11 : Image obtenue en microscopie à balayage d'une électrode d'ITO recouverte d'un film de silice mésoporeux préparé à -1,4V pendant 5 secondes.

III.B.1.2.5-Angle de contacts

L'angle de contact est l'angle sous lequel une interface liquide/vapeur rencontre une surface solide. L'angle de contact est spécifique pour un système donné et est déterminé par les interactions entre les trois interfaces. Le plus souvent, le concept est illustré par une petite goutte de liquide reposant sur une surface plane horizontale solide.

Considérons une goutte de liquide sur une surface solide. Si le liquide est très fortement attiré par la surface solide, la goutte est complètement étalée sur la surface solide et l'angle de

contact est proche de 0° . Si les interactions entre le solide et le liquide sont moins fortes, l'angle de contact est supérieur.

Nous avons évalué l'hydrophobicité de nos électrodes avant et après l'élimination des surfactants. Les surfactants sont composés d'une tête polaire proche de la paroi et remplissent les pores de silice avec leurs queues aliphatiques. Après leur élimination, le comportement d'une goutte d'eau déposée sur l'électrode est différent (Figure III.12).

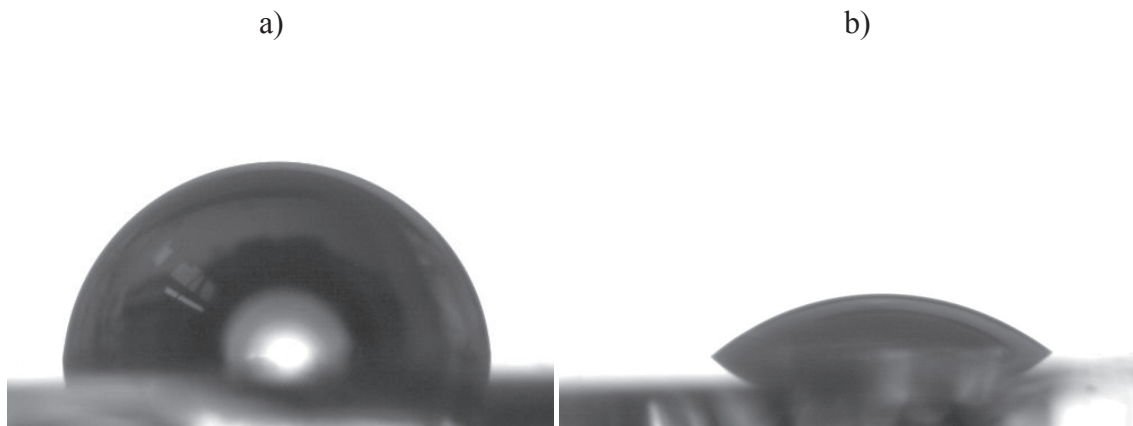


Figure III.12 : Angle de contact d'une goutte d'eau à la surface de l'électrode d'ITO a) après électrodéposition d'un film silicé et b) après élimination du surfactant.

L'angle de contact de la goutte d'eau passe de $94,5^\circ$ pour une électrode possédant encore le surfactant à un angle de $23,5^\circ$ après son élimination. Le film électrodéposé de nature siloxane Si-OH est donc fortement hydrophile. De plus la structure mésoporeuse fournit des microcapillarités qui augmentent l'effet hydrophile observé. Ce résultat confirme également l'élimination des surfactants des films après traitement thermique et acide.

III.B.1.2.6-Spectrométrie de Photoélectrons X

C'est une méthode qui concerne l'analyse des couches superficielles et qui permet l'identification des éléments chimiques contenus dans l'échantillon, ainsi que leur état de valence. Cette technique est basée sur la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés de l'échantillon quand celui-ci est irradié par des rayons X d'énergie $h\nu$: c'est l'effet photoélectrique. La profondeur d'analyse de la surface d'un échantillon est comprise entre 1 et 10 nm. Le spectre obtenu permet de remonter à la spéciation d'un élément chimique, ou la distinction entre ses différentes formes de liaison possibles, à la surface de l'échantillon. Des états de valence, de coordination ou de degrés d'oxydation différents peuvent entraîner un déplacement chimique, c'est-à-dire une variation de l'énergie de liaison. L'électron peut

quitter l'échantillon et être mesuré si l'énergie incidente est suffisante pour que l'électron puisse passer d'un niveau initial au niveau du vide. L'électron est alors émis avec une certaine énergie cinétique. On collecte l'énergie des électrons émis et le spectre de photoémission reporte le nombre d'électrons par valeur d'énergie collectée.

On applique la relation de conservation de l'énergie : $h\nu + E_i(N) = E_{cin} + E_f(k, N-1)$ avec h constante de Planck, ν fréquence de radiation d'onde lumineuse incidente, $E_i(N)$ l'énergie totale du système initial à N électrons, et $E_f(k, N-1)$ l'énergie du système final à $N-1$ électrons. E_{cin} est l'énergie cinétique du photon émis. Les spectres sont exprimés en fonction de l'énergie de liaison E_L : $h\nu = E_{cin} + E_L$.

L'échantillon est conditionné sous vide afin d'éviter les interactions des électrons avec l'atmosphère, dans le souci de conserver toute leur énergie. Cette technique nous a été utile pour étudier la composition de la surface de nos films à base de silice électrodéposés avant et après l'élimination du surfactant. Le tableau III.1 synthétise les valeurs des pourcentages atomiques pour le carbone, la silice et l'oxygène.

Tableau III.1 : Pourcentages atomiques de carbone, de silice et d'oxygène mesurés par XPS pour un film à base de silice électrodéposé sur une électrode d'ITO à -1,4V pendant 5 secondes avant et après extraction du surfactant.

Atome	Pourcentages atomiques (mesurés par XPS)		
	C	Si	O
Avant extraction du CTAB	41,57 %	17,82 %	39,58 %
Après extraction du CTAB	29,96 %	21,78 %	46,61 %

L'étape de quantification consiste à compter les électrons émis par les différents constituants du matériau. Sans l'utilisation d'échantillons de référence, l'ensemble des électrons collectés est considéré comme représentant 100% des constituants de l'échantillon. Il s'agit donc d'une méthode de semi-quantification. On obtient des pourcentages atomiques pour chacun des constituants.

Le pourcentage de carbone diminue après l'extraction du surfactant, qui est composé d'une chaîne de 16 carbones. Ce résultat confirme l'élimination des surfactants des films

après traitement thermique et acide. Si le pourcentage de carbone diminue, les pourcentages de silices et d'oxygènes présents augmentent relativement.

Dans l'échantillon mesuré après extraction, on observe la présence de carbone provenant probablement de pollutions extérieures tel que le gaz carbonique qui ce serait adsorbé à la surface des pores (l'XPS analyse la surface du film sur environ 5 nm de profondeur) et de traces de surfactant encore présentes.

III.B.1.2.7-Microbalance à Cristal de Quartz

La microbalance à cristal de quartz (Quartz Crystal Microbalance : QCM) est une technique précise qui permet de mesurer les variations de masse très faibles à la surface d'une électrode. C'est une méthode très sensible basée sur les propriétés piézo-électriques du quartz qui consiste à mesurer les changements mécaniques d'un cristal à la fréquence de résonance.

La relation de Sauerbrey¹⁵⁶ traduit le lien qu'il existe entre la variation de masse à la surface du quartz et la variation de sa fréquence de résonance. En effet, la variation de masse (Δm) se traduit par une variation de la fréquence de résonance (ΔF). Pour une prise de masse sur la surface de l'électrode, la fréquence diminue (et inversement).

$$\Delta F = \frac{-2f_0^2}{A\sqrt{\mu_q\rho_q}} \Delta m$$

Avec f_0 pour fréquence de résonance initiale du quartz, ΔF le changement de fréquence, Δm le changement de masse, A la surface piézoélectrique active du cristal qui est de 0,503 cm², ρ_q la masse volumique du quartz et μ_q le module de cisaillement du quartz dont la valeur de leur racine est de $4,4255 \cdot 10^5$.

Les résonateurs à cristal de quartz se présentent sous forme de disques de quelques centaines de micromètres d'épaisseur et sont recouverts par une électrode métallique d'or (fine couche de quelques centaines de nanomètres) contrairement à nos électrodes d'ITO, ainsi les résultats obtenus lors de ces tests n'ont pas de valeurs prédictive sur les masses déposées mais permettent de confirmer la déposition ou l'élimination de produits sur la surface.

¹⁵⁶ G. Sauerbrey *Zeitschrift Fur Physik* **1959**, 155, 206

En suivant la fréquence du quartz sous vide, cette technique nous permet de suivre la masse de matériau électrodéposé. Le tableau III.2 indique les valeurs de fréquence de résonance et la masse de composé correspondante sur la surface de l'électrode lors de l'électrodéposition à -1,4V pendant 5 secondes avant et après l'extraction du surfactant.

Tableau III.2 : Fréquence du quartz pour un film à base de silice électrodéposé sur une électrode d'or à -1,4V pendant 5 secondes avant et après extraction du surfactant et la masse calculée correspondante

Etape	Fréquence (en Hz)	Masse (en μg)
Electrode nue	5997038,3	0
Electrode avec surfactant	5992081,0	30,68
Electrode sans surfactant	5992711,4	26,78

On observe bien une diminution de la masse du film électrodéposé après élimination du surfactant. Cependant, ces tests étant effectués sur une électrode d'or, les valeurs de masse absolue ne sont pas à prendre en compte car nos électrodes modifiées sont déposées sur des surfaces d'ITO.

III.B.2-Fonctionnalisations du MCM41 en milieux hydrophobe

Dans le but de former des films hydrophobes nous avons ajouté des fonctions alkyles aux parois des films mésoporeux électrodéposés.

III.B.2.1-Mises en places de différentes fonctionnalisations hydrophobes

La fonctionnalisation hydrophobe a été effectuée avec deux types de groupement lipophile, le dichlorodiméthylsilane (DMS) ou l'octadécyltrichlorosilane (ODS). Ces molécules réagissent avec les groupements Si-OH présents sur la surface interne du matériau commercial MCM41-Mesosyl pour former une liaison covalente forte (Si-O-Si). La fonctionnalisation est faite à 60 °C pendant plusieurs heures dans le toluène, où les électrodes sont mises en présence d'une solution à $5 \cdot 10^{-2}$ M du composé DMS ou ODS (Figure III.13). Les électrodes fonctionnalisées sont ensuite rincées au toluène et au dichlorométhane puis séchées avant d'être testées.

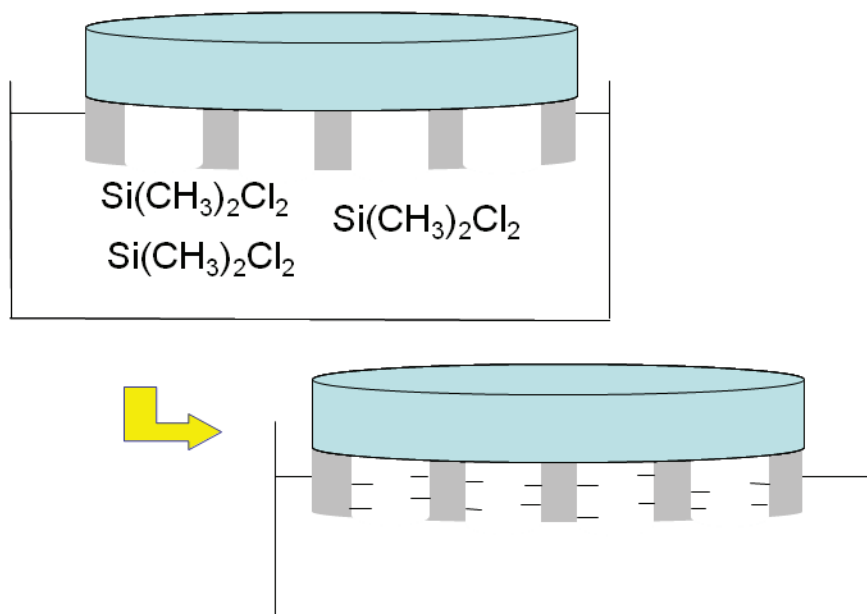


Figure III.13-Préparation d'une électrode fonctionnalisée par un groupement lipophile

III.B.2.2-Caractérisations des électrodes fonctionnalisées

Pour mettre en évidence la fonctionnalisation de nos films, nous avons réalisé des tests de voltammétrie cyclique en présence de l'ion $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$. Nous avons également effectué des tests d'angles de goutte pour mettre en évidence le changement d'hydrophobicité de nos électrodes au cours de cette étape, et mesuré par microbalance à quartz (QCM) le changement de masse provoqué par cette fonctionnalisation. Des mesures de spectrométrie photoélectronique X (XPS) ont mis en évidence, à partir des pourcentages de carbone, l'ajout de chaînes alkyles.

III.B.2.3-Influence du temps de fonctionnalisation

L'ajout de fonctions hydrophobes aux parois empêche le passage d'eau à travers le film électrodéposé sur l'électrode. Par exemple dans le cas de fonctionnalisation par DMS, la réponse rédox de l'ion $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ est donc plus difficile à mesurer au fur et à mesure de la fonctionnalisation des parois de l'électrode (Figure III.14). Ainsi nous avons pu déterminer que le temps de trempage nécessaire pour obtenir un film fortement hydrophobe est d'une nuit dans une solution de DMS. Le résultat est identique dans le cas de la fonctionnalisation hydrophobe par ODS.

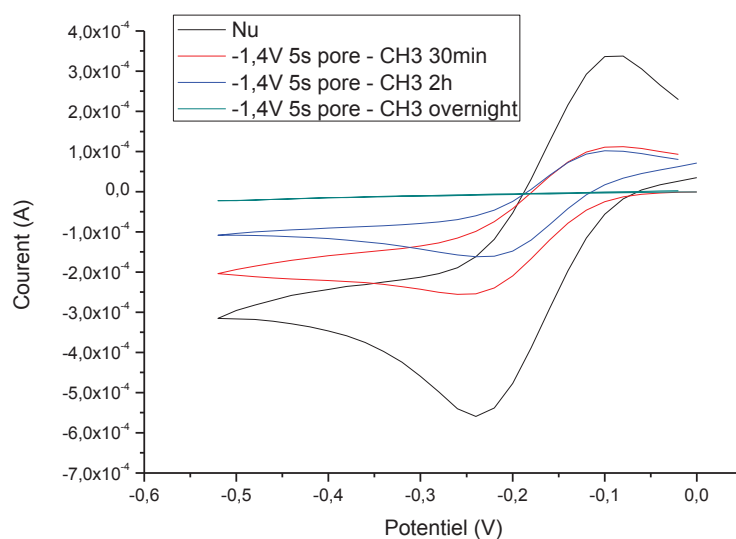


Figure III.14 : Voltammogrammes de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ (5.10^{-3}M) en solution dans NaNO_3 0,1M, sur électrode ITO nue et sur électrodes modifiées sans surfactant pour différents temps de fonctionnalisation avec DMS; Vitesse de balayage : 20mV.s^{-1}

III.B.2.4-Angle de contacts

Nous avons évalué l'hydrophobicité de nos électrodes avant et après l'ajout du groupement dichlorodiméthylsilane par trempage dans une solution pendant une nuit. En présence du DMS, les fonctions Si-OH des parois sont remplacées par les fonctions Si-O-CH₃, ce qui rend les parois hydrophobes (Figure III.12).

L'angle de contact de la goutte d'eau passe de $23,5^\circ$ (Figure III.12) pour une électrode possédant un film électrodéposé de nature siloxane Si-OH à un angle de $81,9^\circ$ après la fonctionnalisation des parois. Ce résultat confirme la création d'un environnement hydrophobe à la surface du film mésoporeux.

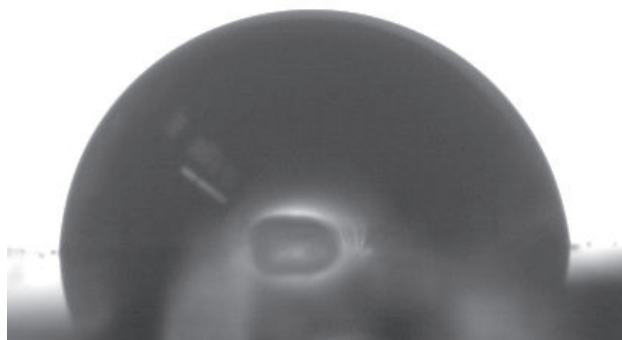


Figure III.15 : Angle de contact d'une goutte d'eau à la surface de l'électrode après fonctionnalisation du film par le dichlorodiméthylsilane

III.B.2.5-Spectrométrie de Photoélectrons X

La composition de la surface de nos films après l'ajout d'une fonction CH_3 a été déterminée par XPS. Le tableau III.5 indique ainsi que le pourcentage de carbone augmente fortement après cette étape. Les pourcentages de silice et d'oxygène diminuent sur l'ensemble de la composition de la surface étudiée.

Ce résultat confirme la fonctionnalisation hydrophobe de nos films après trempage une nuit dans une solution contenant du dichlorodiméthylsilane.

Tableau III.5 : Pourcentages atomiques de carbone, de silice et d'oxygène mesurés par XPS pour un film à base de silice électrodéposé sur une électrode d'ITO à -1,4V pendant 5 secondes avant et après extraction du surfactant et après fonctionnalisation avec le DMS.

Atome	Pourcentages atomiques (mesurés par XPS)		
	C	Si	O
Avant extraction du CTAB	41,57 %	17,82 %	39,58 %
Après extraction du CTAB	29,96 %	21,78 %	46,61 %
Après fonctionnalisation	56,08 %	13,60 %	30,03 %

III.B.2.6-Microbalance à Cristal de Quartz

Le tableau III.6 indique les valeurs de fréquence de résonance et la masse de composé correspondante déposée sur la surface de l'électrode lors de sa fonctionnalisation en présence de DMS, après trempage pendant une nuit. On observe une légère augmentation de la masse du film après ajout de DMS, ce qui confirme que le film a été fonctionnalisé.

Tableau III.6 : Fréquence du quartz pour un film à base de silice électrodéposé sur une électrode d'or à -1,4V pendant 5 secondes avant et après fonctionnalisation des parois par DMS et la masse calculée correspondante

Etape	Fréquence (en Hz)	Masse (en μg)
Electrode nue	5997038,3	0
Electrode avant fonctionnalisation hydrophobe	5992711,4	26,78
Electrode après fonctionnalisation hydrophobe	5992435,3	28,49

III.B.3-Confinement hydrophobe du fullerène

Dans le chapitre II, nous avons montré que le fullerène peut être incorporé à un matériau mésoporeux hydrophobe. Nous avons testé plusieurs conditions afin d'optimiser l'incorporation du fullerène dans les films mésoporeux hydrophobes (Figure III.16).

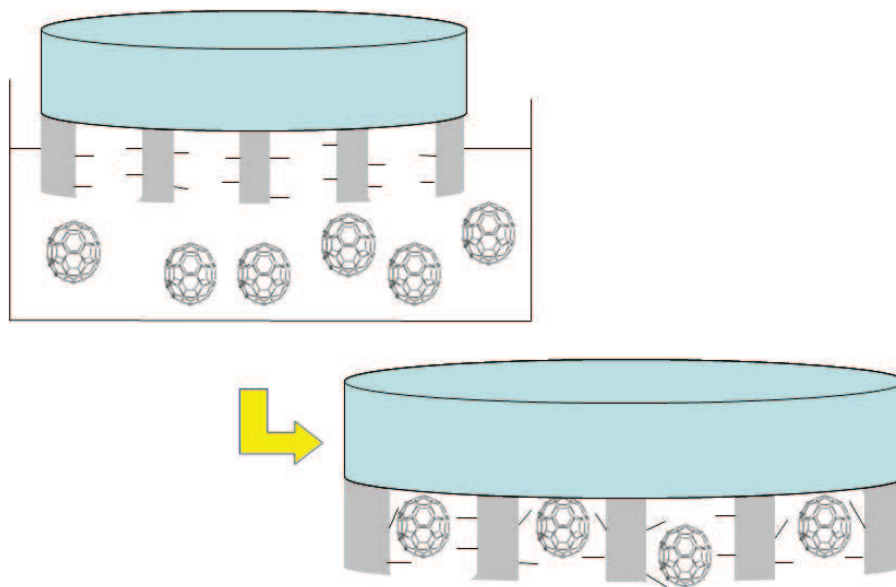


Figure III.16-Préparation d'une électrode confinant du fullerène.

III.B.3.1-Confinement du fullerène en solution

Le confinement hydrophobe du fullerène a été testé dans les électrodes modifiées avec les deux types de groupement lipophile, le dichlorodiméthylsilane (DMS) ou l'octadécyltrichlorosilane (ODS). La fonctionnalisation est faite pendant plusieurs heures dans le toluène, où les électrodes sont mises en présence d'une solution à 5.10^{-2} M de fullerène. Les électrodes fonctionnalisées sont ensuite rincées au toluène et au dichlorométhane puis séchées avant d'être testées.

Les voltammogrammes obtenus ne présentent aucun signal caractéristique du fullerène ce qui implique que l'incorporation ne s'effectue pas (ou très faiblement) dans ces conditions. Le solvant étant trop apolaire, les molécules restent en solution. Cependant, le fullerène étant peu soluble dans un milieu plus polaire, le confinement ne peut se faire par cette méthode.

III.B.3.2-Confinement du fullerène par évaporation

Dans un second temps, nous avons donc décidé de confiner le fullerène dans les pores par évaporation de toluène. Les molécules ne pouvant plus rester en solution, elles doivent rentrer dans le film hydrophobe. Ceci est vrai pour une fonctionnalisation avec le DMS, les pores étant encore assez grand pour incorporer la molécule. Cependant, le confinement n'a pas lieu avec une fonctionnalisation par l'octadécyltrichlorosilane. Contrairement à nos essais avec une poudre, le passage du solvant et des solutés dans les pores n'est pas facilité car fermé du côté de l'électrode. Les chaînes octadécyles dans un solvant apolaire doivent gêner l'entrée de nos molécules, rendant la fonctionnalisation de nos pores jusqu'à l'électrode bien plus difficile à atteindre que des pores fonctionnalisés par un groupement méthyle.

III.B.3.2.1-Caractérisation des électrodes après confinement de fullerène

Pour nous assurer du confinement de fullerène au sein des films hydrophobes, nous avons comparé les voltammogrammes du fullerène en solution sur une électrode nue et après un essai de confinement sur une électrode fonctionnalisée ou non par le DMS.

En solution (mélange 50/50 d'acétonitrile et de toluène), le fullerène (5.10^{-2} M) est caractérisé par un premier pic de réduction à $-0,6V$ ($C_{60} + 1e^{-} \longrightarrow C_{60}^{\cdot -}$) et d'oxydation à $-0,42V$ ($C_{60}^{\cdot -} \longrightarrow C_{60} + 1e^{-}$) sur électrode d'ITO nue (Figure III.17). D'après la littérature, le fullerène présente 6 systèmes rédox dont les potentiels dépendent fortement de

la nature du solvant^{157,158}. Sur électrode modifiée par le film mésoporeux de silice et après avoir essayé de confiner du fullerène par évaporation, le voltammogramme ne présente aucun système rédox, ce qui signifie que la silice possède peu d'affinités vis-à-vis du C₆₀. Les molécules hydrophobes ne diffusent pas à l'intérieur des pores non fonctionnalisés. Aucun signal caractéristique du fullerène n'est observé après fonctionnalisation des pores par les molécules de DMS. Cependant après confinement du fullerène selon le protocole établi (évaporation du toluène), dans une solution exempte de fullerène, le voltammogramme présente un système irréversible (pic de réduction vers -0.8V et pic d'oxydation à -0.3V), caractéristique du fullerène immobilisé dans des films¹⁵⁹. Ces tests électrochimiques confirment le confinement d'une molécule hydrophobe par interactions d'auto-assemblage au sein du matériau mésoporeux.

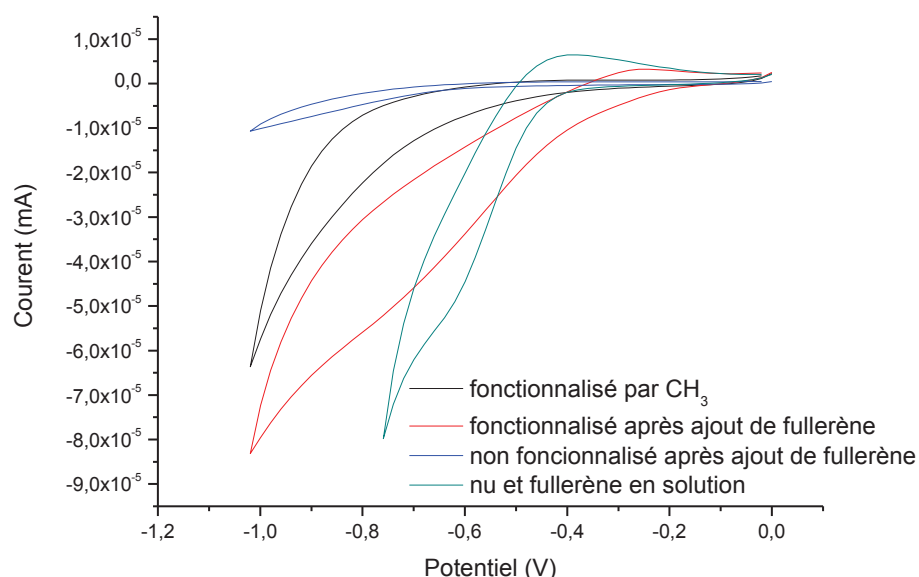


Figure III.17 : Voltammogrammes de C₆₀ en solution dans mélange acétonitrile/Toluène (50/50) sur ITO nue, sur électrode modifiée non fonctionnalisée par DMS et sur électrode modifiée et fonctionnalisée par DMS. Comparaison avec le voltammogramme d'une électrode fonctionnalisée après incorporation de C₆₀ dans un milieu acétonitrile/Toluène exempt de C₆₀; Vitesse de balayage : 100mV.s⁻¹

¹⁵⁷ P. Innocenzi and G. Brusation *Chem. Mater.* **2001**, 13 3126

¹⁵⁸ C. H. Lee, T. S. Lin, H. P. Lin, Q. Zhao, S. B. Liu and C. Y. Mou *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 57, 199

¹⁵⁹ N. M. Alpatoya, N. F. Gol'dshleger, E. V. Ovsyannikova *Russ. J. Electrochem.* **2008**, 44, 78

III.B.3.2.2-Angle de contacts

Pour confirmer ce résultat, l'hydrophobicité avant et après l'ajout de fullerène par évaporation est étudié. Le groupement fullerène étant hydrophobe et remplissant les pores, l'angle de contact de la goutte d'eau passe de 81,9° à un angle de 112,6° après son incorporation (Figure III.18).

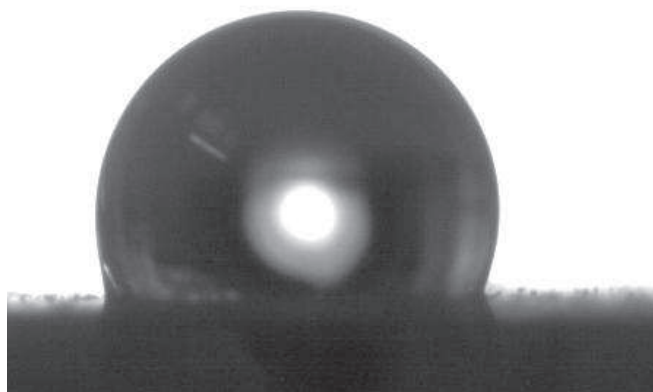


Figure III.18 : Angle de contact d'une goutte d'eau à la surface de l'électrode après confinement de fullerène

III.B.3.2.3-Spectrométrie de Photoélectrons X

La composition de la surface de nos films est déterminée par XPS. Le tableau III.7 permet de déterminer que la quantité de carbone présent dans notre film a bien augmenté après l'incorporation de fullerène C₆₀. Les pourcentages de silice et d'oxygène diminuent sur l'ensemble de la composition de la surface étudiée.

Tableau III.7 : Pourcentages atomiques de carbone, de silice et d'oxygène (mesurés par XPS) obtenus pour un film à base de silice électrodéposé sur une électrode d'ITO à -1,4V pendant 5 secondes avant et après extraction du surfactant, après fonctionnalisation hydrophobe et confinement de fullerène

Atome	Pourcentages atomiques (mesurés par XPS)		
	C	Si	O
Avant extraction du CTAB	41,57 %	17,82 %	39,58 %
Après extraction du CTAB	29,96 %	21,78 %	46,61 %
Après fonctionnalisation	56,08 %	13,60 %	30,03 %
Après fullerène	64,80 %	10,90 %	24,18 %

III.B.3.2.4-Microbalance à Cristal de Quartz

Le tableau III.8 indique les valeurs de fréquence de résonance et la masse de composé correspondante sur la surface de l'électrode lors d'ajout de fullerène par évaporation dans nos films mésoporeux hydrophobes. L'augmentation de la masse du film après l'ajout de fullerène confirme que la molécule est incorporée dans le film.

Tableau III.8 : Fréquence du quartz pour un film à base de silice électrodéposé sur une électrode d'or à -1,4V pendant 5 secondes avant et après confinement de fullerène et la masse calculée correspondante

Etape	Fréquence (en Hz)	Masse (en µg)
Electrode nu	5997038,3	0
Electrode avant fullerène	5992435,3	28,49
Electrode après fullerène	5991152,3	36,43

III.C-Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons formé des matériaux mésoporeux hydrophobes pour la séquestration non-covalente d'un composé électro-actif, le C₆₀, qui a pu être ainsi confiné à la surface d'une électrode modifiée. Nous avons, d'une part, optimisé les paramètres électrochimiques opérationnels pour former un film mésoporeux nanométrique et déterminé la méthode optimale afin de confiner du fullerène par interactions hydrophobes dans les pores du film.

Les différentes électrodes ont été caractérisées par voltampérométrie cyclique, mesure d'angle de contact, spectrométrie de photoélectrons X, microbalance à cristal de quartz et microscopie électronique à balayage. Les résultats confirment la formation de films mésoporeux fonctionnalisés par des groupements hydrophobes et le confinement de molécules possédant des propriétés électrochimiques dans les pores.

L'utilisation des systèmes mésoporeux fonctionnant sur la base d'interactions supramoléculaires à la surface d'électrode représente une voie prometteuse pour former de nouveaux capteurs électrochimiques. De plus la nature des interactions hydrophobes étant proche de celles formées par une bicouche lipidique, le confinement d'enzymes non dénaturées pourrait être réalisé par cette méthode pour des applications dans le domaine des biocapteurs.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés aux systèmes supramoléculaires organisés qui forment des canaux membranaires au sein des bicouches lipidiques et qui peuvent être confinés dans des matrices mésoporeuses hydrophobes.

Grâce aux propriétés intrinsèques d'auto-assemblage, différents composés synthétisés dans ce travail sont capables de s'organiser ou de complexer des ions ou des molécules d'eau au moyen d'interactions faibles non-covalentes. De ce fait, ces systèmes peuvent être utilisés pour la construction de nouveaux dispositifs membranaires bioinspirés, adaptatifs pour la sélection et la séparation des espèces ioniques ou moléculaires.

Ces systèmes ont été utilisés également pour une application électrochimique avec des perspectives intéressantes en électroanalyse pour la réalisation de biocapteurs. Les recherches dans le domaine des systèmes biomimétiques sont en pleine expansion depuis plusieurs années.

Les matériaux élaborés ont été caractérisés au niveau structural et morphologique par différentes techniques : la RMN ^1H , la RMN DOSY, la diffraction des rayons X, la modélisation moléculaire par simulation Monte Carlo, la DLS, la spectroscopie infrarouge, l'absorption-désorption d'azote, la voltampérométrie cyclique, la microscopie électronique à balayage, la mesure d'angle de contact, la Spectrométrie de photoélectrons X et la microgravimétrie par balance à Quartz – QCM.

Dans le premier chapitre nous avons étudié la formation de canaux ioniques membranaires obtenus par auto-association de molécules bolaformes. En premier lieu nous avons synthétisé une librairie de molécules bolaformes que nous avons caractérisées en solution et à l'état solide. Nous avons ainsi déterminé que plusieurs d'entre elles forment des structures tubulaires, de type canal, incorporant des molécules d'eau.

Après avoir étudié la structuration de l'eau et d'ions dans ces canaux, par modélisation moléculaire, nous avons effectué des tests de transport ionique à travers des bicouches lipidiques suivis par fluorimétrie. Nous avons ainsi confirmé que les structurations cristallines obtenues dans des solvants organiques sont les mêmes qui s'organisent de manière à faire passer de l'eau et des cations dans des membranes bicouches lipidiques. Puis nous avons déterminé les paramètres optimaux pour l'utilisation de nos molécules bolaformes en tant que systèmes canaux membranaires. De plus, un transport spécifique d'eau au sein d'une membrane a été mis en évidence pour des assemblages supramoléculaires synthétiques.

La deuxième partie de ce manuscrit a été consacrée à la préparation de matériaux mésoporeux hybrides fonctionnalisés par des groupements hydrophobes. Par cette approche nous avons créé des environnements proches de ceux présents au sein de la membrane biologique. Nous avons donc étudié l'incorporation de molécules biologiques, synthétiques ou électroactives pouvant avoir accès à des environnements hydrophobes.

Ainsi en exploitant les caractéristiques mésoporeuses des matériaux inorganiques obtenus par procédé sol-gel, structurés par un surfactant, nous avons étudié la fonctionnalisation possible de ces matériaux par des groupements organiques alkyles. Cette fonctionnalisation a été suivie par spectroscopie infrarouge et diffraction des rayons X pour confirmer la formation d'un matériau hydrophobe.

Puis, nous avons confiné différentes molécules et étudié leurs structurations au sein de ces matériaux par spectroscopie infrarouge, diffraction des rayons X et par adsorption – désorption d'azote. Nous avons ainsi réussi à obtenir plusieurs matériaux avec des propriétés de transport différentes par confinement supramoléculaire.

Parmi les matériaux ainsi préparés, des tests d'interactions biologiques, des transporteurs spécifiques ou des matériaux contenant des molécules électroactives ont été obtenus.

L'incorporation de nouvelles fonctions par des interactions faibles de type force de Van der Waals a permis d'obtenir de nouveaux matériaux dont les arrangements sont proches de ce que l'on peut obtenir dans la nature au sein de membranes vésiculaires.

La troisième partie a concerné l'étude de ces sol-gel mésoporeux à la surface d'électrodes d'ITO. Nous avons d'abord optimisé les paramètres électrochimiques (temps et potentiel d'électrolyse) pour former un film fin et les paramètres physico-chimiques pour fonctionnaliser les parois de la silice par des chaînes alkyles. Nous avons mis en évidence l'incorporation d'une molécule lipophile et électroactive, le fullerène. Nous avons ainsi réussi à obtenir un nouveau type de confinement pour des électrodes.

Chaque étape de fonctionnalisation a été mise en évidence par voltampérométrie cyclique. Les films obtenus ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage pour déterminer leur épaisseur et leur structuration, par mesure d'angle de contact pour déterminer leur hydrophobicité, par spectrométrie de photoélectrons X et par microbalance à cristal de quartz pour confirmer la formation de films mésoporeux et fonctionnalisés.

En perspective, ce nouveau type de confinement pourra ainsi permettre d'obtenir des électrodes modifiées par des enzymes ou des molécules biologiques non dénaturées pour la réalisation de biocapteurs.

Nous avons ainsi décrit et caractérisé tout au long de ce mémoire, différents systèmes, dont la construction est essentiellement basée sur des interactions supramoléculaires multiples. De tels systèmes pourraient être utilisés dans des méthodes de séparation ou pour la réalisation de biocapteurs.

Production Scientifique

Durant les 3 années de thèse, diverses collaborations et le travail présenté dans ce manuscrit ont fait l'objet de présentations orales, de poster, de publications dans divers journaux scientifiques. En voici la liste :

Publications :

1. S. Mihai, Y. Le Duc, D. Cot, M. Barboiu, Sol-gel selection of hybrid G-quadruplex architectures from dynamic supramolecular guanosine libraries, *J. Mater Chem*, **2010**, 20, 9443–9448.
2. M. Barboiu, A. Cazacu, S. Mihai, Y.-M. Legrand, G. Nasr, Y. Le Duc, E. Petit, A. van der Lee, Dynamic constitutional hybrid materials-toward adaptive self-organized devices, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2010**, DOI : 101016/j.micromeso.2010.10.009.

Proceedings :

1. M. Barboiu, A. Cazacu, Y. Le Duc, G. Nasr, Membranes mésoporeuses nanostructures dynamiques, Proceeding-Matériaux 2010, Nantes, 18-22 octobre **2010**, France. ISBN 978-2-9528-1403-4.
2. Y. Le Duc, E. Mahon, S. Mihai, Y.M. Legrand, S. Tingry, A. van der Lee, M. Barboiu, Self-organized supramolecular ionic-channels in bilayer and polymeric membranes, Proceeding of European Membrane Summer School, Bucharest, Romania, 14-19 June **2010**.

Communications orales :

1. Yann Le Duc, M. Barboiu, Keynote Lecture, Self-organized supramolecular ionic-channels in bilayer and polymeric membranes, North American Membrane Society NAMS-**2010** meeting 17-22 July, 2010, Washington, USA.
2. Yann Le Duc, A. Cazacu, G. Nasr, M. Barboiu, Membranes mésoporeuses nanostructures dynamiques, Matériaux **2010**, Nantes, 18-22 octobre 2010, France.
3. Yann Le Duc, E. Mahon, S. Mihai, Y.M. Legrand, S. Tingry, A. van der Lee, M. Barboiu, Self-organized supramolecular ionic-channels in bilayer and polymeric membranes, Proceeding of European Membrane Summer School, Bucharest, Romania, 14-19 June **2010**.
4. Yann Le Duc, M. Barboiu, Dynamic biomimetic membranes: toward an adaptive ion-channels systems, Euromembrane 2009, Montpellier, France 6-10 september, **2009**.
5. Simona Mihai, Y. Le Duc, M. Barboiu, Dynamic biomimetic membranes: toward an adaptive neuroreceptors systems, Euromembrane 2009, Montpellier, France 6-10 september, **2009**.

Poster :

1. Y. Le Duc, M. Barboiu, S. Tingry, Synthèse par électrochimie de capteurs à base de matériaux hybrides mésoporeux orientés. Incorporation de Fullerène par interactions supramoléculaires, XII^{ème} colloque du Groupe Français de Bioélectrochimie, Lacanau, France, 17-20 mai **2010**.
2. Y. Le Duc, S. Mihai, M. Barboiu, Dynamic hybrid materials for constitutional self-instructed devices, Ist International Conference on Multifunctional Hybrid and nanomaterials, Tours, France, 15-19 March **2009**.

Partie Expérimentale

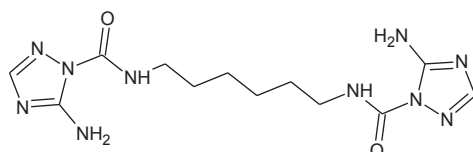
Conditions générales

- Solvants Carlo Erba for analysis, utilisés sans purification supplémentaire.
- Utilisation d'eau Milli Q, pour les expériences de transport et l'électrochimie.
- Les spectres RMN du proton ont été enregistrés à température ambiante ou à 60°C sur un appareil Avance 300 Bruker. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au signal du CDCl_3 fixé à 7,24 ppm. La multiplicité des signaux est indiquée par une ou plusieurs lettre(s) minuscule(s) : s (singulet), d (doublet), dd (doublet de doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (massif ou multiplet).
- Les spectres RMN du carbone et du bore ont été enregistrés à température ambiante sur un appareil Avance 300 Bruker.
- Les spectres de masse ont été enregistrés par un appareil quadripolaire Waters micromass plateforme (electrospray).
- Les spectres IR ont été réalisés par un appareil Nicolet Nexus FT-IR équipé d'un accessoire ATR Diamant Golden Gate.
- Les diffractogrammes ont été enregistrés par un appareil de diffraction des rayons X Philips X'Pert en mode θ/θ .
- Les images de microscopie électronique à balayage à effet de champ ont été obtenues grâce à un appareil Hitachi S-4500.

- Les mesures d'adsorption-désorption d'azote ont été effectuées sur un appareil ASAP 2010 Micrometrics.
- Toutes les structures cristallographiques ont été obtenues avec un appareil Xcalibur-I Diffractometer (Oxford Diffraction) avec un graphite monochromé Mo-K/α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) au service mixte de l'Institut Européen de Membranes et l'Institut Charles Gerhardt de l'Université Montpellier II.
- Les tests de fluorescence ont été effectués sur un spectromètre de fluorescence Perkin-Elmer Nulcepore. L'extrusion des vésicules a été effectuée sur des membranes polycarbonate (pore size 0,1 μM) de Whatman (cat no. 800319).
- Les DLS ont été effectués sur Nanosizer de Malvern.
- Les analyses de XPS ont été réalisées avec l'appareil ESCALAB 250 de Thermo Electron. La surface analysée a un diamètre de 400 μm . Les spectres de photoélectrons ont été calibrés en énergie de liaison par rapport à l'énergie de la composante C-C du carbone C1s à 284.8 eV.
- Les analyses de microbalance à cristal de Quartz ont été effectuées sous vide par une pompe Drytel 1025 d'Alcatel, thermostaté par un Polystat de Bioclock Scientific. Les mesures de fréquences ont été effectuées par un contrôleur Thickness Monitor Model TM-400 de Maxtek, Inc.
- Les mesures de voltampérométrie cyclique ont été effectuées sur un Autolab de Eco Chemie avec une électrode de référence au calomel et une contre électrode de platine.

Chapitre I : Synthèses Moléculaires

N,N'-hexane-1,6-diylbis(5-amino-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamide) dit TC6T



Une solution de 3-amino-1,2,4-triazole (5,75g, 68,39mmol) et 1,6-diisocyanatohexane (5ml ; 32,34mmol) dans 10ml de THF, 5ml d'éthylacetate et 10ml de N,N-diméthylacetamide est chauffée à 120°C pendant 15 minutes. Pendant le chauffage, l'acétonitrile est ajouté jusqu'à un début de précipitation et la solution est maintenue à 120°C pendant 1heure puis on laisse la solution lentement refroidir. La solution est filtrée et lavée au méthanol. Le précipité obtenu donne un rendement de 94% (10,2143g ; 30,40mmol).

RMN¹H (DMSO-d₆, 300 MHz) : δ (ppm) = 1,285 (s, 2H, CH₂CH₂CH₂) ; 1,508 (t, 2H, ²J=6,3Hz, NHCH₂CH₂) ; 3,174 (q, ²J=6,6Hz, 2H, NHCH₂CH₂) ; 7,168 (s, 2H, NH₂) ; 7,530 (s, 1H, CH) ; 8,207 (t, ²J=6,6Hz, 1H, NH)

RMN¹³C (DMSO-d₆, 75 MHz) : δ (ppm) = 25,85 ; 28,93 ; 149,58 ; 150,92 ; 156,46

SM (30V ESI⁺) m/z: [M+H⁺] = 337,2 ; [M+Na⁺] = 359,3

RX monocristal: cristaux TC6T obtenus dans du méthanol anhydre

Formula	C ₈ H _{13.33} N _{6.67} O _{1.33}		
Crystal Class	Monoclinic	Space Group	P 1 2 ₁ /n 1
a	8.7933(2)	alpha	90
b	7.56320(10)	beta	102.9588(18)
c	12.5883(2)	gamma	90
Volume	815.87(3)	Z	3
Radiation type	Mo K α	Wavelength	0.710730
Dx	1.37	Mr	168.18
Mu	0.101	Temperature (K)	293
Size	0.00x 0.00x 0.00		
Cell from	0 Reflections	Theta range	0 to 0
Standard Interval	0	Standard Count	0
Diffraction type	UNKNOWN	Scan type	2THETA/OMEG
Absorption type	none	Transmission range	1.00 1.00
Reflections measured	17054	Independent reflections	1996
Rint	0.0002	Theta max	28.78
Hmin, Hmax	-11 11		
Kmin, Kmax	-10 10		
Lmin, Lmax	-15 17		
Refinement on Fsqd			
R-factor	0.028	Weighted R-factor	0.066
		Max shift/su	0.0002
Delta Rho min	-0.18	Delta Rho max	0.11
Reflections used	1317	sigma(I) limit	2.00
Number of parameters	109	Goodness of fit	0.953

RX monocristal: cristaux TC6T obtenus dans du THF non anhydre

Formula C6 H10 N5 O2			
Crystal Class	Monoclinic	Space Group I	1 2/a 1
a	8.4615(8)	alpha	90
b	17.887(4)	beta	95.883(13)
c	13.6035(19)	gamma	90
Volume	2048.1(6)	Z	8
Radiation type	Mo K\alpha	Wavelength	0.710730
Dx	1.19	Mr	184.18
Mu	0.093	Temperature (K)	175
Size	0.09x 0.10x 0.15		
Cell from	0 Reflections	Theta range	0 to 0
Standard Interval	0	Standard Count	0
Diffraction type	XCALIBUR	Scan type	2THETA/OMEG
Absorption type	psi-scan	Transmission range	0.99 0.99
Reflections measured	13532	Independent reflections	2277
Rint	0.0002	Theta max	28.55
Hmin, Hmax	-11 8		
Kmin, Kmax	-23 22		
Lmin, Lmax	-18 17		
Refinement on F			
R-factor	0.101	Weighted R-factor	0.125
		Max shift/su	0.0051
Delta Rho min	-0.43	Delta Rho max	1.33
Reflections used	1388	sigma(I) limit	2.00
Number of parameters	118	Goodness of fit	1.171

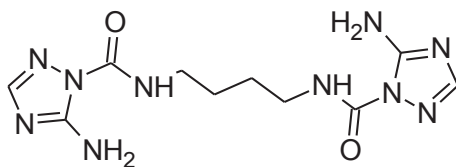
RX monocristal: cristaux TC6T obtenus dans du THF anhydre

Formula C8 H14 N5 O1.50			
Crystal Class	Triclinic	Space Group P	-1
a	4.4734(4)	alpha	78.591(5)
b	13.4809(9)	beta	89.692(6)
c	17.0062(11)	gamma	87.245(6)
Volume	1004.13(13)	Z	4
Radiation type	Mo K\alpha	Wavelength	0.710730
Dx	1.35	Mr	408.46
Mu	0.099	Temperature (K)	175
Size	0.10x 0.12x 0.19		
Cell from	0 Reflections	Theta range	0 to 0
Standard Interval	0	Standard Count	0
Diffraction type	XCALIBUR	Scan type	2THETA/OMEG
Absorption type	psi-scan	Transmission range	0.99 0.99
Reflections measured	3072	Independent reflections	2073
Rint	0.0003	Theta max	24.50
Hmin, Hmax	-4 4		
Kmin, Kmax	-13 15		
Lmin, Lmax	-15 18		
Refinement on F			
R-factor	0.063	Weighted R-factor	0.066
		Max shift/su	0.0004
Delta Rho min	-0.21	Delta Rho max	0.42
Reflections used	1363	sigma(I) limit	2.00
Number of parameters	262	Goodness of fit	5.302

RX monocristal: cristaux TC6T obtenus en présence de l'aminopyrazine dans du THF anhydre

Formula	C16 H20 N13 O2		
Crystal Class	Triclinic	Space Group	P -1
a	4.536	alpha	76.66
b	13.723	beta	89.21
c	17.073	gamma	85.60
Volume	1031.02795(13)	Z	2
Radiation type	Mo K\alpha	Wavelength	0.710730
Dx	1.37	Mr	426.42
Mu	0.100	Temperature (K)	293
Size	0.00x 0.00x 0.00		
Cell from	0 Reflections	Theta range	0 to 0
Standard Interval	0	Standard Count	0
Diffractometer type	UNKNOWN	Scan type	2THETA/OMEG
Absorption type	none	Transmission range	1.00 1.00
Reflections measured	4965	Independent reflections	3459
Rint	0.0004	Theta max	28.64
Hmin, Hmax	-4 6		
Kmin, Kmax	-17 17		
Lmin, Lmax	-21 22		
Refinement on F			
R-factor	0.140	Weighted R-factor	0.135
		Max shift/su	0.0128
Delta Rho min	-0.44	Delta Rho max	0.62
Reflections used	1316	sigma(I) limit	2.00
Number of parameters	125	Goodness of fit	8.064

N,N'-butane-1,4-diylbis(5-amino-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamide) dit TC4T



Le 3-amino-1,2,4-triazole (2,1eq ; 5,75g ; 68,39mmol) est mélangé au 1,4-diisocyanatobutane (1eq ; 4,1mL ; 32,34mmol) et mis sous ultrasons. THF (10ml), l'éthylacetate (5ml), N, N-diméthylacetamide (10ml) sont ajoutés au mélange chauffé à 120°C pour 15minutes. L'acétonitrile (5ml) a été ajouté jusqu'à un début de précipitation puis le chauffage est maintenu pour une heure. Le produit est refroidi à température ambiante puis filtré et lavé avec du méthanol. Il se présente sous forme d'une poudre blanche et donne un rendement de 89% (8,8650g ; 28,78mmol).

RMN1H (DMSO-d6, 300 MHz) : δ (ppm) = 1,521 (s, 2H, NHCH₂CH₂) ; 3,204 (d, 2J=5,4Hz, 2H, NHCH₂CH₂) ; 7,168 (s, 2H, NH₂) ; 7,531 (s, 1H, CH) ; 8,237 (t, 2J=5,4Hz, 1H, NH)

RMN13C (DMSO-d6, 75 MHz) : δ (ppm) = 26,38 ; 149,60 ; 150,95 ; 156,47

SM (30V ESI⁺) m/z: [M+Na⁺] = 331,2

RX monocristal: cristaux TC4T obtenus dans du méthanol anhydre

Formula	C5 H8 N5 O1		
Crystal Class	Triclinic	Space Group	P -1
a	5.329	alpha	71.09
b	7.799	beta	79.06
c	8.629	gamma	81.17
Volume	331.470032 (13)	Z	2
Radiation type	Mo K\alpha	Wavelength	0.710730
Dx	1.54	Mr	154.15
Mu	0.116	Temperature (K)	293
Size	0.00x 0.00x 0.00		
Cell from	0 Reflections	Theta range	0 to 0
Standard Interval	0	Standard Count	0
Diffractometer type	UNKNOWN	Scan type	2THETA/OMEG
Absorption type	none	Transmission range	1.00 1.00
Reflections measured	2026	Independent reflections	1070
Rint	0.0006	Theta max	26.00
Hmin, Hmax	-6 6		
Kmin, Kmax	-7 9		
Lmin, Lmax	-10 10		
Refinement on F			
R-factor	0.134	Weighted R-factor	0.116
		Max shift/su	0.0000
Delta Rho min	-0.87	Delta Rho max	0.93
Reflections used	643	sigma(I) limit	2.00
Number of parameters	100	Goodness of fit	0.942

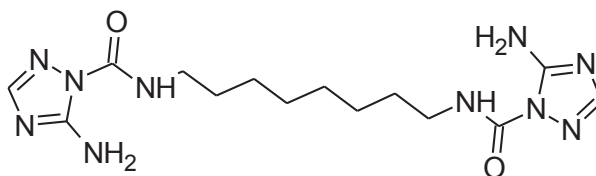
RX monocristal: cristaux TC4T obtenus dans du THF

Formula C8 H13.71 N5.71 O1.71			
Crystal Class	Monoclinic	Space Group C	1 2/c 1
a	18.6237(19)	alpha	90
b	8.6896(5)	beta	97.380(8)
c	11.6312(9)	gamma	90
Volume	1866.7(3)	Z	7
Radiation type	Mo K\alpha	Wavelength	0.710730
Dx	1.35	Mr	190.21
Mu	0.101	Temperature (K)	293
Size	0.00x 0.00x 0.00		
Cell from	0 Reflections	Theta range	0 to 0
Standard Interval	0	Standard Count	0
Diffraction type	UNKNOWN	Scan type	2THETA/OMEG
Absorption type	none	Transmission range	1.00 1.00
Reflections measured	4347	Independent reflections	2111
Rint	0.0001	Theta max	33.83
Hmin, Hmax	-27 15		
Kmin, Kmax	-9 13		
Lmin, Lmax	-15 17		
Refinement on F			
R-factor	0.045	Weighted R-factor	0.044
		Max shift/su	0.0035
Delta Rho min	-0.22	Delta Rho max	0.25
Reflections used	1123	sigma(I) limit	2.00
Number of parameters	123	Goodness of fit	5.048

RX monocristal: cristaux TC4T obtenus dans du 1,4-dioxane

Formula C7.20 H10 N4 O2.40			
Crystal Class	Triclinic	Space Group P	-1
a	9.0684(11)	alpha	80.52(3)
b	9.678(3)	beta	72.272(9)
c	14.8069(2)	gamma	76.427(16)
Volume	1197.1(4)	Z	5
Radiation type	Mo K\alpha	Wavelength	0.710730
Dx	1.32	Mr	477.46
Mu	0.103	Temperature (K)	293
Size	0.00x 0.00x 0.00		
Cell from	0 Reflections	Theta range	0 to 0
Standard Interval	0	Standard Count	0
Diffraction type	UNKNOWN	Scan type	2THETA/OMEG
Absorption type	none	Transmission range	1.00 1.00
Reflections measured	7912	Independent reflections	4847
Rint	0.0011	Theta max	29.08
Hmin, Hmax	-11 12		
Kmin, Kmax	-12 12		
Lmin, Lmax	-17 19		
Refinement on Fsqd			
R-factor	0.243	Weighted R-factor	0.476
		Max shift/su	0.1490
Delta Rho min	-1.71	Delta Rho max	2.47
Reflections used	1993	sigma(I) limit	2.00
Number of parameters	137	Goodness of fit	7.383

N,N'-octane-1,8-diylbis(5-amino-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamide) dit TC8T



Le 3-amino-1,2,4-triazole (2,1eq ; 5,75g ; 68.39 mmol) est mélangé au 1,8-diisocyanatooctane (1eq ; 6,3mL ; 32.34mmol) et mis sous ultrasons. THF (10 ml), l'éthylacetate (5 ml), N, N-diméthylacetamide (10 ml) sont ajoutés au mélange chauffé à 120°C pour 15 minutes. L'acétonitrile (5ml) a été ajouté jusqu'à un début de précipitation puis le chauffage est maintenu pour une heure. Le produit est refroidi à température ambiante puis filtré et lavé avec du méthanol. Il se présente sous forme d'une poudre blanche et donne un rendement de 91% (10,7123 g ; 29,43mmol).

RMN1H (DMSO-d6, 300 MHz) : δ (ppm) = 1,254 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ; 1,487 (t, 2H, $2J=5,7\text{Hz}$, NHCH_2CH_2) ; 3,157 (q, $2J=6,6\text{Hz}$, 2H, NHCH_2CH_2) ; 7,160 (s, 2H, NH_2) ; 7,520 (s, 1H, CH) ; 8,195 (t, $2J=6,0\text{Hz}$, 1H, NH)

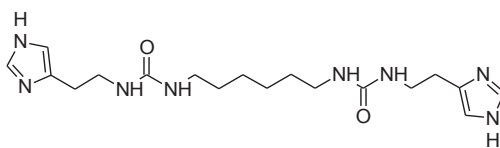
RMN13C (DMSO-d6, 75 MHz) : δ (ppm) = 26,14 ; 28,56 ; 28,95 ; 149,59 ; 150,91 ; 156,46

SM (30V ESI⁺) m/z: $[\text{M}+\text{H}^+] = 365,3$; $[\text{M}+\text{Na}^+] = 387,2$

RX monocristal: cristaux TC8T obtenus dans du THF

Formula	C8 H13.71 N5.71 O1.14		
Crystal Class	Tetragonal	Space Group I	41/a
a	11.4550(8)	alpha	90
b	11.4550(8)	beta	90
c	28.6158(15)	gamma	90
Volume	3754.9(4)	Z	14
Radiation type	Mo K\alpha	Wavelength	0.710730
Dx	1.29	Mr	182.21
Mu	0.093	Temperature (K)	293
Size	0.00x 0.00x 0.00		
Cell from	0 Reflections	Theta range	0 to 0
Standard Interval	0	Standard Count	0
Diffractometer type	UNKNOWN	Scan type	2THETA/OMEG
Absorption type	none	Transmission range	1.00 1.00
Reflections measured	7025	Independent reflections	1488
Rint	0.0006	Theta max	26.02
Hmin, Hmax	-8 12		
Kmin, Kmax	-13 14		
Lmin, Lmax	-22 34		
Refinement on F			
R-factor	0.086	Weighted R-factor	0.085
		Max shift/su	0.0268
Delta Rho min	-0.27	Delta Rho max	0.32
Reflections used	474	sigma(I) limit	2.00
Number of parameters	118	Goodness of fit	6.556

N,N'-hexane-1,6-diylbis(1H-imidazol-4-ethylcarboxamide) dit HC6H



L'histamine (2,1eq ; 7,601g ; 68,39mmol) est mélangée au 1,6-diisocyanatohexane (1eq, 5mL, 32,34mmol) et mis sous ultrasons. THF (10ml), l'éthylacetate (5ml), N, N-diméthylacetamide (10ml) sont ajoutés au mélange chauffé à 120°C pour 15minutes. L'acétonitrile (5ml) a été ajouté jusqu'à un début de précipitation puis le chauffage est maintenu pour une heure. Le produit est refroidi à la température ambiante puis filtré et lavé avec du méthanol. Il se présente sous forme d'une poudre blanche et donne un rendement de 94% (11,8558g ; 30,40mmol).

RMN1H (DMSO-d6, 300 MHz) : δ (ppm) = 1,224 (s, 2H, CH₂CH₂CH₂) ; 1,314 (t, 2H, 2J=5,7Hz, NHCH₂CH₂) ; 2,565 (t, 2H, 2J=6,6Hz, CH₂CH₂NH) ; 2,941 (q, 2H, 2J=6,0Hz, NHCH₂CH₂) ; 3,200 (q, 2J=6,0Hz, 2H, CH₂CH₂NH) ; 5,759 (t, 2J=6,0Hz, 1H, NHCH₂) ; 5,854 (t, 2J=6,0Hz, 1H, CH₂NH) ; 6,748 (s, 1H, NHCHCcycle) ; 7,500 (s, 1H, NCHNHcycle) ; 11,800 (s, 1H, NHcycle)

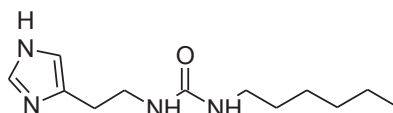
RMN13C (DMSO-d6, 75 MHz) : δ (ppm) = 13,88 ; 22,05 ; 26,03 ; 29,94 ; 30,65 ; 31,01 ; 134,49 ; 157,96 ; 206,44

SM (30V ESI⁺) m/z: [M+H⁺] = 391,4

RX monocristal: cristaux obtenus dans du THF non anhydre

Formula	C9 H17 N4 O2		
Crystal Class	None	Space Group	P 21/c
a	16.8120(18)	alpha	90
b	4.5768(5)	beta	100.305(10)
c	14.5035(14)	gamma	90
Volume	1098.0(2)	Z	4
Radiation type	Mo K\alpha	Wavelength	0.710730
Dx	1.29	Mr	213.26
Mu	0.094	Temperature (K)	293
Size	0.00x 0.00x 0.00		
Cell from	0 Reflections	Theta range	0 to 0
Standard Interval	0	Standard Count	0
Diffraction type	UNKNOWN	Scan type	2THETA/OMEGA
Absorption type	none	Transmission range	1.00 1.00
Reflections measured	3929	Independent reflections	1450
Rint	0.0003	Theta max	24.48
Hmin, Hmax	-18 17		
Kmin, Kmax	-5 4		
Lmin, Lmax	-15 16		
Refinement on F			
R-factor	0.057	Weighted R-factor	0.062
		Max shift/su	0.0001
Delta Rho min	-0.20	Delta Rho max	0.38
Reflections used	880	sigma(I) limit	2.00
Number of parameters	136	Goodness of fit	1.029

1-hexyl-3-[2-(1H-imidazol-4-yl)ethyl]urea dit HC6



L'histamine (1eq ; 3,585g ; 32,26mmol) est mélangé à l'hexyl isocyanate (1eq ; 4,71mL ; 32.34mmol) et mis sous ultrasons. THF (10ml), l'éthylacetate (5ml), N, N-diméthylacetamide (10ml) sont ajoutés au mélange chauffé à 120°C pour 15minutes. L'acétonitrile (5ml) a été ajouté jusqu'à un début de précipitation puis le chauffage est maintenu une heure. Le produit est refroidi à température ambiante puis filtré et lavé avec du méthanol. Il se présente sous forme d'une poudre blanche rosée et donne un rendement de 84% (6,4494g ; 27,10mmol).

RMN1H (DMSO-d6, 300 MHz) : δ (ppm) = 0,860 (t, 3H, 2J=6,0Hz, CH₂CH₃) ; 1,235 (s, 6H, CH₂CH₂CH₂CH₃) ; 1,321 (q, 2H, 2J=6,0Hz, NHCH₂CH₂) ; 2,574 (t, 2H, 2J=7,2Hz, CH₂CH₂NH) ; 2,950 (q, 2H, 2J=6,0Hz, NHCH₂CH₂) ; 3,208 (q, 2J=6,0Hz, 2H, CH₂CH₂NH) ; 5,762 (t, 2J=6,0Hz, 1H, NHCH₂) ; 5,850 (t, 2J=6,0Hz, 1H, CH₂NH) ; 6,754 (s, 1H, NHCHCcycle) ; 7,507 (s, 1H, NCHNHcycle) ; 11,768 (s, 1H, NHcycle)

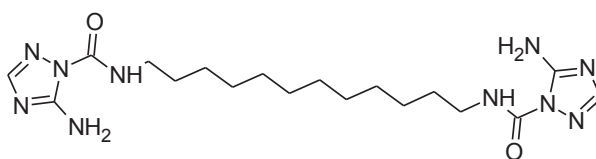
RMN13C (DMSO-d6, 75 MHz) : δ (ppm) = 13,88 ; 22,05 ; 26,03 ; 29,94 ; 31,01 ; 134,49 ; 157,96 ; 206,44

SM (30V ESI⁺) m/z: [M+H⁺] = 339,3

RX monocristal: cristaux obtenus dans du THF non anhydre

Formula	C ₂₄ H ₄₆ N ₈ O ₃		
Crystal Class	monoclinic	Space Group	P 21/c
a	27.684 (4)	alpha	90
b	4.5906 (4)	beta	113.395 (15)
c	23.937 (3)	gamma	90
Volume	2792.1 (7)	Z	4
Radiation type	Cu K\alpha	Wavelength	1.541800
Dx	1.18	Mr	494.68
Mu	0.642	Temperature (K)	175
Size	0.03x 0.12x 0.40		
Colour	colorless	Shape	needle
Cell from	0 Reflections	Theta range	0 to 0
Standard Interval	0	Standard Count	0
Diffractometer type	XCALIBUR	Scan type	OMEGA
Absorption type	psi-scan	Transmission range	0.93 0.98
Reflections measured	15224	Independent reflections	4321
Rint	0.0000	Theta max	62.58
Hmin, Hmax	-31 30		
Kmin, Kmax	-5 5		
Lmin, Lmax	-27 27		
Refinement on F			
R-factor	0.064	Weighted R-factor	0.068
		Max shift/su	0.0024
Delta Rho min	-0.34	Delta Rho max	0.45
Reflections used	2861	sigma(I) limit	2.00
Number of parameters	316	Goodness of fit	0.921

N,N'-dodecane-1,12-diylbis(5-amino-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamide) dit TC12T



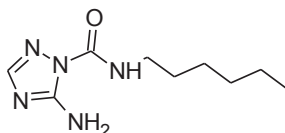
Le 3-amino-1,2,4-triazole (2,1eq ; 5,75g ; 68,39mmol) est mélangé au 1,12-diisocyanatododecane (1eq ; 8,7mL ; 32,34mmol) et mis sous ultrasons. THF (10ml), l'éthylacetate (5ml), N, N-diméthylacetamide (10ml) sont ajoutés au mélange chauffé à 120°C pour 15minutes. L'acétonitrile (5ml) a été ajouté jusqu'à un début de précipitation puis le chauffage est maintenu une heure. Le produit est refroidi à température ambiante puis filtré et lavé avec du méthanol. Il se présente sous forme d'une poudre blanche et donne un rendement de 91% (12,3603g ; 29,42mmol).

RMN1H (DMSO-d6, 300 MHz) : δ (ppm) = 1,229 (s, 8H, CH₂CH₂CH₂CH₂) ; 1,484 (t, 2H, 2J=6,6Hz, NHCH₂CH₂) ; 3,155 (q, 2J=6,6Hz, 2H, NHCH₂CH₂) ; 7,158 (s, 2H, NH₂) ; 7,521 (s, 1H, CH) ; 8,192 (t, 2J=6,6Hz, 1H, NH)

RMN13C (DMSO-d6, 75 MHz) : δ (ppm) = 26,16 ; 28,62 ; 28,90 ; 28,94 ; 149,58 ; 150,91 ; 156,46

SM (30V ESI⁺) m/z: [M+H⁺] = 421,2 ; [M+Na⁺] = 443,5

5-amino-N-hexyl-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamide dit TC6



Le 3-amino-1,2,4-triazole (1eq ; 2,76g ; 32,56mmol) est mélangé à l'hexyl isocyanate (1eq ; 4,71mL ; 32,34mmol) et mis sous ultrasons. THF (10ml), l'éthylacetate (5ml), N, N-diméthylacetamide (10ml) sont ajoutés au mélange chauffé à 120°C pour 15minutes. L'acétonitrile (5ml) a été ajouté jusqu'à un début de précipitation puis le chauffage est maintenu une heure. Le produit est refroidi à température ambiante puis filtré et lavé avec du méthanol. Il se présente sous forme d'une poudre blanche et donne un rendement de 82% (5,5750g ; 26,42mmol).

RMN1H (DMSO-d6, 300 MHz) : δ (ppm) = 0,846 (s, 3H, CH₂CH₃) ; 1,249 (s, 6H, CH₂(CH₂)₃CH₃) ; 1,488 (t, 2H, 2J=6,0Hz, NHCH₂CH₂) ; 3,158 (q, 2J=6,3Hz, 2H, NHCH₂CH₂) ; 7,157 (s, 2H, NH₂) ; 7,519 (s, 1H, CHcycle) ; 8,194 (s, 1H, NH)

RMN13C (DMSO-d6, 75 MHz) : δ (ppm) = 13,85 ; 21,97 ; 25,84 ; 28,93 ; 30,87 ; 149,58 ; 150,91 ; 156,46

SM (30V ESI⁺) m/z: [M+H⁺] = 212,2 ; [M+Na⁺] = 234,2

N,N'-isophoronebis(5-amino-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamide) dit TisophT:

Le 3-amino-1,2,4-triazole (2,1eq ; 5,75g ; 68,39mmol) est mélangé au isophorone diisocyanate (1eq, 6,8mL, 32,34mmol) et mis sous ultrasons. THF (10ml), l'éthylacetate (5ml), N,N-diméthylacetamide (10ml) sont ajoutés au mélange chauffé à 120°C pour 15minutes. L'acétonitrile (5ml) a été ajouté jusqu'à un début de précipitation puis le chauffage est maintenu une heure. Le produit est refroidi à température ambiante puis filtré et lavé avec du méthanol. Il se présente sous forme d'une poudre blanche et donne un rendement de 84% (10,5946g ; 27,17mmol).

RMN1H (DMSO-d6, 300 MHz) : δ (ppm) = 0,906 (s, 3H, CH₃) ; 1,026 (s, 6H, 2CH₃) ; 1,136 (d, 2H, 2J=8,1Hz, NHCHCH₂) ; 1,319 (d, 2H, 2J=12,3Hz, NHCHCH₂) ; 1,480 (s, 2H, CCH₂C) ; 2,966 (t, 2H, 2J=6,6Hz, NHCH₂) ; 2,966 (t, 2H, 2J=6,6Hz, NHCH₂) ; 3,952 (m, 1H, NHCH) ; 7, 176 (s, 4H, NH₂) ; 7,517 (s, 1H, NCHN) ; 7,548 (s,1H, NCHN) ; 7,926 (d, 2H, 2J=8,4Hz, NHCH) ; 8,000 (t, 2H, 2J=6,6Hz, NHCH₂)

RMN13C (DMSO-d6, 75 MHz) : δ (ppm) = 23,27 ; 27,42 ; 31,45 ; 34,90 ; 36,68 ; 43,44 ; 44,39 ; 46,47 ; 52,60 ; 149,56 ; 149,68 ; 150,18 ; 151,40 ; 156,45 ; 156,57 ; 206,43

N,N'-3,3'-dimethoxybiphenyl-4,4'-diylbis(5-amino-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamide) dit TbPhdiMeT

Le 3-amino-1,2,4-triazole (2,1eq ; 5,75g ; 68,39mmol) est mélangé au 3,3'-diméthoxy-4,4'-biphenylene diisocyanate (1eq, 9,58g, 32,34mmol). THF (10ml), l'éthylacetate (5ml), N,N-diméthylacetamide (10ml) sont ajoutés au mélange chauffé à 120°C pour 15minutes. L'acétonitrile (5ml) a été ajouté jusqu'à un début de précipitation puis le chauffage est maintenu une heure. Le produit est refroidi à température ambiante puis filtré et lavé avec du méthanol. Il se présente sous forme d'une poudre blanche et donne un rendement de 84% (12,3047g ; 26,52mmol).

RMN1H (DMSO-d6, 300 MHz) : δ (ppm) = 1,671 (s, 6H, CH₃) ; 7,085 (s, 4H, NH₂) ; 7,262 (s, 6H, HPh) ; 7,517 (s, 2H, NCHN) ; 7,786 (s, 2H, NHPh)

RMN13C (DMSO-d6, 75 MHz) : δ (ppm) = 29,10 ; 32,48 ; 55,79 ; 121,04 ; 122,77 ; 128,01 ; 146,69 ; 128,01 ; 146,69 ; 149,44 ; 156,39

N,N'-isophoronebis(5-amino-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamide) dit TPhT:

Le 3-amino-1,2,4-triazole (2,1eq ; 5,75g ; 68,39mmol) est mélangé au 1,4-diisocyanatobenzène (1eq, 5,17g, 32,34mmol). THF (10ml), l'éthylacetate (5ml), N,N-diméthylacetamide (10ml) sont ajoutés au mélange chauffé à 120°C pour 15minutes. L'acétonitrile (5ml) a été ajouté jusqu'à un début de précipitation puis le chauffage est maintenu une heure. Le produit est refroidi à température ambiante puis filtré et lavé avec du méthanol. Il se présente sous forme d'une poudre blanche et donne un rendement de 84% (8,4410g ; 28,14mmol).

RMN1H (DMSO-d6, 300 MHz) : δ (ppm) = 5, 829 (s, 4H, NH₂) ; 7,314 (s, 2H, NCHN) ; 8,305 (s, 2H, NHPH) ; 11,942 (s, 4H, HPh)

N,N'-biphenyl-4,4'-diylbis(5-amino-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamide) dit TbiPhT

Le 3-amino-1,2,4-triazole (2,1eq ; 5,75g ; 68,39mmol) est mélangé au 4,4'-biphenyldiisocyanate (1eq, 7,64g, 32,34mmol). THF (10ml), l'éthylacetate (5ml), N,N-diméthylacetamide (10ml) sont ajoutés au mélange chauffé à 120°C pour 15minutes. L'acétonitrile (5ml) a été ajouté jusqu'à un début de précipitation puis le chauffage est maintenu une heure. Le produit est refroidi à température ambiante puis filtré et lavé avec du méthanol. Il se présente sous forme d'une poudre blanche et donne un rendement de 71% (9,3223g ; 22,96mmol).

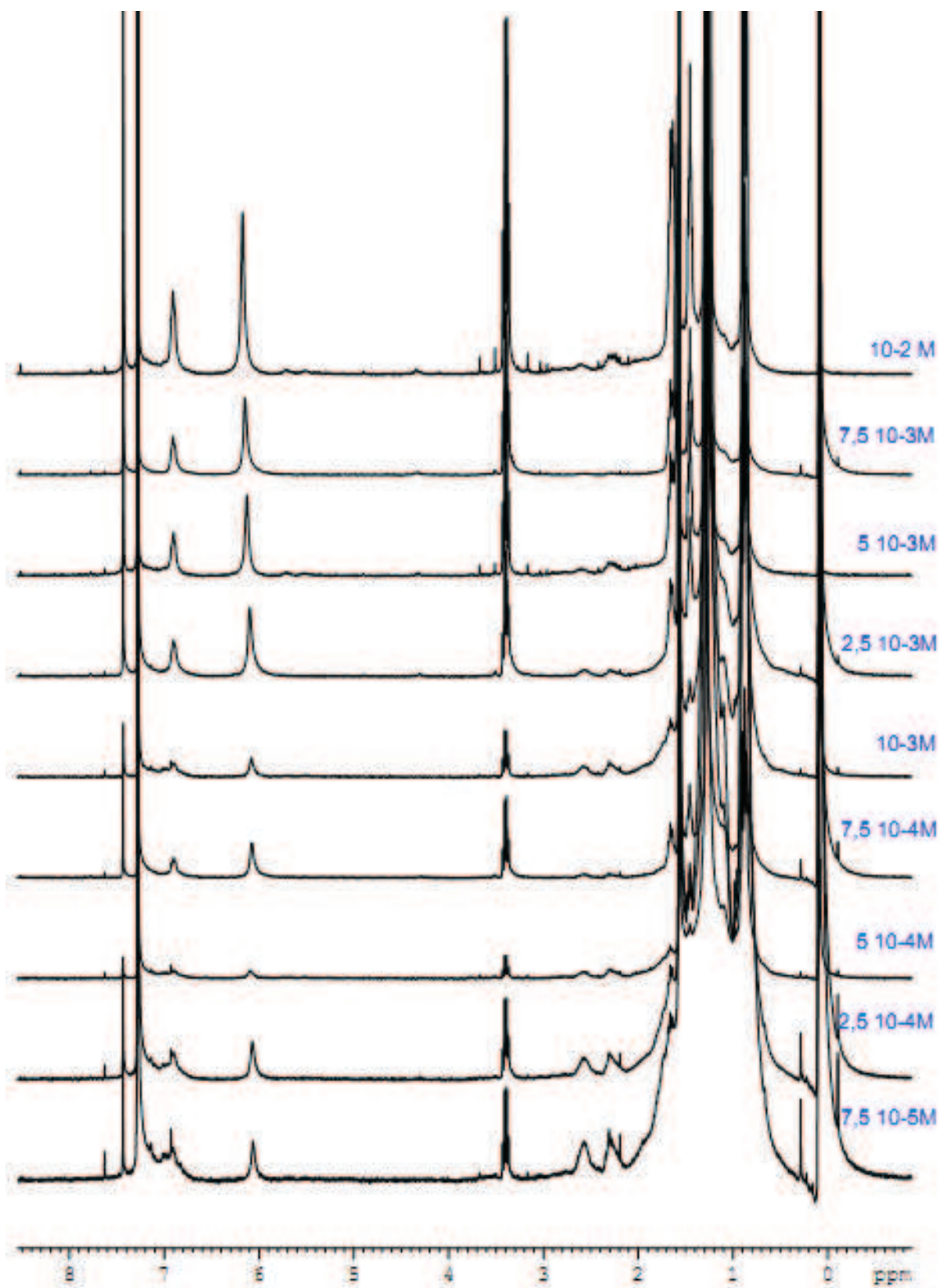
RMN1H (DMSO-d6, 300 MHz) : δ (ppm) = 6,466 (d, 4H, 2J=3,9Hz, HPh) ; 7,081 (d, 4H, 2J=3,9Hz, HPh) ; 7, 325 (s, 4H, NH₂) ; 7,438 (s, 2H, NCHN) ; 8,554 (s, 2H, NHPH)

N,N'-2,4-tolylenebis(5-amino-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamide) dit TtolyIT

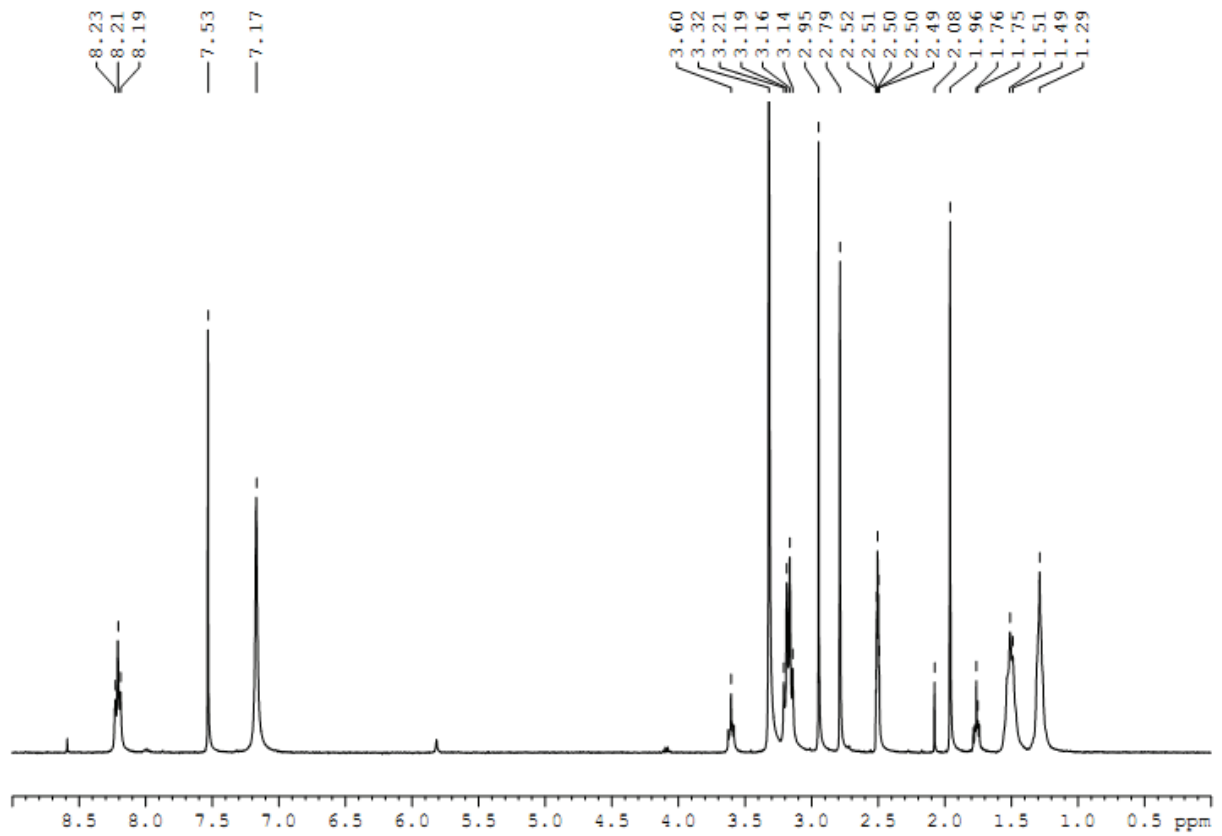
Le 3-amino-1,2,4-triazole (2,1eq ; 5,75g ; 68,39mmol) est mélangé au diisocyanate de toluène (1eq, 4,7ml, 32,34mmol) et mis sous ultrasons. THF (10ml), l'éthylacetate (5ml), N,N-diméthylacetamide (10ml) sont ajoutés au mélange chauffé à 120°C pour 15minutes. L'acétonitrile (5ml) a été ajouté jusqu'à un début de précipitation puis le chauffage est maintenu une heure. Le produit est refroidi à température ambiante puis filtré et lavé avec du méthanol. Il se présente sous forme d'une poudre blanche et donne un rendement de 91% (9,2408g ; 29,43mmol).

RMN1H (DMSO-d6, 300 MHz) : δ (ppm) = 2,213 (s, 3H, CH₃) ; δ (ppm) = 7, 235 (s, HPhCH₃) ; 7,288 (s, 4H, NH₂) ; 7,472 (s, 1H, CNHPh) ; 7,655 (s, 2H, NCHN) ; 7,855 (s, 1H, CNHPh) ; 9,682 (s, 1H, HPhHN) ; 10,146 (s, 1H, HPhHN)

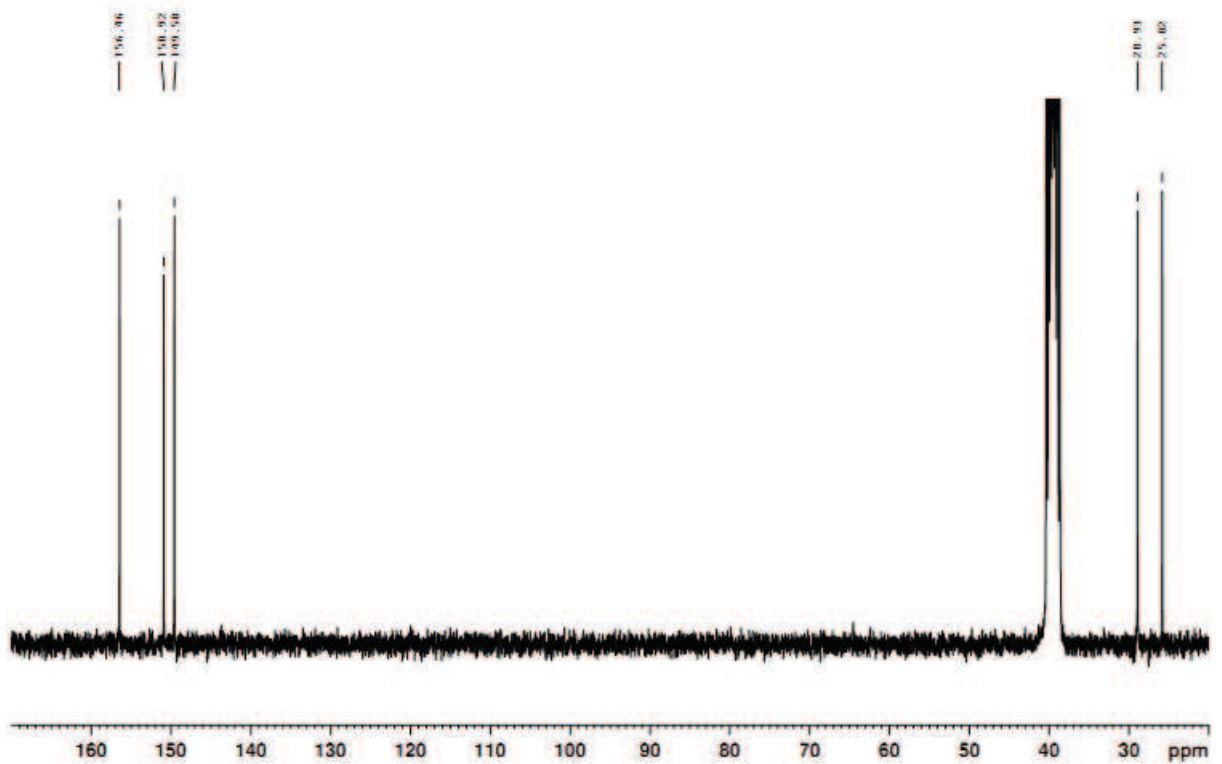
Déplacements chimique des protons du TC6T en fonction de leur concentration dans CDCl_3



Déplacements chimique des protons du TC6T dans DMSO



Déplacements chimique des carbones du TC6T dans DMSO



Chapitre II : Fonctionnalisations hydrophobes de matériaux et confinement de molécules

Fonctionnalisation de MCM41 par le dichlorodiméthylsilane

Dans un ballon de 100 ml, 1 g de poudre de MCM41 commerciale est mise en présence d'une solution à 5.10^{-2} M de dichlorodiméthylsilane (0,3 ml ; 2,5 mmoles) dans 50 ml de toluène. La température du mélange est maintenue à 60°C avec agitation pendant 12 heures. La poudre est récupérée par centrifugation puis lavée 2 fois avec du toluène puis séchée.

Fonctionnalisation de MCM41 par l'octadécyltrichlorosilane

Dans un ballon de 100 ml, 1 g de poudre de MCM41 commerciale est mise en présence d'une solution à 5.10^{-2} M d'octadécyltrichlorosilane (0,895 ml ; 2,5 mmoles) dans 50 ml de toluène. La température du mélange est maintenue à 60°C avec agitation pendant 12 heures. La poudre est récupérée par centrifugation puis lavée 2 fois avec du toluène puis séchée.

Confinement d'une molécule dans une poudre MCM41 fonctionnalisée

Dans un ballon de 100 ml, le MCM41 fonctionnalisé est mis en présence d'une solution de 5 ml à 5.10^{-2} M (0,25 mmoles) de la molécule à incorporer, sauf pour le fullerène où la solution est à 1.10^{-2} M (0,05 mmoles). Ce mélange agité et mis sous ultrasons pendant 48 heures puis la poudre est récupérée par centrifugation et lavée 2 fois avec le solvant utilisé pour le confinement puis séchée.

Tableau des paramètres expérimentaux de confinement dans MCM41 fonctionnalisé

Nom des molécules à confiner	Quantité de poudre de MCM41 (mg)	Masse de produit à confiner (mg)	Solvant utilisé pour le confinement
Myristoylcholine	20	87,5	chloroforme
TC6T	20	84	acétonitrile
18C6-Urée-C6	20	56,8	chloroforme
Fullerène	100	36	Toluène à 60°

Chapitre III : Solutions utilisées pour préparer et caractériser les films électrodéposés sur les électrodes d'ITO

Préparation du précurseur sol-gel

Le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (0,7925 g ; 4,35 mmol) est dissous dans 10 ml d'une solution aqueuse à 0,1M de nitrate de sodium (85 mg ; 1 mmol) et 10^{-3} M d'acide chlorhydrique. Le tétraéthoxysilane (1,5 ml ; 13,6 mmol) est dilué dans 10 ml d'éthanol et ces deux solutions sont mélangées. Ce mélange est laissé sous agitation pendant 2h30 avant d'être utilisé pour l'électrodéposition de films sur électrode.

Préparation de la solution test de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$

Le trichlorure d'hexaammineruthenium(III) (15,5mg ; 0,05 mmol) est dissous dans 10 ml d'une solution aqueuse à 0,1 M de nitrate de sodium (85 mg ; 1 mmol). Une solution à $5 \cdot 10^{-3}$ M de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ est obtenue.

Préparation de la solution test de ferroceneacetonitrile

Le ferroceneacetonitrile (22,6 mg ; 0,05 mmol) est dissous dans 10 ml d'une solution aqueuse à 0,1 M de nitrate de sodium (85 mg ; 1 mmol). On obtient une solution à $5 \cdot 10^{-3}$ M de ferroceneacetonitrile.

Préparation de la solution de fullerène

Le fullerène (3,6 mg ; 0,005 mmol) est dissous dans un mélange de 5ml de toluène et 5ml d'acétonitrile pour former une solution à $5 \cdot 10^{-4}$ M.

RESUME en Français

L'objectif de ces travaux de thèse concerne l'étude de l'apport de la chimie supramoléculaire à différents niveaux de la science membranaire. Lors de la première partie de nos travaux, nous avons étudié les capacités d'auto-organisation dynamique de molécules bolaformes. Des études de caractérisation ont permis de déterminer différentes structures, dont la formation de canaux ioniques ou aqueux pour certaines. Les capacités de transport de ces molécules auto-assemblées au sein de bicouches lipidiques ont été déterminées. Une autre étude concerne l'utilisation d'un milieu hydrophobe, par des interactions supramoléculaires de type forces de Van der Waals, pour confiner de nouvelles fonctionnalisations dans des matériaux mésoporeux. Différents matériaux, dont les utilisations varient avec les molécules confinées, ont été obtenus et caractérisés par plusieurs méthodes d'analyse. Suite à ces résultats, nous avons spécifiquement étudié et optimisé l'utilisation de matériaux silicés électrodéposés sur la surface d'électrodes, puis fonctionnalisés par des chaînes alkyles, pour former des capteurs électrochimiques en étudiant le cas du fullerène.

TITRE en Anglais

Multifunctional biomimetic devices via cation- π , sugar-protein interactions and self-assembled guanosine quartets

RESUME en anglais

The main objective of this study concerns the contribution of supramolecular chemistry at different level of membrane science. During the first part of our work, we have studied the dynamic self-organizing capacities of bolaform molecules. Different characterization techniques allowed us to define different structures, including ion or water channels for some of them. Transport capacities of those self-assembling molecules through lipid bilayers have been determined by several tests. Another study is about the use of a hydrophobic environment, by supramolecular interactions such as Van der Waals forces, to confine new functionalization inside mesoporous materials. Different materials, which use is determined by the confined molecules, have been obtained and characterized by several analysis methods. Furthermore, we have studied and optimized the use of electrodeposited silice materials on electrodes surface, then functionalized by alkyl groups, to form electrochemical captors by studying specifically the fullerene case.

DISCIPLINE

Chimie des Matériaux

MOTS-CLES

Chimie supramoléculaire, Canaux biomimétiques, Matériaux mésoporeux hybrides, Sol-gel, Confinement hydrophobe, Electrochimie