



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de polymères à empreintes ionique du cuivre pour la conception d'électrodes modifiées

Alexandre Sala

► **To cite this version:**

Alexandre Sala. Synthèse et caractérisation de polymères à empreintes ionique du cuivre pour la conception d'électrodes modifiées. Autre. Université de Toulon, 2022. Français. NNT : 2022TOUL0010 . tel-04550796

HAL Id: tel-04550796

<https://theses.hal.science/tel-04550796>

Submitted on 18 Apr 2024

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.

ÉCOLE DOCTORALE MER et SCIENCES (E.D. 548)

LABORATOIRE MAPIEM (EA 4323)

THÈSE présentée par :

Alexandre Sala

Soutenue le : **3 Octobre 2022**

pour obtenir le grade de Docteur en Chimie

Spécialité : Chimie et physico-chimie des Polymères

**Synthèse et caractérisation de polymères à
empreintes ioniques du cuivre pour la
conception d'électrodes modifiées**

JURY :

Pr CALAS-BLANCHARD Carole	Professeure, Université de Perpignan	Rapporteur
Pr CARBONNIER Benjamin	Professeur, Université Paris-Est Créteil	Rapporteur
Dr LENOBLE Véronique	Maître de Conférences, Université de Toulon	Examinatrice
Dr SAVE Maud	Directrice de recherche, IPREM, Université de Pau	Examinatrice
Dr BRANGER Catherine	Maître de Conférences-HDR, Université de Toulon	Directrice de thèse
Pr BRISSET Hugues	Professeur, Université de Toulon	Co-directeur de thèse
Dr MULLOT Jean-Ulrich	Docteur, LASEM Toulon	Co-encadrant de thèse

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés à l'Université de Toulon au laboratoire Matériaux Polymères Interfaces Environnement Marin (MAPIEM). Je remercie le Professeur Jean-François Chailan pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et m'avoir permis de réaliser ma thèse dans de très bonnes conditions, malgré les mesures sanitaires de ces deux dernières années. Je remercie également la région Provence-Alpes Côte d'Azur et le projet GEREMIA pour le financement de cette thèse, ainsi que le laboratoire d'Analyse, de Surveillance et d'Expertise de la Marine Nationale (LASEM), le partenaire socio-économique de ce projet.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Carole Calas-Blanchard, Professeure des Universités à l'Université de Perpignan (Laboratoire Biocapteurs, Analyse, Environnement – BAE), et Benjamin Carbonnier, Professeur des Universités à l'Université Paris-Est Créteil (Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est – ICMPE), d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ces travaux de thèse. Je remercie également le Docteur Véronique Lenoble, Maître de Conférences à l'Université de Toulon (Institut Méditerranéen d'Océanologie – MIO), et le Docteur Maud Save, directrice de recherche CNRS à l'Université de Pau (Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux – IPREM) d'avoir accepté d'être membres du jury. C'est avec une grande humilité que je vous soumetts ces travaux de thèse.

Un immense merci à ma directrice de thèse, le Docteur Catherine Branger, pour toute sa bienveillance, son implication et ses précieux conseils. Ton soutien au cours de ces quatre dernières années a grandement contribué à rendre cette thèse une expérience inoubliable ! De même, je remercie le Professeur Hugues Brisset, mon co-directeur de thèse, pour sa disponibilité et son attitude positive et encourageante tout au long de cette thèse ! Je remercie également, mes co-encadrants de thèse, le Professeur Emérite André Margailan et le Docteur Jean-Ulrich Mullot, Pharmacien en Chef du LASEM, pour leur aide et leur soutien. Je vous suis reconnaissant pour vos nombreux conseils, j'ai beaucoup appris sur le plan scientifique et humain. Je vous remercie également de toujours m'avoir donné la liberté d'explorer les idées que j'ai eu tout au long de ces travaux de thèse.

J'aimerais remercier le Docteur Véronique Lenoble du laboratoire MIO pour son aide et ses conseils sur la partie environnementale de la thèse mais également pour sa bienveillance.

Je remercie également le Docteur Andrew Hall de l'Université du Kent pour nos discussions fructueuses lors des comités de suivi de thèse et pour ces nombreux conseils pratiques lors de son séjour de recherche au sein du MAPIEM !

Un grand merci au Docteur Farah Ibrahim, sans qui cette thèse aurait été plus compliquée. J'ai beaucoup appris sur le plan scientifique et expérimental à tes côtés. Merci aussi à Hoai Phan pour son implication et le travail fourni dans le cadre de son stage. Je remercie également Nicolas Layglon et Sébastien D'onofrio pour le travail réalisé dans le cadre de l'étude des propriétés d'adsorption du cuivre et d'autres métaux. Enfin, j'aimerais remercier le Docteur Armand Fahs pour ses nombreux conseils sur l'utilisation du MEB.

Je suis également reconnaissant au laboratoire MAPIEM, à l'Université de Toulon et à l'école doctorale 548 de m'avoir donné l'opportunité de réaliser diverses activités de vulgarisation scientifique, notamment « Ma thèse en 180 secondes ».

Un grand merci à Armand, Sophie, Lénéïk et Hugues avec qui nous avons encadré les TP des étudiants de SeaTech, c'était une expérience enrichissante et qui m'a permis de découvrir la partie « enseignement » du métier d'enseignant-chercheur.

J'aimerais également remercier tous les membres du MAPIEM, permanents ou simplement de passage, avec qui j'ai passé de très bons moments.

Merci à tous mes « colocataires » de bureau (Sigrid, Ouassim, Farah, Alessio) ; nous avons galéré ensemble sur nos thèses/projets de recherche respectifs mais toujours dans la bonne humeur ! Merci également à Yacoub, mon voisin de paillasse, je n'oublierai jamais la fois où on a dû ouvrir ta voiture sans les clés ! Bon courage pour tes nouvelles aventures au Tchad !

Merci à tous les amis de MT180 (Nathan, Peter, Isaac, Yacouba, Amine, Sebastian) ; c'était une super expérience, pleines de fous rires qui, je pense, nous a permis de déconnecter de la thèse le temps de quelques heures.

Merci aussi à toute la jeune génération du labo (Alex, Fanny, Manar, Elliot, Yanis, Nathan, Marie, Farah, Yacoub, Sigrid, Alessio, Elora, Lisa, Pierre-Marie, Aurélie, Elyece, Paul, Linh, Melissa, Abel...) pour tous les bons moments !

Egalement un grand merci à la team League of Legends (Gautier, Elora, Nathan, Alex) pour toutes les parties de LoL, et de m'avoir fait découvrir Heimerdinger. On était à quelques victoires près de gagner le championnat de France ! Bon peut-être pas, mais au moins on s'est bien amusés.

Merci également aux Diatomées (Alex, Elliot, Yanis) pour toutes nos répètes. Avec un peu plus d'entraînement nous aurions pu être au Stade France dans quelques mois !

Et surtout merci à la Ceinture d'Orion (les stars du labo, Fanny et Alex !) de m'avoir illuminé de leur bonne humeur, sans vous cette dernière année aurait été bien terne, désolé de partir avant vous !

Merci à la Chaos Team (Hervé, Matthieu et Terry), pour tous les bons moments passés ensemble et de toujours être là pour mon frère !

Merci également aux Chics Types (Julien, Xuan, Théo, Nathan, Thomas, Quentin), les « best bros », qui me supportent depuis la prépa. Merci pour le road trip au Canada et les voyages en Camargue et en PACA et à bientôt pour de nouvelles aventures !

Merci à Rémy, qui m'a devancé de peu avec sa soutenance, hâte de te retrouver pour qu'on se raconte nos anecdotes de thèse !

Je remercie également la DSP (Paul et Michel), vous êtes à mes côtés depuis très, très longtemps et vous avez toujours su rester vous-mêmes. Je suis fier de vous ! A bientôt pour notre « traditionnelle » rencontre dans une grande enseigne de la restauration rapide, que je ne nommerai pas !

¡Y obviamente, gracias a la PLAGA que me ha dado tanto! Gui, mi versión 1.0 (para mí el original siempre será el mejor); Audrey, mi hermana preferida (y mi más grande inspiración desde hace más de 27 años!); Ma y todo el amor que nos has dado; Pa et toutes les fois où tu m'as (sup)porté : sin ustedes no sería la persona que soy, les debo todo y nada me enorgullece más que ser parte de esta familia. ¡Gracias Samu y Lee por haber contribuido vuestra preciosura! Gracias Ben y Doris, je suis heureux que vous fassiez partie de la famille.

Enfin, la meilleure pour la fin, merci Julie, je pense que tu sous-estimes à quel point ton soutien sans limites et ta capacité de toujours être à l'écoute (que ce soit pour les choses graves ou pour le plus insignifiant des potins) m'ont permis d'aller jusqu'au bout ! Merci pour tout !

Liste des publications et des communications

Publication

Electrochemical sensors modified with ion-imprinted polymers for metal ion detection

Sala Alexandre, Brisset Hugues, Margaillan André, Mullot Jean-Ulrich, Branger Catherine

TrAC – Trends in analytical Chemistry, 2022, Vol. 148, 116536,

doi:10.1016/j.trac.2022.116536

Communications orales

Designing ion-imprinted polymers for metal trace determination in environmental conditions: influence of synthesis parameters

Sala Alexandre, René William, Lenoble Véronique, Mullot Jean-Ulrich, Margaillan André, Brisset Hugues, Branger Catherine

Bordeaux Polymer Conference (BPC2022), Bordeaux, 13-16 Juin 2022

Synthesis of new selective monomers for the design of original Ni(II) and Co(II) ion imprinted polymers

Giove Alessio, El Ouardi Youssef, Sala Alexandre, Ibrahim Farah, Laatikainen Katri, Branger Catherine

10^{èmes} Journées Franco-Italiennes 2022 (JFIC 2022), Toulon, 26-27 Avril 2022

Copper(II) – imprinted polymer : an original material for the selective binding and detection of copper(II) in marine environments

Sala Alexandre, Brisset Hugues, Margaillan André, Mullot Jean-Ulrich, Lenoble Véronique, D'onofrio Sébastien, Branger Catherine

9^{èmes} Journées Méditerranéennes des Jeunes Chercheurs (JMJC 2021), Montpellier, 28-29 Octobre 2021

Polymères bio-inspirés pour l'adsorption et la détection sélective du cuivre(II)

Sala Alexandre, Brisset Hugues, Margailan André, Mullot Jean-Ulrich, Lenoble Véronique, D'onofrio Sébastien, Branger Catherine

48^{èmes} Journées d'études des Polymères (JEPO 2020), Porquerolles, 3-8 Octobre 2021

Biomimetic materials based on L-histidine for the Selective Binding and Detection of Copper(II) Ions

Sala Alexandre, Brisset Hugues, Margailan André, Mullot Jean-Ulrich, Lenoble Véronique, D'onofrio Sébastien, Branger Catherine

27^{èmes} Journées de la Chimie SCF PACA, Toulon, 20 Avril 2021 (Distanciel)

Synthesis and characterization of Copper(II)-Imprinted Polymers for the Selective Detection of Copper(II) Ions

Sala Alexandre, Brisset Hugues, Margailan André, Mullot Jean-Ulrich, Lenoble Véronique, D'onofrio Sébastien, Branger Catherine

Poly-Char 2020, Venise (Italie), 12-14 Avril 2021 (Distanciel)

Synthesis of Copper-Imprinted Polymer for Copper Detection

Sala Alexandre, Brisset Hugues, Margailan André, Mullot Jean-Ulrich, Branger Catherine

8th Graduate Symposium on Molecular Imprinting, Berlin (Allemagne), 28-30 Août 2019

Ma Thèse en 180 secondes

Sala Alexandre

Université de Toulon (Mars 2020)

Sommaire

Glossaire – Article de revue	1
Glossaire.....	3
Introduction générale.....	7
Chapitre 1 – Etat de l’art	15
1.1. Impact du cuivre et techniques de détection.....	15
1.1.1. Impact du cuivre sur l’organisme et l’environnement	15
1.1.1.1. Effet du cuivre sur l’organisme humain.....	16
1.1.1.2. Effet du cuivre sur l’environnement.....	17
1.1.2. Techniques de détection du cuivre	17
1.2. Electrochemical sensors modified with ion-imprinted polymers for metal ion detection.....	19
1.2.1. Introduction	19
1.2.2. Different routes for IIP preparation towards electrochemical sensor design	21
1.2.2.1. Free radical polymerization.....	21
1.2.2.2. Sol-gel	22
1.2.2.3. Surface imprinting of nanoparticles	24
1.2.2.4. Crosslinking of linear chains.....	25
1.2.3. Preparation of IIP-modified electrochemical sensors	25
1.2.3.1. Immobilization of IIP particles	26
1.2.3.1.1. Ion-selective membrane electrodes for potentiometry.....	26
1.2.3.1.2. Carbon paste electrodes for potentiometry.....	28
1.2.3.1.3. Carbon paste electrodes for voltammetry.....	29
1.2.3.1.4. IIP particles immobilized in film coating on electrode surface	32
1.2.3.2. Electrodes modified with IIP film	34
1.2.3.2.1. Electropolymerization: modification of electrodes	34
1.2.3.2.2. In situ polymerization.....	36
1.2.4. Performances and applications of sensors.....	37
1.2.4.1. Optimization of analytical parameters	37
1.2.4.2. Evaluation of the performances of IIP-modified sensors.....	38
1.2.4.3. Selectivity of modified sensors	40
1.2.4.4. Real sample applications	44

1.2.5. Conclusions and perspectives.....	45
1.3. Conclusions et positionnement des travaux de thèse.....	47
Références	49
Chapitre 2 – Synthèse et caractérisation de particules d’IIPs pour le cuivre(II).....	65
2.1. Monomère fonctionnel pour la complexation du cuivre(II)	65
2.1.1. Choix du ligand	65
2.1.2. Synthèse du monomère	69
2.1.3. Etude de la complexation entre la MAH et le cuivre(II).....	71
2.2. Synthèses de particules d’IIPs et de NIPs	73
2.2.1. Tests préliminaires de polymérisation de la MAH.....	73
2.2.2. Choix de la méthode de polymérisation.....	78
2.2.3. Tests préliminaires de conditions de synthèse	80
2.2.4. Synthèses des IIPs et des NIPs	81
2.3. Caractérisation de la composition des polymères.....	82
2.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	82
2.3.2. RMN du solide ¹³ C CP-MAS	85
2.3.3. Test de Pauly	87
2.4. Propriétés morphologiques	89
2.4.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage	89
2.4.2. Propriétés texturales déterminées par adsorption-désorption d’azote.....	91
2.5. Conclusions	94
Références	95
Chapitre 3 – Utilisation de particules d’IIPs pour la détection du cuivre(II) par électrochimie.....	103
3.1. Etudes des propriétés de rétention	103
3.1.1. Isothermes d’adsorption du cuivre(II).....	103
3.1.2. Modélisation des isothermes d’adsorption du cuivre(II).....	106
3.1.3. Comparaison à d’autres polymères à empreintes pour le cuivre(II)	112
3.1.4. Etude de l’impact des interférents	114
3.2. Préparation d’électrodes à pâte de carbone à base d’IIP-EGDMA	116
3.2.1. Etude préliminaire en DPV avec accumulation électrochimique.....	118
3.2.1.1. Choix des paramètres pour l’étude préliminaire	118
3.2.1.2. Courbes de calibration pour le cuivre(II)	118
3.2.1.3. Etude de sélectivité pour les IIP-CPE et NIP-CPE	120
3.2.2. Etude de l’IIP-CPE après optimisation des paramètres analytiques	121

3.2.2.1.	Propriétés analytiques de l'IIP-CPE.....	121
3.2.2.2.	Analyse d'échantillons réels.....	123
3.2.2.3.	Comparaison à d'autres capteurs pour le cuivre(II).....	125
3.3.	Conclusions	128
	Références	130
Chapitre 4 – Modification d'électrodes et polymérisation <i>in situ</i>		137
4.1.	Stratégie de modification de surface et méthodes de caractérisation	137
4.1.1.	Mono-couches auto-assemblées (SAM) sur surface d'or	137
4.1.1.1.	Formation de SAM.....	137
4.1.1.2.	Stratégie de modification de surface par formation d'une SAM	139
4.1.2.	Modification de surface par électropolymérisation.....	143
4.1.3.	Méthodes de caractérisation de l'électrode	144
4.1.3.1.	Voltampérométrie cyclique avec sonde externe.....	144
4.1.3.2.	Voltampérométrie avec sonde interne.....	146
4.1.3.3.	Spectroscopie d'impédance électrochimique	147
4.2.	Modification de surface par formation de SAM.....	148
4.2.1.	Nettoyage et caractérisation des électrodes d'or	149
4.2.2.	Formation de SAM puis couplage <i>in situ</i> de l'iniferter.....	151
4.2.2.1.	Formation de SAM.....	151
4.2.2.2.	Couplage de la SAM avec un iniferter et polymérisation	153
4.2.3.	Synthèse d'iniferter-thiol et formation de SAM	155
4.2.3.1.	Ancrage et polymérisation d'un iniferter-disulfure.....	156
4.2.3.2.	Ancrage et polymérisation d'un iniferter-thiol.....	159
4.3.	Modification de surface par électropolymérisation	166
4.3.1.	Electropolymérisation d'une aniline-iniferter	166
4.3.2.	Photopolymérisation <i>in situ</i>	171
4.4.	Conclusions	173
	Références	174
Conclusions générales et perspectives		179
Partie expérimentale.....		187
5.1.	Produits chimiques et équipements	187
5.1.1.	Solvants	187
5.1.2.	Produits chimiques	187
5.1.3.	Equipements	188
5.1.3.1.	Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	188

5.1.3.2.	Spectroscopie UV-Visible.....	188
5.1.3.3.	Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	188
5.1.3.4.	Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS).....	189
5.1.3.5.	Spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES).....	189
5.1.3.6.	Mesures d'adsorption et de désorption de diazote	189
5.1.3.7.	Microscopie électronique à balayage	189
5.1.3.8.	Mesures de voltampérométrie cyclique.....	190
5.1.3.9.	Mesures de voltampérométrie différentielle pulsée	190
5.1.3.10.	Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique	191
5.2.	Synthèses de monomère et iniferters	192
5.2.1.	Synthèse de MAH	192
5.2.2.	Synthèse de BDC-NHS	193
5.2.2.1.	Synthèse du BDC	193
5.2.2.2.	Synthèse du BDC-NHS	194
5.2.3.	Synthèse du BDC-CA	195
5.2.4.	Synthèse de MH-o-iniferter.....	196
5.2.5.	Synthèse d'ADC.....	198
5.3.	Préparation et caractérisation de particules d'IIPs et de NIPs.....	200
5.3.1.	Etude de la complexation entre la MAH et le cuivre(II).....	200
5.3.2.	Tests préliminaires de polymérisation de la MAH.....	201
5.3.3.	Synthèse de particules de polymères.....	201
5.3.4.	Procédure de lavage des polymères	202
5.3.5.	Test de Pauly	203
5.3.6.	Propriétés de rétention des polymères.....	203
5.4.	Modification des électrodes.....	204
5.4.1.	Préparation d'électrodes à pâte de carbone	204
5.4.2.	Nettoyage des électrodes d'or	204
5.4.3.	Incubation et formation de SAM.....	204
5.4.4.	Couplage avec BDC-NHS.....	205
5.4.5.	Photopolymérisation des électrodes en or	205
5.4.6.	Electropolymérisation sur électrodes sérigraphiées	205
5.4.7.	Photopolymérisation sur électrodes sérigraphiées	205
Annexe	209
6.1.	Calcul du taux de MAH résiduel	209

6.2.	Calcul du taux de MAH dans poly(MMA- <i>co</i> -MAH).....	209
6.3.	Calcul du taux de MAH dans poly(AAm- <i>co</i> -MAH).....	210

Liste des abréviations – Article de revue

3-MPTMS	(3-mercaptopropyl)trimethoxysilane
4-VP	4-vinyl pyridine
AAPTS	[3-(2-aminoethylamino)propyl]trimethoxysilane
AAPTS	3-(2-aminoethyl-amino)propylmethoxysilane
AAS	Atomic absorption spectroscopy
Ag NP	Silver nanoparticles
APTMS	(3-aminopropyl)trimethoxysilane
CNT	Carbon nano tubes
CPE	Carbon paste electrode
CV AAS	Cold vapour atomic absorption spectroscopy
DBP	Dibutylphthalate
DNP	Dinonylphthalate
DPASV	Differential pulse anodic stripping voltammetry
DPV	Differential pulse voltammetry
DVB	Divinylbenzene
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic acid
EGDMA	Ethylene glycol dimethacrylate
FRP	Free radical polymerization
GCE	Glassy carbon electrode
GF-AAS	Graphite furnace atomic absorption spectroscopy
GNS	Graphene nanosheet
I.L.	Ionic liquid
ICP-AES	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry
ICTMS	3-isocyanatopropyl trimethoxysilane
IIP	Ion-imprinted polymer
IPECS	IIP-modified electrochemical sensors
ISE	Ion-selective electrode
KTpCIPB	Potassium tetrakis(4-chloro-phenyl) borate
LOD	Limit of detection
M.O.	Mineral oil
MBA	N,N'-methylenebis(acrylamide)

MBT	Mercaptobenzothiazole
MIP	Molecularly imprinted polymer
MNP	Magnetic nanoparticles
MPM	Matched potential method
MWCNT	Multi-walled carbon nano tubes
NAA	Neutron activation analysis
NaTPB	Sodium tetraphenylborate
NIP	Non-imprinted polymer
NIPECS	NIP-modified electrochemical sensors
NPOE	2-nitrophenyloctyl ether
OMNiIP	One monomer ion-imprinted polymer
ORMOSIL	Organically modified silicate
P.O.	Paraffin oil
PAN	1-(2-pyridylazo)-2-naphtol
PAR	4-(2-pyridylazo)resorcinol
PPy	Polypyrrole
PVC	Polyvinyl chloride
RGO	Reduced graphene oxide
S.O.	Silicon oil
SAM	Self-assembled monolayer
SSM	Separate solution method
SWASV	Square-wave anodic stripping voltammetry
SWCNT	Single-walled carbon nano tubes
TEOS	Tetraethyl orthosilicate
TMOS	Tetramethyl orthosilicate
TMSPM	(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate
TRIM	Trimethylolpropane trimethacrylate

Liste des abréviations

AAm	Acrylamide
AcOEt	Acétate d'éthyle
ADC	4-aminophényl-N,N-diéthylthiocarbamate
AIBN	Azobisisobutyronitrile
ATRP	Polymérisation radicalaire par transfert d'électrons (<i>Atom transfer radical polymerization</i>)
BDC	Acide 4-(N,N-diéthylthiocarbamoyleméthyle)benzoïque
BDC-CA	(((disulfanediylobis(éthane-2,1-diylobis(azanediyl))bis(carbonyl))bis(4,1-phénylène))bis(méthylène) bis(diéthylcarbomodithioate)
BDC-NHS	Ester N-succinimidyle de l'acide 4-(N,N-diéthylthiocarbamoyleméthyle)benzoïque
BET	Brunauer, Emmett et Teller
BJH	Barrett, Joyner et Halenda
CQD	Quantum dot de carbone
CV	Voltampérométrie cyclique
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DPV	Voltampérométrie différentielle pulsée
ECS	Electrode au calomel saturé
EDC.HCl	Chlorhydrate de 1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthylcarbodiimide
EGDMA	Diméthacrylate d'éthylène glycol
EIS	Spectroscopie d'impédance électrochimique
EtOH	Ethanol
FAAS	Spectroscopie d'absorption atomique de flamme
FcMMA	Ferrocénylméthylméthacrylate
FRP	Polymérisation radicalaire (<i>Free radical polymerization</i>)
ICP-MS	Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif
ICP-OES	Spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif
IF	Facteur d'empreinte
IIP	Polymère à empreintes ioniques
IIP-CPE	Electrode à pâte de carbones modifiée avec des particules d'IIPs
IPECS	Capteurs électrochimiques modifiés avec des IIPs
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier

IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
KPS	Persulfate de potassium
LOD	Limite de détection
LOQ	Limite de quantification
MAH	Méthacrylamide-L-histidine
MBA	N,N'-méthylène-bis-acrylamide
MEB	Microscope électronique à balayage
MH-o-iniferter	6-mercaptopentane-1-[2({[(diéthylamino)-carbonothioyl]thioéthyl}phényl)carbamate]
MIP	Polymères à empreintes moléculaires
MMA	Méthacrylate de méthyle
MWCNT	Nanotubes de carbones multifeuillets
NHS	N-hydroxysuccinimide
NIP	Polymères non-imprimés
NIP-CPE	Electrode à pâte de carbones modifiée avec des particules de NIPs
NMP	Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (<i>Nitroxide-mediated polymerization</i>)
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
QCM	Microbalance à Quartz (<i>Quartz crystal microbalance</i>)
RAFT	Transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (<i>Reversible addition-fragmentation chain transfer</i>)
RDRP	Polymérisation radicalaire par désactivation réversible (<i>Reversible deactivation radical polymerization</i>)
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SAM	Mono-couche auto-assemblée
THF	Tétrahydrofurane

Introduction générale

Introduction générale

Un programme de biosurveillance mené par Santé publique France entre 2014 et 2016, et publié en 2021 (Etude ESTEBAN) a permis d'étudier l'exposition aux métaux traces de la population française. Cette étude a notamment permis de relever, au sein de la population française, des taux d'imprégnation en métaux traces souvent supérieurs aux valeurs recommandées par l'Anses (Agence nationale de la sécurité sociale). Les sources d'exposition à ces métaux sont principalement l'alimentation soit dans des produits issus de la mer (exposés à de l'eau contaminée par des éléments traces métalliques), soit dans les céréales et légumes dans lesquels certains métaux proviennent des produits phytosanitaires utilisés pour le traitement des cultures. Ainsi, bien que des normes et des directives existent, aussi bien à l'échelle nationale qu'européenne, pour limiter l'exposition des populations aux métaux traces, il est nécessaire d'identifier les sources potentielles de pollution, les milieux les plus affectés et les moyens de suivre la pollution dans ces milieux-là.

Le cuivre est un contaminant dont il est important de réaliser le suivi. En effet, bien qu'il ne présente pas de grands dangers pour la santé, il s'avère particulièrement nocif pour les organismes aquatiques. Cette toxicité a été mise à profit dans les peintures anti-salissures, dans lesquelles il est utilisé comme biocide. Le cuivre permet alors de limiter le développement de salissures marines sur les coques de bateaux et donc de limiter la consommation de carburant. Cependant, ce cuivre est relargué par les revêtements notamment lors du lavage ou de l'entretien des bateaux. Par conséquent, il a été montré qu'il se trouve souvent à des concentrations anormalement élevées dans les zones portuaires, comme par exemple dans le port de Toulon.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre du programme de recherche franco-italien Interreg Marittimo GEREMIA, ayant pour but la gestion des effluents pour l'amélioration des eaux portuaires. Ainsi, un des livrables de ce projet de recherche était la fabrication d'une électrode permettant la détection du cuivre(II) dans les eaux portuaires de Toulon. Pour répondre à cette contrainte, une partie de la thèse a été consacrée au développement rapide d'un capteur permettant la mesure du cuivre(II) en milieu marin. L'autre partie de ces travaux de thèse est dédiée au développement de nouvelles méthodes pour la modification d'électrodes.

Un des problèmes liés à la détection dans les échantillons marins est l'interférence de la matrice sur la mesure (sels, matière organique, ...). Les polymères à empreintes, en raison de leurs très bonnes propriétés de spécificité, sont d'excellents candidats pour être utilisés comme phase de

reconnaissance dans des capteurs. Ces polymères hautement réticulés, et donc rigides, sont formés autour d'une cible. Une fois l'ion cible éliminé, des cavités empreintes, spécifiques à la cible ionique, sont obtenues au sein de la matrice polymère. Les polymères à empreintes peuvent être associés à plusieurs types de méthode de détection, dont la détection électrochimique qui présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre, rapide et peu coûteuse. L'objectif de cette thèse est de mettre au point des capteurs électrochimiques modifiés avec des polymères à empreintes permettant la détermination du cuivre(II) en milieu naturel. Les polymères auront pour rôle l'extraction sélective du cuivre(II) de la matrice aqueuse et la détection électrochimique sera réalisée par suivi du signal du cuivre(II).

Dans le premier chapitre, une brève description des effets du cuivre sur l'organisme et l'environnement, ainsi que différentes techniques typiquement utilisées pour la détection de ce métal, sont présentées. La seconde partie du chapitre est une revue portant sur l'état de l'art de l'utilisation des polymères à empreintes ioniques pour la modification de capteurs électrochimiques. L'objectif de cette étude bibliographique est d'identifier des voies de fabrication d'électrodes simples et rapides à mettre en œuvre pour répondre au livrable du projet GEREMIA, mais également de proposer des modifications d'électrodes alternatives permettant d'améliorer les propriétés d'un capteur électrochimique pour la détection du cuivre(II).

Ensuite, la synthèse et la caractérisation physico-chimique de particules de polymères à empreintes ioniques est présentée dans le deuxième chapitre. Pour cela, un ligand du cuivre(II) a été identifié puis modifié pour en faire un monomère fonctionnel permettant la formation d'un complexe avec le cuivre(II) et son intégration dans un réseau macromoléculaire. Ce monomère a été utilisé dans l'élaboration de particules de polymères à empreintes par polymérisation par précipitation dont les propriétés chimiques et morphologiques ont été caractérisées.

Le troisième chapitre traite, dans un premier temps, des propriétés de rétention du cuivre(II) des particules de polymères à empreintes synthétisées dans le chapitre précédent. Ces particules de polymères ont ensuite été utilisées pour l'élaboration rapide de capteurs électrochimiques à pâte de carbone, qui ont permis la détermination de teneur en cuivre(II) dans un échantillon d'eau de mer notamment.

Enfin, le quatrième chapitre a permis d'explorer différentes voies pour la modification de surface d'électrode par photopolymérisation contrôlée basée sur l'utilisation d'un iniferter. Dans un premier temps, la surface d'électrodes en or a été modifiée par formation de monocouches auto-assemblées fonctionnalisées par un iniferter. Une autre possibilité étudiée a été

l'électropolymérisation d'un monomère comportant un groupement iniferter à la surface d'électrodes de carbone. Enfin, dans les deux cas, il a été possible de réaliser la photopolymérisation de polymères à la surface de l'électrode.

La description des protocoles expérimentaux est fournie dans la partie expérimentale qui conclut le manuscrit de thèse.

Chapitre 1 – Etat de l’art

Sommaire

1.1.	Impact du cuivre et techniques de détection.....	15
1.1.1.	Impact du cuivre sur l’organisme et l’environnement	15
1.1.1.1.	Effet du cuivre sur l’organisme humain.....	16
1.1.1.2.	Effet du cuivre sur l’environnement.....	17
1.1.2.	Techniques de détection du cuivre	17
1.2.	Electrochemical sensors modified with ion-imprinted polymers for metal ion detection.....	19
1.2.1.	Introduction	19
1.2.2.	Different routes for IIP preparation towards electrochemical sensor design	21
1.2.2.1.	Free radical polymerization.....	21
1.2.2.2.	Sol-gel	22
1.2.2.3.	Surface imprinting of nanoparticles	24
1.2.2.4.	Crosslinking of linear chains.....	25
1.2.3.	Preparation of IIP-modified electrochemical sensors	25
1.2.3.1.	Immobilization of IIP particles	26
1.2.3.1.1.	Ion-selective membrane electrodes for potentiometry	26
1.2.3.1.2.	Carbon paste electrodes for potentiometry.....	28
1.2.3.1.3.	Carbon paste electrodes for voltammetry.....	29
1.2.3.1.4.	IIP particles immobilized in film coating on electrode surface	32
1.2.3.2.	Electrodes modified with IIP film	34
1.2.3.2.1.	Electropolymerization: modification of electrodes	34
1.2.3.2.2.	In situ polymerization.....	36
1.2.4.	Performances and applications of sensors.....	37
1.2.4.1.	Optimization of analytical parameters	37
1.2.4.2.	Evaluation of the performances of IIP-modified sensors.....	38
1.2.4.3.	Selectivity of modified sensors	40
1.2.4.4.	Real sample applications	44
1.2.5.	Conclusions and perspectives.....	45
1.3.	Conclusions et positionnement des travaux de thèse.....	47
	Références	49

Chapitre 1 – Etat de l’art

Le chapitre bibliographique présente, dans une première partie, l’intérêt d’étudier le cuivre(II) et les techniques actuellement disponibles permettant sa détection. La deuxième partie est un article de revue rédigé en anglais dans le cadre de ces travaux de thèse et publié dans le journal *Trends in Analytical Chemistry* en mars 2022, sous le titre « Electrochemical sensors modified with ion-imprinted polymers for metal ion detection ». L’objectif était de réaliser un état de l’art de la technologie des capteurs électrochimiques à base de polymères à empreintes ioniques (IIPECS pour « *IIP-modified electrochemical sensors* »). La première partie de cet article est dédiée aux différents types de synthèses de polymères à empreintes ioniques adaptés à l’élaboration d’IIPECS. Ensuite, les différentes voies de préparation de capteurs électrochimiques, et l’intégration des IIPs dans ces systèmes, sont discutées. Dans la dernière partie, les résultats les plus prometteurs sont présentés ainsi que les différentes façons d’évaluer les performances de ces capteurs, notamment en termes de sélectivité.

1.1. Impact du cuivre et techniques de détection

1.1.1. Impact du cuivre sur l’organisme et l’environnement

Le cuivre, premier métal à avoir été travaillé par l’Homme, sous sa forme pure ou sous forme d’alliage (bronze, laiton) a permis à l’Humanité de basculer du néolithique à l’âge de bronze et est donc au début des premières avancées technologiques notamment grâce au développement des premiers outils et armes [1]. Le cuivre a continué d’accompagner l’Humanité dans ses plus grands développements comme avec la pile voltaïque (constituée de disques de zinc et de cuivre) d’Alessandro Volta [2]. Grâce à ses excellentes propriétés de conductivité, le cuivre est aujourd’hui largement utilisé pour la fabrication de fils et câbles électriques.

Le cuivre possède également des propriétés biocides, il a donc été utilisé comme anti-fongique en agriculture, ou encore, comme additif dans les peintures anti-salissures après l’interdiction de l’étain [3]. Une des conséquences de cette utilisation est son relargage et son accumulation dans les zones portuaires [4–6]. Coclet et al. ont notamment mis en évidence une grande concentration de cuivre dans le port de Toulon, probablement d’origine anthropique (Figure 1.1) [7].

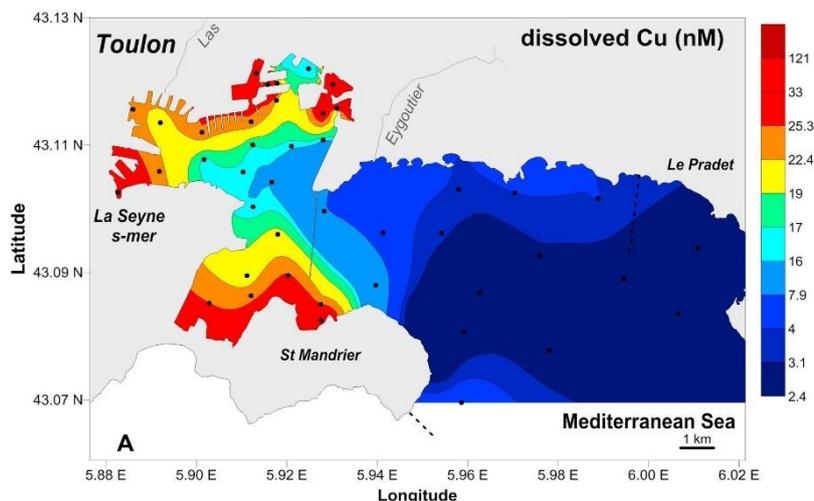


Figure 1.1. Carte de la concentration de cuivre(II) dissous (prélèvement en février 2015) dans la rade de Toulon [7]

1.1.1.1. Effet du cuivre sur l'organisme humain

Comme tous les métaux, le cuivre est régulé physiologiquement et peut donc être éliminé lors de la digestion et l'excrétion. Cependant, en tant qu'oligo-élément, le cuivre est uniquement toxique lors d'ingestion de quantités très élevées ou dans certains cas rares, comme pour la maladie de Wilson (maladie génétique). Il peut alors s'accumuler dans le foie avec des conséquences allant de simples douleurs abdominales jusqu'à la nécrose hépatique, le coma ou la mort [8,9]. Un des mécanismes toxicologiques de l'intoxication au cuivre est la formation, par la réaction de Fenton, d'espèces réactives de l'oxygène ($\bullet\text{OH}$) qui peuvent interagir avec des biomolécules [10]. Cependant, pour avoir de telles conséquences, les quantités ingérées doivent être de l'ordre de quelques grammes de cuivre [11].

L'étude transversale Esteban (Étude de santé sur l'environnement, la biosurveillance, l'activité physique et la nutrition) menée entre 2014 et 2016 par Santé Publique France dans le cadre du programme français de biosurveillance, a permis d'évaluer pour la première fois le taux d'imprégnation de cuivre(II) en France [12]. Bien que les niveaux observés chez les participants de cette étude ne soient pas inquiétants, probablement de par la capacité de l'organisme à réguler le cuivre, il est important de s'assurer que l'exposition environnementale à ce métal soit maîtrisée et connue pour éviter toute possible intoxication.

Dans ce but, la quantité de cuivre dans l'eau destinée à la consommation a été limitée à une valeur maximale de 2 mg/L en France [13].

1.1.1.2. Effet du cuivre sur l'environnement

Bien que le cuivre soit un des métaux traces présentant le moins de dangers pour l'organisme humain, il peut avoir des effets néfastes sur les organismes aquatiques. Malhotra et al. ont, par exemple, mis en évidence les effets néfastes du cuivre(II) et de nanoparticules de cuivre sur les poissons. Ils ont notamment montré que les organes ciblés lors d'intoxication au cuivre sont principalement le foie mais aussi le cerveau, le cœur, les reins et les branchies [14].

Il a également été prouvé que l'exposition de macro-algues à de la pollution au cuivre(II) pouvait avoir des conséquences négatives sur les développements de ces espèces [15,16]. Il s'agit même d'un des métaux à l'état de trace les plus dangereux pour ces organismes [16].

De la même façon, Coclet et al. ont démontré que des concentrations élevées de cuivre(II) et d'autres métaux traces (cadmium(II), plomb(II), zinc(II)) dues à de la pollution anthropique dans la rade de Toulon pouvait être toxique pour certaines communautés d'ultraphytoplancton, entraînant ainsi une différence des communautés ultraphytoplanctoniques selon la pollution du site [7].

Il est donc important de suivre la concentration de cuivre(II) dans l'eau de mer pour connaître son impact sur les organismes marins, spécialement dans les zones portuaires où la concentration en cuivre(II) est plus importante à cause de son utilisation dans des revêtements anti-salissures.

1.1.2. Techniques de détection du cuivre

Il existe plusieurs modes de détection permettant la détermination du cuivre(II) dans l'eau [17]. La détection spectroscopique présente l'avantage d'avoir une gamme de limite de détection(LOD) assez variée selon la méthode analytique utilisée. En effet, la spectroscopie d'absorption atomique de flamme (FAAS) permet, par exemple, d'atteindre des limites de détection de quelques $\mu\text{g/L}$, tandis que la spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) possède une LOD généralement comprise entre 0,3 et 0,9 $\mu\text{g/L}$, et la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) permet d'atteindre des LOD de l'ordre de quelques ng/L [18]. Cependant, ces méthodes font appel à des appareillages de laboratoire coûteux nécessitant souvent des étapes préalables de préconcentration pour s'affranchir des effets d'interférents potentiels, en fonction de la matrice environnementale étudiée.

La détection de cuivre(II) peut également se faire par l'utilisation de capteurs permettant de transformer la reconnaissance de la cible en un signal pouvant être mesuré hors laboratoire. Ils

permettent la mesure du cuivre(II) avec de bonnes limites de détection, parfois comparables à celle de l'ICP-MS, tout en étant facile à mettre en œuvre et peu chères. Chopra et al. ont notamment décrit l'utilisation de capteurs optiques et fluorimétriques pour la détection du cuivre(II) [19]. Ces capteurs fonctionnent par l'atténuation ou l'amplification d'un signal d'absorbance ou d'un signal d'émission de fluorescence. Dans ces cas, la reconnaissance se fait par la complexation du cuivre(II) par une molécule organique, un polymère ou des nanoparticules. Cette méthode permet d'atteindre des limites de détection comprise entre quelques dizaines de $\mu\text{g/L}$ et une centaine de ng/L [19].

Les capteurs électrochimiques permettent également d'accéder à de larges gammes de concentration, selon la méthode électrochimique utilisée. Par exemple, les électrodes sélectives du cuivre(II) commercialisées par Metrohm® (6.0502.140) permettent de réaliser des mesures potentiométriques pour des teneurs allant de quelques g/L jusqu'à environ 500 ng/L . La détection par voltampérométrie permet, quant à elle, d'atteindre des limites de détections avoisinant les ng/L . Un des avantages d'utiliser des capteurs électrochimiques est qu'il est possible de les modifier assez facilement pour améliorer leurs propriétés analytiques et de s'affranchir des effets de matrice [17].

Les polymères à empreintes sont une classe de polymères hautement réticulés présentant d'excellentes propriétés de sélectivité [20]. Il pourrait donc être intéressant de les utiliser pour la modification d'électrodes. En effet, cela devrait permettre d'obtenir des capteurs très sélectifs qui permettraient l'analyse d'échantillons avec des matrices complexes. La suite de ce chapitre présente un état de l'art sur la fabrication de ce type de capteurs pour la détection d'ions métalliques.

1.2. Electrochemical sensors modified with ion-imprinted polymers for metal ion detection

1.2.1. Introduction

Monitoring of metal ions is a particularly important topic as they can have a negative impact on both the environment and human health [10,21]. Even trace amounts of some metal ions can lead to disastrous consequences so it is essential to develop analysis methods that can reach low detection limits and be efficient even in the case of complex matrices. Though conventional techniques, such as Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), have great accuracy and widespread applications for the measurement of the total amount of metals, they suffer from expensive equipment and time-consuming preparation and analysis processes. Thus, in order to easily and quickly monitor the levels of trace metal ions, the development of affordable sensors has become a hot research topic.

Biomimetic electrochemical sensors based on the molecular imprinting technology have already proved their high efficiency for the quantification of organic pollutants [22–25]. In such a case, Molecularly Imprinted Polymers (MIPs) act as efficient and highly selective receptors that will considerably improve the sensitivity of the associated electrodes [26,27]. The development of Ion-Imprinted Polymers (IIPs) for the selective extraction of ion species came after MIPs [20,28,29]. The growing interest in the preparation of specific electrodes incorporating IIPs for the quantification of metal ions is also more recent [30–33].

Like MIPs for organic targets, IIPs are specially designed to selectively recognize a target ion, called template ion, which is used for their synthesis. The general procedure to prepare IIPs is based on the initial formation of a complex between the template ion and a molecule bearing at least one chelating group, the ligand. The structure of the so-formed complex is then frozen by crosslinking in order to form a 'rigid' three-dimensional network around the complex that will maintain the shape and size of the binding cavities after the template removal (Figure 1.2). The properties of selective recognition of IIPs first lead to their use as sorbents for solid-phase extraction [34]. This is still a large area of applications of IIPs that encompasses preconcentration, speciation and removal of metal ions [35–38]. Similarly to MIPs, the selectivity of IIPs makes them particularly interesting as receptors for sensing applications. For optical sensors, this is not straightforward because most metal ions cannot be directly quantified by the measurement of an optical signal. Thus the design of such sensors based on IIPs requires the incorporation of a chromophore [39,40] or a fluoroionophore [41–43] inside the polymer

matrix to generate or quench an optical signal (absorbance or fluorescence). Another option is to use fluorescent particles like quantum dots [44–47]. On the other hand, most metal ions can be quantified by electrochemical detection methods, such as voltammetry or potentiometry [48–51]. Therefore, no specific requirements are needed for the conception of IIPs for electrochemical sensors, in which they will act as selective receptors for the binding of the target ion to improve the sensitivity and selectivity. This is of particular interest for applications in various complex samples such as environmental or waste waters, human biological fluids or solid samples in which the analytical difficulties can come from the presence of interfering ions or from the complexity of the matrix. Moreover, coupling the ion-imprinting technology with electrochemical detection can provide IIP-modified electrochemical sensors (IPECS) which are relatively inexpensive to develop, as a general feature of the IIP preparation.

This review aims to provide insight into how IIPs can be used in electrochemical sensors to improve their performances and to show how effective they can be regarding selectivity. In particular, one of the objectives of the present survey is to help scientists in their conception of IPECS by giving general indications on the design of suitable IIPs and electrodes. For that purpose, the different routes that can be implemented to prepare IIPs are detailed before developing the various strategies to prepare IIP-modified electrodes for potentiometric and voltammetric applications. A focus on the IPECS characterization and applications is also included.

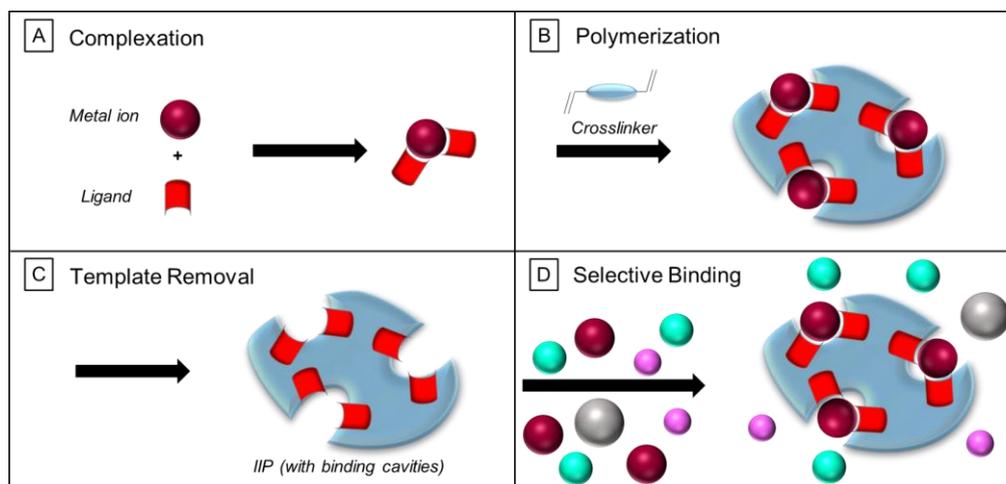


Figure 1.2. Schematic representation of the synthesis of an Ion-Imprinted Polymer (IIP). (A) Coordination complex formed between the target ion and a ligand; (B) Crosslinking to form the polymer containing the coordination complex; (C) Removal of the template to obtain binding cavities; (D) Selective binding of the target ion in the presence of interfering ions

1.2.2. Different routes for IIP preparation towards electrochemical sensor design

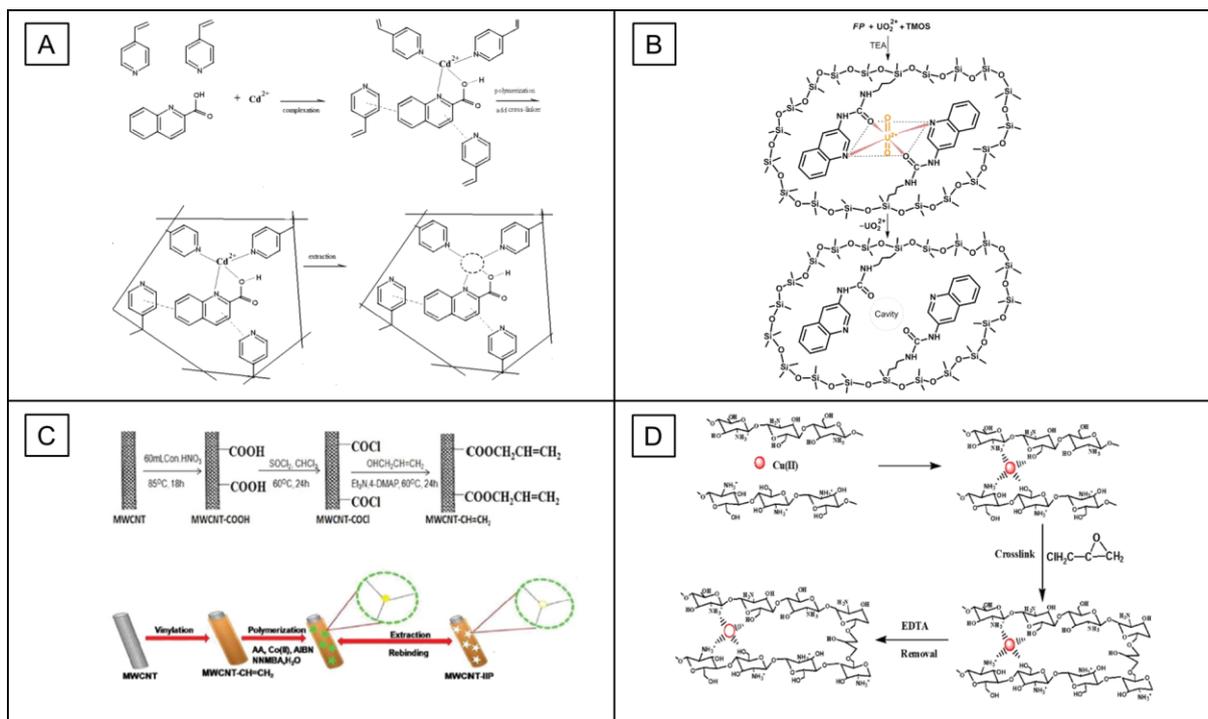


Figure 1.3. Different routes of IIP polymerization. (A) Free-radical polymerization (Reprinted with permission from Elsevier, Copyright 2011 [30]); (B) Sol-gel (Reprinted with permission from Elsevier, Copyright 2016 [52]); (C) Surface imprinting of nanoparticles (Reprinted with permission from Taylor & Francis, Copyright 2018 [53]); (D) Crosslinking of linear chains (Reprinted with permission from Elsevier, Copyright 2019 [54])

1.2.2.1. Free radical polymerization

Free Radical Polymerization (FRP) is the most common method to synthesize IIPs as the process is well-established and easy to implement [55,56]. FRP involves the use of vinylated monomers. For that purpose, commercial vinylated crosslinkers such as ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), divinylbenzene (DVB), *N,N'*-methylenebis(acrylamide) (MBA), or trimethylolpropane trimethacrylate (TRIM) are generally employed.

The formation of the selective binding cavities of imprinted polymers is a crucial step to ensure their high recognition properties. In the case of IIPs, a coordination complex must be formed with the template ion before the crosslinking step. This requires the use of a ligand or a functional monomer bearing some chelating groups (Figure 1.3.A). In this first case, the ligand is not covalently-bound to the three-dimensional polymer network but is simply trapped thanks to non-covalent interactions with either the crosslinker [57] or with an additional monomer [28] such as acrylic acid, methacrylic acid, or 4-vinylpyridine (4-VP) [58,59]. Most of the time, commercial ligands are used, such as dithizone [57,60], 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) [61–63] or 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) [64], for instance. But, to improve the selectivity

thanks to a more specific ligand, a few authors choose to synthesize it: aza-thioether crown [58] and 1,2-bis(quinolin-8-ylsulfanylmethyl)benzene [65] for Ag(I) or 5,10,15,20-tetrakis(3-hydroxyphenyl)-porphyrin for Hg(II) [66].

Although this “trapping” procedure is widely used for IIP synthesis because of its easy implementation, it presents a major drawback: there is a huge risk that the ligand can be leached out of the polymer matrix during the removal of the template ion as demonstrated by Moussa et al. [67]. While some authors compare infrared spectra before and after leaching to show that the ligand remains trapped in the network, Shamsipur et al. state that the amount of ligand is too insignificant when compared to other components of the polymer, making it impossible to confirm or not the presence of ligand by infrared spectroscopy [58]. In their preparation of IIP particles for Hg(II) detection, Velepini et al. worked on an original system where the trapped ligand is a high molecular weight crosslinked carboxymethyl cellulose modified by thiol groups. Due to its size, this ligand should thus be further retained inside the polymer network [68].

A more straightforward way to prevent ligand-leaching is to incorporate it via covalent bonding in the polymer matrix. In this case, the ligand must contain functionalities that can be polymerized. Thus, the ligand in the form of a functional monomer will not be leached out of the IIP during removal of the target or during use. Some functional monomers are commercially available, as, for example, itaconic acid for Hg(II)-imprinted polymers [69–71]. While in other cases, when more specific chelating groups are desired, they must be synthesized: this can, for example, be easily achieved by reacting an amine-bearing ligand with acrylic or methacrylic acid or methacryloyl chloride to form an amide functional monomer [72,73]. Prasad et al. employed a more original strategy by preparing One MoNomer Ion Imprinted Polymer (OMNiIIP) in which a single crosslinking monomer acts as both the functional chelating monomer and the crosslinker. For this, they mixed an algae (*Aulosira sp.*) with acryloyl chloride to form a multi-acryloylated algae that can readily be used as a crosslinking functional monomer to make OMNiIIP films for the electrochemical sensing of Cu(II) [74].

1.2.2.2. Sol-gel

Sol-gel technology has recently been explored for the design of molecularly imprinted materials especially for their use in electrochemical and optical sensors [75]. They are usually hybrid organic-inorganic materials of the ORMOSIL (Organically MODified SILicate) class (Figure 1.3.B). As such, they are generally based on a pure silicon alkoxide crosslinker $\text{Si}(\text{OR})_4$ and

some organically modified silicate $R'Si(OR'')_3$ that will play the role of the functional monomer.

In most cases, tetraethyl orthosilicate (TEOS) is chosen as the crosslinker [76,77] but other crosslinkers such as tetramethyl orthosilicate (TMOS) can be used [52]. TEOS is usually preferred because the product of hydrolysis (ethanol) is less hazardous than the hydrolysis product of TMOS (methanol).

For the design of IIPs, some organosilanes compounds bearing functional groups that can bind metal ions are commercial such as (3-aminopropyl)trimethoxysilane (APTMS) [78], 3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxysilane (AAPTMS) [77], or 3-[2-(2-aminoethylamino)ethylamino]propyltrimethoxysilane (AAAPTMS) [76]. Ghanei-Motlagh et al. modified this last compound, AAAPTMS, by crosslinking it with epichlorohydrin around the target ion, Cd(II), to create an efficient chelating structure which was further crosslinked with TEOS to prepare the sol-gel corresponding IIP [76]. Modified functional organosilanes can also be synthesized to enhance the selectivity towards the template ion. For example, Güney et al. prepared a functional sol-gel precursor for the elaboration of a uranyl sensor by reacting 3-aminoquinoline with commercially available 3-isocyanatopropyl trimethoxysilane (ICTMS) [52].

In an original approach, Coelho et al. opted for a bifunctional hybrid imprinted polymer based on both sol-gel and FRP methods for the preparation of IIP-based carbon paste electrodes for Cd(II) determination [79]. For that purpose, they used an organosilane and vinyl functional monomers (3-mercaptopropyltrimethoxysilane (3-MPTMS) and 4-VP), associated to a silicon alkoxide and a FRP crosslinker (TEOS and TRIM) and to a hybrid crosslinker: 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TMSPM) bearing an alkoxide and a vinyl moiety. The reason for such a complex system is that they proved in a preliminary work that this hybrid IIP exhibited a better selectivity and adsorption capacity than the corresponding pure organic (prepared by FRP) and inorganic (prepared by sol-gel) imprinted polymers [80].

There is an obvious interest in using sol-gel polymers because they can be directly applied on an electrode in the “sol” form before completing the polymerization *in situ*, thus giving rise to thin porous imprinted films [75]. However, it is worth noting that the use of this technique is currently being investigated for MIP-based sensors but remains confidential for the elaboration of IIP-based ones.

1.2.2.3. *Surface imprinting of nanoparticles*

The introduction of various functional materials, such as metallic or carbon-based nanoparticles has been identified as an efficient method to improve the sensitivity of molecularly imprinted electrochemical sensors through the enhancement of the surface area and/or the electroconductivity of the MIP layer [26]. For IIP-modified electrochemical sensors (IPECS), the major nanoparticles that are introduced in the polymer matrices are carbon nanotubes (CNTs), usually in the form of multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs), and magnetic nanoparticles (MNPs) of magnetite Fe_3O_4 . MWCNTs are used because of their large surface-to-volume ratio, high conductivity, good electron transfer catalytic property, and chemical stability [81]. As for MNPs, their interest lies in the possibility of taking advantage of the magnetic core to facilitate the separation of the modified particles during their preparation or to immobilize them on an electrode [82]. However, some authors only use their high surface area property to enhance the IIPs adsorption capacities in the sensors [83].

To improve the compatibility between the IIP and the additional nanoparticle, surface imprinting technology can be introduced. It is based on the coverage of preformed particles by an IIP layer. The advantages of such surface imprinting technology are well-known: they include increased mass transfer efficiency, avoiding the target embedding phenomenon, and better interaction between the nanoparticle and the imprinted polymer [84]. It can also speed up the electron transfer between the analyte and the electrode.

To perform surface imprinting on MWCNTs, Mathew's group developed a 'grafting through' strategy by functionalizing the MWCNTs with allyl amine [85,86] or allyl alcohol [53,81,87] to introduce vinyl groups before the formation of the IIP shell by FRP (Figure 1.3.C). On their part, Ghanei-Motlagh et al. simply embedded reduced graphene oxide (RGO) nanosheets by mixing these particles with the pre-polymerization mixture to obtain IIP modified RGO nanosheets without any chemical bond between RGO and the IIP [88].

Regarding MNP, they are typically prepared by co-precipitation of Fe(II) and Fe(III) ions [89] or by the solvothermal method [77]. In the first step, a silica layer is usually coated around the MNP to form a $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core. Then, whereas Ghanei-Motlagh et al. simply mix those $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ particles with the pre-polymerization mixture to generate the IIP shell [82]. Dahaghin et al. introduce vinyl groups on the surface of the particles to bind the IIP shell via a 'grafting through' FRP step [89,90]. Similarly, An et al. modify Fe_3O_4 particles with 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate to functionalize the surface of the particles by

methacrylate groups [91]. Afkhami et al. also chemically graft an IIP layer onto $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core but through a sol-gel procedure [77].

1.2.2.4. Crosslinking of linear chains

While most methods of IIP preparation rely on the well-established FRP or sol-gel methods described previously, some authors synthesize them by crosslinking linear polymer chains of chitosan in the presence of the template ion. The principle is similar to that of the first IIPs described by Nishide et al. in 1976 who crosslinked poly(4-vinylpyridine) with 1,4-dibromobutane [92]. Chitosan presents the advantage of being a bio-sourced polymer that can play the role of a macromolecular ligand through its amine and hydroxyl chelating groups. In this way, Wu et al. report the preparation of an IIP based electrochemical sensor for Cr(VI) by crosslinking of chitosan with glutaraldehyde [93]. Wei et al. use epichlorohydrin to crosslink the chitosan chains for Cu(II) detection (Figure 1.3.D) [54].

1.2.3. Preparation of IIP-modified electrochemical sensors

The determination of metal ions by IPECS is mainly based on classical potentiometry and voltammetry by taking advantage of the selectivity properties of IIPs. In the case of potentiometry, IIP (usually in a particle format) replace the classical ionophores used in ISE. For voltammetry, the role of IIP is to selectively accumulate the metallic ion.

Figure 1.4 gives a brief overview of the different strategies that can be implemented to prepare IIP-modified electrodes based on the use of IIP either as particles or as films in relation with the electrochemical detection method (potentiometry or voltammetry).

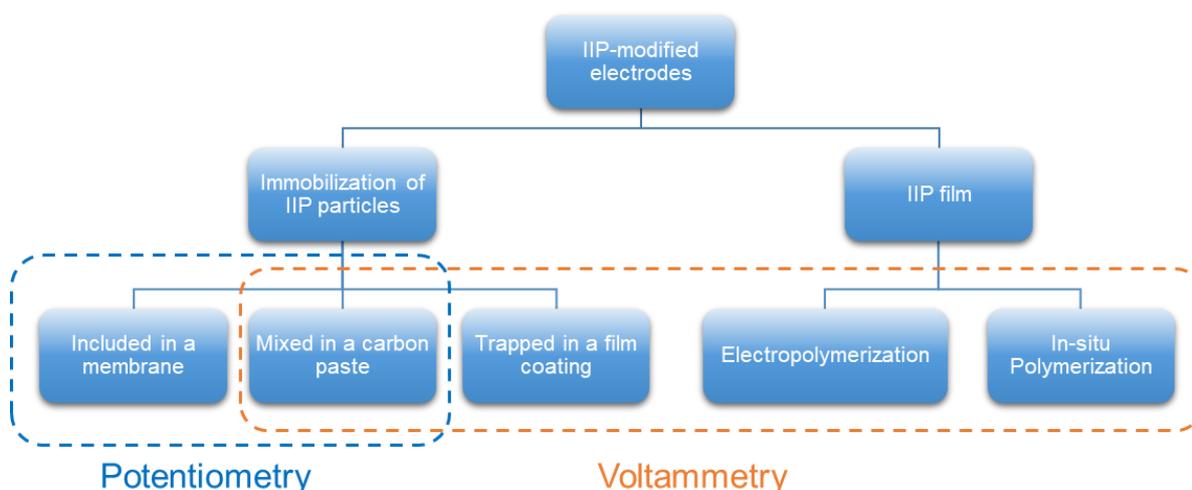


Figure 1.4. Major pathways currently used to fabricate IIP-modified electrodes

1.2.3.1. *Immobilization of IIP particles*

1.2.3.1.1. *Ion-selective membrane electrodes for potentiometry*

While the field of ion-selective electrodes (ISE) for metal ion detection is now very mature, with decades of research and optimization, the development of IPECS for potentiometry is rather recent and has mainly focused on the feasibility of such sensors.

Two main types of membrane electrodes containing IIP particles have been developed as ISE: membrane electrodes with inner solution (Figure 1.5.A) and all-solid-state (dip-coated) electrodes (Figure 1.5.B).

In the case of membrane electrodes with an inner filling solution, the measured potential is defined by the difference in potential at both phase boundaries (between the sample solution and the membrane and between the inner filling solution and the membrane). Thus, the difference in ion distribution in the sample and in the inner filling solution allows the measurement of a potential (Figure 1.5.A).

For dip-coated electrodes (Figure 1.5.B), the potential measured can be described as the quantity of electrons accumulated at the interface. In this case, the electrode interface functions as a capacitor.

In both instances, the membrane should have a special affinity for the target ion to allow its diffusion. For that reason, IIP particles with their binding affinity and high selectivity for specific target ions can play a major role in replacing ionophores in ISE.

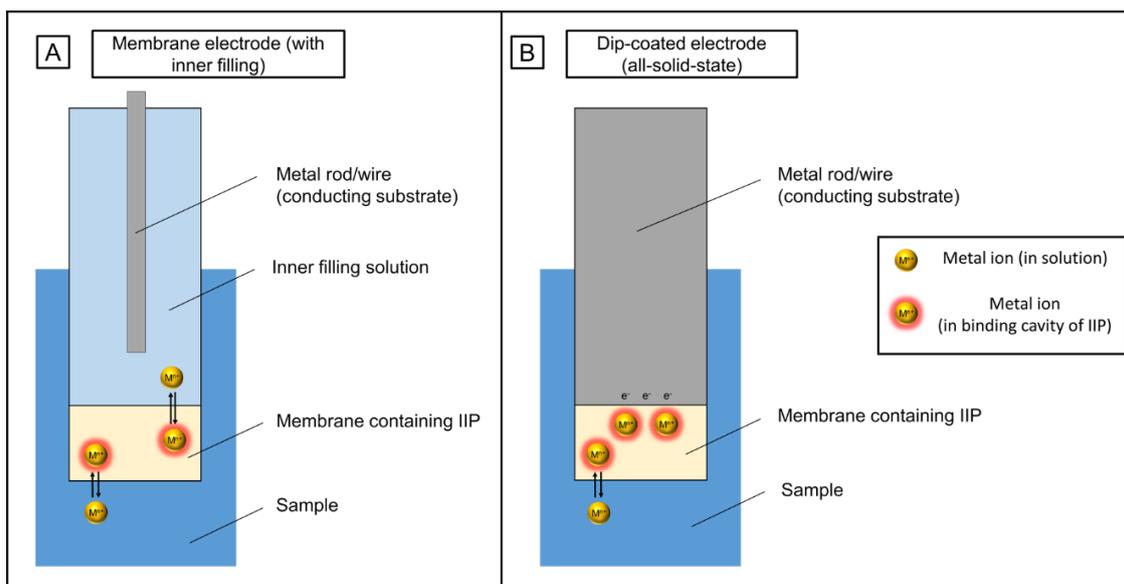


Figure 1.5. The two main types of potentiometric ion-specific electrodes: (A) Membrane electrodes with inner solution; (B) Dip coated electrode (all-solid state)

In the reviewed literature, the IIP-modified membrane electrodes are mainly composed of a polyvinyl chloride (PVC) matrix, a plasticizer, and IIP particles. Anionic additives, such as sodium tetraphenylborate (NaTPB) and potassium tetrakis(4-chloro-phenyl) borate (KTPCIPB), are also commonly used to promote charge transfer in the membrane and reduce the impedance of the membrane, to ultimately enhance the signal.

The role of plasticizers is to impart the plastic membrane with the desired mechanical properties without crystallization and oxidation. However, it can also affect the selectivity and the limit of detection (LOD) [94]. That is why several authors optimize the composition of their membranes to maximize their performances. The optimal compositions used by the authors are reported in Table 1.1.

Table 1.1. Composition of membrane electrodes, limit of detection and linear range limit. DNP = dinonylphthalate; DBP = Dibutylphthalate; NPOE = 2-nitrophenyloctyl ether

Target ion	Composition				Analytical Performance		Ref.
	IIP Particles	Plasticizer	PVC	Additive	LOD (mol/L)	Linear range (mol/L)	
Ca(II)	11%	61% (DNP)	24%	4% (NaTPB)	7.50×10^{-7}	1.00×10^{-6} - 1.00×10^{-1}	[95]
Ni(II)	11%	64.5% (DBP)	21.4%	3% (NaTPB)	5.00×10^{-6}	1.00×10^{-5} - 1.00×10^{-1}	[96]
Cu(II)	4%	62.3% (DBP)	33.7%	-	2.00×10^{-6}	1.00×10^{-5} - 1.00×10^{-1}	[97]
As(III)	10.1%	64.5% (DNP)	21.4%	4% (NaTPB)	5.00×10^{-7}	7.00×10^{-7} - 1.00×10^{-1}	[98]
Ag(I)	9%	61.3 % (DNP)	27.6%	1.9% (NaTPB)	1.00×10^{-6}	5.00×10^{-6} - 1.00×10^{-1}	[58]
Dy(III)	22%	50% (NPOE)	22%	6% (NaTPB)	2.00×10^{-6}	8.00×10^{-6} - 1.00×10^{-1}	[99]
Uranyl	22%	50% (NPOE)	22%	6% (NaTPB)	2.00×10^{-8}	2.00×10^{-8} - 1.00×10^{-2}	[100]
Uranyl	4%	62.3% (DBP)	33.7%	-	3.00×10^{-6}	3.00×10^{-5} - 6.00×10^{-2}	[101]

Another option, that has been implemented in the case of IIPECS, is to prepare all-solid-state electrodes (Figure 1.5.B) which do not require an internal filling. In this instance, the metal wire is simply dip-coated with a membrane of similar composition to the ones used in the previous section. Shamsipur et al. and Abu-Dalo et al. use the same membrane formulations (Table 1.1) to make all-solid-state electrodes (Table 1.2) [58,101]. However, as can be seen from Table 1.2, the composition of the membrane remains relatively similar to those used in membrane electrodes.

Table 1.2. Composition of all-solid-state electrodes using PVC as the matrix

* Electrode was first coated with polyaniline, followed by coating of MWCNT trapped in Nafion and then coated with IIP-PVC membrane.

Target ion	Composition				Analytical Performance		Ref.
	IIP Particles	Plasticizer	PVC	Additive	LOD (mol/L)	Linear range (mol/L)	
Cu(II)	4%	69% (NPOE)	26%	1% (KTPCIPB)	7.60×10^{-7}	$1.00 \times 10^{-6} - 1.00 \times 10^{-1}$	[102]
Cu(II)	4%	69% (NPOE)	26%	1% (KTPCIPB)	8.40×10^{-7}	$1.00 \times 10^{-6} - 1.00 \times 10^{-1}$	[103]
Ag(I)	9.2%	61.3% (NPOE)	27.6%	1.9% (NaTPB)*	1.20×10^{-9}	$3.20 \times 10^{-9} - 1.00 \times 10^{-1}$	[58]
Cd(II)	21%	43% (NPOE)	21%	15% (NaTPB)	1.00×10^{-7}	$2.00 \times 10^{-7} - 1.00 \times 10^{-2}$	[104]
Uranyl	4%	62.3% (DBP)	33.7%	-	5.00×10^{-6}	$1.00 \times 10^{-5} - 5.00 \times 10^{-2}$	[101]

All-solid-state electrodes are easy to implement but have the disadvantage of signal drift that can occur due to the low contact area between the membrane and the electrode [49]. One possibility to solve this problem is to cover the electrode surface with a conducting polymer [49]. Thus, Shamsipur et al. manage to lower the LOD of IIP-PVC-membrane electrodes by adding polyaniline and MWCNT trapped in a Nafion® layer on a graphite electrode before coating with an IIP-PVC-membrane [58].

1.2.3.1.2. *Carbon paste electrodes for potentiometry*

Another class of IPECS that have been used as ISE are Carbon Paste Electrodes (CPE). While they have been classified as liquid membrane type electrodes [105], they considerably differ from the previously described PVC membrane electrodes because they are mainly composed of graphite carbon paste. In the case of IPECS, IIP are added for the same purpose as in the previous section: to replace conventional ionophores. One of the main reasons explaining the wide use of modified CPE is their fairly simple preparation process. Typically, graphite is mixed with a binder (such as paraffin oil) and the IIP particles in a mortar with a pestle to form the carbon paste. With the aim of creating an effective solid contact between the core electrode and the carbon paste, a possibility is to introduce high surface area additives (such as nanoparticles) in the carbon paste (Table 1.3). That is why authors describe the use of conducting additives such as SWCNT [59,73,106], Graphene Nano Sheets (GNS) [107,108] or graphitic carbon nitride nanosheets (g-C₃N₄) [71]. However, other less commonly used additives with high surface areas are also described such as alumina nanoparticles [109] and nano silica [59,106]. It should be noted that a higher surface area also supposedly enhances the extraction capabilities of the carbon paste.

In the preparation of the carbon paste, the binder can also be replaced by ionic liquids: 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([bmim]BF₄) [59,106] or 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide ([BMP]Tf₂N) [107,108]. Ganjali et al. report a better linear range when replacing paraffin oil with an ionic liquid due to its greater dielectric constant [59].

The exact formulation for the carbon pastes used in the preparation of IPECS for potentiometry can be found in Table 1.3. In most cases, the composition was optimized empirically to enhance the performance of the electrode.

Table 1.3. Composition of carbon paste electrodes (CPE) for potentiometry

Target ion	Composition				Analytical Performance		Ref.
	IIP Particles	Graphite powder	Oil	Additives	LOD (mol/L)	Linear Range (mol/L)	
Cu(II)	20%	65% (graphite oxide)	10% (Paraffin oil)	5% (MWCNT)	4.00×10^{-7}	$1.00 \times 10^{-6} - 1.00 \times 10^{-1}$	[73]
Zn(II)	8%	60%	20% (BMPTf ₂ N)	12% (GNS@Ag NPs)	2.95×10^{-9}	$4.01 \times 10^{-9} - 1.00 \times 10^{-2}$	[108]
Cd(II)	20%	54%	20% ([bmim]BF ₄)	5% (MWCNT), 1% (Nano-silica)	1.00×10^{-7}	$1.00 \times 10^{-7} - 1.00 \times 10^{-2}$	[59]
Hg(II)	15%	69%	10% ([bmim]BF ₄)	5% (MWCNT), 1% (Nano-silica)	1.00×10^{-7}	$1.00 \times 10^{-7} - 1.00 \times 10^{-2}$	[106]
Hg(II)	14%	53%	20% (BMPTf ₂ N)	10% (GNS) & 3% (Alumina Nanoparticles)	1.95×10^{-9}	$4.00 \times 10^{-9} - 1.30 \times 10^{-3}$	[107]
Hg(II)	5%	65%	25% (nujol oil)	5% (g-C ₃ N ₄)	4.30×10^{-10}	$1.00 \times 10^{-9} - 1.00 \times 10^{-3}$	[71]

1.2.3.1.3. *Carbon paste electrodes for voltammetry*

CPE are also used widely in voltammetric sensors and are prepared following the same basic procedure presented in the previous section. Some authors show that the addition of conductive additives such as MWCNT [61,65,70,110,111], g-C₃N₄ [69], carbon nanotubes [112,113], or ionic liquid [57] improves the performance of the sensor. Alizadeh et al. show that adding CNT to a carbon paste with IIPs increased the signal almost 3 times [70]. However, CPE can also be used without additives and still reach low LOD. Table 1.4 presents all the best formulations used for voltammetric CPE optimized by authors in terms of performance.

An original way to immobilize IIP particles on an electrode is described by Ghanei-Motlagh et al. who take advantage of the magnetic properties of IIP modified MNP to couple IIP particles

and electrochemical analysis [82]. The magnetic IIP particles are separated with a magnet, and recovered on an electrode surface equipped with a magnet (Figure 1.6). In this strategy, the carbon paste is not mixed with IIP particles. An advantage of the magnetic properties of the IIP is the possibility to clean and reuse the CPE very easily.

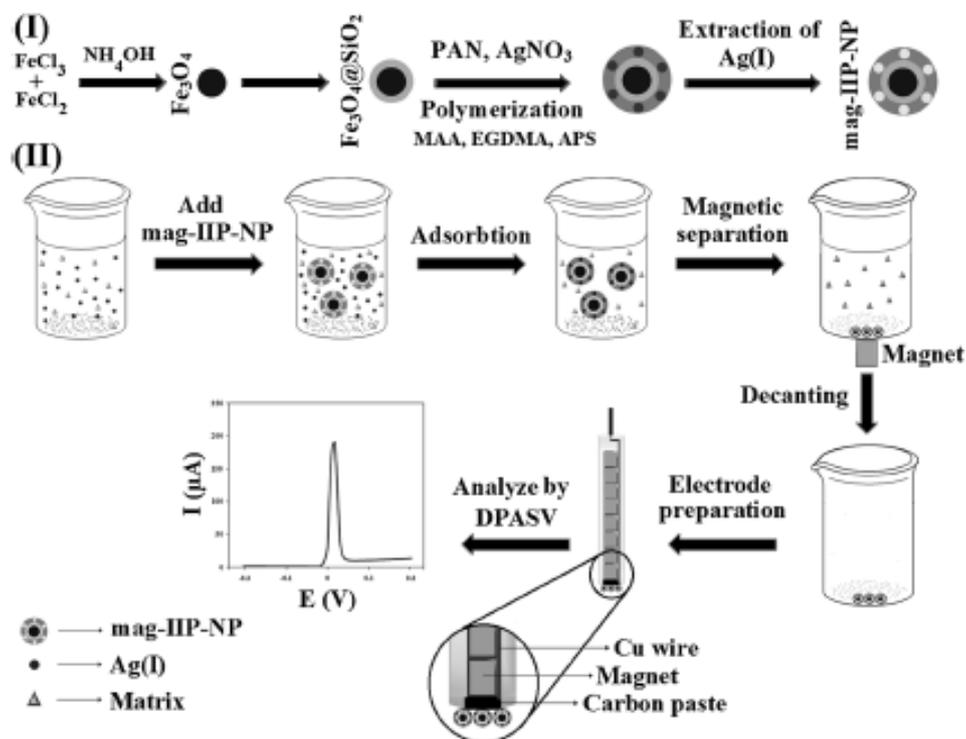


Figure 1.6. Coupling a Carbon Paste Electrode and Magnetic IIP Nanoparticles for the selective adsorption and analysis of the target analyte (Reprinted by permission from Springer-Verlag, Copyright 2017 [82])

Table 1.4. Composition of CPE used in voltammetry, limit of detection and linear range limits.

 P.O. = paraffin oil; S.O. = silicon oil; M.O. = mineral oil; n-eic. = *n*-eicosane; I.L. = ionic liquid

Target ion	Composition				Analytical Performance		Ref.
	IIP	Graphite	Oil	Additive	LOD (mol/L)	Linear Range (mol/L)	
Cr(III)	4%	82%	14% (n-eic.)	-	1.76×10^{-8}	$1.00 \times 10^{-7} - 1.00 \times 10^{-5}$	[114]
Cu(II)	4%	77%	19% (P.O.)	-	2.30×10^{-8}	$7.00 \times 10^{-8} - 1.00 \times 10^{-4}$	[115]
Cu(II)	15%	51%	29% (S.O.)	5% (MWCNT)	5.35×10^{-9}	$3.15 \times 10^{-8} - 1.89 \times 10^{-6}$	[61]
Mo(VI)	15%	75% (Graphite + PO mixture)		-	4.17×10^{-10}	$2.08 \times 10^{-9} - 5.21 \times 10^{-6}$	[77]
Pd(II)	15%	55%	30% (P.O.)	-	3.00×10^{-12}	$1.00 \times 10^{-11} - 1.00 \times 10^{-6}$	[116]
Ag(I)	13%	66%	21% (n-eic.)	-	9.00×10^{-10}	$2.80 \times 10^{-9} - 8.50 \times 10^{-7}$	[58]
Ag(I)	5%	63%	27% (P.O.)	5.2% (MWCNT)	1.20×10^{-10}	$5.00 \times 10^{-10} - 2.80 \times 10^{-7}$	[65]
Ag(I)	/	73%	27% (P.O.)	-	1.39×10^{-10}	$4.64 \times 10^{-10} - 1.39 \times 10^{-6}$	[82]
Cd(II)	13%	58%	29% (n-eic.)	-	5.20×10^{-10}	$1.00 \times 10^{-9} - 5.00 \times 10^{-7}$	[30]
Cd(II)	15%	56%	29% (S.O.)	-	2.76×10^{-9}	$1.78 \times 10^{-8} - 1.78 \times 10^{-6}$	[117]
Cd(II)	26%	61%	14% (M.O.)	-	4.40×10^{-8}	$8.98 \times 10^{-8} - 5.95 \times 10^{-5}$	[79]
Cd(II)	10%	65%	25% (P.O.)	-	1.33×10^{-9}	$4.45 \times 10^{-9} - 3.56 \times 10^{-7}$	[76]
Hg(II)	16%	63%	22% (n-eic.)	-	5.20×10^{-10}	$2.50 \times 10^{-9} - 5.00 \times 10^{-7}$	[118]
Hg(II)	12%	58%	20% (P.O.)	10% (I.L.)	1.00×10^{-10}	$5.00 \times 10^{-10} - 1.00 \times 10^{-8}$ and $8.00 \times 10^{-8} - 2.00 \times 10^{-6}$	[57]
Hg(II)	13%	63%	25% (P.O.)	-	1.99×10^{-10}	$9.97 \times 10^{-10} - 7.98 \times 10^{-6}$	[119]
Hg(II)	7%	75%	14% (n-eic.)	4% (MWCNT)	2.90×10^{-11}	$1.00 \times 10^{-10} - 2.00 \times 10^{-8}$	[70]
Hg(II)	8%	76%	11% (M.O.)	5% (g-C ₃ N ₄)	1.80×10^{-11}	$6.00 \times 10^{-11} - 2.50 \times 10^{-8}$	[69]
Tl(I) & Tl(III)	5%	61%	29% (S.O.)	5% (CNT)	3.72×10^{-9}	$1.47 \times 10^{-8} - 1.17 \times 10^{-6}$	[112]
Pb(II)	13%	58%	29% (n-eic.)	-	6.00×10^{-10}	$1.00 \times 10^{-9} - 8.10 \times 10^{-7}$	[120]
Pb(II)	15%	55%	30% (P.O.)	-	1.00×10^{-10}	$3.00 \times 10^{-10} - 1.00 \times 10^{-9}$ and $1.00 \times 10^{-8} - 1.00 \times 10^{-6}$	[60]
Pb(II)	15%	55%	30% (P.O.)	-	3.00×10^{-11}	$1.00 \times 10^{-10} - 1.00 \times 10^{-5}$	[64]
Pb(II)	7%	55%	27% (P.O.)	10% (MWCNT)	2.41×10^{-9}	$1.45 \times 10^{-8} - 2.65 \times 10^{-7}$	[110]
Pb(II)	20%	50%	30% (P.O.)	-	1.30×10^{-11}	$1.00 \times 10^{-9} - 7.50 \times 10^{-7}$	[121]
Bi(III)	10%	63%	22% (n-eic.)	5% (CNT)	8.90×10^{-9}	$2.00 \times 10^{-7} - 2.00 \times 10^{-6}$	[113]
Ce(III)	3%	68%	22% (n-eic.)	7% (MWCNT)	1.00×10^{-11}	$2.50 \times 10^{-11} - 1.00 \times 10^{-6}$	[111]
Ce(III)	5mg	20mg	"a certain amount" P.O.	-	1.50×10^{-7}	$1.00 \times 10^{-6} - 2.00 \times 10^{-4}$	[122]
Eu(III)	6%	78%	16% (n-eic.)	-	1.50×10^{-7}	$5.00 \times 10^{-7} - 3.00 \times 10^{-5}$	[123]
Uranyl	10%	60%	30% (P.O.)	-	1.11×10^{-10}	$3.70 \times 10^{-10} - 3.70 \times 10^{-5}$	[124]
Uranyl	15%	55% (carbon powder)	30% (P.O.)	-	3.07×10^{-10}	$2.00 \times 10^{-9} - 3.00 \times 10^{-7}$	[52]
Uranyl	?	80.00%	20% (S.O.)	graphene	1.81×10^{-9}	$1.00 \times 10^{-10} - 1.00 \times 10^{-7}$	[78]

1.2.3.1.4. IIP particles immobilized in film coating on electrode surface

1.2.3.1.4.1. IIP particles trapped in film coating

IIP-modified electrodes can also be made by dispersing IIP particles in a film-forming matrix. For this, some authors use Nafion® as it is a stable film-forming polymer commercially available. One of the issues encountered when using this product is that the thickness of the film is hard to control. If it is too thick it may act as an insulator and decrease the signal when used in electrochemical sensors [125]. To counterbalance this drawback, most authors use an additive either to increase conductivity and/or to increase the contact area between the electrode, the IIP and the film-forming matrix. Tarley et al. cast a mixture of IIP and MWCNT on the electrode surface followed by the application of a Nafion® solution before leaving it to dry to form the IIP-modified Nafion®-film [62]. Similarly, some authors use IIP-modified MWCNT [53,81,85–87] or IIP-modified-RGO [88] particles, synthesized by surface imprinting, to improve the conductivity in the Nafion® film.

Velemplini et al. suggest to first electropolymerize a coating of polypyrrole (PPy) before applying the dispersion of IIP-Nafion® [68]. In this case, PPy is also used to improve conductivity and contact area between the different components.

However, Nafion® is not the only option to make a film on an electrode. For instance, Prasad et al. use a sol-gel as a film-former to trap the IIP particles on the electrode. In this situation, the mixture of sol-gel, IIP and conducting additive were mixed and spin-coated on the surface of the electrode [72]. Carbon black was used as an additive to prevent electrode insulation but also to prevent shrinkage of the sol-gel film.

Hu et al. use chitosan as a film-forming to set the IIP instead of Nafion® or a sol-gel [126]. Contrary to the previous cases no additive was used, so they optimized the amount of chitosan to maximize the performance. However, it is clear from the data in Table 1.5, that this is not the best sensor when it comes to LOD probably due to the absence of electroconducting additive.

Table 1.5. Composition, limit of detection and linear range limits of IIPs trapped in film coating on electrodes

Target ion	Composition			Analytical Performance		Ref.
	IIP-modified Nanoparticles	Additive mixed with IIP Particles	Film-forming	LOD (mol/L)	Linear range (mol/L)	
Cr(III)	IIP-MWCNT	-	Nafion	5.10×10^{-8}	$1.92 \times 10^{-5} - 9.62 \times 10^{-5}$	[85]
Mn(II)	IIP-MWCNT	-	Nafion	1.38×10^{-8}	$1.82 \times 10^{-5} - 9.10 \times 10^{-5}$	[86]
Co(II)	IIP-MWCNT	-	Nafion	1.01×10^{-11}	$1.70 \times 10^{-5} - 8.48 \times 10^{-5}$	[53]
Zn(II)	IIP-MWCNT	-	Nafion	1.32×10^{-10}	$1.53 \times 10^{-5} - 7.65 \times 10^{-5}$	[81]
Hg(II)	IIP-RGO	-	Nafion	9.97×10^{-11}	$3.49 \times 10^{-10} - 3.99 \times 10^{-7}$	[88]
Hg(II)	IIP Particles	Predeposited Ppy film	Nafion	4.99×10^{-10}	$9.97 \times 10^{-8} - 3.99 \times 10^{-6}$	[68]
Pb(II)	IIP-MWCNT	-	Nafion	2.00×10^{-8}	$4.83 \times 10^{-6} - 2.41 \times 10^{-5}$	[87]
Pb(II)	IIP Particles	MWCNT	Nafion	7.72×10^{-10}	$2.41 \times 10^{-9} - 5.79 \times 10^{-8}$ and $7.24 \times 10^{-8} - 1.06 \times 10^{-7}$	[62]
Cu(II)	IIP Particles	Carbon Black	Sol-gel	5.35×10^{-10}	$1.97 \times 10^{-9} - 2.83 \times 10^{-8}$	[72]
Cd(II)	IIP Particles	Carbon Black	Sol-gel	4.45×10^{-10}	$1.11 \times 10^{-9} - 5.29 \times 10^{-8}$	[72]
Pb(II)	IIP Particles	-	Chitosan	1.00×10^{-8}	$5.00 \times 10^{-8} - 6.00 \times 10^{-5}$	[126]

1.2.3.1.4.2. *Miscellaneous immobilization of IIP particles on electrode surface*

Some authors describe the simple ‘casting’ of IIP particles directly on the electrode (Table 1.6). Rajabi et al. and Razmi et al. both disperse the IIP particles in a solvent, apply them on an electrode and leave them to dry [66,127]. As has already been stated, IIPs can often act as insulators especially if the polymer thickness is not controlled. To circumvent this, an electroconducting additive can be used. Rajabi et al. mix the polymer particles with MWCNT before applying [66]. Razmi et al use an IIP based on polydopamine which is itself electroconducting [127]. On the other hand, Roushani et al. first apply a conducting film composed of a mixture of chitosan, ionic liquid and MWCNT on the electrode surface. More than just improving the conductivity, this film which presents a large specific surface area also increases the loading surface of the electrode for the immobilization of the IIP particles [63]. Several authors also describe the use of IIP-modified magnetic nanoparticles that are synthesized and then cast directly on the electrode [89–91,128]. While they do not use conductive additives such as the ones presented previously, the use of modified IIP-MNPs may help to enhance the signal obtained with these electrodes by increasing the contact area and the adsorption capacity [89].

The main issue with simply applying the polymers on the electrode surface is that there is no certainty that the polymers will remain on the electrode after reuse or washing steps. Meaning that over time the modified electrodes may lose IIP particles and thus have poor reusability as well as reproducibility.

To overcome this problem, Di Masi et al. report the modification of gold electrodes by using the “grafting to” method [129]. They use cysteamine to form a Self-Assembled Monolayer (SAM). Carboxylic acid-functionalised IIP nanoparticles then react with the amine groups of cysteamine to achieve the grafting of the IIP directly at the electrode surface. In this way, the polymer is properly “anchored” to the electrode.

Table 1.6. Composition, limit of detection and linear range limits of electrodes where IIP particles were immobilized on electrode surface

Target ion	Fabrication			Analytical Performance		Ref.
	IIP-modified Nanoparticles	Additive mixed with IIP Particles	Deposition of IIP particles on electrode	LOD (mol/L)	Linear range (mol/L)	
Mn(II)	IIP Particles	MWCNT - Chitosan - Ionic Liquid	Casting suspension of MWCNT - Chitosan and Ionic Liquid, casting suspension of IIP particles	1.50×10^{-7}	2.00×10^{-6} - 9.00×10^{-6}	[63]
Ni(II)	IIP Particles	-	Casting suspension of electroconducting IIP particles (polydopamine)	3.90×10^{-7}	1.00×10^{-6} - 2.50×10^{-5}	[127]
Cu(II)	IIP-MNP	-	Casting of IIP@MNP suspension	5.99×10^{-6}	1.00×10^{-5} - 1.00×10^{-3}	[91]
Cu(II)	IIP Particles	-	Cysteamine SAM on gold electrode, Coupling with NH_2 -modified IIP	7.4×10^{-11}	1.90×10^{-9} - 6.10×10^{-8}	[129]
Cd(II)	IIP-MNP	-	Casting IIP@MNP suspension	1.00×10^{-10}	8.00×10^{-9} - 8.00×10^{-7}	[90]
Hg(II)	IIP Particles	MWCNT	Casting suspension of IIP particles and MWCNT	5.00×10^{-9}	1.00×10^{-8} - 7.00×10^{-4}	[66]
Pb(II)	IIP-MNP	-	Casting of IIP@MNP suspension	2.41×10^{-10}	4.83×10^{-10} - 3.86×10^{-7}	[89]

1.2.3.2. Electrodes modified with IIP film

1.2.3.2.1. Electropolymerization: modification of electrodes

A method that can be used for the *in situ* formation of a film directly on the electrode is electropolymerization. The principle behind this polymerization is simple. The working

electrode is dipped in a monomer solution and by applying several cyclic scans in a certain potential range (depending on the monomer) a polymer is obtained directly at the electrode surface [130]. One of the advantages of this method is that the so-formed polymer film is not insulating which facilitates the transfer of electrons compared to other *in situ* polymerization methods. Pyrrole [131], phenylenediamine [132] and mercaptobenzotriazole [33] are commonly used to prepare IIP films by electropolymerization. The major results with electrodes prepared by this technique are given in Table 1.7. Nanoparticles are often added to the polymerization mixture in order to increase the conductivity and/or the surface area.

The approach of Fu et al. is slightly different because they first modify nanoparticles with electropolymerizable monomers. In a first article, they describe the use of mercaptobenzotriazole-capped SiO_2 particles [33]. After the electropolymerization step in presence of $\text{Hg}(\text{II})$ template, the etching of silica generated a highly porous and efficient conducting film. In another work, they use gold particles that can form an Au-thiol bond with the thiol moiety of the mercaptobenzotriazole monomer as illustrated in Figure 1.7 [133].

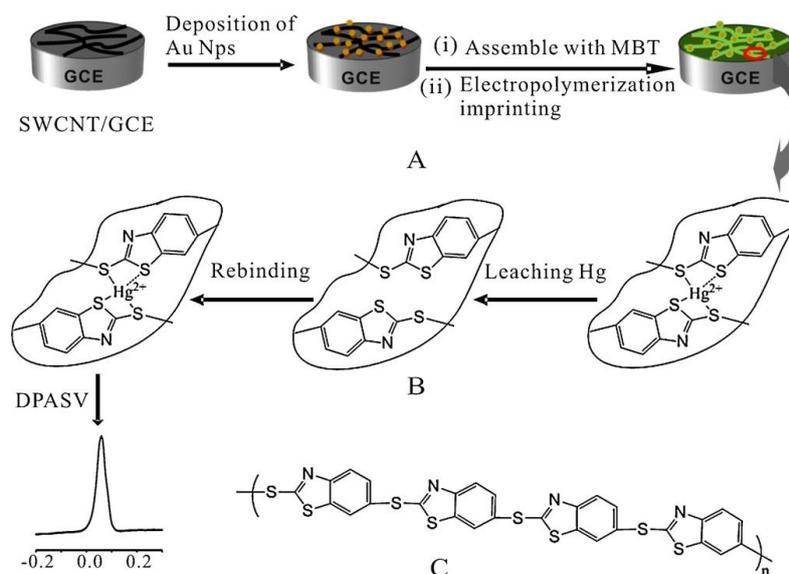


Figure 1.7. Preparation of $\text{Hg}(\text{II})$ -imprinted electropolymer with Au nanoparticles and SWCNT (Reprinted by permission from Elsevier, Copyright 2012 [133])

While in most cases described so far the amount of target ion is directly measured through its own electrochemical response, Ma et al suggest a method allowing the indirect determination of $\text{As}(\text{III})$ [134]. They first incubate the electrode in a solution containing the target ion and then record the cyclic voltammogram of a ferricyanide/ferrocyanide solution, the peak current decreases when the adsorbed $\text{As}(\text{III})$ increases.

Table 1.7. Composition, limit of detection and linear range limits of electrodes obtained by electropolymerization

Target ion	Electrochemical Method	Composition		Analytical Performance		Ref.
		Monomer	Additive	LOD (mol/L)	Linear range (mol/L)	
As(III)	CV	<i>p</i> -phenylenediamine	Nano-porous Gold	7.1×10^{-12}	$2.0 \times 10^{-11} - 9.0 \times 10^{-9}$	[134]
Cu(II)	Pot.	pyrrole/methyl red	/	5.00×10^{-7}	$3.90 \times 10^{-6} - 5.00 \times 10^{-2}$	[135]
Cu(II)	DPASV	pyrrole/methyl red	/	6.50×10^{-9}	$1.00 \times 10^{-8} - 1.00 \times 10^{-3}$	[135]
Cu(II)	DPV	<i>p</i> -phenylenediamine	/	2.70×10^{-9}	$9.50 \times 10^{-10} - 2.44 \times 10^{-7}$	[132]
Cd(II)	SWASV	<i>o</i> -phenylenediamine	RGO	1.16×10^{-9}	$8.90 \times 10^{-9} - 4.45 \times 10^{-7}$	[136]
Cd(II)	SWASV	pyrrole	RGO	2.31×10^{-9}	$8.90 \times 10^{-9} - 8.90 \times 10^{-7}$	[131]
Hg(II)	SWASV	mercaptobenzotriazole-capped SiO ₂ particles	/	1.00×10^{-10}	$1.00 \times 10^{-9} - 1.60 \times 10^{-7}$	[33]
Hg(II)	DPASV	mercaptobenzotriazole	SWCNT-Au particles	8.00×10^{-11}	$4.00 \times 10^{-10} - 9.60 \times 10^{-8}$	[133]

1.2.3.2.2. *In situ* polymerization

In this section, the described IIP films are not prepared by electropolymerization. Instead, the *in situ* polymerisation is carried out by spin-coating or dip-coating an electrode with a pre-polymerisation mixture and then carrying out the polymerisation by methods previously described such as FRP or crosslinking of polymer chains. The composition and main results of these electrodes are presented in Table 1.8.

In contrast to polymers obtained by electropolymerization, the polymers discussed in this section are not typically conducting. For this reason, most authors performing *in situ* polymerization include a conductive additive in the pre-polymerization mixture. For instance, Kumar et al. add MWCNT to the monomer, crosslinker and initiator mixture which is then spin-coated on the electrode and polymerised to form an IIP film [137]. Other authors use different conducting additives such as graphene [93,138] or graphene oxide [54] either before or when applying the pre-polymerization mixture.

Prasad et al. and Torkashvand et al. describe the use of IIP-MNP films on electrodes. They do this by first drop-coating the MNP and then spin-coating on top of this [83] or simply incubating the electrode with the pre-polymerization mixture [128]. *In situ* polymerization is then carried out to form an IIP-MNP film.

Table 1.8. Composition, limit of detection and linear range limits of electrodes fabricated with *in situ* polymerization

Target ion	Composition			Analytical Performance		Ref.
	IIP-modified Nanoparticles	Additive mixed with IIP Particles	<i>In situ</i> polymerization or IIP Particles	LOD (mol/L)	Linear range (mol/L)	
Cr(VI)	-	Graphene	Electrodeposition of graphene and prepolymerization mixture, polymerization with glutaraldehyde	6.40×10^{-10}	$1.00 \times 10^{-9} - 1.00 \times 10^{-5}$	[93]
Co(II)	MNP	-	Coating electrode with modified MNP followed by <i>in situ</i> polymerization	1.00×10^{-10}	$5.00 \times 10^{-10} - 5.00 \times 10^{-7}$	[128]
Cu(II)	-	-	Spin-coating and <i>in situ</i> polymerization (OMNiIIP)	2.83×10^{-11}	$1.26 \times 10^{-10} - 1.23 \times 10^{-7}$	[74]
Cu(II)	-	Graphene oxide	Deposition of Graphene Oxide and prepolymerization mixture, polymerization with epichlorhydrin	1.50×10^{-7}	$5.00 \times 10^{-7} - 1.00 \times 10^{-4}$	[54]
Cu(II)	-	MWCNT	MWCNT and prepolymerization mixture spin coated and <i>in situ</i> polymerization	2.50×10^{-10}	$1.54 \times 10^{-9} - 3.75 \times 10^{-7}$	[137]
Zn(II)	-	MWCNT	MWCNT and prepolymerization mixture spin coated and <i>in situ</i> polymerization	4.21×10^{-10}	$1.50 \times 10^{-9} - 3.64 \times 10^{-7}$	[137]
Gd(III)	MNP	-	Spin-coating and <i>in situ</i> polymerization	1.21×10^{-10}	$4.71 \times 10^{-9} - 6.02 \times 10^{-8}$	[83]
Ce(IV)	MNP	-	Spin-coating and <i>in situ</i> polymerization	5.00×10^{-10}	$1.78 \times 10^{-9} - 4.45 \times 10^{-8}$	[83]

1.2.4. Performances and applications of sensors

1.2.4.1. Optimization of analytical parameters

In section 1.2.3, the optimization of the composition of the IIP-modified electrodes for potentiometry (amount of IIP, type and amount of plasticizer, ...) and voltammetry (amount of IIP, electroconducting additives, ...) was discussed. This sub-section is devoted to the optimization of the experimental analytical conditions under which the measurements are performed. As was previously stated, the advantage of using IPECS is that they can improve the selective adsorption of the target ion. This is why most optimization of IPECS relates to the optimization of the adsorption of the target ion. Regardless of the method, the pH of the sample solution should be optimized as the adsorption of the metal ion by the IIP is pH-dependent because its binding capacity is affected by the protonation of its chelating groups [30,57].

In the case of potentiometric measurements, one of the main factors that requires optimization for potentiometric measurements is the conditioning of the electrode before use. For this reason, Topcu et al., who prepared graphite oxide-IIP electrodes for Cu(II) detection, studied the effect of different conditioning solutions and of the conditioning time to get a correct Nernstian behaviour [73]. In the case of membrane electrodes, the detection limit is also highly dependent

on the inner solution composition and its target ion concentration. Thereby, Metilda et al. added EDTA or Na_2CO_3 as complexing agents of uranyl ion in the internal filling solution to decrease the concentration of this ion at the inner membrane surface and to optimize their IIP-modified electrode performances [100].

Figure 1.8 illustrates the role of IIP in the case of IPECS used in voltammetry: in a first step, the IIP allows the selective extraction of the target ion on the modified electrode surface. Then the measurement is carried out, preceded by a reduction step in the case of stripping voltammetry. The role of the IIP is to prevent the possible obscuring of the signal of the target ion by the signal of interfering ions. Thus the extraction step can prove crucial to obtaining reliable results in very complex matrixes. This is why it is important to optimize the extraction time [93,114] and the stirring speed during the extraction step [116,118]. Commonly, an increase of the measured intensity is observed with increasing incubation time before reaching a maximum value: the start time of this plateau will be considered as the optimum practical value [93,114]. The extraction step can be followed by a washing step, to further remove lightly bound interfering ions [30]. In a similar fashion, in the case of stripping voltammetry, the signal intensity can also be increased by optimizing the reduction step (electrochemical accumulation time [58,76] and electrochemical accumulation potential [58,128]).

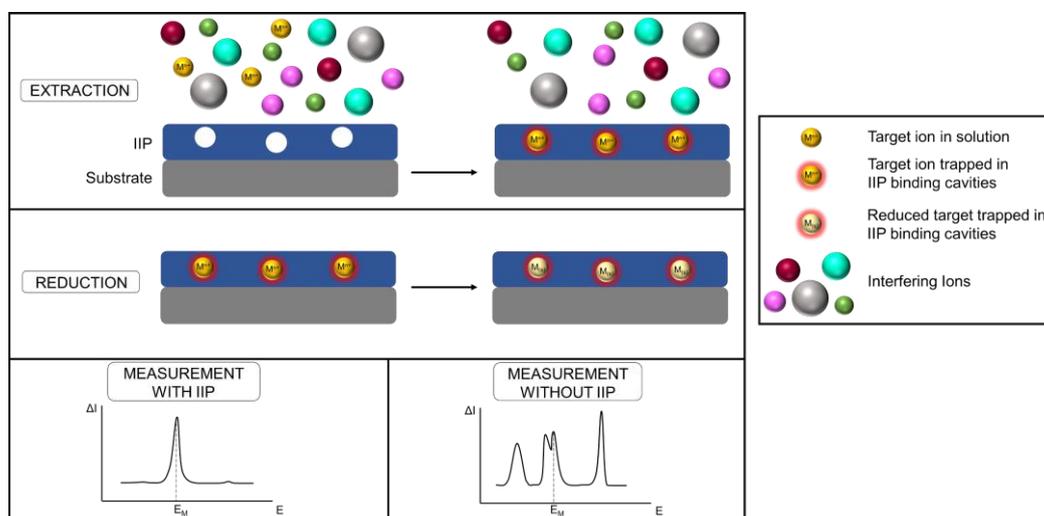


Figure 1.8. Different steps for stripping voltammetry using an IIP-modified electrode (selective extraction, reduction and stripping)

1.2.4.2. *Evaluation of the performances of IIP-modified sensors*

As for all electrochemical sensors, the evaluation of the analytical performances of IPECS usually goes through the determination of their LOD and their linear range. Therefore, these values are systematically reported in the different tables presented in this review. For

voltammetry, the best IIPECS can present LOD as low as a few pmol/L. Bojdi et al. report an IIP-modified carbon paste electrode with a LOD of 3 pmol/L [116]. Alizadeh et al. and Luo et al. also worked CPEs with low LODs of 10 and 13 pmol/L, respectively [111,121]. Other methods of IIPECS fabrication have also allowed to reach low LODs: Sebastian et al. report an IIPECS with a LOD of 10 pmol/L by trapping IIP particles in a Nafion film [53], while Fu et al. managed to reach LODs of 100 pmol/L by electropolymerizing the IIP-film directly on the electrode [33]. These results make IIPECS excellent candidates for the detection of metal ultra-trace in environmental conditions. On the other hand, IIP-modified membrane electrodes for potentiometric measurements currently show limited results with LODs closer to the 100 nmol/L range, one notable exception is Shamsipur et al. who presented a dip-coated electrode with a LOD of approximately 1.2 nmol/L. In this case, the electrode was first coated with polyaniline followed by a coating of MWCNT trapped in Nafion, which allowed to reach lower LODs [58]. CPE used in potentiometry seem to be superior to IIP-modified membrane electrodes as they can reach slightly lower detection limits, with Khazaei et al. presenting a CPE using IIPs and g-C₃N₄ as additives with a LOD of 430 pmol/L [71]. Although the voltammetric IIPECS seem to be more sensitive than the potentiometric ones, the latter present wider linear ranges, offering the possibility of analysing more polluted samples.

Some authors compare the performances of their IIPECS to other types of electrodes used with the same electrochemical method and highlight the positive impact of the incorporation of IIP on the LOD [53,61,111,116,121]. In the particular case of IIPECS, there is an additional will to assess an imprinting effect that justifies the use of IIP. This is usually done by comparing the intensity of the IIPECS electrochemical signal with that of a NIP-based sensor (NIPECS). NIP are non-imprinted polymers that are commonly prepared to play the role of control polymer because they are synthesized under the same conditions as the corresponding IIPs (monomers, composition, temperature...) except for the lack of the template ion. The absence of any specific binding cavities within the NIP is expected to reduce its binding capacity compared to that of the IIP and thus reduce the electrochemical response of the corresponding sensor.

As an example, Metilda et al. prepared three PVC-membrane electrodes for potentiometry with IIP particles, NIP particles and a "blank" electrode and compared their potential responses to increasing concentrations of the target uranyl ions [100]. While the blank electrode presented no sensitivity to the uranyl ions, both the IIP and NIP presented a Nernstian response (with a slope of 29.0 mV, as expected for a divalent cation). The imprinting effect was highlighted by the wider linear ranges obtained in the case of IIPECS compared to NIPECS and by the lower

LOD (2×10^{-8} M for the best IPECS composition, compared to 5.6×10^{-5} M for the best NIPECS composition).

For their IPECS voltammetric sensor, Shamsipur et al. first prepared IIP and NIP nanobeads that exhibit an imprinting factor (defined as the ratio of the maximum binding capacity of the IIP over that of the NIP) close to 3 for the template ion Ag(I) [58]. Then they incorporated these particles inside CPE and compared the anodic peak currents of the differential pulse stripping voltammograms (Figure 1.9.A). The intensity measured in presence of Ag(I) was the lowest for the plain CPE (without any additive) and increased gradually with the addition of NIP and IIP. The imprinting factor (defined as the ratio of the anodic peak current of the IIP over that of the NIP) is close to 2.7, which is in agreement with the characterization of the polymer nanobeads. They further established a calibration curve by the addition of increasing amounts of Ag(I) and determined a LOD of 0.90 nM with a linear relationship between the intensity and the Ag(I) concentration from 2.8 to 850 nM (Figure 1.9.B).

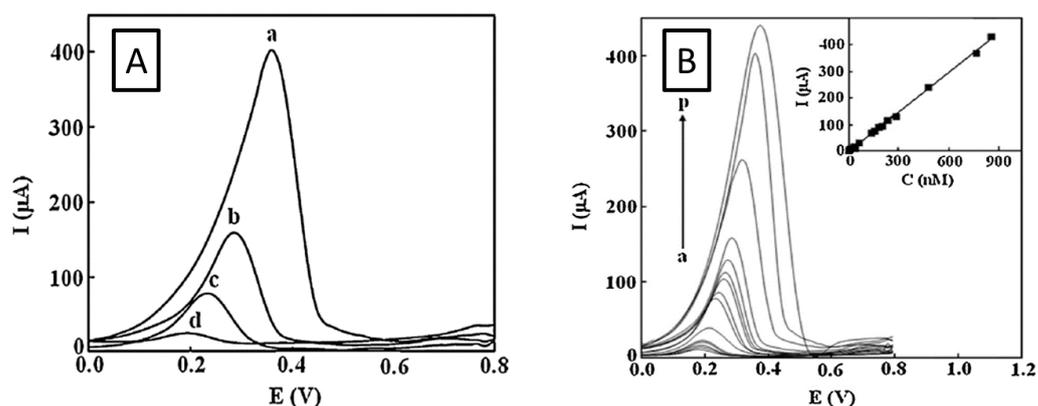


Figure 1.9. (A) Comparison of DPASV response of 7.5×10^{-7} M Ag(I) solution with IIP-CPE (a) ; NIP-CPE (b); plain CPE (c) and IIP-CPE without Ag(I) in accumulation medium. (B) DPASV voltammograms of IIP-CPE for a concentration range between 2.8 nM and 850 nM (Reprinted by permission from Elsevier, Copyright 2014 [58])

1.2.4.3. Selectivity of modified sensors

When analysing trace amounts of metallic ions in real samples like environmental ones, it is essential to have a sensor presenting good selectivity properties. Indeed, such samples pose the problem that the target may be masked by interfering species. This is where the IIPs thanks to their intrinsic properties fully find their interest. To evaluate the selectivity performances of IPECS, different methods are implemented depending on the used electrochemical technique. In the case of potentiometry, selectivity coefficients ($K_{A,B}$) can be measured taking into consideration the activities of the target ion A and of an interfering ion B. In the reviewed

literature regarding IPECS used in potentiometry, two methods are employed to assess the selectivity of the electrodes: the Matched Potential Method (MPM) and the Separate Solution Method (SSM). The full description of MPM and SSM can be found in the IUPAC report on potentiometric selective coefficients of ISE [139]. Most authors using MPM to determine selectivity coefficients showcase very limited results with coefficients around 10^{-2} and 10^{-3} [96,98]. On the other hand, Shirzadmehr et al present an Hg(II)-imprinted carbon paste electrode with coefficients ranging from 7.40×10^{-4} to 3.50×10^{-6} [107]. However, as MPM is very outdated and has been abandoned in the field of ISE, future research regarding IPECS in potentiometry should acknowledge the development of the field in terms of selectivity coefficients to allow for an unbiased comparison with other ISEs [140–143]. Using the SSM method, Yolcu et al. also measured modest selectivity coefficients for their Cu(II) IPECS: $K_{Cu(II)/B}$ varied from $10^{-2.54}$ for Zn(II) to $10^{-4.98}$ for Li(I) [103]. Shamsipur et al. presents the most encouraging results with coefficients calculated with SSM around 10^{-4} and lower [58]. In any case, one criticism of most IPECS used in potentiometry is the use of IIP particles synthesized with commercial functional monomers or by the “trapping” procedure. One way to enhance the selectivity of these sensors would be to increase the selectivity of the IIP particles by optimizing the IIP synthesis.

When it comes to voltammetry, the selectivity of the sensors is usually evaluated through the determination of the limit of tolerance. This is defined as the maximum concentration of interfering ions that causes a relative error of around 5% in the analytical signal determination (with a classical reference value around 5%). As illustrated in Table 1.9, these concentrations are expressed in the form: XX-fold excess of the given interferent compared to the target ion. Thus, some authors show that their carbon paste IPECS reach performances where even 500-fold excess of some interferents does not affect the measurement of the target analyte [58,77,122].

To underline the gain in selectivity brought by the introduction of IIPs, some authors compare them to other types of electrodes. For instance, Alizadeh et al. compared their IIP-Carbon Paste electrode (IIP-CPE) for the detection of Pb(II) to several other types of voltammetric sensors in terms of linear range, limit of detection and limit of tolerance [120]. This study revealed that only a CPE modified with 1,4 bis(prop-2'-enyloxy)-9,10-anthraquinone and a bismuth/poly (*p*-aminobenzene sulfonic acid) film electrode were competitive with their IPECS in presence of Hg(II), Cd(II) and Fe(III) interfering ions. Nevertheless, none of them were selective enough towards Cu(II) which in most cases interferes with Pb(II) determination at concentrations lower than Pb(II). In a similar way, Chen et al. also compared their electrodes based on Ce(III)-IIP

with other CPE from other studies. For their IIP-modified CPE, a 500-fold excess of other rare-earth ions can be used without interfering with the measurement (carried out with DPASV) [122]. On the other hand, a 50-fold or 10-fold excess of rare earth ions were enough to interfere with the measurement when using a cetyltrimethylammonium bromide-modified CPE or a dipyriddy-functionalized nanoporous silica gel-modified CPE.

These few examples underline the attractiveness of IIPECS: they can reach excellent performances in terms of selectivity. This property makes them a type of sensor worth considering for samples with a complex matrix where interferents can cause a real problem.

Table 1.9. Selectivity (interferent results), limit of detection and linear range limits of some IIP-modified electrodes.

Target Ion	Method	Type of electrode	Interferents	LOD (mol/L)	Linear Range (mol/L)	Ref.
Cu(II)	DPASV	GCE: electropolymerization pyrrole + methyl red	No interference with 10-fold excess Ni(II), Co(II), Cd(II), Cr(III) Ba(II), Fe(II), Al(III), K(I), Na(I) ; Significant interferences of Pb(II), Hg(II), Ag(I)	6.50×10^{-9}	$1.00 \times 10^{-8} - 1.00 \times 10^{-3}$	[135]
Hg(II)	SWASV	GCE: electropolymerization mercaptobenzotriazole -capped SiO ₂ particles	Limit of Tolerance (7%) not reached for 100-fold excess of Cu(II), Cd(II), Zn(II) ; 50-fold excess Pb(II) ; 10-fold excess Ag(I)	1.00×10^{-10}	$1.00 \times 10^{-9} - 1.60 \times 10^{-7}$	[33]
Mn(II)	SWASV	GCE: Deposition of IIP Particles, MWCNT, Chitosan and ionic liquid	Limit of Tolerance (6%) not reached for 100-fold excess Co(II), Cu(II), Fe(II), Zn(II), Cr(III) ; 80-fold excess Cd(II), Al(III), Pb(II), Hg(II) ; 10-fold excess Ni(II)	1.50×10^{-7}	$2.00 \times 10^{-6} - 9.00 \times 10^{-6}$	[63]
Cd(II)	DPV	GCE: Deposition of Fe ₃ O ₄ @IIP particles	Limit of Tolerance (5%) not reached for 100-fold excess Zn(II), Cr(III), Pb(II), Ni(II), Ag(I), Hg(II), K(I) ; 20-fold excess Cu(II)	1.00×10^{-10}	$8.00 \times 10^{-9} - 8.00 \times 10^{-7}$	[90]
Cu(II)	DPASV	GCE: <i>in situ</i> Crosslinking of chitosan with epichlorohydrin	Limit of Tolerance (7%) not reached for 10-fold excess of Al(III), Co(II), Cr(VI), Fe(II), K(I), Mg(II), Mn(II), Na(I), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II)	1.50×10^{-7}	$5.00 \times 10^{-7} - 1.00 \times 10^{-4}$	[54]
Pb(II)	DPASV	CPE with IIP particles	No significant interference with 45-fold excess Cd(II), Mn(II) 30-fold excess Ni(II), Fe(II) 25-fold excess Co(II), Zn(II), Cr(III), Hg(II) 10-fold excess Cu(II), Ag(I)	1.00×10^{-10}	$3.00 \times 10^{-10} - 1.00 \times 10^{-9}$ and $1.00 \times 10^{-8} - 1.00 \times 10^{-6}$	[60]
Mo(VI)	DPASV	CPE with Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @IIP particles	Limit of Tolerance (5%) not reached for 1000-fold excess Na(I), Ca(II), K(I), Ba(II), Mg(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Al(III), Mn(II), Cu(II) ; 200-fold excess Pb(II) ; 20 fold excess W(VI)	4.17×10^{-10}	$2.08 \times 10^{-9} - 5.21 \times 10^{-6}$	[77]
Ag(I)	DPASV	CPE with IIP particles	Limit of Tolerance (5%) not reached for 500-fold excess Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Hg(II), Al(III), Cr(III), Fe(III), Au(III)	9.00×10^{-10}	$2.80 \times 10^{-9} - 8.50 \times 10^{-7}$	[58]
Ce(III)	AdSV	CPE with IIP particles	Limit of Tolerance (5%) not reached for 500-fold excess Er(III), Yb(III), Gd(III), Dy(III), Ho(III), Eu(III), Nd(III), Pr(III), Tb(III)	1.50×10^{-7}	$1.00 \times 10^{-6} - 2.00 \times 10^{-4}$	[122]

1.2.4.4. Real sample applications

Because of their easy handling and high selectivity, IIPECS are widely used to quantify metal ions in a large variety of samples going from liquid samples to solid ones. Table 1.10 gives an overview of the broad range of application domains. In order to validate their results, authors usually compare them to those obtained with a “reference” method like AAS or ICP-MS. The strength of IIPECS is their ability to provide reliable results while minimizing the amount of preparation steps. As can be seen from Table 1.10, results are typically in accordance with those determined with the reference method.

In the case of water samples, the method is very simple to implement because it requires little to no treatment [74]. A large variety of water samples can be studied, presenting different kind of matrix effect such as river [70], sea [100], tap [73], well and industrial waters [59,107]. Usually, the water samples are simply filtered to remove eventual solid particles and the pH is adjusted with a buffer solution to reach the optimal value for the target adsorption by the IIP [88,107]. When the target ion quantity in the real water sample is very low and cannot be reached by the IIPECS, as assessed by the reference method, the solutions are usually spiked with the target ion before the measurement in order to reach the linear range domain of the IIPECS [73,82]. The aim of this operation is to prove that the metal ion determination in the real sample is not affected by a matrix effect of the sample.

For other types of samples, additional steps are usually required prior to the measurement. In the case of solid foodstuffs (vegetables [119], fish [107], rice [121,126], flour [121], ...), the measurement is preceded by a digestion step usually with nitric acid [77,138], a mixture of nitric acid and hydrogen peroxide [107,119,121], or nitric acid and hydrochloric acid [126]. The samples are digested at high temperatures or at ambient temperature, depending on the authors. Finally, this treatment is followed by a filtration step and the adjustment of the pH solution.

In a similar way, solid biological samples such as hair or dental amalgams require a digestion with nitric acid [107] or nitric acid/perchloric acid mixture [61,112]. While some authors describe a similar digestion step for serum samples [108,113], normally the samples are simply deproteinated and filtrated as to obtain a protein-free matrix [128]. Bali-Prasad et al. knowingly skip these steps as to reduce inaccuracies related to these pretreatment steps and obtain satisfactory results (recoveries between 98.2 and 99.7%) [74]. Urine samples often require no pretreatment except filtration and adjustment of the pH.

Other types of samples such as pharmaceutical samples [74,98], cosmetics [60,87,99], fertilizer [53,86], catalyst samples [122,138], battery sample [53] have also been analysed and use a combination of the aforementioned pretreatment techniques before the measurement, mainly acid digestion, filtration and the pH adjustment.

Table 1.10. Real Sample Applications, comparison with same samples analysed with other methods.

Target Ion	Method used	Sample	Spiking	Reference method used	Result (reference method) (mol/L)	Result (IPECS) (mol/L)	Ref
Hg(II)	SWASV	River Water	-	ICP-MS	4.00×10^{-10}	4.60×10^{-10}	[70]
Cu(II)	Potentiometry	Tap Water	Spiking 1.01×10^{-5} M	ICP-MS	1.01×10^{-5}	1.04×10^{-5}	[73]
Ag(I)	DPASV	Well Water	Spiking 4.63×10^{-8} M	GF-AAS	4.69×10^{-8}	4.55×10^{-8}	[82]
Uranyl	Potentiometry	Sea Water	-	NAA (Neutron Activation Analysis)	6.0×10^{-9}	5.9×10^{-9}	[100]
Hg(II)	Potentiometry	Wastewater	-	CV-AAS	1.15×10^{-7}	1.11×10^{-7}	[107]
Pb(II)	DPASV	Fruit Juice	Spiking 9.7×10^{-9} M	-	-	9.2×10^{-9}	[89]
Hg(II)	Potentiometry	Tuna (Fish)	-	CV-AAS	47.44 (ng/g)	47.10 (ng/g)	[107]
Cd(II)	DPASV	Rice	Spiking 8.9×10^{-8} M	-	-	8.6×10^{-8}	[117]
Zn(II)	Potentiometry	Blood	-	AAS	6.39×10^{-6}	6.35×10^{-6}	[108]
Zn(II)	Potentiometry	Urine	-	AAS	6.24×10^{-6}	6.16×10^{-6}	[108]
Hg(II)	Potentiometry	Dental amalgam	-	CV-AAS	4.24×10^{-7}	4.11×10^{-7}	[107]
Cu(II)	DPASV	Hair	-	GF AAS	13.1 (μ g/g)	13.4 (μ g/g)	[61]
Uranyl	DPV	Soil	Spiking 2.0×10^{-8} M	ICP-MS	1.90×10^{-8}	1.70×10^{-8}	[78]
Ce(III)	DPASV	Catalyst	-	ICP-AES	1.50×10^{-5}	1.59×10^{-5}	[122]

1.2.5. Conclusions and perspectives

From the reviewed literature, it appears that IIPs show great promise as selective receptors to prepare different types of electrodes for IIP-modified electrochemical sensors. The flexibility of their preparation makes IIPs excellent candidates for the design of selective biomimetic electrochemical sensors, for which they could be in competition with bioreceptors such as peptides, enzymes and functional nucleic acids. Nevertheless, in comparison, IIPs present the advantage of being quite easy and inexpensive to prepare in different formats (particles or films)

depending on the kind of desired electrode. Moreover, as IIPs are stable over time and in a large range of temperature and liquid media, including acidic and basic ones, they can provide sensors with a long lifespan suitable for applications in real and complex environments.

IIPs can be incorporated into IIPECS in the form of particles (in carbon paste or membrane electrodes for example). One advantage of using IIP particles as additives is that they can first be fully characterized in this format in terms of binding capacities (through classical isotherms for instance), selectivity and imprinting effect. If necessary, their composition and synthesis conditions can be optimized prior to their incorporation in the IIPECS. When they are used for voltammetric detection, these IIPECS have shown low LOD (down to a few pmol/L) and have proven extremely efficient when it comes to selectivity, allowing the electrodes to function at a 500-fold excess of interfering species. In the case of potentiometry, researchers were successful in fabricating ISE where traditional ionophores were replaced with IIP particles. While the results are not yet comparable to “classical” ISE, they can be encouraging to deepen this field of application. To further validate this proof of concept, it would be highly beneficial to compare the performances of a classical ISE with that of an IIP-based ISE that contains the same ionophore (either trapped or in the form of a functional monomer in the IIP).

On the other hand, it is also possible to fabricate IIPECS by using IIPs in film format. This can be done by formation of the imprinted polymer directly on the electrode surface through the sol-gel technique or by electropolymerization for example. In that case, the characterization of the above-mentioned properties of the IIP can only be done by electrochemistry and surface characterization techniques. Nevertheless, growing IIP films on the surface of the electrode can favour the transfer of electrons from the bound metal ions to the electrode, and thus decrease the LOD. Although this route appears particularly appealing, there is still room for improvements using electropolymerizable crosslinkers for IIPs prepared by electropolymerization to stabilize the binding cavities. Another interesting route to be developed could be to prepare IIP films through a grafting and FRP procedure to covalently bind the IIP to the electrode surface.

Thanks to their remarkable properties, IIPECS are excellent candidates to answer the growing demand for efficient tools to monitor metal ions *in situ*. However, an important effort is still required to incorporate them into portable analytical tools. This might be a challenging issue in the next few years.

1.3. Conclusions et positionnement des travaux de thèse

Dans ce chapitre bibliographique, il a été possible de montrer l'importance du contrôle de la teneur en cuivre(II) dans l'environnement. En effet, à cause de son utilisation dans les peintures anti-salissures, ce métal s'accumule dans les zones portuaires et peut avoir des effets néfastes sur les organismes marins. Or, pour pouvoir détecter le cuivre(II) en milieu marin, il est crucial de développer des capteurs permettant de s'affranchir des effets de matrices.

Les polymères à empreintes ioniques, de par leur mode de synthèse, peuvent servir comme phase de reconnaissance sélective d'une cible à étudier et donc permettre de s'affranchir des problèmes liés à la matrice. L'intégration de ce type de polymères dans des capteurs électrochimiques a donc été décrite dans ce chapitre. Dans un premier temps, les différentes voies de préparation de particules de polymères à empreintes ont été présentées. Ensuite, les différents types de capteurs potentiométriques et voltampérométriques développés dans la littérature, ainsi que leur mode de fabrication, ont été mis en avant. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, les performances analytiques des IPECS ont été soulignées, notamment en termes de sélectivité, ce qui permet la quantification d'ions métalliques traces dans des échantillons à matrice complexe (eau de mer, échantillons biologiques, ...).

Cette étude bibliographique a notamment permis de montrer que l'utilisation d'électrodes à pâtes de carbone pour réaliser des mesures par voltampérométrie était non seulement rapide et facile à mettre en œuvre mais qu'il était possible d'atteindre des LODs faibles par cette voie. Il est également apparu que la formation d'un film d'IIP directement à la surface d'une électrode était une alternative intéressante pour améliorer le transfert électronique entre l'ion métallique capturé par l'IIP et l'électrode, permettant ainsi d'abaisser la LOD. Toutefois, bien que cette voie semble très prometteuse, jusqu'à présent, aucun article ne décrit la formation de film d'IIP à partir de la surface d'une électrode par polymérisation radicalaire. Cette approche dite de « *Grafting from* » permettrait d'assurer une bonne accroche de l'IIP à la surface.

Le livrable du projet GEREMIA, à savoir, fournir un capteur pour la mesure de la quantité de cuivre(II) dans les eaux portuaires dans un délai de 24 mois, a imposé d'articuler les travaux de thèse autour de deux axes de recherche.

Dans cet objectif, une partie de ces travaux de thèse a été consacrée au développement rapide de capteurs électrochimiques à pâte de carbone modifiés avec des IIPs. En effet, l'étude bibliographique a fait ressortir les bonnes propriétés analytiques et la facilité de mise en œuvre de ce type d'électrodes. Pour cela, des particules de polymères à empreintes du cuivre(II) ont

été synthétisées et leur caractérisation physico-chimique a été réalisée. Ensuite, leurs propriétés de rétention du cuivre(II) ont été évaluées et des IIPECS à pâte de carbone ont été fabriqués. Dans un second temps, la modification de surface d'électrodes par photopolymérisation d'un film d'IIP a été explorée. Afin de faire croître le polymère à partir de la surface (« *Grafting from* »), le greffage de photo-iniferters sur des électrodes en or et des électrodes sérigraphiées en carbone a été réalisé. Le suivi de l'étape de greffage et de photopolymérisation ont été réalisés au moyen de différentes techniques électrochimiques.

Références

- [1] M. Pearce, The 'Copper Age'—A History of the Concept, *J. World Prehistory*. 32 (2019) 229–250.
<https://doi.org/10.1007/s10963-019-09134-z>
- [2] R. Cecchini, G. Pelosi, Alessandro Volta and his battery, *IEEE Antennas Propag. Mag.* 34 (1992) 30–37.
<https://doi.org/10.1109/74.134307>
- [3] G. Borkow, J. Gabbay, Copper as a Biocidal Tool, *Curr. Med. Chem.* 12 (2005) 2163–2175.
<https://doi.org/10.2174/0929867054637617>
- [4] A. Turner, Marine pollution from antifouling paint particles, *Mar. Pollut. Bull.* 60 (2010) 159–171.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.12.004>
- [5] A. Turner, N. Singh, J.P. Richards, Bioaccessibility of metals in soils and dusts contaminated by marine antifouling paint particles, *Environ. Pollut.* 157 (2009) 1526–1532.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.01.008>
- [6] N. Singh, A. Turner, Leaching of copper and zinc from spent antifouling paint particles, *Environ. Pollut.* 157 (2009) 371–376.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.10.003>
- [7] C. Coclet, C. Garnier, F. Delpy, D. Jamet, G. Durrieu, C. Le Poupon, M. Mayer, B. Misson, Trace metal contamination as a toxic and structuring factor impacting ultraphytoplankton communities in a multicontaminated Mediterranean coastal area, *Prog. Oceanogr.* 163 (2018) 196–213.
<https://doi.org/10.1016/j.pocean.2017.06.006>
- [8] P.B. Tchounwou, C. Newsome, J. Williams, K. Glass, Copper-Induced Cytotoxicity and Transcriptional Activation of Stress Genes in Human Liver Carcinoma (HepG(2)) Cells, *Met. Ions Biol. Med.* 10 (2008) 285–290.
- [9] A.A. Taylor, J.S. Tsuji, M.R. Garry, M.E. McArdle, W.L. Goodfellow, W.J. Adams, C.A. Menzie, Critical Review of Exposure and Effects: Implications for Setting Regulatory Health Criteria for Ingested Copper, *Environ. Manag.* 65 (2020) 131–159.
<https://doi.org/10.1007/s00267-019-01234-y>
- [10] J. Briffa, E. Sinagra, R. Blundell, Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans, *Heliyon* 6 (2020) e04691.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>
- [11] National Research Council (US) Safe Drinking Water Committee, *Inorganic Solutes*, National Academies Press (US), 1977.
- [12] C. Fillol, A. Oleko, J. Gane, A. Saoudi, A. Zeghnoun, Imprégnation de la population française par le cuivre. Programme national de biosurveillance, Esteban 2014-2016., (2021).
- [13] Ministère des solidarités et de la santé (France), Arrêté du 4 août 2017 modifiant plusieurs arrêtés relatifs aux eaux destinées à la consommation humaine pris en application des articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-10, R. 1321-15, R. 1321-16, R. 1321-24, R. 1321-84, R. 1321-91 du code de la santé publique, (2017).

- [14] N. Malhotra, T.-R. Ger, B. Uapipatanakul, J.-C. Huang, K.H.-C. Chen, C.-D. Hsiao, Review of Copper and Copper Nanoparticle Toxicity in Fish, *Nanomaterials* 10 (2020) 1126.
<https://doi.org/10.3390/nano10061126>
- [15] P.P. Leal, C.L. Hurd, S.G. Sander, E. Armstrong, P.A. Fernández, T.J. Suhrhoff, M.Y. Roleda, Copper pollution exacerbates the effects of ocean acidification and warming on kelp microscopic early life stages, *Sci. Rep.* 8 (2018) 14763.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-32899-w>
- [16] M. Gledhill, M. Nimmo, S.J. Hill, M.T. Brown, The toxicity of copper (II) species to marine algae, with particular reference to macroalgae, *J. Phycol.* 33 (1997) 2–11.
<https://doi.org/10.1111/j.0022-3646.1997.00002.x>
- [17] A.M. Elkhatat, M. Soliman, R. Ismail, S. Ahmed, N. Abounahia, S. Mubashir, S. Fouladi, M. Khraisheh, Recent trends of copper detection in water samples, *Bull. Natl. Res. Cent.* 45 (2021) 218.
<https://doi.org/10.1186/s42269-021-00677-w>
- [18] A. Tobiasz, S. Walas, Solid-phase-extraction procedures for atomic spectrometry determination of copper, *TrAC Trends Anal. Chem.* 62 (2014) 106–122.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.06.018>
- [19] T. Chopra, S. Sasan, L. Devi, R. Parkesh, K.K. Kapoor, A comprehensive review on recent advances in copper sensors, *Coord. Chem. Rev.* 470 (2022) 214704.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214704>
- [20] C. Branger, W. Meouche, A. Margailan, Recent advances on ion-imprinted polymers, *React. Funct. Polym.* 73 (2013) 859–875.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2013.03.021>
- [21] M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B.B. Mathew, K.N. Beeregowda, Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals, *Interdiscip. Toxicol.* 7 (2014) 60–72.
<https://doi.org/10.2478/intox-2014-0009>
- [22] M.C. Blanco-López, M.J. Lobo-Castañón, A.J. Miranda-Ordieres, P. Tuñón-Blanco, Electrochemical sensors based on molecularly imprinted polymers, *TrAC Trends Anal. Chem.* 23 (2004) 36–48.
[https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(04\)00102-5](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(04)00102-5)
- [23] L. Uzun, A.P.F. Turner, Molecularly-imprinted polymer sensors: realising their potential, *Biosens. Bioelectron.* 76 (2016) 131–144.
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.07.013>
- [24] J.J. BelBruno, Molecularly Imprinted Polymers, *Chem. Rev.* 119 (2019) 94–119.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00171>
- [25] C. Unger, P.A. Lieberzeit, Molecularly imprinted thin film surfaces in sensing: Chances and challenges, *React. Funct. Polym.* 161 (2021) 104855.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104855>
- [26] B. Yang, C. Fu, J. Li, G. Xu, Frontiers in highly sensitive molecularly imprinted electrochemical sensors: Challenges and strategies, *TrAC Trends Anal. Chem.* 105 (2018) 52–67.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.04.011>
- [27] J. Wang, R. Liang, W. Qin, Molecularly imprinted polymer-based potentiometric sensors, *TrAC Trends Anal. Chem.* 130 (2020) 115980.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115980>
- [28] T.P. Rao, R. Kala, S. Daniel, Metal ion-imprinted polymers—Novel materials for selective recognition of inorganics, *Anal. Chim. Acta* 578 (2006) 105–116.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.06.065>

- [29] F. Shakerian, K.-H. Kim, E. Kwon, J.E. Szulejko, P. Kumar, S. Dadfarnia, A.M. Haji Shabani, Advanced polymeric materials: Synthesis and analytical application of ion imprinted polymers as selective sorbents for solid phase extraction of metal ions, *TrAC Trends Anal. Chem.* 83 (2016) 55–69.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.08.001>
- [30] T. Alizadeh, M.R. Ganjali, P. Nourozi, M. Zare, M. Hoseini, A carbon paste electrode impregnated with Cd²⁺ imprinted polymer as a new and high selective electrochemical sensor for determination of ultra-trace Cd²⁺ in water samples, *J. Electroanal. Chem.* 657 (2011) 98–106.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.03.029>
- [31] A.M. Stortini, M.A. Baldo, G. Moro, F. Polo, L.M. Moretto, Bio- and Biomimetic Receptors for Electrochemical Sensing of Heavy Metal Ions, *Sensors* 20 (2020) 6800.
<https://doi.org/10.3390/s20236800>
- [32] L.E. Rebolledo-Perales, G.A.Á. Romero, I.S. Ibarra-Ortega, C.A. Galán-Vidal, I. Pérez-Silva, Review—Electrochemical Determination of Heavy Metals in Food and Drinking Water Using Electrodes Modified with Ion-Imprinted Polymers, *J. Electrochem. Soc.* 168 (2021) 067516.
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac0601>
- [33] X.-C. Fu, X. Chen, Z. Guo, C.-G. Xie, L.-T. Kong, J.-H. Liu, X.-J. Huang, Stripping voltammetric detection of mercury(II) based on a surface ion imprinting strategy in electropolymerized microporous poly(2-mercaptobenzothiazole) films modified glassy carbon electrode, *Anal. Chim. Acta* 685 (2011) 21–28.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.11.020>
- [34] T. Prasada Rao, S. Daniel, J. Mary Gladis, Tailored materials for preconcentration or separation of metals by ion-imprinted polymers for solid-phase extraction (IIP-SPE), *TrAC Trends Anal. Chem.* 23 (2004) 28–35.
[https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(04\)00106-2](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(04)00106-2)
- [35] S. Jakavula, N.R. Biata, K.M. Dimpe, V.E. Pakade, P.N. Nomngongo, A Critical Review on the Synthesis and Application of Ion-Imprinted Polymers for Selective Preconcentration, Speciation, Removal and Determination of Trace and Essential Metals from Different Matrices, *Crit. Rev. Anal. Chem.* (2020) 1–13.
<https://doi.org/10.1080/10408347.2020.1798210>
- [36] V.V. Kusumkar, M. Galamboš, E. Viglašová, M. Daňo, J. Šmelková, Ion-Imprinted Polymers: Synthesis, Characterization, and Adsorption of Radionuclides, *Materials* 14 (2021) 1083.
<https://doi.org/10.3390/ma14051083>
- [37] X. Cai, J. Li, Z. Zhang, F. Yang, R. Dong, L. Chen, Novel Pb²⁺ ion imprinted polymers based on ionic interaction via synergy of dual functional monomers for selective solid-phase extraction of Pb²⁺ in water samples, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 305–313.
<https://doi.org/10.1021/am4042405>
- [38] S. Xu, L. Chen, J. Li, Y. Guan, H. Lu, Novel Hg²⁺-imprinted polymers based on thymine-Hg²⁺-thymine interaction for highly selective preconcentration of Hg²⁺ in water samples, *J. Hazard. Mater.* 237–238 (2012) 347–354.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.058>
- [39] D. James, J.M. Gladis, A.K. Pandey, G.R.K. Naidu, T. Prasada Rao, Design of two-dimensional biomimetic uranyl optrode and its application to the analysis of natural waters, *Talanta* 74 (2008) 1420–1427.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.09.019>

- [40] S.-M. Ng, R. Narayanaswamy, Demonstration of a simple, economical and practical technique utilising an imprinted polymer for metal ion sensing, *Microchim. Acta* 169 (2010) 303–311.
<https://doi.org/10.1007/s00604-010-0357-6>
- [41] S. Al-Kindy, R. Badía, M.E. Díaz-García, Fluorimetric monitoring of molecular imprinted polymer recognition events for aluminium, *Anal. Lett.* 35 (2002) 1763–1774.
<https://doi.org/10.1081/AL-120013581>
- [42] S.C. Lopes Pinheiro, A.B. Descalzo, I.M. Raimundo, G. Orellana, M.C. Moreno-Bondi, Fluorescent ion-imprinted polymers for selective Cu(II) optosensing, *Anal. Bioanal. Chem.* 402 (2012) 3253–3260.
<https://doi.org/10.1007/s00216-011-5620-0>
- [43] W. René, V. Lenoble, M. Chioukh, C. Branger, A turn-on fluorescent ion-imprinted polymer for selective and reliable optosensing of lead in real water samples, *Sens. Actuators B Chem.* 319 (2020) 128252.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128252>
- [44] X. Luo, B. Guo, L. Wang, F. Deng, R. Qi, S. Luo, C. Au, Synthesis of magnetic ion-imprinted fluorescent CdTe quantum dots by chemical etching and their visualization application for selective removal of Cd(II) from water, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 462 (2014) 186–193.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.09.012>
- [45] H. Shao, C. Li, C. Ma, L. Sun, R. Chen, R. Cheng, Y. Liu, Y. Yan, Q. Sun, C. Wu, An ion-imprinted material embedded carbon quantum dots for selective fluorometric determination of lithium ion in water samples, *Microchim. Acta* 184 (2017) 4861–4868.
<https://doi.org/10.1007/s00604-017-2493-8>
- [46] J. Zhou, B. Li, A. Qi, Y. Shi, J. Qi, H. Xu, L. Chen, ZnSe quantum dot based ion imprinting technology for fluorescence detecting cadmium and lead ions on a three-dimensional rotary paper-based microfluidic chip, *Sens. Actuators B Chem.* 305 (2020) 127462.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127462>
- [47] J. Qi, B. Li, X. Wang, Z. Zhang, Z. Wang, J. Han, L. Chen, Three-dimensional paper-based microfluidic chip device for multiplexed fluorescence detection of Cu²⁺ and Hg²⁺ ions based on ion imprinting technology, *Sens. Actuators B Chem.* 251 (2017) 224–233.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.05.052>
- [48] G. March, T. Nguyen, B. Piro, Modified Electrodes Used for Electrochemical Detection of Metal Ions in Environmental Analysis, *Biosensors* 5 (2015) 241–275.
<https://doi.org/10.3390/bios5020241>
- [49] J. Hu, A. Stein, P. Bühlmann, Rational design of all-solid-state ion-selective electrodes and reference electrodes, *TrAC Trends Anal. Chem.* 76 (2016) 102–114.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.11.004>
- [50] Y. Shao, Y. Ying, J. Ping, Recent advances in solid-contact ion-selective electrodes: functional materials, transduction mechanisms, and development trends, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 4405–4465.
<https://doi.org/10.1039/C9CS00587K>
- [51] M. Cuartero, G.A. Crespo, All-solid-state potentiometric sensors: A new wave for in situ aquatic research, *Curr. Opin. Electrochem.* 10 (2018) 98–106.
<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.04.004>

- [52] S. Güney, O. Güney, A novel electrochemical sensor for selective determination of uranyl ion based on imprinted polymer sol–gel modified carbon paste electrode, *Sens. Actuators B Chem.* 231 (2016) 45–53.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.02.119>
- [53] M. Sebastian, B. Mathew, Multiwalled carbon nanotube based ion imprinted polymer as sensor and sorbent for environmental hazardous cobalt ion, *J. Macromol. Sci. - Pure Appl. Chem.* 55 (2018) 455–465.
<https://doi.org/10.1080/10601325.2018.1470463>
- [54] P. Wei, Z. Zhu, R. Song, Z. Li, C. Chen, An ion-imprinted sensor based on chitosan-graphene oxide composite polymer modified glassy carbon electrode for environmental sensing application, *Electrochim. Acta* 317 (2019) 93–101.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.136>
- [55] J. Fu, L. Chen, J. Li, Z. Zhang, Current status and challenges of ion imprinting, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 13598–13627.
<https://doi.org/10.1039/C5TA02421H>
- [56] Y. El Ouardi, A. Giove, M. Laatikainen, C. Branger, K. Laatikainen, Benefit of ion imprinting technique in solid-phase extraction of heavy metals, special focus on the last decade, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 106548.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106548>
- [57] A. Bahrami, A. Besharati-Seidani, A. Abbaspour, M. Shamsipur, A highly selective voltammetric sensor for nanomolar detection of mercury ions using a carbon ionic liquid paste electrode impregnated with novel ion imprinted polymeric nanobeads, *Mater. Sci. Eng. C.* 48 (2015) 205–212.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.12.005>
- [58] M. Shamsipur, B. Hashemi, S. Dehdashtian, M. Mohammadi, M.B. Gholivand, A. Garau, V. Lippolis, Silver ion imprinted polymer nanobeads based on a aza-thioether crown containing a 1,10-phenanthroline subunit for solid phase extraction and for voltammetric and potentiometric silver sensors, *Anal. Chim. Acta* 852 (2014) 223–235.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.09.028>
- [59] H. Ganjali, M.R. Ganjali, T. Alizadeh, F. Faridbod, P. Norouzi, Bio-Mimetic Cadmium Ion Imprinted Polymer Based Potentiometric Nano-Composite Sensor, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 6085–6093.
- [60] A. Bahrami, A. Besharati-Seidani, A. Abbaspour, M. Shamsipur, A highly selective voltammetric sensor for sub-nanomolar detection of lead ions using a carbon paste electrode impregnated with novel ion imprinted polymeric nanobeads, *Electrochim. Acta* 118 (2014) 92–99.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.180>
- [61] H. Ashkenani, M.A. Taher, Selective voltammetric determination of Cu(II) based on multiwalled carbon nanotube and nano-porous Cu-ion imprinted polymer, *J. Electroanal. Chem.* 683 (2012) 80–87.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.08.010>
- [62] C.R.T. Tarley, A.M. Basaglia, M.G. Segatelli, M.C. Prete, F.A.C. Suquila, L.L.G. de Oliveira, Preparation and application of nanocomposite based on imprinted poly(methacrylic acid)-PAN/MWCNT as a new electrochemical selective sensing platform of Pb²⁺ in water samples, *J. Electroanal. Chem.* 801 (2017) 114–121.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.033>

- [63] M. Roushani, Z. Saedi, F. Hamdi, B.Z. Dizajdizi, Preparation an electrochemical sensor for detection of manganese (II) ions using glassy carbon electrode modified with multi walled carbon nanotube-chitosan-ionic liquid nanocomposite decorated with ion imprinted polymer, *J. Electroanal. Chem.* 804 (2017) 1–6.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.09.038>
- [64] M.K. Bojdi, M.H. Mashhadizadeh, M. Behbahani, A. Farahani, S.S.H. Davarani, A. Bagheri, Synthesis, characterization and application of novel lead imprinted polymer nanoparticles as a high selective electrochemical sensor for ultra-trace determination of lead ions in complex matrixes, *Electrochim. Acta* 136 (2014) 59–65.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.095>
- [65] R. Zhiani, M. Ghanei-Motlag, I. Razavipanah, Selective voltammetric sensor for nanomolar detection of silver ions using carbon paste electrode modified with novel nanosized Ag(I)-imprinted polymer, *J. Mol. Liq.* 219 (2016) 554–560.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.03.052>
- [66] H.R. Rajabi, M. Roushani, M. Shamsipur, Development of a highly selective voltammetric sensor for nanomolar detection of mercury ions using glassy carbon electrode modified with a novel ion imprinted polymeric nanobeads and multi-wall carbon nanotubes, *J. Electroanal. Chem.* 693 (2013) 16–22.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.01.003>
- [67] M. Moussa, V. Pichon, C. Mariet, T. Vercouter, N. Delaunay, Potential of ion imprinted polymers synthesized by trapping approach for selective solid phase extraction of lanthanides, *Talanta* 161 (2016) 459–468.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.08.069>
- [68] T. Velempini, K. Pillay, X.Y. Mbianda, O.A. Arotiba, Application of a Polypyrrole/Carboxy Methyl Cellulose Ion Imprinted Polymer in the Electrochemical Detection of Mercury in Water, *Electroanalysis* 30 (2018) 2612–2619.
<https://doi.org/10.1002/elan.201800445>
- [69] M. Reza Ganjali, A Highly Sensitive and Selective Electrochemical Mercury(II) Sensor Based on Nanoparticles of Hg(II)-imprinted Polymer and Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄), *Int. J. Electrochem. Sci.* (2019) 6420–6430.
<https://doi.org/10.20964/2019.07.80>
- [70] T. Alizadeh, N. Hamidi, M.R. Ganjali, F. Rafiei, Determination of subnanomolar levels of mercury (II) by using a graphite paste electrode modified with MWCNTs and Hg(II)-imprinted polymer nanoparticles, *Microchim. Acta* 185 (2018) 16.
<https://doi.org/10.1007/s00604-017-2534-3>
- [71] M. Khazaei, A.R. Rahmani, R. Shokoohi, A. Farmany, M.R. Ganjali, Development and Application of a Potentiometric Hg²⁺- Imprinted Polymer/graphitic Carbon Nitride/Carbon Paste Electrode, *Anal. Bioanal. Electrochem.* 11 (2019) 535–545.
- [72] B.B. Prasad, D. Jauhari, A. Verma, A dual-ion imprinted polymer embedded in sol–gel matrix for the ultra trace simultaneous analysis of cadmium and copper, *Talanta* 120 (2014) 398–407.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.12.036>
- [73] C. Topcu, G. Lacin, V. Yilmaz, F. Coldur, B. Caglar, O. Cubuk, I. Isildak, Electrochemical Determination of Copper(II) in Water Samples Using a Novel Ion-Selective Electrode Based on a Graphite Oxide–Imprinted Polymer Composite, *Anal. Lett.* 51 (2018) 1890–1910.
<https://doi.org/10.1080/00032719.2017.1395035>

- [74] B.B. Prasad, S. Fatma, Electrochemical sensing of ultra trace copper(II) by alga-OMNiIIP modified pencil graphite electrode, *Sens. Actuators B Chem.* 229 (2016) 655–663.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.02.028>
- [75] Z.-H. Meng, Chapter 13 - Molecularly Imprinted Sol-Gel Sensors, *Molecularly Imprinted Sensors* (2012) 303–337.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56331-6.00013-X>
- [76] M. Ghanei-Motlagh, M.A. Taher, Novel imprinted polymeric nanoparticles prepared by sol–gel technique for electrochemical detection of toxic cadmium(II) ions, *Chem. Eng. J.* 327 (2017) 135–141.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.091>
- [77] A. Afkhami, M. Moradi, A. Bahiraei, T. Madrakian, Fabrication of an Electrochemical Sensor Based on a New Nano-ion Imprinted Polymer for Highly Selective and Sensitive Determination of Molybdate, *Anal. Bioanal. Chem. Res.* 5 (2018) 41–53.
<https://doi.org/10.22036/abcr.2017.90383.1157>
- [78] Z. Wang, D. Zhang, X. Xiao, C. Su, Z. Li, J. Xue, N. Hu, P. Peng, L. Liao, H. Wang, A highly sensitive and selective sensor for trace uranyl (VI) ion based on a graphene-coated carbon paste electrode modified with ion imprinted polymer, *Microchem. J.* 155 (2020) 104767.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104767>
- [79] M.K.L. Coelho, H.L. De Oliveira, F.G. De Almeida, K.B. Borges, C.R.T. Tarley, A.C. Pereira, Development of carbon paste electrode modified with cadmium ion-imprinted polymer for selective voltammetric determination of Cd²⁺, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 97 (2017) 1378–1392.
<https://doi.org/10.1080/03067319.2018.1424330>
- [80] C.R.T. Tarley, M.Z. Corazza, F.M. de Oliveira, B.F. Somera, C.C. Nascentes, M.G. Segatelli, On-line micro-solid phase preconcentration of Cd²⁺ coupled to TS-FF-AAS using a novel ion-selective bifunctional hybrid imprinted adsorbent, *Microchem. J.* 131 (2017) 57–69.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.11.013>
- [81] M. Sebastian, B. Mathew, Carbon nanotube-based ion imprinted polymer as electrochemical sensor and sorbent for Zn(II) ion from paint industry wastewater, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 23 (2018) 18–28.
<https://doi.org/10.1080/1023666X.2017.1362846>
- [82] M. Ghanei-Motlagh, M.A. Taher, Magnetic silver(I) ion-imprinted polymeric nanoparticles on a carbon paste electrode for voltammetric determination of silver(I), *Microchim. Acta* 184 (2017) 1691–1699.
<https://doi.org/10.1007/s00604-017-2157-8>
- [83] B.B. Prasad, D. Jauhari, Double-ion imprinted polymer @magnetic nanoparticles modified screen printed carbon electrode for simultaneous analysis of cerium and gadolinium ions, *Anal. Chim. Acta* 875 (2015) 83–91.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.02.009>
- [84] C. Dong, H. Shi, Y. Han, Y. Yang, R. Wang, J. Men, Molecularly imprinted polymers by the surface imprinting technique, *Eur. Polym. J.* 145 (2021) 110231.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110231>
- [85] A. Aravind, B. Mathew, Electrochemical sensor based on nanostructured ion imprinted polymer for the sensing and extraction of Cr(III) ions from industrial wastewater, *Polym. Int.* 67 (2018) 1595–1604.
<https://doi.org/10.1002/pi.5683>

- [86] A. Aravind, B. Mathew, Nano layered ion imprinted polymer based electrochemical sensor and sorbent for Mn (II) ions from real samples, *J. Macromol. Sci. - Pure Appl. Chem.* 57 (2020) 256–265.
<https://doi.org/10.1080/10601325.2019.1691451>
- [87] M. Sebastian, B. Mathew, Ion imprinting approach for the fabrication of an electrochemical sensor and sorbent for lead ions in real samples using modified multiwalled carbon nanotubes, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 3557–3572.
<https://doi.org/10.1007/s10853-017-1787-x>
- [88] M. Ghanei-Motlagh, M.A. Taher, A. Heydari, R. Ghanei-Motlagh, V.K. Gupta, A novel voltammetric sensor for sensitive detection of mercury(II) ions using glassy carbon electrode modified with graphene-based ion imprinted polymer, *Mater. Sci. Eng. C.* 63 (2016) 367–375.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.03.005>
- [89] Z. Dahaghin, P.A. Kilmartin, H.Z. Mousavi, Novel ion imprinted polymer electrochemical sensor for the selective detection of lead(II), *Food Chem.* 303 (2020) 125374.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125374>
- [90] Z. Dahaghin, P.A. Kilmartin, H.Z. Mousavi, Determination of cadmium(II) using a glassy carbon electrode modified with a Cd-ion imprinted polymer, *J. Electroanal. Chem.* 810 (2018) 185–190.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.01.014>
- [91] Z. An, W. Liu, Q. Liang, G. Yan, L. Qin, L. Chen, M. Wang, Y. Yang, X. Liu, Ion-Imprinted Polymers Modified Sensor for Electrochemical Detection of Cu²⁺, *Nano* 13 (2018) 1850140.
<https://doi.org/10.1142/S1793292018501400>
- [92] H. Nishide, J. Deguchi, E. Tsuchida, Selective adsorption of metal ions on crosslinked poly(vinylpyridine) resin prepared with a metal ion as a template, *Chem. Lett.* 5 (1976) 169–174.
<https://doi.org/10.1246/cl.1976.169>
- [93] S. Wu, X. Dai, T. Cheng, S. Li, Highly sensitive and selective ion-imprinted polymers based on one-step electrodeposition of chitosan-graphene nanocomposites for the determination of Cr(VI), *Carbohydr. Polym.* 195 (2018) 199–206.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.077>
- [94] M. Zareh, *Plasticizers and Their Role in Membrane Selective Electrodes, Recent Advances in Plasticizers* (2012).
<https://doi.org/10.5772/36620>
- [95] T. Alizadeh, A.N. Shamkhali, Y. Hanifehpour, S.W. Joo, A Ca²⁺ selective membrane electrode based on calcium-imprinted polymeric nanoparticles, *New J. Chem.* 40 (2016) 8479–8487.
<https://doi.org/10.1039/C6NJ00582A>
- [96] N. Hamidi, T. Alizadeh, M. Madani, A Novel Potentiometric Ni²⁺-Sensor based on a Ni²⁺ Ion-Imprinted Polymer, *Anal. Bioanal. Electrochem.* 10 (2018) 281–291.
- [97] M.A. Abu-Dalo, A.A. Salam, N.S. Nassory, Ion Imprinted Polymer Based Electrochemical Sensor for Environmental Monitoring of Copper(II), *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 6780–6793.
- [98] T. Alizadeh, M. Rashedi, Synthesis of nano-sized arsenic-imprinted polymer and its use as As³⁺ selective ionophore in a potentiometric membrane electrode: Part 1, *Anal. Chim. Acta* 843 (2014) 7–17.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.06.052>

- [99] K. Prasad, R. Kala, T. Prasada Rao, G.R.K. Naidu, Ion imprinted polymer based ion-selective electrode for the trace determination of dysprosium(III) ions, *Anal. Chim. Acta* 566 (2006) 69–74.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.02.064>
- [100] P. Metilda, K. Prasad, R. Kala, J.M. Gladis, T.P. Rao, G.R.K. Naidu, Ion imprinted polymer based sensor for monitoring toxic uranium in environmental samples, *Anal. Chim. Acta* 582 (2007) 147–153.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.08.052>
- [101] M.A. Abu-Dalo, N.A.F. Al-Rawashdeh, I.R. Al-Mheidat, N.S. Nassory, Preparation and evaluation of new uranyl imprinted polymer electrode sensor for uranyl ion based on uranyl–carboxybezotriazole complex in pvc matrix membrane, *Sens. Actuators B Chem.* 227 (2016) 336–345.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.076>
- [102] M. Yolcu, N. Dere, All-solid-State Potentiometric Cu(II)-selective Sensor Based on Ion Imprinted Methacrylamide Polymer, *Electroanalysis* 30 (2018) 1147–1154.
<https://doi.org/10.1002/elan.201700849>
- [103] M. Yolcu, N. Dere, A novel copper selective sensor based on ion imprinted 2-vinylpyridine polymer, *Can. J. Chem.* 96 (2018) 1027–1036.
<https://doi.org/10.1139/cjc-2018-0178>
- [104] S.A.R. Ivari, A. Darroudi, M.H.A. Zavar, G. Zohuri, N. Ashraf, Ion imprinted polymer based potentiometric sensor for the trace determination of Cadmium (II) ions, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S864–S869.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.12.021>
- [105] K. Vytřas, I. Svancara, R. Metelka, Carbon paste electrodes in electroanalytical chemistry, *J. Serbian Chem. Soc.* 74 (2009) 1021–1033.
<https://doi.org/10.2298/JSC0910021V>
- [106] M.R. Ganjali, T. Alizadeh, F. Azimi, B. Larjani, F. Faridbod, P. Norouzi, Bio-Mimetic Ion Imprinted Polymer Based Potentiometric Mercury Sensor Composed of Nano-Materials, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 5200–5208.
- [107] A. Shirzadmehr, A. Afkhami, T. Madrakian, A new nano-composite potentiometric sensor containing an Hg²⁺-ion imprinted polymer for the trace determination of mercury ions in different matrices, *J. Mol. Liq.* 204 (2015) 227–235.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.01.014>
- [108] A. Shirzadmehr, M. Rezaei, H. Bagheri, H. Khoshsafar, Novel potentiometric sensor for the trace-level determination of Zn²⁺ based on a new nanographene/ion imprinted polymer composite, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 96 (2016) 929–944.
<https://doi.org/10.1080/03067319.2016.1210608>
- [109] A. Afkhami, H. Bagheri, T. Madrakian, Alumina nanoparticles grafted with functional groups as a new adsorbent in efficient removal of formaldehyde from water samples, *Desalination* 281 (2011) 151–158.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.052>
- [110] M. Ghanei-Motlagh, M.A. Taher, An Electrochemical Sensor Based on Novel Ion Imprinted Polymeric Nanoparticles for Selective Detection of Lead Ions, *Anal. Bioanal. Chem.* 4 (2017) 295–306.
<https://doi.org/10.22036/abcr.2017.82766.1143>
- [111] T. Alizadeh, M.R. Ganjali, M. Akhoundian, P. Norouzi, Voltammetric determination of ultratrace levels of cerium(III) using a carbon paste electrode modified with nano-sized cerium-imprinted polymer and multiwalled carbon nanotubes, *Microchim. Acta* 183 (2016) 1123–1130.
<https://doi.org/10.1007/s00604-015-1702-6>

- [112] M. Nasiri-Majd, M.A. Taher, H. Fazelirad, Synthesis and application of nano-sized ionic imprinted polymer for the selective voltammetric determination of thallium, *Talanta* 144 (2015) 204–209.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.05.058>
- [113] T. Alizadeh, N. Hamidi, M.R. Ganjali, P. Nourozi, Development of a highly selective and sensitive electrochemical sensor for Bi^{3+} determination based on nano-structured bismuth-imprinted polymer modified carbon/carbon nanotube paste electrode, *Sens. Actuators B Chem.* 245 (2017) 605–614.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.02.024>
- [114] T. Alizadeh, F. Rafiei, N. Hamidi, M.R. Ganjali, A new electrochemical sensing platform for Cr(III) determination based on nano-structured Cr(III)-imprinted polymer-modified carbon composite electrode, *Electrochim. Acta* 247 (2017) 812–819.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.081>
- [115] W. Zhihua, L. Xiaole, Y. Jianming, Q. Yaxin, L. Xiaoquan, Copper(II) determination by using carbon paste electrode modified with molecularly imprinted polymer, *Electrochim. Acta* 58 (2011) 750–756.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.034>
- [116] M.K. Bojdi, M. Behbahani, A. Sahragard, B.G. Amin, A. Fakhari, A. Bagheri, A palladium imprinted polymer for highly selective and sensitive electrochemical determination of ultra-trace of palladium ions, *Electrochim. Acta* 149 (2014) 108–116.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.096>
- [117] H. Ashkenani, M.A. Taher, Determination of cadmium(II) using carbon paste electrode modified with a Cd-ion imprinted polymer, *Microchim. Acta* 178 (2012) 53–60.
<https://doi.org/10.1007/s00604-012-0803-8>
- [118] T. Alizadeh, M.R. Ganjali, M. Zare, Application of an Hg^{2+} selective imprinted polymer as a new modifying agent for the preparation of a novel highly selective and sensitive electrochemical sensor for the determination of ultratrace mercury ions, *Anal. Chim. Acta* 689 (2011) 52–59.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.01.036>
- [119] A. Afkhami, T. Madrakian, M. Soltani-Shahrivar, M. Ahmadi, H. Ghaedi, Selective and Sensitive Electrochemical Determination of Trace Amounts of Mercury Ion in Some Real Samples Using an Ion Imprinted Polymer Nano-Modifier, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) B68–B75.
<https://doi.org/10.1149/2.0511603jes>
- [120] T. Alizadeh, S. Amjadi, Preparation of nano-sized Pb^{2+} imprinted polymer and its application as the chemical interface of an electrochemical sensor for toxic lead determination in different real samples, *J. Hazard. Mater.* 190 (2011) 451–459.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.067>
- [121] X. Luo, W. Huang, Q. Shi, W. Xu, Y. Luan, Y. Yang, H. Wang, W. Yang, Electrochemical sensor based on lead ion-imprinted polymer particles for ultra-trace determination of lead ions in different real samples, *RSC Adv.* 7 (2017) 16033–16040.
<https://doi.org/10.1039/C6RA25791G>
- [122] J. Chen, H. Bai, J. Xia, X. Liu, Y. Liu, Q. Cao, Trace detection of Ce^{3+} by adsorption strip voltammetry at a carbon paste electrode modified with ion imprinted polymers, *J. Rare Earths* 36 (2018) 1121–1126.
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.03.014>

- [123] T. Alizadeh, S. Amjadi, Synthesis of nano-sized Eu^{3+} -imprinted polymer and its application for indirect voltammetric determination of europium, *Talanta* 106 (2013) 431–439.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.01.019>
- [124] M.K. Bojdi, M. Behbahani, M. Najafi, A. Bagheri, F. Omid, S. Salimi, Selective and Sensitive Determination of Uranyl Ions in Complex Matrices by Ion Imprinted Polymers-Based Electrochemical Sensor, *Electroanalysis* 27 (2015) 2458–2467.
<https://doi.org/10.1002/elan.201500317>
- [125] M.K.L. Coelho, J.D.F. Giarola, A.T.M. Da Silva, C.R.T. Tarley, K.B. Borges, A.C. Pereira, Development and Application of Electrochemical Sensor Based on Molecularly Imprinted Polymer and Carbon Nanotubes for the Determination of Carvedilol, *Chemosensors* 4 (2016) 22.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors4040022>
- [126] S. Hu, X. Xiong, S. Huang, X. Lai, Preparation of Pb(II) Ion Imprinted Polymer and Its Application as the Interface of an Electrochemical Sensor for Trace Lead Determination, *Anal. Sci.* 32 (2016) 975–980.
<https://doi.org/10.2116/analsci.32.975>
- [127] H. Razmi, M. Dehghanzade, Highly Selective and Sensitive Electrochemical Determination of Ni(II) in Real Samples Based on Ion-imprinted Polymer Technology, *Electroanalysis*. 32 (2020) 198–206.
<https://doi.org/10.1002/elan.201900097>
- [128] M. Torkashvand, M.B. Gholivand, R. Azizi, Synthesis, characterization and application of a novel ion-imprinted polymer based voltammetric sensor for selective extraction and trace determination of cobalt (II) ions, *Sens. Actuators B Chem.* 243 (2017) 283–291.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.11.094>
- [129] S. Di Masi, A. Garcia Cruz, F. Canfarotta, T. Cowen, P. Marote, C. Malitesta, S.A. Piletsky, Synthesis and Application of Ion-Imprinted Nanoparticles in Electrochemical Sensors for Copper (II) Determination, *ChemNanoMat* 5 (2019) 754–760.
<https://doi.org/10.1002/cnma.201900056>
- [130] J. Heinze, B.A. Frontana-Uribe, S. Ludwigs, Electrochemistry of Conducting Polymers—Persistent Models and New Concepts, *Chem. Rev.* 110 (2010) 4724–4771.
<https://doi.org/10.1021/cr900226k>
- [131] S. Hu, G. Gao, Y. Liu, J. Hu, Y. Song, X. Zou, An Electrochemical Sensor Based on ion Imprinted PPy/rGO Composite for Cd(II) Determination in Water, *Int. J. Electrochem. Sci.* 14 (2019) 17.
<https://doi.org/10.20964/2019.11.56>
- [132] S. Di Masi, A. Pennetta, A. Guerreiro, F. Canfarotta, G.E. De Benedetto, C. Malitesta, Sensor based on electrosynthesised imprinted polymeric film for rapid and trace detection of copper(II) ions, *Sens. Actuators B Chem.* 307 (2020) 127648.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127648>
- [133] X.-C. Fu, J. Wu, L. Nie, C.-G. Xie, J.-H. Liu, X.-J. Huang, Electropolymerized surface ion imprinting films on a gold nanoparticles/single-wall carbon nanotube nanohybrids modified glassy carbon electrode for electrochemical detection of trace mercury(II) in water, *Anal. Chim. Acta* 720 (2012) 29–37.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.12.071>
- [134] W. Ma, Q. Chang, J. Zhao, B.-C. Ye, Novel electrochemical sensing platform based on ion imprinted polymer with nanoporous gold for ultrasensitive and selective determination of As^{3+} , *Microchim. Acta* 187 (2020) 571.
<https://doi.org/10.1007/s00604-020-04552-9>

- [135] M. Mazloum-Ardakani, M.K. Amini, M. Dehghan, E. Kordi, M.A. Sheikh-Mohseni, Preparation of Cu (II) imprinted polymer electrode and its application for potentiometric and voltammetric determination of Cu (II), *J. Iran. Chem. Soc.* 11 (2014) 257–262.
<https://doi.org/10.1007/s13738-013-0295-4>
- [136] J. Wang, J. Hu, S. Hu, G. Gao, Y. Song, A Novel Electrochemical Sensor Based on Electropolymerized Ion Imprinted PoPD/ERGO Composite for Trace Cd(II) Determination in Water, *Sensors* 20 (2020) 1004.
<https://doi.org/10.3390/s20041004>
- [137] D. Kumar, R. Madhuri, M. Prasad Tiwari, P. Sinha, B. Bali Prasad, Molecularly Imprinted Polymer-modified Electrochemical Sensor For Simultaneous Determination Of Copper And Zinc, *Adv. Mater. Lett.* 2 (2011) 294–297.
<https://doi.org/10.5185/amlett.indias.207>
- [138] H. Bai, S. Wang, P. Liu, C. Xiong, K. Zhang, Q. Cao, Electrochemical sensor based on in situ polymerized ion-imprinted membranes at graphene modified electrode for palladium determination, *J. Electroanal. Chem.* 771 (2016) 29–36.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.04.013>
- [139] Y. Umezawa, P. Bühlmann, K. Umezawa, K. Tohda, S. Amemiya, Potentiometric Selectivity Coefficients of Ion-Selective Electrodes. Part I. Inorganic Cations (Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1851–2082.
<https://doi.org/10.1351/pac200072101851>
- [140] E. Lindner, Y. Umezawa, Performance evaluation criteria for preparation and measurement of macro- and microfabricated ion-selective electrodes (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 80 (2008) 85–104.
<https://doi.org/10.1351/pac200880010085>
- [141] V.V. Egorov, E.A. Zdrachek, V.A. Nazarov, Improved Separate Solution Method for Determination of Low Selectivity Coefficients, *Anal. Chem.* 86 (2014) 3693–3696.
<https://doi.org/10.1021/ac500439m>
- [142] A. Radu, S. Peper, E. Bakker, D. Diamond, Guidelines for Improving the Lower Detection Limit of Ion-Selective Electrodes: A Systematic Approach, *Electroanalysis* 19 (2007) 144–154.
<https://doi.org/10.1002/elan.200603741>
- [143] E. Bakker, E. Pretsch, P. Bühlmann, Selectivity of potentiometric ion sensors, *Anal. Chem.* 72 (2000) 1127–1133.
<https://doi.org/10.1021/ac991146n>

**Chapitre 2 – Synthèse et
caractérisation de particules d'IIPs
pour le cuivre(II)**

Sommaire

Chapitre 2 – Synthèse et caractérisation de particules d'IIPs pour le cuivre(II).....	65
2.1. Monomère fonctionnel pour la complexation du cuivre(II)	65
2.1.1. Choix du ligand	65
2.1.2. Synthèse du monomère	69
2.1.3. Etude de la complexation entre la MAH et le cuivre(II).....	71
2.2. Synthèses de particules d'IIPs et de NIPs	73
2.2.1. Tests préliminaires de polymérisation de la MAH.....	73
2.2.2. Choix de la méthode de polymérisation	78
2.2.3. Tests préliminaires de conditions de synthèse	80
2.2.4. Synthèses des IIPs et des NIPs	81
2.3. Caractérisation de la composition des polymères.....	82
2.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	82
2.3.2. RMN du solide ¹³ C CP-MAS	85
2.3.3. Test de Pauly	87
2.4. Propriétés morphologiques	89
2.4.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage	89
2.4.2. Propriétés texturales déterminées par adsorption-désorption d'azote.....	91
2.5. Conclusions	94
Références	95

Chapitre 2 – Synthèse et caractérisation de particules d'IIPs pour le cuivre(II)

Au vu de l'étude bibliographique, présentée en chapitre 1, il est apparu que la préparation d'électrodes à pâte de carbone avec des particules d'IIPs pour une mesure par voltampérométrie était un bon compromis pour le développement rapide d'un capteur ayant une limite de détection satisfaisante. Cette méthode est non seulement simple à mettre en œuvre mais la caractérisation des polymères peut se faire en amont de la fabrication des capteurs.

Ainsi, ce chapitre est consacré à la préparation de particules d'IIPs. Pour cela, la synthèse d'un monomère fonctionnel inspiré de la L-histidine pour la complexation du cuivre(II) est présentée. Ce monomère a ensuite été utilisé pour la synthèse de particules d'IIPs pour le cuivre(II) et des NIPs associés. Deux polymères « modèles » ne contenant pas de monomère fonctionnel ont également été synthétisés. Les principales caractéristiques chimiques et morphologiques de ces polymères ont pu être étudiées.

2.1. Monomère fonctionnel pour la complexation du cuivre(II)

2.1.1. Choix du ligand

Comme présenté dans le chapitre 1, il existe plusieurs approches pour la synthèse de polymères à empreintes : le piégeage de ligand non-fonctionnel dans les polymères ; l'immobilisation chimique de monomères fonctionnels interagissant avec la cible ; la réticulation de chaînes de polymères comportant des groupements pouvant complexer la cible ionique (souvent des polymères naturels, tel que le chitosane, par exemple) et l'impression de surface (Figure 2.1) [1].

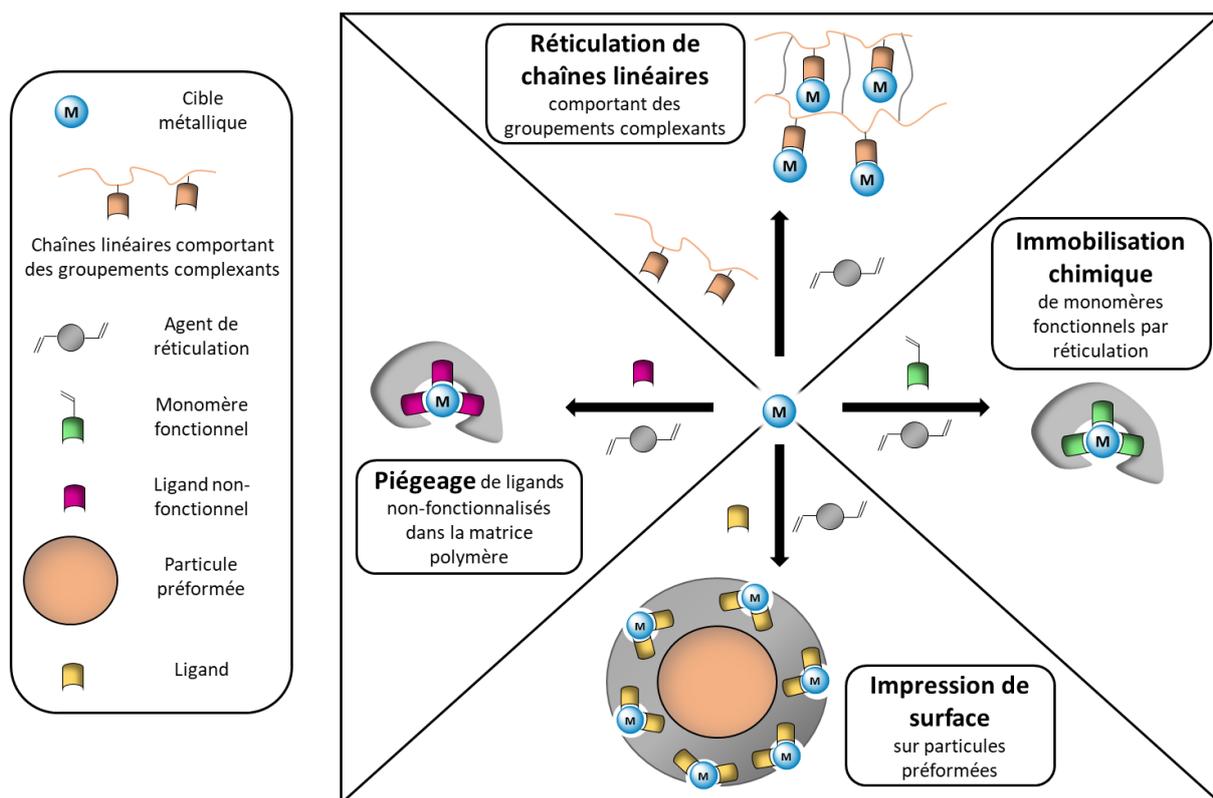


Figure 2.1. Différentes voies de synthèse pour l'obtention de polymères à empreintes (adaptée de [1])

Ces méthodes nécessitent l'utilisation d'un agent réticulant pouvant apporter la rigidité nécessaire pour maintenir les cavités empreintes en place, ainsi qu'un agent chimique pouvant complexer la cible métallique : il peut s'agir d'un ligand non-fonctionnel, d'un monomère fonctionnel ou d'une chaîne macromoléculaire. Pour la synthèse et la conception d'un polymère à empreintes il est donc nécessaire, avant tout, de sélectionner un ligand pouvant former un complexe avec l'ion cible (dans le cadre de cette thèse, le cuivre(II)). Un des principaux critères pour la sélection d'un ligand est sa capacité à former des complexes de stœchiométrie métal:ligand supérieure à 1:1. En effet, la sélectivité finale d'un polymère à empreintes synthétisé avec une stœchiométrie supérieure à 1:1 est plus importante que celle obtenue avec des complexes 1:1 [2].

Etant donné que les polymères à empreintes sont également surnommés des « anticorps plastiques » de par leur grande affinité et sélectivité vis-à-vis d'une cible [3] et que le cuivre est un oligo-élément pouvant être coordonné par différentes protéines dans le corps humain [4] ou dans d'autres organismes, il peut être intéressant de déterminer quels acides aminés sont responsables de la coordination du cuivre(II).

Ainsi, la céruloplasmine, protéine responsable du transport du cuivre(II) dans le corps humain, possède un site de complexation composé de deux histidines, une cystéine et une méthionine [5]. Dans l'hémocyanine qui est une protéine permettant le transport d'oxygène dans certains arthropodes ou mollusques, l'oxygène est complexé par deux ions de cuivre(II) qui sont eux-mêmes complexés par trois cycles imidazoles chacun issue d'une L-histidine (Figure 2.2) [6].

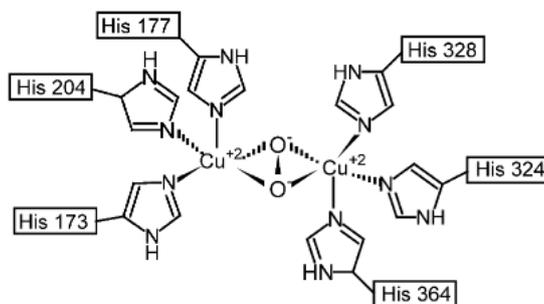


Figure 2.2. Représentation simplifiée du site de complexation de l'oxyhémocyanine d'un crabe « fer à cheval » [6]

L'équipe d'Arnold (prix Nobel de Chimie, 2018) a réalisé l'intégration d'un site artificiel de complexation du cuivre(II) à la surface d'un cytochrome *c* [7]. Ce site de complexation est composé de deux molécules de L-histidine dans une hélice α .

La L-histidine semble donc être un ligand intéressant pour la complexation du cuivre(II). Par ailleurs, elle présente l'avantage d'être un ligand commercialisé, facilement accessible et peu cher.

La formation du complexe entre cet acide aminé et le cuivre(II) a été décrite par Deschamps et al. [8]. Selon cette étude, la L-histidine est capable de former des complexes stables avec certains ions divalents tels que le cobalt(II), le nickel(II), le cuivre(II), le zinc(II) et le cadmium(II). De plus, il apparaît que le complexe entre la L-histidine et le cuivre(II) est plus stable qu'avec les autres métaux cités précédemment (Tableau 2.1).

Tableau 2.1. Constantes de stabilité des complexes formés entre la L-histidine et différents métaux, avec K_1 la constante de stabilité pour la réaction $M + L \rightleftharpoons ML$; K_2 la constante de stabilité pour la réaction $ML + L \rightleftharpoons ML_2$ (tableau adapté de [8])

Constantes de stabilité	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)	Cd(II)
$\log(K_1)$	10,1	8,7	6,9	6,6	5,4
$\log(K_2)$	8,0	6,9	5,5	5,5	4,3

La structure du complexe L-histidine-cuivre(II) a été historiquement difficile à élucider, une des raisons étant la spéciation de la L-histidine en fonction du pH (Figure 2.3). Manikandan et

al. ont proposé une structure du complexe 1:2 formé à pH 7,3 en milieu aqueux, qu'ils ont réussi à caractériser par double résonance électronique et nucléaire (Figure 2.4) [9].

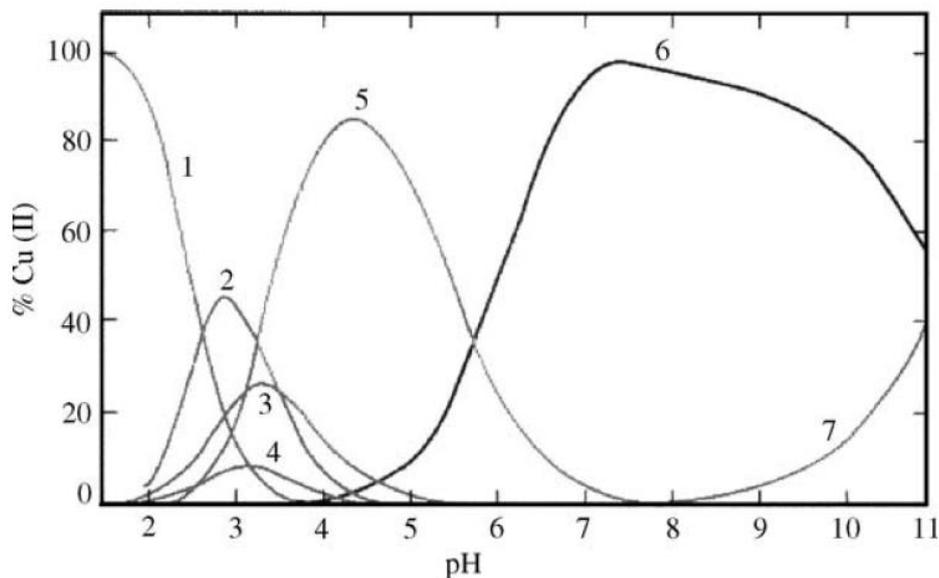


Figure 2.3. Distribution des différentes espèces pour le complexe cuivre(II)-L-histidine en fonction du pH (pour un ratio molaire 1:2 cuivre(II):L-histidine) : (1) M libre ; (2) MHL ; (3) ML ; (4) MH_2L_2 ; (5) MHL_2 ; (6) ML_2 ; (7) MH_1L_2 (avec M : cuivre(II) et L : L-histidine, en omettant les charges) (adaptée de [10])

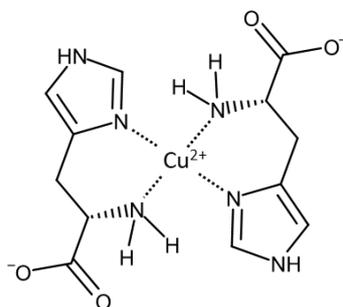


Figure 2.4. Structure du complexe cuivre(II)-L-histidine de stœchiométrie 1:2 à pH neutre (adaptée de [9])

Etant donné la capacité de la L-histidine à former un complexe avec le cuivre(II), certains auteurs l'ont utilisée pour synthétiser des IIPs du cuivre(II) par la méthode de piégeage. Ainsi, Prasad et al. se sont servis de la L-histidine et d'un autre monomère fonctionnel, le 2-acrylamido éthyldihydrogénophosphate, pour préparer un polymère à double empreinte ionique du cadmium(II) et du cuivre(II) par voie sol-gel dans le but de fabriquer des IPECS [11]. Cette équipe a également préparé des MIPs, pour la détection énantiosélective de L-histidine par liaisons de coordination avec du cuivre(II) (« *copper(II)-mediated imprinted polymers* »). Dans cette approche, la L-histidine (en tant que cible) a été piégée dans le MIP par formation d'un complexe avec le cuivre(II) lui-même complexé par le 2-acrylamido éthyldihydrogénophosphate [12]. Même si dans le premier cas, la présence de L-histidine dans

le polymère a été confirmée par infrarouge par Prasad et al., la méthode de piégeage présente un inconvénient : le ligand non-fonctionnel pourrait être éliminé lors des étapes de lavage et/ou au cours de son utilisation [13]. Ainsi, l'utilisation d'un monomère fonctionnel, pouvant être intégré de façon covalente a été privilégiée.

2.1.2. Synthèse du monomère

Afin d'intégrer la L-histidine dans des IIPs par la voie de l'immobilisation chimique, il est possible de la transformer en méthacrylamido-L-histidine (MAH) par introduction d'un fonction méthacrylique polymérisable (Figure 2.5). Pour cela, l'amide est formé par réaction entre la L-histidine et du chlorure de méthacryloyle ou de l'anhydride méthacrylique.

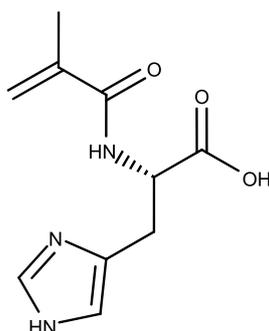


Figure 2.5. Structure chimique de la méthacrylamido-L-histidine (MAH)

Une des premières utilisations de la MAH a été décrite par l'équipe de Denizli et al. en proposant l'incorporation de MAH dans des billes de poly(hydroxyéthyl méthacrylate-*co*-méthacrylamido-L-histidine) pour l'extraction sélective de cuivre(II) [14]. Ils ont, par la suite, utilisé la MAH dans des polymères à empreintes pour l'extraction ou la pré-concentration du chrome(VI) [15], du nickel(II) [16] et du cadmium(II) [17].

La MAH a donc été choisie comme monomère fonctionnel et a pu être synthétisée en adaptant la synthèse de Wang et al [18]. Ces auteurs privilégient l'utilisation de l'anhydride méthacrylique pour coupler le groupement méthacrylique avec la fonction amine de la L-histidine via un pont amide. Ainsi, l'anhydride méthacrylique a été choisi plutôt que le chlorure de méthacryloyle couramment utilisé par l'équipe de Denizli [14–17] car il ne nécessite pas d'étape préalable de distillation mais surtout car il est d'une dangerosité moindre. En effet, contrairement à l'anhydride méthacrylique, le chlorure de méthacryloyle est mortel par inhalation. La MAH a donc été obtenue par réaction de l'anhydride méthacrylique avec de la L-histidine dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (2M) contenant du nitrite de sodium à température ambiante, avec un rendement de 86% (Figure 2.6). La synthèse détaillée et la caractérisation par RMN ^1H et ^{13}C sont disponibles en partie expérimentale.

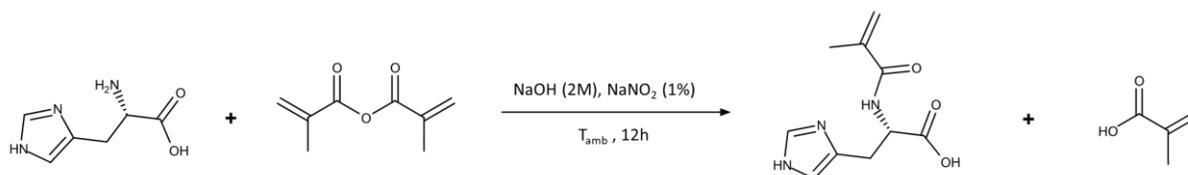
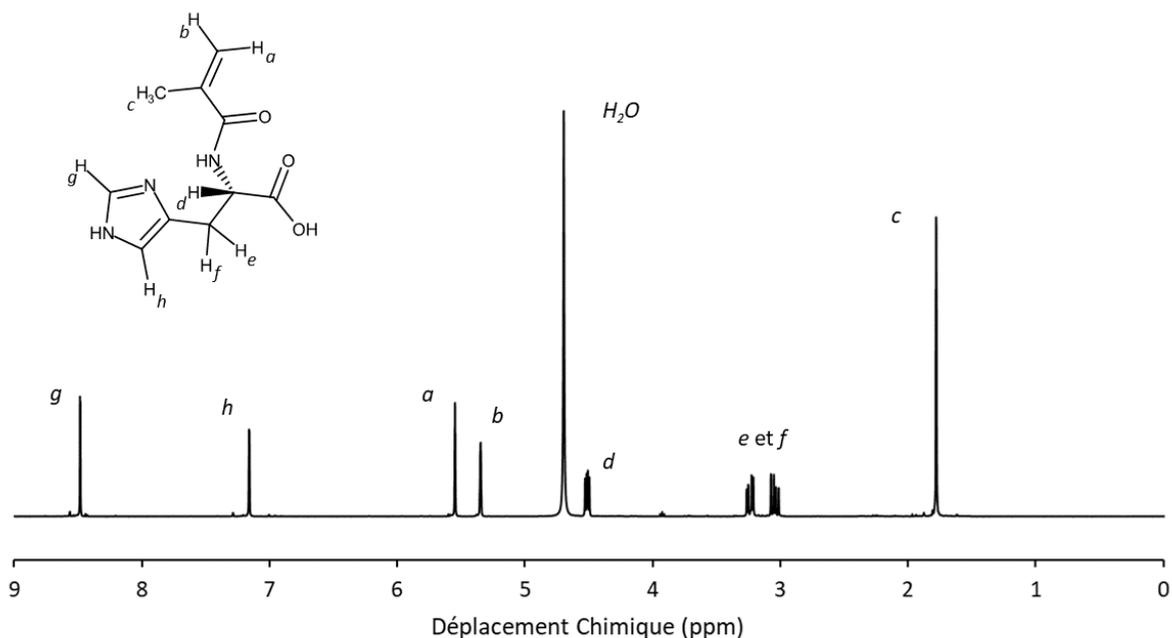


Figure 2.6. Schéma de synthèse de la MAH

Par rapport au mode opératoire proposé par Wang et al, le nitrite de sodium a été ajouté en tant qu'inhibiteur d'homopolymérisation. En effet, lors des essais préliminaires, lorsque celui-ci était absent du milieu réactionnel, la MAH polymérisait partiellement lors de l'élimination du solvant (eau) par évaporation rotative ($T_{\text{bain}} = 50^{\circ}\text{C}$). Le taux de MAH ayant homopolymérisé a pu être déterminé par RMN ^1H en comparant l'intégration des pics des protons de l'imidazole (g et h, Figure 2.7) à un des protons de la fonction vinyle (a ou b, Figure 2.7) à l'aide de l'Equation 2.1 (voir Annexe). Sans inhibiteur, il a été estimé qu'environ 25% de MAH avait homopolymérisé alors qu'avec l'ajout de nitrite de sodium (1%), aucune polymérisation n'a été observée.

$$\%_{\text{MAH polym.}} = \left(1 - \frac{2 \times \text{int}(\text{proton vinylique})}{\text{int}(\text{protons imidazole})} \right) \times 100$$

Equation 2.1. Calcul du pourcentage de MAH ayant réagi

Figure 2.7. Spectre RMN ^1H de la MAH dans D_2O

2.1.3. Etude de la complexation entre la MAH et le cuivre(II)

Deschamps et al. ayant rapporté que la L-histidine forme un complexe 1:2 avec le cuivre(II) à pH neutre [8], il a été initialement supposé que la MAH forme également un complexe 1:2 avec le cuivre(II). Pour vérifier cette hypothèse, la formation d'un complexe entre la MAH et le cuivre(II) a été étudiée par spectroscopie d'absorption électronique dans le visible. Pour cela, deux séries d'expériences ont été menées : une première avec du sulfate de cuivre(II) pentahydraté dans l'eau et une deuxième avec de l'acétate de cuivre(II) dans un mélange éthanol/eau (4:1). Les deux séries d'expériences ont été réalisées avec une concentration totale de 5×10^{-2} mol/L et des fractions molaires de MAH comprises entre [0,16 ; 0,86] pour la série réalisée dans l'eau et [0,16 ; 0,82] pour la série dans le mélange éthanol/eau.

Un déplacement hypsochrome du pic du sulfate de cuivre(II) dans l'eau est observé lors de l'ajout de MAH (Figure 2.8). Ce comportement peut être attribué à la formation d'un complexe entre le métal et le monomère fonctionnel.

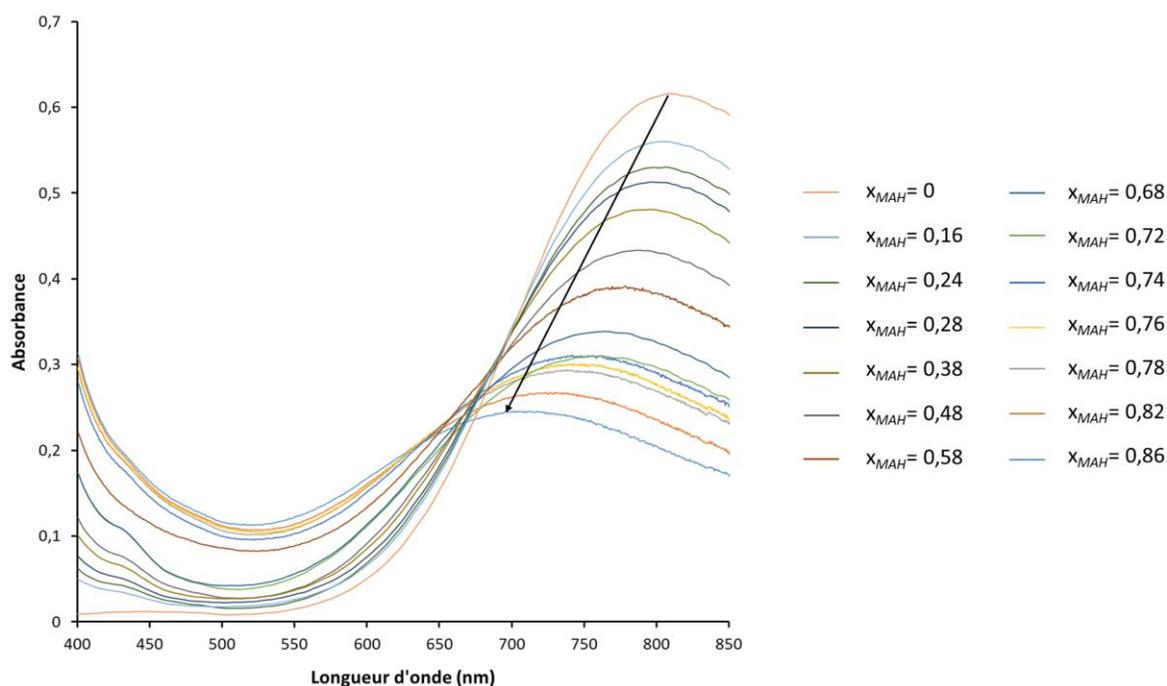


Figure 2.8. Illustration du déplacement hypsochrome d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre(II) après ajout de MAH, pour des solutions à teneur totale de 5×10^{-2} mol/L et des fractions molaires de MAH comprises entre [0,16 ; 0,86]

Pour déterminer la stœchiométrie du complexe formé entre le cuivre(II) et le monomère fonctionnel, il est possible d'utiliser la méthode de Job [19]. Pour cela, plusieurs conditions doivent être remplies : la loi de Beer-Lambert doit être respectée pour le complexe formé ; un seul complexe doit être majoritaire ; la concentration totale (monomère et métal) doit être constante ; il en va de même pour le pH et la force ionique [20]. Si ces conditions sont vérifiées, il est possible de tracer un graphique de Job : l'absorbance à une longueur d'onde donnée (à laquelle le complexe absorbe) doit alors être tracée en fonction de la fraction molaire en agent complexant. La fraction molaire du maximum obtenu correspond à la stœchiométrie du complexe.

Pour les expériences menées dans l'eau avec le sulfate de cuivre(II), la longueur d'onde utilisée pour tracer le graphique de Job est 765 nm. Dans le cas du mélange éthanol/eau la longueur d'onde utilisée est 700 nm. Les graphiques de Job peuvent alors être tracés (Figures 2.9.A et 2.9.C, respectivement). Cependant, étant donné que le cuivre(II) absorbe également à ces longueurs d'onde, il est nécessaire de corriger la ligne de base du graphique de Job en traçant une droite reliant l'absorbance pour $x = 0$ et pour $x = 1$ [20]. Les graphiques corrigés sont présentés sur la Figure 2.9 (B et D).

Dans les deux cas, il est possible d'observer deux parties linéaires, pour les fractions molaires comprises entre $[0 ; 0,58]$ et $[0,68 ; 0,86]$ pour la série réalisée dans l'eau et $[0 ; 0,58]$ et $[0,68 ; 0,82]$ pour l'autre série. Pour déterminer le maximum, l'intersection des parties linéaires est calculée. Pour le mélange MAH/sulfate de cuivre(II), le maximum est atteint pour une fraction molaire de MAH de 0,62 et, pour le mélange MAH/acétate de cuivre(II), il est atteint pour une fraction de MAH de 0,63. Cela confirme que la MAH forme un complexe de stœchiométrie 2:1 avec le cuivre(II) dans l'eau et dans un mélange éthanol/eau (4:1)

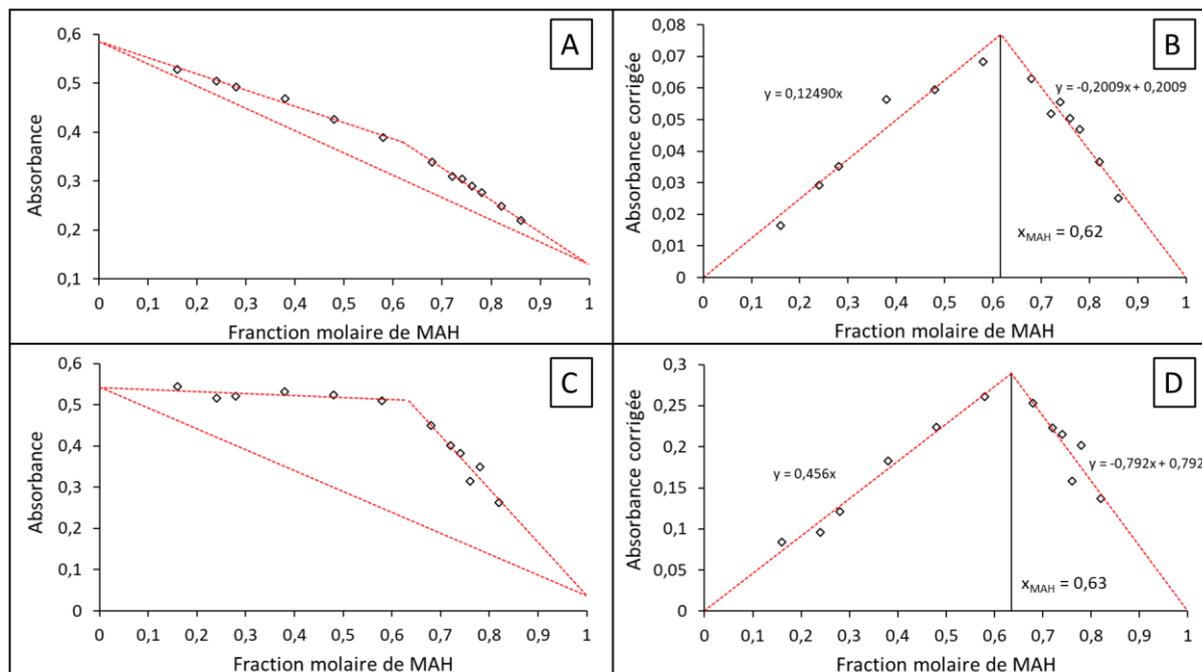


Figure 2.9. Graphique de Job du couple MAH/sulfate de cuivre dans l'eau (A) avant et (B) après correction de la ligne de base ; graphique de Job du couple MAH/acétate de cuivre(II) dans un mélange éthanol/eau (4:1) (C) avant et (D) après correction de la ligne de base

2.2. Synthèses de particules d'IIPs et de NIPs

2.2.1. Tests préliminaires de polymérisation de la MAH

Le taux de réticulation important des polymères à empreintes rend leur dissolution dans des solvants organiques impossible. La caractérisation chimique de ces polymères par des méthodes classiques telles que la RMN en phase liquide l'est donc également. Ainsi, il peut être difficile de vérifier la présence du monomère fonctionnel, MAH, dans les IIPs et les NIPs ou d'étudier sa capacité à polymériser avec les agents réticulants. Pour pallier ce problème, René et al. ont proposé la synthèse de copolymères linéaires entre leurs monomères fonctionnels et du méthacrylate de méthyle (MMA) puis l'analyse des polymères linéaires obtenus par RMN ^1H du liquide [21]. En effet, le MMA présente une structure proche de l'agent réticulant utilisé dans leurs particules d'IIPs, le diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA). Une telle approche permet d'évaluer, de façon qualitative, la bonne réactivité du monomère avec l'agent réticulant.

Ainsi, des tests de polymérisation ont été menés, d'abord en réalisant l'homopolymérisation de la MAH puis la copolymérisation de la MAH avec du MMA ou de l'acrylamide (AAm), dont les structures chimiques sont proches respectivement de celles de l'EGDMA et du N,N'-méthylène-bis-acrylamide (MBA), les deux agents de réticulation envisagés dans le cadre de ce travail. Des copolymères, poly(MMA-*co*-MAH) et poly(AAm-*co*-MAH), ont donc été synthétisés en solution à 80°C. Deux amorceurs ont été utilisés selon le solvant : l'azobisisobutyronitrile (AIBN) pour les polymérisations dans des solvants organiques et le persulfate de potassium (KPS) pour les polymérisations réalisées en milieu aqueux. Le Tableau 2.2 récapitule les conditions pour la préparation de ces polymères.

Tableau 2.2. Conditions de polymérisation des copolymères linéaires

	MAH (éq.)	MMA (éq.)	AAm (éq.)	Amorceurs (AIBN ou KPS) (éq.)	Solvant utilisé
PolyMAH – 1	1	0	0	AIBN (0,1)	EtOH
PolyMAH – 2	1	0	0	KPS (0,1)	H ₂ O
Poly(MMA- <i>co</i> -MAH)	1	5	0	AIBN (0,6)	EtOH
Poly(AAm- <i>co</i> -MAH)	1	0	5	KPS (0,6)	H ₂ O

Le taux de MAH résiduel a été déterminé par RMN ¹H en intégrant le pic correspondant à un des protons de la double liaison vinylique de la MAH (à 5,60 ppm dans le DMSO-d₆ et à 5,55 ppm dans D₂O) et ceux correspondant aux deux protons de l'imidazole de la MAH (intégration de la zone comprise entre 6 ppm et 8 ppm dans le DMSO-d₆ et 6,8 ppm et 9,4 ppm dans D₂O) (Figure 2.10). Grâce à l'Equation 2.2, il est possible de calculer la quantité de MAH ayant réagi.

$$\%_{MAH\ polym.} = \left(1 - \frac{2 \times \text{int}(\text{proton vinylique})}{\text{int}(\text{protons imidazole})} \right) \times 100$$

Equation 2.2. Calcul du pourcentage de MAH ayant réagi

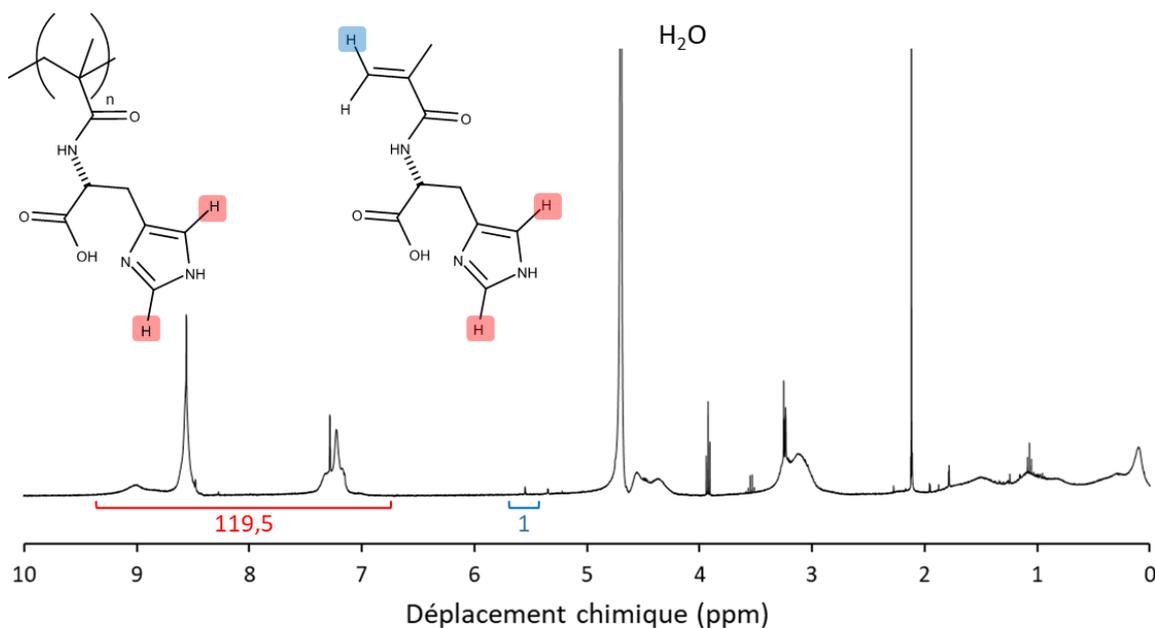
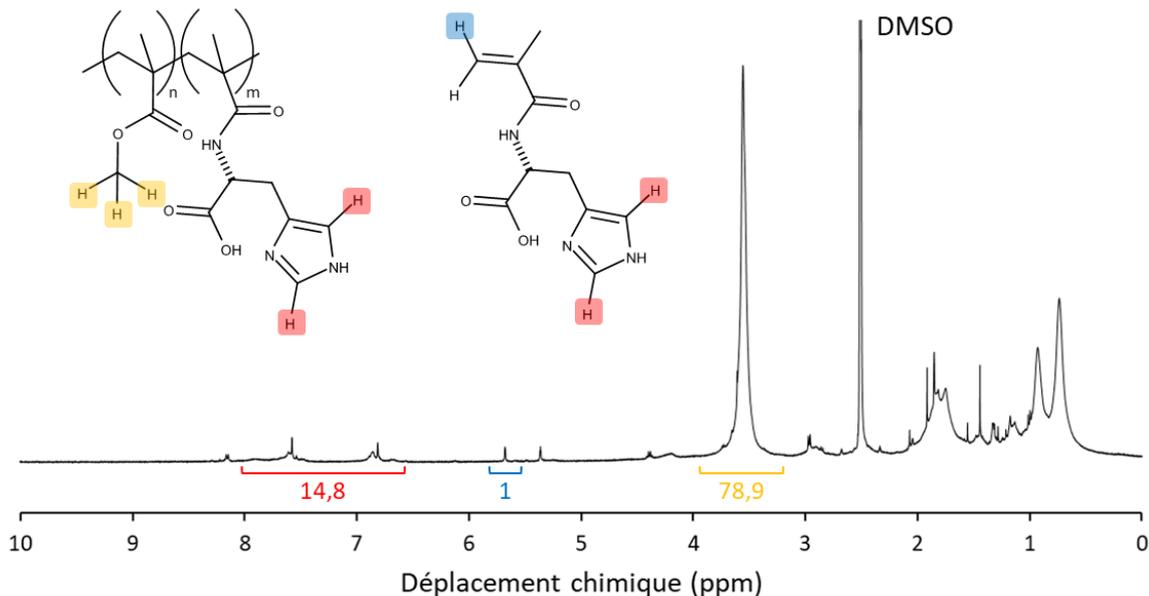


Figure 2.10. Spectre RMN ^1H liquide du polyMAH-2 dans D_2O

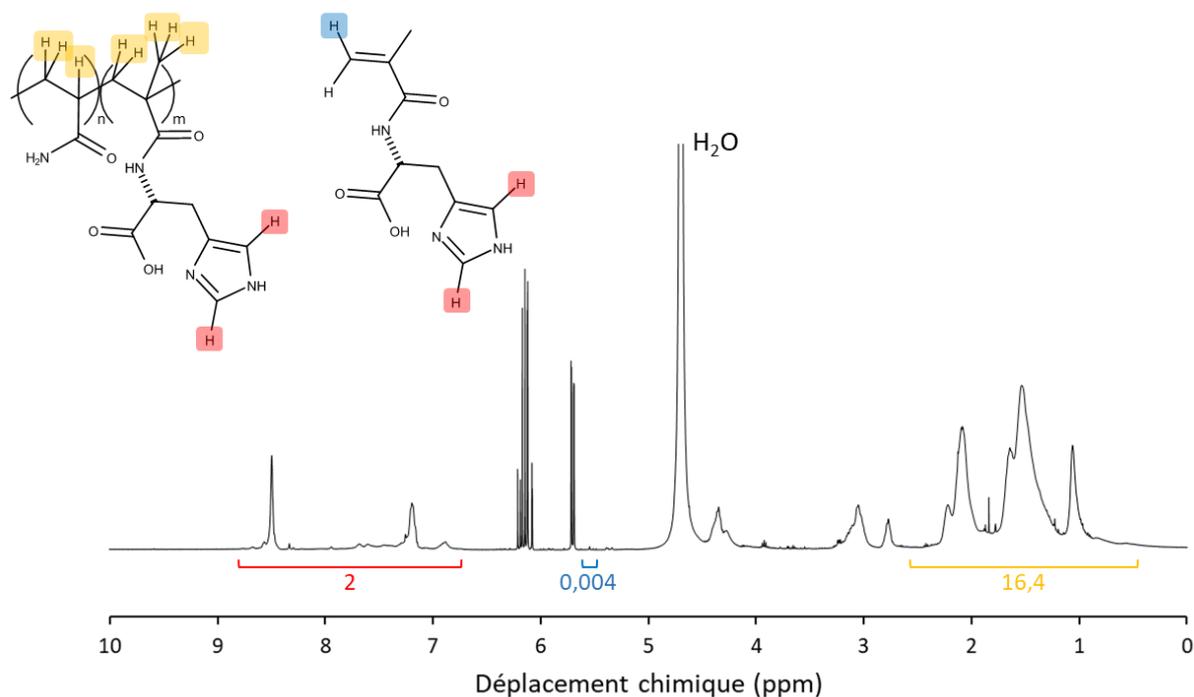
Similairement, grâce à l'Equation 2.3 (établie en Annexe), il a été possible de déterminer la quantité de MAH intégrée de façon covalente dans le poly(MMA-co-MAH) en comparant les signaux correspondants aux protons de l'imidazole de la MAH avec ceux des protons méthyles de l'ester du MMA (à environ 3,5 ppm) et celui d'un proton vinylique (à environ 5,75 ppm) (Figure 2.11).


 Figure 2.11. Spectre RMN ^1H liquide du poly(MMA-*co*-MAH) dans DMSO- d_6

$$F_{MAH} = \frac{\left(\frac{\text{int}(\text{protons im.})}{2} - \text{int}(\text{proton vin.})\right)}{\left(\frac{\text{int}(\text{protons im.})}{2} - \text{int}(\text{proton vin.})\right) + \left(\frac{\text{int}(\text{protons } OCH_3 \text{ MMA})}{3}\right)}$$

Equation 2.3. Calcul de la fraction de MAH, F_{MAH} , dans le polymère poly(MMA-*co*-MAH)

Dans le cas du polymère poly(AAm-*co*-MAH), en utilisant l'Equation 2.4 (établie en Annexe), il est possible de calculer la quantité de MAH liée de façon covalente en comparant les signaux correspondant aux protons de l'imidazole de la MAH à ceux des protons du squelette carboné du polymère (entre 0,5 ppm et 2,5 ppm) et à un des protons de la double liaison vinylique de la MAH (Figure 2.12).


 Figure 2.12. Spectre RMN ¹H liquide du poly(AAm-co-MAH) dans D₂O

$$F_{MAH} = \frac{\left(\frac{\text{int}(\text{protons im.})}{2}\right)}{\left(\frac{\text{int}(\text{protons im.})}{2}\right) + 5 \times \left(\text{int}(0,5 \text{ à } 2,5\text{ppm}) - 5 \times \left(\frac{\text{int}(\text{protons im.})}{2}\right)\right)}$$

Equation 2.4. Calcul de la fraction de MAH, F_{MAH} , dans le polymère poly(AAm-co-MAH)

Les résultats de l'ensemble de ces calculs sont rapportés dans le Tableau 2.3. Pour les polymères synthétisés dans l'eau avec du KPS (polyMAH – 2 et poly(AAm-co-MAH)), le pourcentage de MAH n'ayant pas réagi est proche de zéro, indiquant que le monomère fonctionnel a bien réagi. Dans le cas des polymères synthétisés dans l'éthanol avec de l'AIBN (polyMAH – 1 et poly(MMA-co-MAH)), le taux de MAH résiduelle est également faible avec moins de 14% de MAH n'ayant pas réagi. Bien que la réactivité soit moins bonne dans ce solvant, elle reste satisfaisante pour l'utilisation de la MAH pour la synthèse de polymères à empreintes. Pour les copolymères, les taux d'intégration de la MAH dans le copolymère sont assez proches de la valeur attendue ($f_{MAH} = 16,7\%$).

Tableau 2.3. Taux de MAH résiduelle et pourcentage dans le copolymère final

	Solvant RMN	Int. ¹ H vinyl. (MAH)	Int. ¹ H imidazole	Int. ¹ H O-CH ₃ (MMA)	Int. (0,5-2,5ppm)	MAH résiduelle (%)	F _{MAH} dans le copolymère (%)
PolyMAH – 1	D ₂ O	1,0	30,2	-	-	6,6 %	-
PolyMAH – 2	D ₂ O	1,0	119,5	-	-	1,7 %	-
Poly(MMA- <i>co</i> -MAH)	DMSO-d ₆	1,0	14,8	78,9	-	13,5 %	19,5 %
Poly(AAm- <i>co</i> -MAH)	D ₂ O	0,004	2,0	-	16,4	0,4 %	17,2 %

Ainsi, puisque la MAH, est capable de former un complexe 1:2 avec le cuivre(II) et qu'elle est réactive avec des fonctions méthacryliques et acrylamides, elle a été utilisée comme monomère fonctionnel pour les synthèses de polymères sans, et avec, empreintes dans la suite de ces travaux de thèse.

2.2.2. Choix de la méthode de polymérisation

Dans le but d'obtenir des IIPs sous forme de particules, la technique de polymérisation par précipitation a été choisie. En effet, cette méthode permet d'obtenir des particules de polymère d'une taille d'une centaine de nanomètres à quelques micromètres [22]. Cela facilite grandement la récupération des polymères à empreintes, sans trop de pertes, contrairement à la polymérisation en masse, par exemple, qui nécessite une étape supplémentaire de broyage. De plus, cette méthode ne nécessite pas l'ajout d'additifs tel que des tensioactifs (utilisés dans le cas de la polymérisation par dispersion) [23]. En effet, les *nuclei* des particules de polymères précipitant en début de polymérisation sont stabilisés par une couche d'oligomères. La polymérisation se poursuit alors à l'interface *nucleus*-solvant jusqu'à obtention de particules (Figure 2.13).

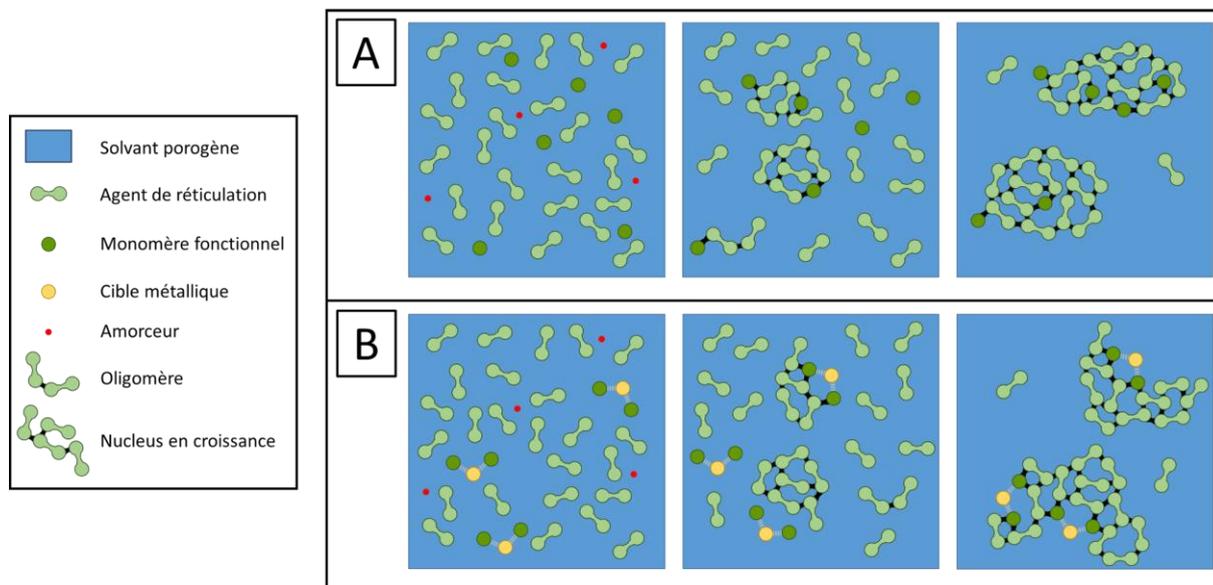


Figure 2.13. Description schématique des étapes de polymérisation par précipitation pour (A) les polymères non-imprimés ; (B) les polymères à empreintes (adaptée de [22]).

La principale difficulté de la polymérisation par précipitation est de trouver un solvant porogène pouvant dissoudre à la fois l'agent réticulant, le monomère fonctionnel et la cible ionique, puis de permettre la précipitation des *nuclei*. De plus, le choix du solvant a également une influence sur la taille des pores et la surface spécifique. L'équipe de Stöver a par exemple montré qu'un « bon » solvant permet d'obtenir des particules de polydivinylbenzène avec une taille des pores faible (<10 nm) et des surfaces spécifiques élevées (800 m²/g) alors qu'un « mauvais » solvant donne des particules avec des pores plus larges et des surfaces spécifiques plus faibles [24].

Un des désavantages de ce genre de méthode de polymérisation est l'utilisation de concentrations de monomères très faibles, généralement entre 2 et 5%. Cela implique des temps de polymérisation plus longs comparés à d'autres méthodes utilisant des concentrations de monomères plus élevées [22]. De plus, pour éviter la coalescence, il faut utiliser une agitation douce. Dans le cadre de ces travaux de thèse, un four d'hybridation UVP-HB-1000 Hybridizer a été utilisé pour travailler sous agitation contrôlée (entre 7 et 14 tours par minute). Il est possible d'y placer des tubes en verres pyrex d'un volume de 120 mL.

Etant donné l'application prévue pour ces particules de polymères, la détection du cuivre(II) dans des échantillons d'eau, il a été décidé de synthétiser une première série de polymères en utilisant l'eau comme solvant porogène. En effet, il a été montré que l'effet d'empreinte était optimal lorsque le solvant porogène était le même que le solvant d'utilisation [25–27]. Pour cela, un agent réticulant soluble dans l'eau a été choisi : la N,N'-méthylène-bis-acrylamide. Puis, une deuxième série de polymères a également été envisagée en utilisant un agent réticulant plus communément utilisé dans les polymères à empreintes, l'EGDMA [1]. Pour cette série, un

mélange éthanol-eau (4:1) a été choisi en raison de la solubilité des différents réactifs dans ce mélange de solvant.

2.2.3. Tests préliminaires de conditions de synthèse

Pour trouver un équilibre entre un taux de réticulation élevé permettant la précipitation des particules de polymères, tout en ayant suffisamment de MAH dans l'IIP pour avoir des cavités empreintes sélectives, des tests préliminaires de synthèses d'IIPs ont été réalisés à petite échelle. Le ratio molaire entre MAH et agent réticulant a été le principal paramètre à avoir été testé.

Dans un premier temps, le monomère fonctionnel et la cible ont été dissous dans le solvant porogène et laissés en contact pendant une première phase d'auto-assemblage du complexe puis l'agent réticulant et l'initiateur ont été ajoutés. Enfin, la polymérisation a été réalisée à 80°C pendant 24 heures dans le four d'hybridation avec une rotation des tubes fixée à 8 tpm. Une fois la réaction terminée, le polymère ayant précipité a été récupéré par filtration sur Büchner et séché.

Le premier test a été réalisé avec du MBA et du sulfate de cuivre(II) dans une solution d'eau avec un ratio molaire entre les monomères de 2:20 (MAH:MBA), menant à un rendement de polymérisation de 35%. Il a donc été supposé que la quantité d'agent réticulant était insuffisante pour permettre la précipitation des polymères formés.

Pour augmenter le rendement, un autre IIP à base de MBA a été synthétisé dans les mêmes conditions mais avec une quantité moins importante en MAH (ratio molaire de 2:25, MAH:MBA). Dans ce cas, un rendement de 61% a été obtenu. Ce ratio a donc été conservé pour la suite des expériences.

Une seconde série de tests a été réalisée avec l'EGDMA. Pour assurer la dissolution de l'EGDMA et de la MAH un mélange éthanol-eau (4:1) a été utilisé. Le sulfate de cuivre(II), non soluble dans cette solution a été remplacé par du nitrate de cuivre(II). Toutes les autres conditions de polymérisation ont été gardées à l'identique. Cependant, après 24 heures de polymérisation, aucune précipitation n'a été observée tandis que le NIP correspondant, synthétisé sans nitrate de cuivre(II) avait bien précipité. Il a été supposé que le nitrate de cuivre(II) pouvait être à l'origine de cette inhibition, il a donc été remplacé par de l'acétate de cuivre(II). L'utilisation de ce sel de cuivre(II) a effectivement permis la formation et la précipitation d'un polymère, avec un rendement d'environ 90%.

2.2.4. Synthèses des IIPs et des NIPs

Compte tenu des résultats obtenus en section 2.2.2, de nouvelles séries de polymères ont été synthétisées en utilisant les conditions établies précédemment mais avec des quantités plus importantes pour permettre la caractérisation physico-chimique des polymères ainsi que leur utilisation ultérieure dans des électrodes à pâte de carbone. Une première série d'IIPs et de NIPs a été préparée en utilisant le MBA comme agent réticulant et une deuxième série en utilisant l'EGDMA comme agent réticulant. Dans les deux cas, la MAH a été utilisée comme monomère fonctionnel avec un ratio 2:1 MAH/Cu et 2:25 MAH/agent réticulant (Tableau 2.4).

Deux polymères de référence ont été synthétisés à partir de MBA (polyMBA) et d'EGDMA (polyEGDMA) purs afin de faciliter la caractérisation chimique des IIPs et des NIPs. Enfin, pour étudier l'impact de la MAH sur l'adsorption du cuivre(II), deux polymères ont également été préparés en remplaçant la MAH par un monomère avec une structure chimique proche de celle de l'agent réticulant : le méthacrylate de méthyle pour le polymère à base d'EGDMA et l'acrylamide pour le polymère à base de MBA. Le Tableau 2.4 rassemble les conditions de synthèse de l'ensemble des polymères préparés et leurs structures chimiques sont décrites dans la Figure 2.14.

Tableau 2.4. Conditions de synthèse des IIPs et NIPs

	Ion cible (éq.)	Monomère fonctionnel (éq.)	Agent réticulant (éq.)	Solvant	Rendement après lavage (%)
PolyMBA	-	-	MBA (25 éq.)	H ₂ O	57 %
Poly(MBA- <i>co</i> -AAM)	-	AAM (2 éq.)	MBA (25 éq.)	H ₂ O	43 %
IIP-MBA	Cu(II) (sulfate) (1 éq.)	MAH (2 éq.)	MBA (25 éq.)	H ₂ O	37 %
NIP-MBA	-	MAH (2 éq.)	MBA (25 éq.)	H ₂ O	37 %
PolyEGDMA	-	-	EGDMA (25 éq.)	EtOH/H ₂ O (4:1)	86 %
Poly(EGDMA- <i>co</i> -MMA)	-	MMA (2 éq.)	EGDMA (25 éq.)	EtOH/H ₂ O (4:1)	83 %
IIP-EGDMA	Cu(II) (acétate) (1 éq.)	MAH (2 éq.)	EGDMA (25 éq.)	EtOH/H ₂ O (4:1)	56 %
NIP-EGDMA	-	MAH (2 éq.)	EGDMA (25 éq.)	EtOH/H ₂ O (4:1)	80 %

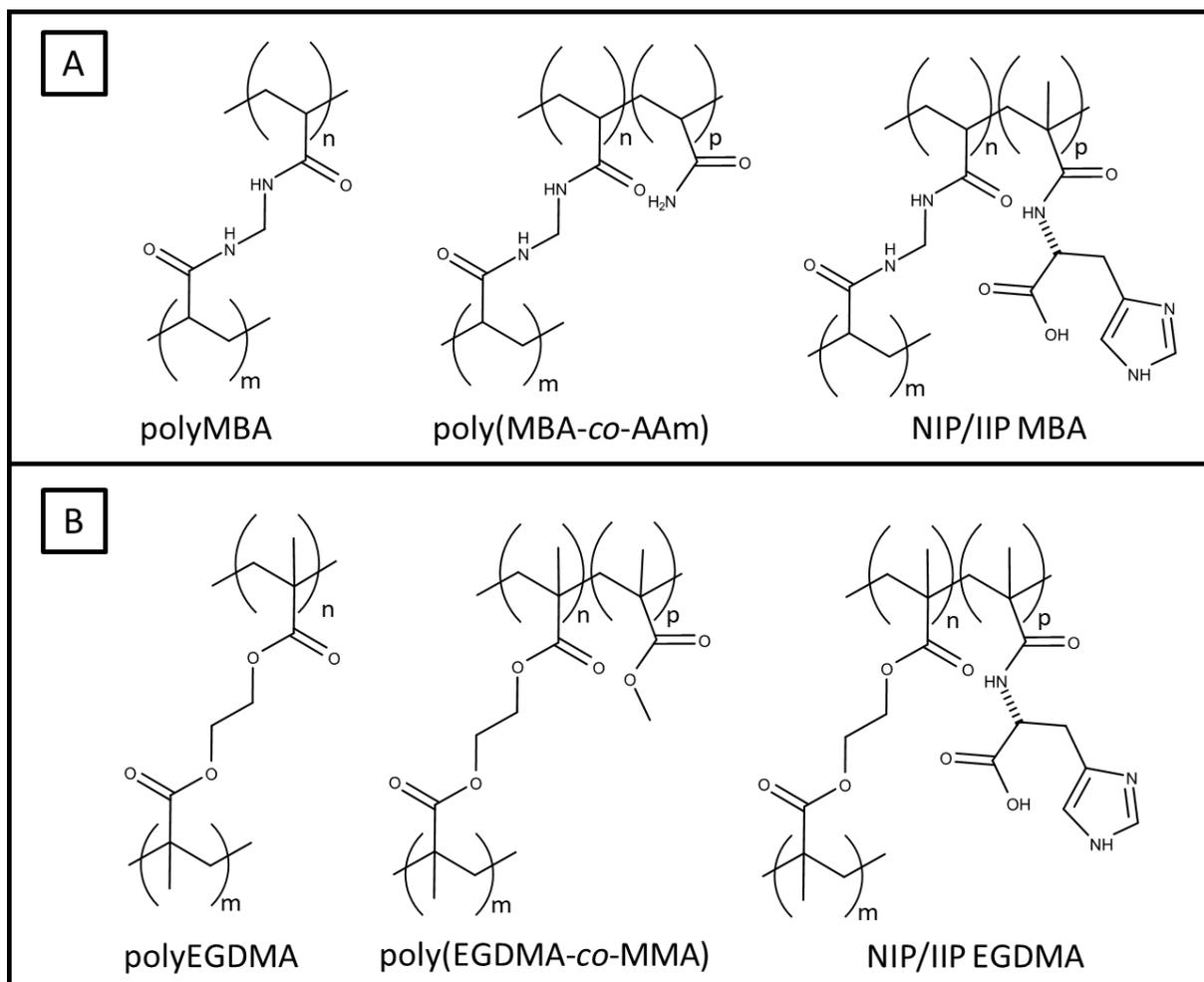


Figure 2.14. Structure chimique des polymères synthétisés (A) à base de MBA ; (B) à base d'EGDMA

2.3. Caractérisation de la composition des polymères

Une fois les polymères synthétisés et lavés, ils ont été caractérisés chimiquement pour vérifier la bonne intégration du monomère fonctionnel, la MAH, dans la matrice polymère. Pour cela les polymères IIP-MBA, NIP-MBA ont été comparés au polymère polyMBA et les polymères IIP-EGDMA et NIP-EGDMA ont été comparés au polymère polyEGDMA en utilisant différentes méthodes de caractérisation chimique.

2.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été la première méthode utilisée pour vérifier la présence de MAH dans les IIPs et NIPs.

Pour cela, le spectre du PolyMAH-1 a d'abord été étudié (Figure 2.15), le but étant d'identifier les pics caractéristiques de la MAH et de vérifier leur présence, ou non, dans les IIPs et NIPs synthétisés. Plusieurs pics ont pu être identifiés dans la région entre 1800 et 1000 cm⁻¹ [28]:

1620 cm^{-1} (élongation asymétrique CO_2^- , acide carboxylique ; élongation $\text{C}=\text{O}$, amide secondaire), 1585 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{N}$, imidazole), 1525 cm^{-1} ($\text{N}-\text{H}$, amide secondaire ; $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{N}$, imidazole), 1480 cm^{-1} (déformation $\text{C}-\text{H}$, groupements méthylènes), 1387 cm^{-1} (déformation $\text{C}-\text{H}$, groupements méthyles), 1195 cm^{-1} (élongation asymétrique $\text{C}-\text{N}$, amide secondaire), 1100 cm^{-1} (rotation $\text{C}-\text{C}$ de $\text{C}-\text{CH}_3$).

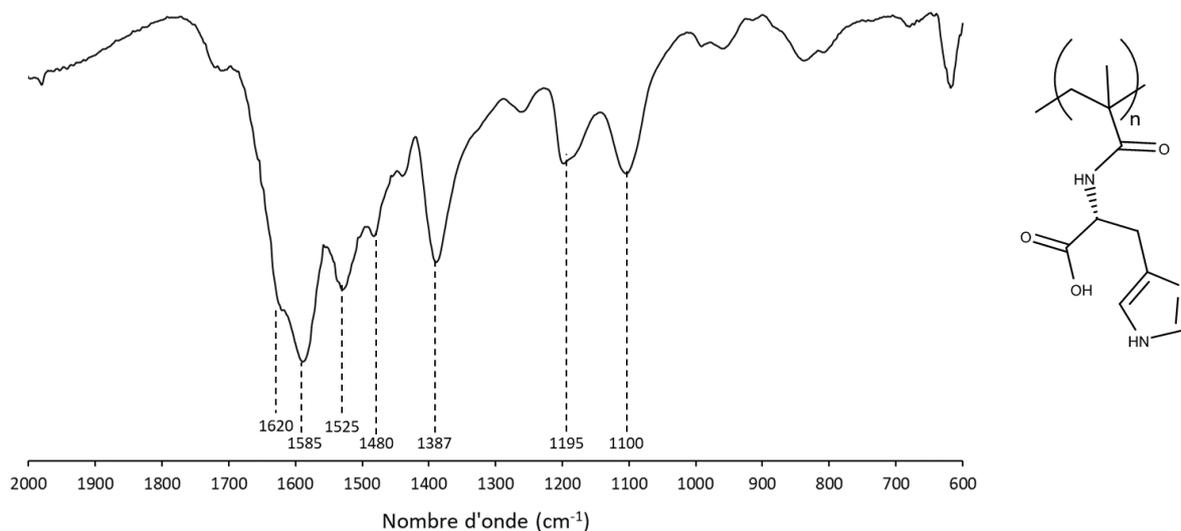


Figure 2.15. Spectre IRTF du PolyMAH-1

Dans le cas des polymères IIP-MBA et NIP-MBA, le polyMBA a également été étudié comme point de départ pour vérifier la présence de MAH (Figure 2.16.B). Il est possible d'observer les bandes caractéristiques du polyMBA : 1636 cm^{-1} (élongation $\text{C}=\text{O}$, amide secondaire), 1526 cm^{-1} (déformation $\text{N}-\text{H}$, amide secondaire), 1453 cm^{-1} (déformation $\text{C}-\text{H}$, groupements méthylènes), 1381 cm^{-1} (déformation $\text{C}-\text{H}$, vinyles résiduels), 1217 cm^{-1} (élongation asymétrique $\text{C}-\text{N}$, amide), 1114 cm^{-1} (élongation asymétrique $\text{C}-\text{N}$, amide). La présence de groupements vinyles résiduel était prévisible car, dans le cas d'un polymère réticulé, la faible mobilité des monomères une fois la gélification/solidification atteinte limite la conversion en monomères. Les spectres de l'IIP-MBA et du NIP-MBA sont très similaires à celui du polyMBA et les bandes caractéristiques de la MAH ne sont pas observables, ni pour l'IIP-MBA ni pour le NIP-MBA. Il n'est donc pas possible de conclure sur la présence de MAH dans les polymères par analyse par IRTF.

Pour les polymères à base d'EGDMA, le polyEGDMA a également été étudié comme point de référence pour les spectres de l'IIP et du NIP (Figure 2.16.A). Sur tous ces spectres, il est possible d'observer les bandes caractéristiques du polyEGDMA : 1723 cm^{-1} (élongation $\text{C}=\text{O}$, ester), 1638 cm^{-1} (élongation $\text{CH}_2=\text{CH}-$, vinyles résiduels), 1454 cm^{-1} (déformation $\text{C}-\text{H}$, groupements méthylènes), 1388 cm^{-1} (déformation $\text{C}-\text{H}$, groupements méthyles et vinyles

résiduels), 1252 cm^{-1} (élongation asymétrique C-O, ester) et 1143 cm^{-1} (élongation symétrique C-O, ester). Comme dans le cas précédent, les bandes caractéristiques de la MAH ne sont pas observables, ni pour l'IIP-EGDMA et ni le NIP-EGDMA.

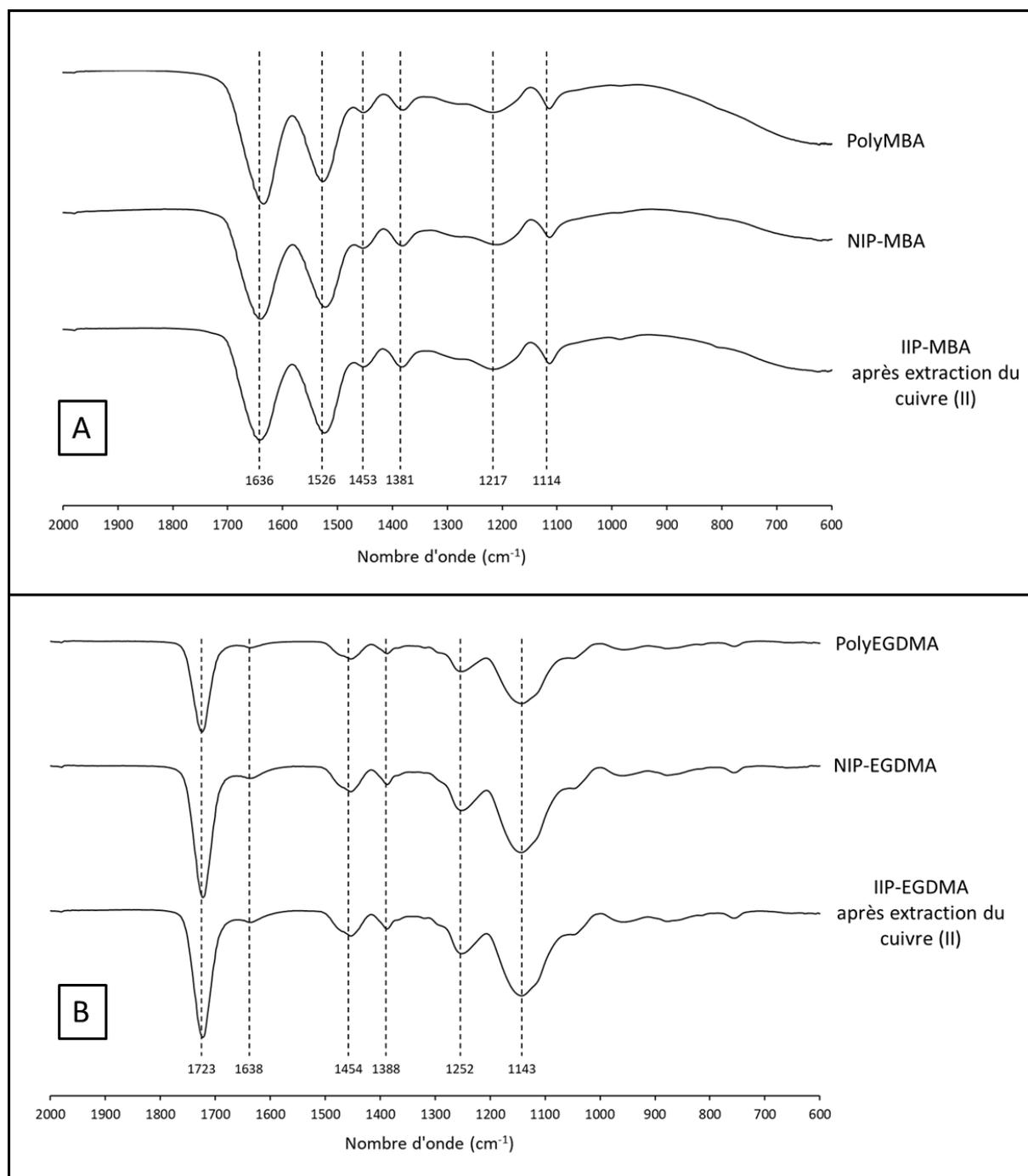


Figure 2.16. Spectres IRTF (A) des polymères à base de MBA après lavage/extraction ; (B) des polymères à base d'EGDMA après lavage/extraction

Pour les deux séries de polymères, l'analyse par IRTF n'a donc pas permis de confirmer la présence de MAH dans le polymère, probablement en raison de la faible proportion de MAH introduite.

2.3.2. RMN du solide ^{13}C CP-MAS

L'analyse par RMN du solide ^{13}C CP-MAS des différents polymères a ensuite été réalisée pour essayer de confirmer la bonne incorporation, ou non, de la MAH. Pour cela l'IIP-MBA et le NIP-MBA ont été comparés au polyMBA. De la même façon, l'IIP-EGDMA et le NIP-EGDMA ont été comparés au polyEGDMA.

Dans le cas des polymères synthétisés avec du MBA, il est possible d'observer des pics caractéristiques présents dans le polyMBA (Figure 2.17.A) : un pic à 177 ppm attribué au carbone de la fonction carbonyle de l'amide, un pic à environ 131 ppm correspondant à un des carbones vinyliques n'ayant pas réagi, ainsi qu'un massif entre 30 et 50 ppm qui englobe les carbones méthyléniques liés aux atomes d'azote de l'amide (signal à 42 ppm), les carbones quaternaires (signal à 45 ppm) et les carbones méthyléniques (à environ 35 ppm) et les carbones du squelette carboné des chaînes macromoléculaires.

Pour les polymères synthétisés avec de l'EGDMA une attribution des différents pics a également été réalisée (Figure 2.17.B). Ainsi, il est possible d'observer : un pic à 177 ppm attribué aux carbones de la fonction carbonyle de l'ester, un pic à 136 ppm attribuable à un des carbones vinyliques résiduels, un pic à 63 ppm correspondant aux carbones méthyléniques liés à l'atome d'oxygène de l'ester, un pic à 45 ppm attribuable aux carbones quaternaires et un massif entre 18 et 30 ppm englobant les carbones méthyléniques (25 ppm) et les carbones méthyliques (21 ppm).

Le Tableau 2.5 récapitule les différentes attributions pour les différents polymères. Cependant, les pics caractéristiques de la MAH, à savoir les carbones de l'imidazole (observés en RMN liquide ^{13}C à 133, 140 et 117 ppm, partie expérimentale) ne sont pas visibles sur les spectres des NIPs et IIPs. Comme dans le cas de l'analyse IRTF, cela peut être lié à la faible proportion de MAH introduite qui ne peut être détectée par cette technique d'analyse.

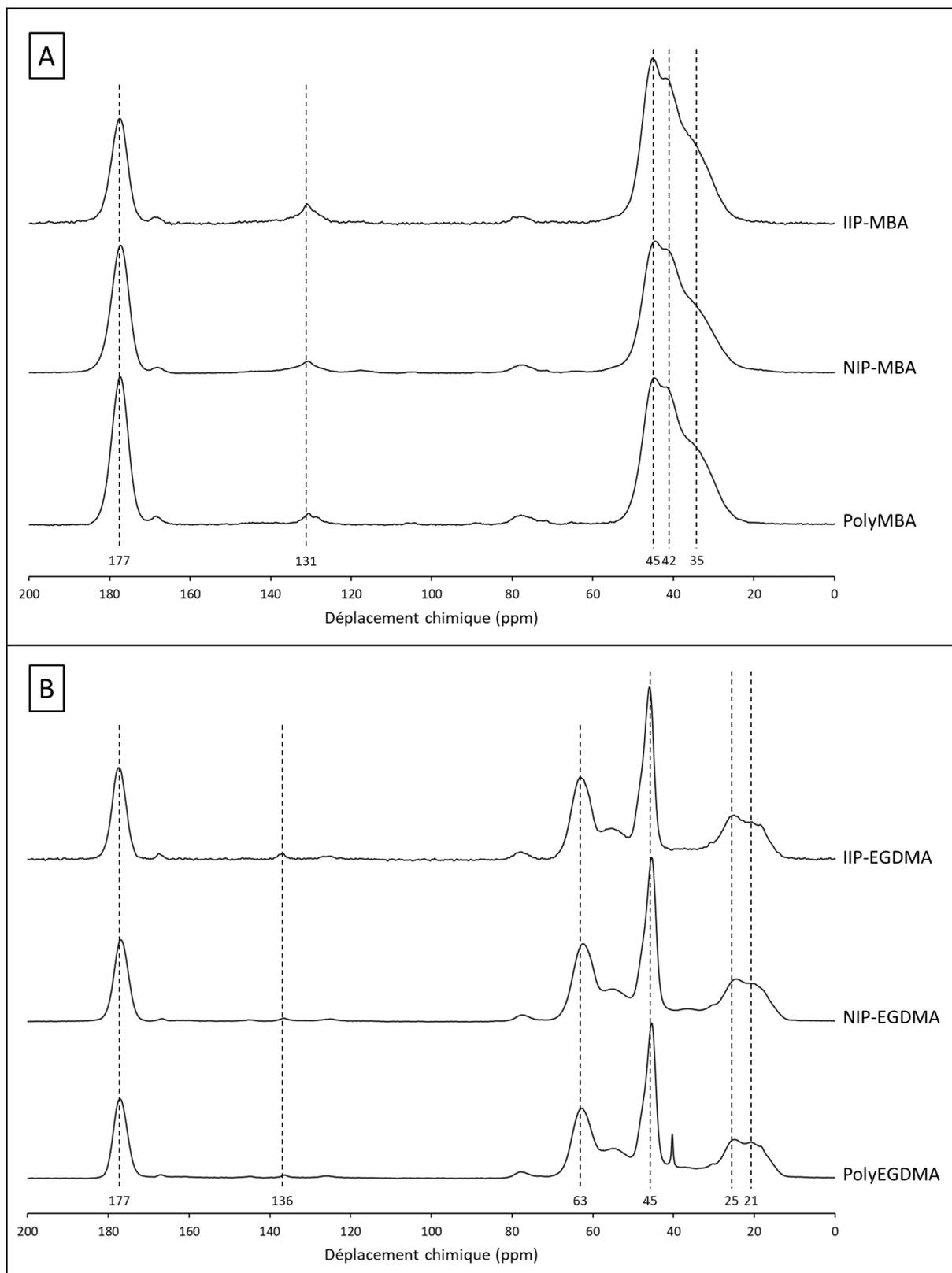


Figure 2.17. RMN ^{13}C CP-MAS (A) des polymères à base de MBA ; (B) des polymères à base d'EGDMA

Tableau 2.5. Attribution des pics en RMN ^{13}C CP MAS

Type de carbone	PolyMBA	NIP-MBA	IIP-MBA	PolyEGDMA	NIP-EGDMA	IIP-EGDMA
Carbonyle (C=O)	177	177	177	177	177	177
Vinylique résiduel (C=C)	131	131	131	136	136	136
Méthylénique (O-CH ₂ -)	-	-	-	63	63	63
Quaternaire (>C<)	45	45	45	45	45	45
Méthylénique (HN-CH ₂)	42	42	42	-	-	-
Méthylénique (-CH ₂)	35	35	35	25	25	25
Méthylrique (-CH ₃)	-	-	-	21	21	21

2.3.3. Test de Pauly

Les différentes caractérisations chimiques présentées précédemment n'ayant pas permis de confirmer l'intégration du monomère fonctionnel dans les différents polymères, le test colorimétrique de Pauly a été envisagé car il est typiquement utilisé pour détecter la présence de L-histidine dans les protéines [29]. Ce test, basé sur la formation d'un composé azoïque aromatique de couleur rouge par réaction entre un sel de diazonium issu du réactif et le groupement imidazole de l'histidine, a été adapté aux polymères synthétisés.

Pour cela, les polymères sont mis en suspension dans une solution d'acide sulfanilique à 0-5°C (dans 10% HCl). Ensuite, une solution de nitrite de sodium est ajoutée pour former *in situ* le sel de diazonium associé (Figure 2.18). Puis la solution est rendue basique par ajout de carbonate de sodium (10% w/v dans l'eau). Cela permet la réaction du sel de diazonium formé à partir de l'acide sulfanilique avec le groupement imidazole de la MAH pour former un chromophore rouge vif. Le polymère est ensuite filtré et lavé avec de l'eau distillée. Une coloration rouge confirme la présence d'imidazole et donc celle de la MAH.

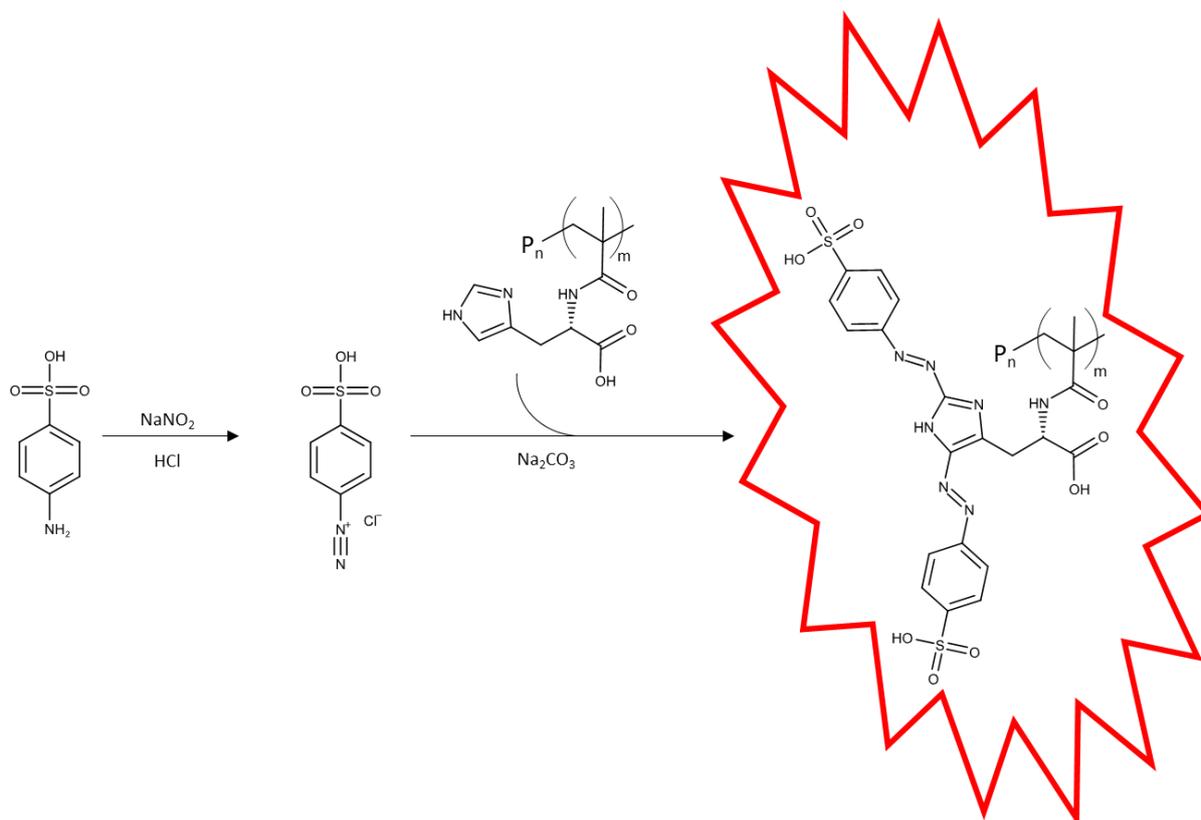


Figure 2.18. Test de Pauly dans le cas des polymères contenant de la MAH (P_n représente le polymère)

Ce test a été réalisé pour les polymères « références » sans monomère fonctionnel (polyEGDMA et polyMBA) ainsi que pour les polymères imprimés et non-imprimés, initialement de couleur blanche.

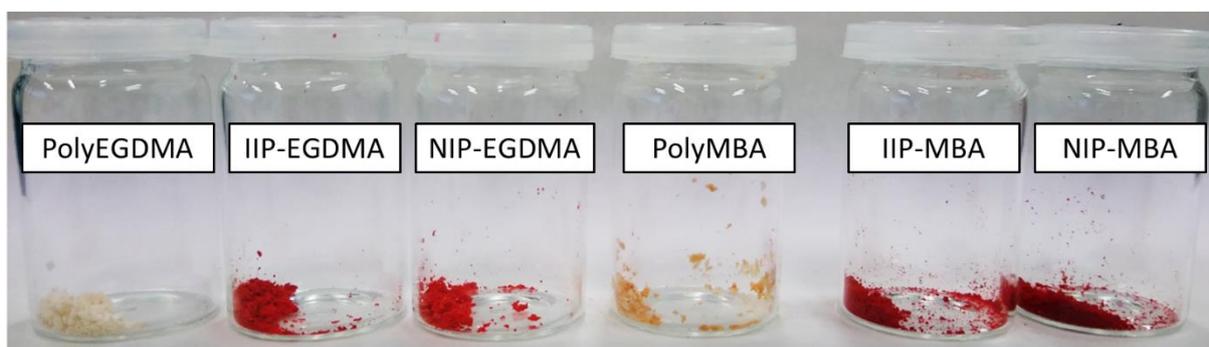


Figure 2.19. Photographies des polymères après caractérisation par le test de Pauly

Le test (Figure 2.19) confirme sans ambiguïté la présence de MAH dans les IIPs et NIPs synthétisés. Pour valider que ce monomère est bien lié de façon covalente à la matrice polymère et pas simplement piégé. Un polymère a été synthétisé par précipitation, dans les mêmes conditions que le NIP-EGDMA, mais en utilisant de la L-histidine au lieu de la MAH de façon à préparer un polymère par piégeage du ligand. Il a ensuite été lavé à l'acétone et à l'eau, puis trois fois dans les mêmes conditions que les polymères imprimés et non-imprimés, avec une

solution HCl (1 M). Le test de Pauly a ensuite été réalisé sur le polymère après les trois lavages successifs (Figure 2.20). Aucun changement de couleur n'a été observé : le test peut donc être considéré comme négatif. Ainsi, soit la quantité de L-histidine est insuffisante pour obtenir un test positif, soit la L-histidine a été complètement éliminée du polymère. Cela conforte, d'une part, les résultats obtenus pour les polymères IIPs et NIPs à base de MBA et d'EGDMA, indiquant une bonne intégration de la L-histidine sous forme de monomère fonctionnel, et d'autre part l'intérêt de préférer la voie de l'immobilisation chimique plutôt que la voie du piégeage pour intégrer un ligand dans un IIP.



Figure 2.20. Photographie, après test de Pauly, du polymère EGDMA synthétisé par piégeage de L-histidine et lavé trois fois

2.4. Propriétés morphologiques

Après avoir vérifié la présence de MAH dans la matrice polymère grâce au test de Pauly, les propriétés morphologiques des IIPs et NIPs ont été étudiées et comparées à celles du poly(MBA-*co*-AAM) et du poly(EGDMA-*co*-MMA). Le but de cette comparaison étant de vérifier, si à taux de réticulation proches, les propriétés morphologiques étaient similaires.

2.4.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

La morphologie des polymères a tout d'abord été caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure 2.21). Les polymères synthétisés à partir d'EGDMA sont sous forme d'agrégats de particules irrégulières avec des diamètres compris principalement entre 400 nm et 1000 nm. Ce type de morphologie est généralement observée lorsque les polymères à empreintes ioniques sont synthétisés par polymérisation par précipitation [21,30].

Dans le cas des particules synthétisés à partir de MBA, une différence est observable entre les polymères avec et sans empreintes. En effet, le NIP-MBA est sous forme d'agrégat de particules de tailles inférieures à 100 nm, tandis que l'IIP-MBA, également sous forme d'agrégats de particules, présente des particules de tailles comprises entre 150 nm et 500 nm.

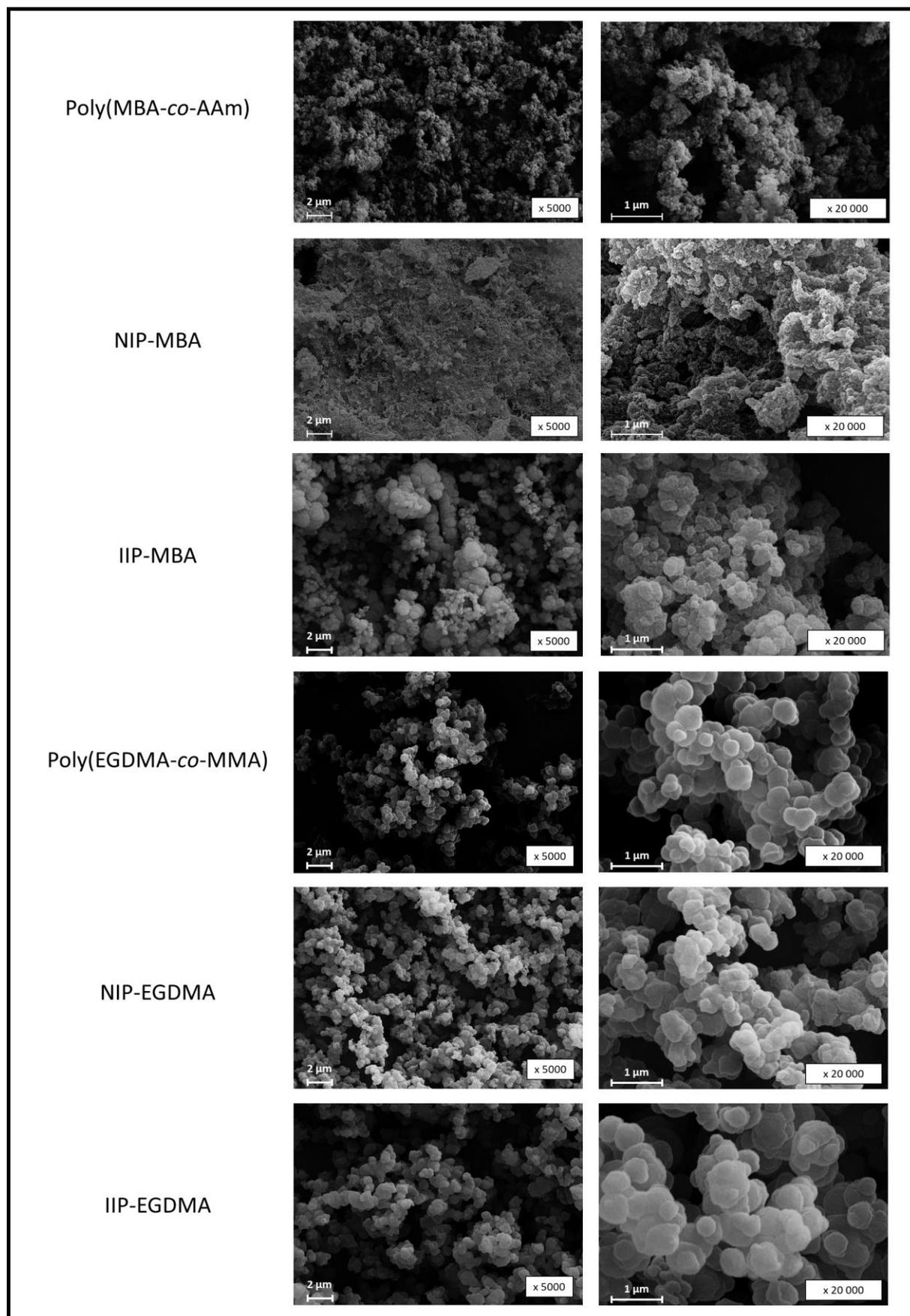


Figure 2.21. Photographies MEB des polymères

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

La mesure d'adsorption/désorption du diazote a ensuite été réalisée pour les différents polymères synthétisés dans le but d'étudier leurs propriétés texturales. Grâce à ces mesures, il a été possible de tracer les isothermes des matériaux et d'évaluer leurs surfaces spécifiques, le volume poreux ainsi que la taille des pores des polymères.

L'IUPAC propose une classification de la nature des pores d'un matériau selon les allures des isothermes d'adsorption-désorption de diazote obtenues expérimentalement [31]. Les allures de trois des six principaux types d'isothermes, ainsi que les classifications associées sont présentées sur la Figure 2.22.

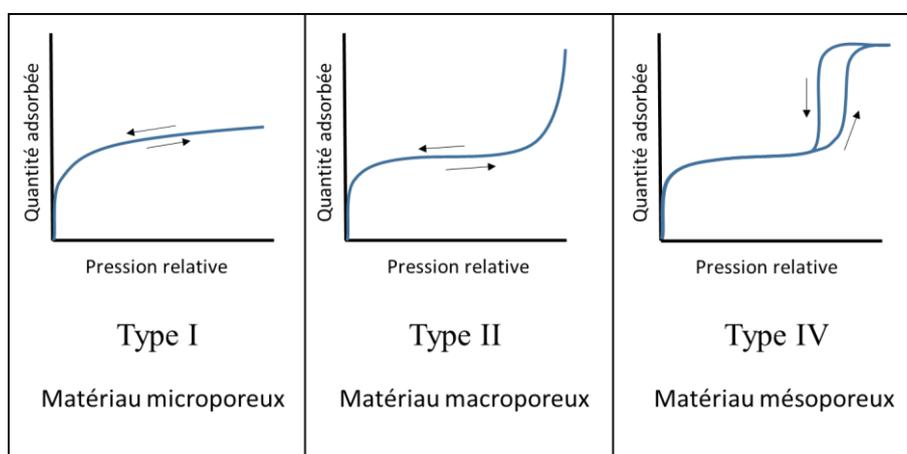


Figure 2.22. Allures de différents types d'isothermes d'adsorption-désorption d'azote (adaptée de [31])

Les isothermes d'adsorption et désorption des polymères de type MBA sont représentées sur la Figure 2.23.A, celles des polymères de type EGDMA sont représentés sur la Figure 2.23.B.

Tous les polymères ont une allure proche de celle d'isothermes de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux. Ce type d'isotherme est caractérisé par un comportement similaire aux isothermes de type II (caractéristique des matériaux macroporeux) aux pressions relatives faibles (adsorption monocouche puis adsorption multicouche) mais avec une boucle d'hystérésis aux pressions relatives plus élevées. Celle-ci est associée à la condensation capillaire dans les mésopores du matériau. Bien que très mince, cette boucle d'hystérésis de type IV est observable pour tous les polymères étudiés, indiquant qu'il s'agit de matériaux adsorbants mésoporeux. Ces matériaux possèdent donc des pores ayant des tailles comprises entre 2 et 50 nm.

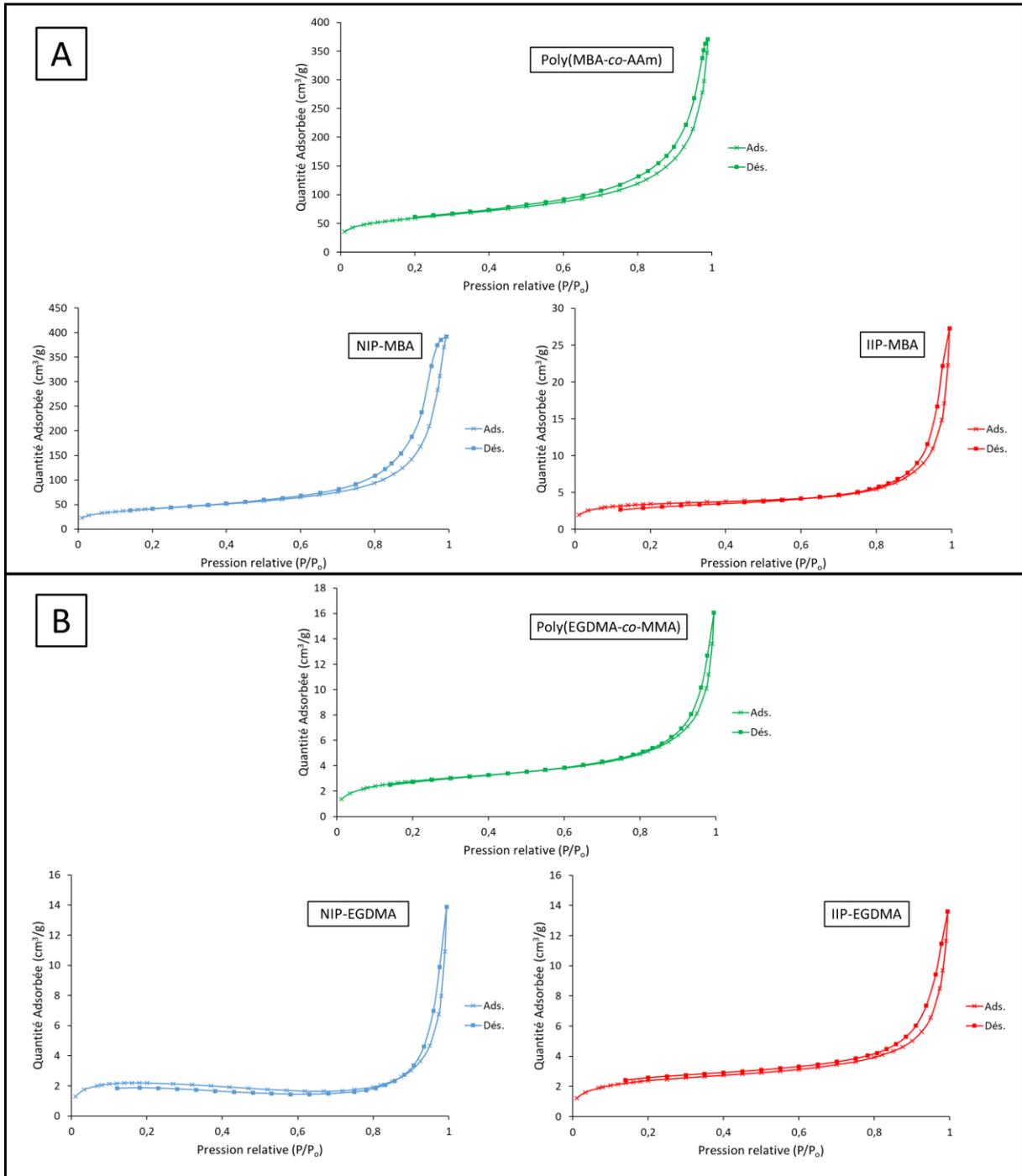


Figure 2.23. Isothermes d'adsorption/désorption de diazote (A) des poly(MBA-co-AAm), NIP-MBA et IIP-MBA ; (B) des poly(EGDMA-co-MMA), NIP-EGDMA et IIP-EGDMA

De plus, la forme de la boucle d'hystérésis (Figure 2.24) apporte également des informations importantes sur le matériau [31]. Ici, les boucles sont soit de type H1 soit de type H3 selon la classification IUPAC, elles sont associées généralement à des agglomérats de particules sphériques ou des agrégats de plaquettes, respectivement [31]. D'après les observations réalisées au MEB, il s'agirait donc plutôt de boucle de type H1.

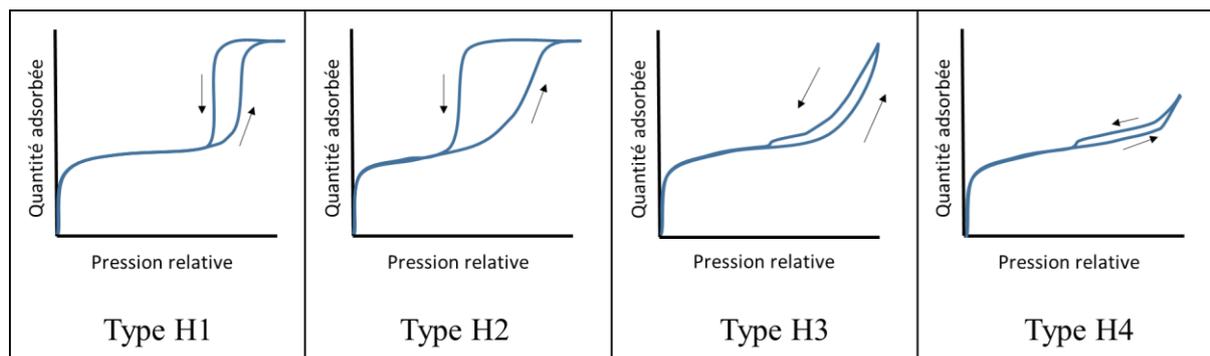


Figure 2.24. Types de boucles d'hystérésis (adapté de [31])

La surface spécifique de chaque polymère a pu être calculée grâce à la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [32] et les volumes et tailles de pores ont pu être calculés à l'aide de la méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH) [33] (Tableau 2.6). Ainsi, tous les polymères à base d'EGDMA ont des surfaces spécifiques, des volumes poreux et des tailles de pores proches. Cela confirme les observations réalisées au MEB : les polymères EGDMA ont des morphologies semblables. Le NIP-EGDMA semble présenter une valeur de taille de pore plus grande que le poly(EGDMA-*co*-MMA) et l'IIP associé mais cela pourrait s'expliquer par une quantité insuffisante de polymères utilisée lors de l'analyse.

Pour le NIP-MBA et le poly(MBA-*co*-AAM), les surfaces spécifiques et les volumes poreux sont près de vingt fois supérieurs à ceux des polymères EGDMA. Cela pourrait s'expliquer par une différence d'affinité entre les monomères et les solvants de polymérisation. Sherrington et al. ont montré, dans le cas de la polymérisation en suspension, qu'une mauvaise affinité entre monomères et solvant porogène causait une séparation de phase trop rapide menant à des surfaces spécifiques faibles [34]. A l'inverse, une bonne affinité provoque une séparation de phase plus tardive et donc des surfaces spécifiques plus élevées. Un comportement similaire pourrait être considéré dans le cas de la polymérisation par précipitation. La bonne affinité entre l'eau, le MBA et la MAH permettrait donc d'atteindre des surfaces spécifiques élevées après polymérisation tandis que la mauvaise affinité entre le mélange éthanol/eau et l'EGDMA expliquerait les faibles surfaces spécifiques obtenues pour la série EGDMA.

A l'inverse, l'IIP-MBA présente une surface spécifique proche de celle des polymères EGDMA, une ressemblance qui avait également été observé au MEB. Cette plus faible surface spécifique, par rapport au poly(MBA-*co*-AAM) et au NIP-MBA, pourrait être due à une complexation entre l'ion cuivre(II) et les groupements amides du MBA qui causerait un rapprochement des parois des pores du polymère lors de sa formation [35]. Cela aurait pour conséquence une diminution de la surface spécifique et de la taille des pores.

Tableau 2.6. Surface spécifique, volume et taille de pores obtenus pour les polymères

Polymères	Surface spécifique (BET) (m ² /g)	Volume des pores (BJH) (cm ³ /g)	Taille des pores (BJH) (nm)
Poly(MBA- <i>co</i> -AAM)	211,8	0,540	15,1
NIP-MBA	149,5	0,592	19,9
IIP-MBA	12,2	0,039	30,9
Poly(EGDMA- <i>co</i> -MMA)	10,2	0,023	15,6
NIP-EGDMA	7,5	0,019	48,3
IIP-EGDMA	8,7	0,019	17,4

2.5. Conclusions

La L-histidine est un des acides aminés permettant la complexation du cuivre(II) par des protéines dans certains organismes. Dans ce chapitre, la méthacrylamido-L-histidine, un monomère fonctionnel issu de la L-histidine, a été synthétisée. Il a été démontré que ce monomère pouvait former un complexe 1:2 avec le cuivre(II) et qu'il était réactif avec des groupements méthacryliques et acrylamides. La préparation de particules de NIP et d'IIP par copolymérisation par précipitation d'un agent réticulant (EGDMA ou MBA) et de la MAH a été réalisée. Ces polymères ont ensuite été caractérisés pour confirmer la présence du monomère fonctionnel. Bien que l'analyse par IRTF et par ¹³C CP-MAS n'ait pas permis de confirmer la présence de MAH dans les polymères, l'adaptation du test de Pauly a permis de montrer qualitativement la bonne intégration de la MAH dans les polymères. Enfin, la morphologie des polymères a été étudiée par microscopie électronique à balayage et par adsorption/désorption d'azote. Ainsi, l'IIP et le NIP-EGDMA présentent des morphologies ainsi que des surfaces spécifiques similaires. Au contraire, l'IIP-MBA présente une surface spécifique plus faible que le NIP associé, ce qui pourrait avoir des conséquences sur l'adsorption du cuivre(II).

Références

- [1] C. Branger, W. Meouche, A. Margailan, Recent advances on ion-imprinted polymers, *React. Funct. Polym.* 73 (2013) 859–875.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2013.03.021>
- [2] K. Laatikainen, C. Branger, B. Coulomb, V. Lenoble, T. Sainio, In situ complexation *versus* complex isolation in synthesis of ion imprinted polymers, *React. Funct. Polym.* 122 (2018) 1–8.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.10.022>
- [3] K. Haupt, Plastic antibodies, *Nat. Mater.* 9 (2010) 612–614.
<https://doi.org/10.1038/nmat2818>
- [4] H. Tapiero, D.M. Townsend, K.D. Tew, Trace elements in human physiology and pathology. Copper, *Biomed. Pharmacother.* 57 (2003) 386–398.
[https://doi.org/10.1016/S0753-3322\(03\)00012-X](https://doi.org/10.1016/S0753-3322(03)00012-X)
- [5] E.-I. Koh, J.P. Henderson, Microbial Copper-binding Siderophores at the Host-Pathogen Interface, *J. Biol. Chem.* 290 (2015) 18967–18974.
<https://doi.org/10.1074/jbc.R115.644328>
- [6] N.S. Rannulu, M.T. Rodgers, Solvation of copper ions by imidazole: Structures and sequential binding energies of $\text{Cu}^+(\text{imidazole})_x$, $x = 1-4$. Competition between ion solvation and hydrogen bonding, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 1014–1025.
<https://doi.org/10.1039/B418141G>
- [7] R.J. Todd, M.E. Van Dam, D. Casimiro, B.L. Haymore, F.H. Arnold, Cu(II)-Binding properties of a cytochrome c with a synthetic metal-binding site: His-X3-His in an α -helix, *Proteins Struct. Funct. Genet.* 10 (1991) 156–161.
<https://doi.org/10.1002/prot.340100209>
- [8] P. Deschamps, P.P. Kulkarni, M. Gautam-Basak, B. Sarkar, The saga of copper(II)-l-histidine, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 895–909.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.09.013>
- [9] P. Manikandan, B. Epel, D. Goldfarb, Structure of Copper(II)-Histidine Based Complexes in Frozen Aqueous Solutions As Determined from High-Field Pulsed Electron Nuclear Double Resonance, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 781–787.
<https://doi.org/10.1021/ic0011361>
- [10] T.P.A. Kruck, B. Sarkar, Equilibria of the Simultaneously Existing Multiple Species in the Copper(II)-L-Histidine System, *Can. J. Chem.* 51 (1973) 3549–3554.
<https://doi.org/10.1139/v73-529>
- [11] B.B. Prasad, D. Jauhari, A. Verma, A dual-ion imprinted polymer embedded in sol-gel matrix for the ultra trace simultaneous analysis of cadmium and copper, *Talanta* 120 (2014) 398–407.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.12.036>
- [12] B.B. Prasad, D. Kumar, R. Madhuri, M.P. Tiwari, Metal ion mediated imprinting for electrochemical enantioselective sensing of l-histidine at trace level, *Biosens. Bioelectron.* 28 (2011) 117–126.
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2011.07.008>
- [13] M. Moussa, V. Pichon, C. Mariet, T. Vercouter, N. Delaunay, Potential of ion imprinted polymers synthesized by trapping approach for selective solid phase extraction of lanthanides, *Talanta* 161 (2016) 459–468.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.08.069>

- [14] R. Say, B. Garipcan, S. Emir, S. Patır, A. Denizli, Preparation of poly(hydroxyethyl methacrylate-co-methacrylamidohistidine) beads and its design as a affinity adsorbent for Cu(II) removal from aqueous solutions, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 196 (2002) 199–207.
[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00891-3](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00891-3)
- [15] M. Uygun, E. Feyzioğlu, E. Özçalışkan, M. Caka, A. Ergen, S. Akgöl, A. Denizli, New generation ion-imprinted nanocarrier for removal of Cr(VI) from wastewater, *J. Nanoparticle Res.* 15 (2013) 1833.
<https://doi.org/10.1007/s11051-013-1833-9>
- [16] E.Ç. Demiralay, M. Andac, R. Say, G. Alsancak, A. Denizli, Nickel(II)-imprinted monolithic columns for selective nickel recognition, *J. Appl. Polym. Sci.* 117 (2010) 3704–3714.
<https://doi.org/10.1002/app.32269>
- [17] V. Yilmaz, H. Yilmaz, Z. Arslan, J. Leszczynski, Novel Imprinted Polymer for the Preconcentration of Cadmium with Determination by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Anal. Lett.* 50 (2017) 482–499.
<https://doi.org/10.1080/00032719.2016.1182544>
- [18] H. Wang, H. Wu, C.-J. Lee, X. Lei, J. Zhe, F. Xu, F. Cheng, G. Cheng, pH-Sensitive Poly(histidine methacrylamide), *Langmuir* 32 (2016) 6544–6550.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01465>
- [19] Patrick. MacCarthy, Simplified experimental route for obtaining Job's curves, *Anal. Chem.* 50 (1978) 2165–2165.
<https://doi.org/10.1021/ac50036a059>
- [20] Z.D. Hill, P. MacCarthy, Novel approach to Job's method: An undergraduate experiment, *J. Chem. Educ.* 63 (1986) 162–167.
<https://doi.org/10.1021/ed063p162>
- [21] W. René, V. Lenoble, M. Chioukh, C. Branger, A turn-on fluorescent ion-imprinted polymer for selective and reliable optosensing of lead in real water samples, *Sens. Actuators B Chem.* 319 (2020) 128252.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128252>
- [22] M.T. Gokmen, F.E. Du Prez, Porous polymer particles—A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 365–405.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.07.006>
- [23] L. Ye, R. Weiss, K. Mosbach, Synthesis and Characterization of Molecularly Imprinted Microspheres, *Macromolecules* 33 (2000) 8239–8245.
<https://doi.org/10.1021/ma000825t>
- [24] W.-H. Li, H.D.H. Stöver, Porous monodisperse poly(divinylbenzene) microspheres by precipitation polymerization, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 36 (1998) 1543–1551.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19980730\)36:10<1543::AID-POLA7>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19980730)36:10<1543::AID-POLA7>3.0.CO;2-R)
- [25] D. Spivak, M.A. Gilmore, K.J. Shea, Evaluation of Binding and Origins of Specificity of 9-Ethyladenine Imprinted Polymers, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 4388–4393.
<https://doi.org/10.1021/ja963510v>
- [26] M.T. Muldoon, L.H. Stanker, Molecularly Imprinted Solid Phase Extraction of Atrazine from Beef Liver Extracts, *Anal. Chem.* 69 (1997) 803–808.
<https://doi.org/10.1021/ac9604649>
- [27] K. Yoshizako, K. Hosoya, Y. Iwakoshi, K. Kimata, N. Tanaka, Progen Imprinting Effects, *Anal. Chem.* 70 (1998) 386–389.
<https://doi.org/10.1021/ac970541f>

- [28] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*, 3rd ed., Wiley, 2010.
- [29] Z. Tao, M. Sato, K. Wu, H. Kiyota, T. Yamaguchi, T. Nakano, A simple, rapid method for gizzerosine analysis in fish meal by paper electrophoresis, *Fish. Sci.* 78 (2012) 923–926.
<https://doi.org/10.1007/s12562-012-0507-3>
- [30] M. Shamsipur, B. Hashemi, S. Dehdashtian, M. Mohammadi, M.B. Gholivand, A. Garau, V. Lippolis, Silver ion imprinted polymer nanobeads based on a aza-thioether crown containing a 1,10-phenanthroline subunit for solid phase extraction and for voltammetric and potentiometric silver sensors, *Anal. Chim. Acta.* 852 (2014) 223–235.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.09.028>
- [31] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.
<https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- [32] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
<https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- [33] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373–380.
<https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- [34] F.S. Macintyre, D.C. Sherrington, Control of Porous Morphology in Suspension Polymerized Poly(divinylbenzene) Resins Using Oligomeric Porogens, *Macromolecules.* 37 (2004) 7628–7636
<https://doi.org/10.1021/ma0491053>
- [35] W. Meouche, C. Branger, I. Beurroies, R. Denoyel, A. Margailan, Inverse Suspension Polymerization as a New Tool for the Synthesis of Ion-Imprinted Polymers, *Macromol. Rapid Commun.* 33 (2012) 928–932.
<https://doi.org/10.1002/marc.201200039>

**Chapitre 3 – Utilisation de particules
d'IIPs pour la détection de cuivre(II)
par électrochimie**

Sommaire

Chapitre 3 – Utilisation de particules d'IIPs pour la détection du cuivre(II) par électrochimie	103
3.1. Etudes des propriétés de rétention	103
3.1.1. Isothermes d'adsorption du cuivre(II).....	103
3.1.2. Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre(II).....	106
3.1.3. Comparaison à d'autres polymères à empreintes pour le cuivre(II)	112
3.1.4. Etude de l'impact des interférents	114
3.2. Préparation d'électrodes à pâte de carbone à base d'IIP-EGDMA	116
3.2.1. Etude préliminaire en DPV avec accumulation électrochimique.....	118
3.2.1.1. Choix des paramètres pour l'étude préliminaire	118
3.2.1.2. Courbes de calibration pour le cuivre(II)	118
3.2.1.3. Etude de sélectivité pour les IIP-CPE et NIP-CPE	120
3.2.2. Etude de l'IIP-CPE après optimisation des paramètres analytiques	121
3.2.2.1. Propriétés analytiques de l'IIP-CPE.....	121
3.2.2.2. Analyse d'échantillons réels.....	123
3.2.2.3. Comparaison à d'autres capteurs pour le cuivre(II)	125
3.3. Conclusions	128
Références	130

Chapitre 3 – Utilisation de particules d'IIPs pour la détection du cuivre(II) par électrochimie

Dans ce chapitre, les propriétés d'adsorption du cuivre(II) et la sélectivité des différentes particules de polymères synthétisées et caractérisées dans le chapitre 2 ont été étudiées. Le polymère présentant le meilleur effet d'empreinte a ensuite été utilisé pour la fabrication d'électrodes à pâte de carbone, pour la détermination du cuivre(II). Ces électrodes ont permis de quantifier la teneur en cuivre(II) dans des échantillons d'eau minérale et d'eau de mer.

3.1. Etudes des propriétés de rétention

3.1.1. Isothermes d'adsorption du cuivre(II)

Afin de caractériser les propriétés d'adsorption des différents IIPs, ceux-ci ont fait l'objet d'une analyse de la rétention du cuivre(II) par batch en milieu aqueux. Pour évaluer l'effet d'empreinte des IIPs, leurs isothermes d'adsorption du cuivre(II) ont été établies et comparées à ceux des NIPs correspondants. Ces analyses ont été réalisées en mettant en contact une masse (m_p) donnée de polymère dans une solution aqueuse d'un volume V_p , à pH neutre, contenant une concentration C_i de cuivre(II). La quantité de cuivre(II) initiale (C_i) et la quantité restant en solution (C_e) ont été déterminées par ICP-MS. La capacité d'adsorption « statique » peut alors être calculée grâce à l'Equation 3.1. :

$$Q = \frac{(C_i - C_e) \cdot V_p}{m_p}$$

Equation 3.1. Capacité d'adsorption

La détermination de la capacité d'adsorption à différentes concentrations (à savoir 0,1 ; 0,5 ; 1 ; 2,5 ; 5 et 10 mg/L) a permis d'établir les isothermes d'adsorption du cuivre(II) en traçant la capacité d'adsorption en fonction de la concentration à l'équilibre, C_e .

Les polymères à base de MBA présentent des capacités d'adsorption supérieures à celles des polymères synthétisés avec de l'EGDMA sur toute la gamme de concentration étudiée (Figure 3.1). Cette différence d'adsorption pourrait s'expliquer par le fait que l'eau, utilisée comme solvant porogène lors de la synthèse avec le MBA, est le même solvant que celui utilisé pour les expériences d'adsorption du cuivre(II). Comme indiqué au chapitre 2, d'après la littérature, cela peut permettre d'améliorer les propriétés de reconnaissances de la cible, en reproduisant,

lors de la phase de remise en contact, les mêmes interactions que celles ayant lieu lors de la préparation des polymères.

Pour le couple de polymères synthétisés avec de l'EGDMA, un effet d'empreinte peut être mis en évidence (Figure 3.1.B). En effet, dans toute la gamme de concentration étudiée, l'IIP-EGDMA présente une capacité d'adsorption supérieure à celle du NIP-EGDMA. Dans le cas des polymères MBA, aucun effet d'empreinte n'est observable : les capacités d'adsorption de l'IIP et du NIP sont sensiblement égales lorsque le plateau est atteint (Figure 3.1.A).

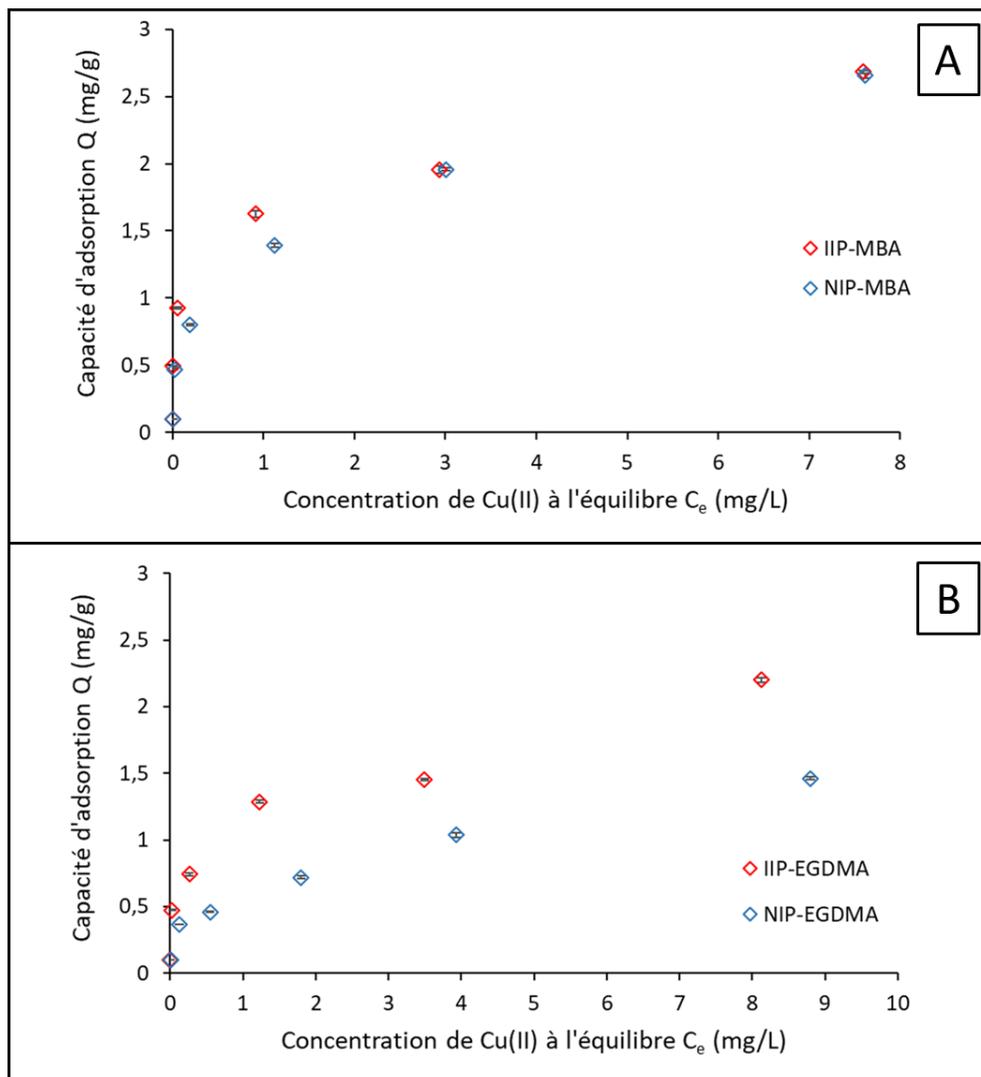


Figure 3.1. Isothermes d'adsorption du cuivre(II) en milieu aqueux des polymères (A) IIP-MBA et NIP-MBA ; (B) IIP-EGDMA et NIP-EGDMA

Pour mieux comprendre l'influence de la MAH sur l'adsorption du cuivre(II), des isothermes d'adsorption ont également été réalisées pour le poly(MBA-co-AAm) et le poly(EGDMA-co-MMA). Les résultats sont présentés sur la Figure 3.2.

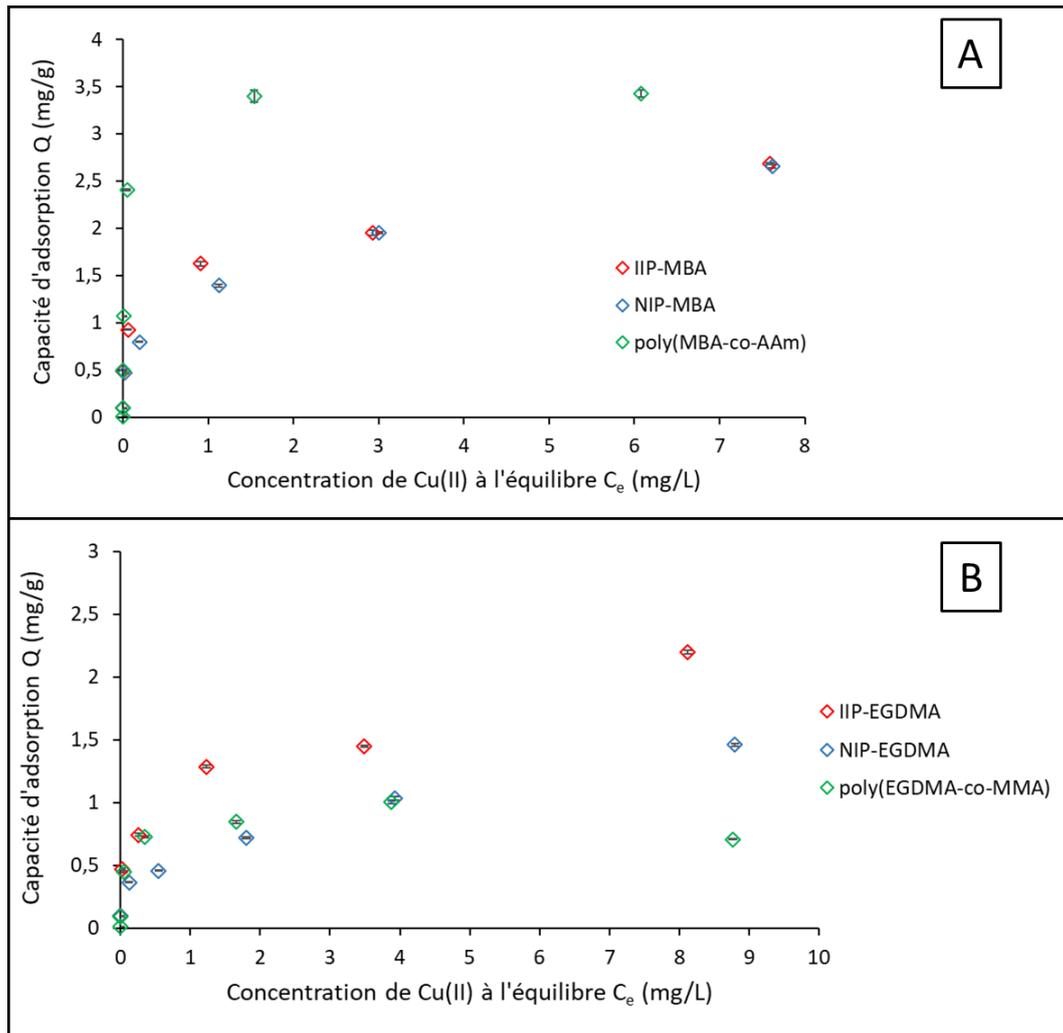


Figure 3.2. Isothermes d'adsorption du cuivre(II) en milieu aqueux des polymères (A) à base de MBA ; (B) à base EGDMA

Pour le NIP-EGDMA, la présence de MAH semble avoir un effet positif sur l'adsorption du cuivre(II) (Figure 3.2.A) car sa capacité d'adsorption est supérieure à celle du poly(EGDMA-co-MMA) aux concentrations élevées. A l'inverse, le poly(MBA-co-AAm) présente une meilleure adsorption que l'IIP-MBA et le NIP-MBA (Figure 3.2.B). Pour expliquer cette différence, il serait intéressant de mettre en regard les capacités d'adsorption des polymères MBA avec leurs surfaces spécifiques. En effet, de grandes surfaces spécifiques devraient faciliter le transfert de masse et l'accessibilité aux sites de complexation et donc améliorer la capacité d'adsorption du polymère. Or, comme il a été rapporté dans le chapitre 2, le poly(MBA-co-AAm) présente une surface spécifique ($211,8 \text{ m}^2/\text{g}$) plus élevée que celle du NIP-MBA ($149,5 \text{ m}^2/\text{g}$) qui est, elle-même, plus de dix fois supérieure à celle de l'IIP-MBA ($12,2 \text{ m}^2/\text{g}$). Ainsi, la Figure 3.3 présente la capacité d'adsorption normalisée par la surface spécifique pour les polymères à base de MBA. Cette analyse permet de mettre en évidence un effet d'empreinte pour l'IIP-MBA, avec un facteur d'empreinte (IF) d'environ 12. Il est

également possible d'observer que le NIP-MBA et le poly(MBA-co-AAm) sont très peu différents. Cela indique que l'absence de MAH semble avoir moins d'impact que la surface spécifique sur les propriétés d'adsorption.

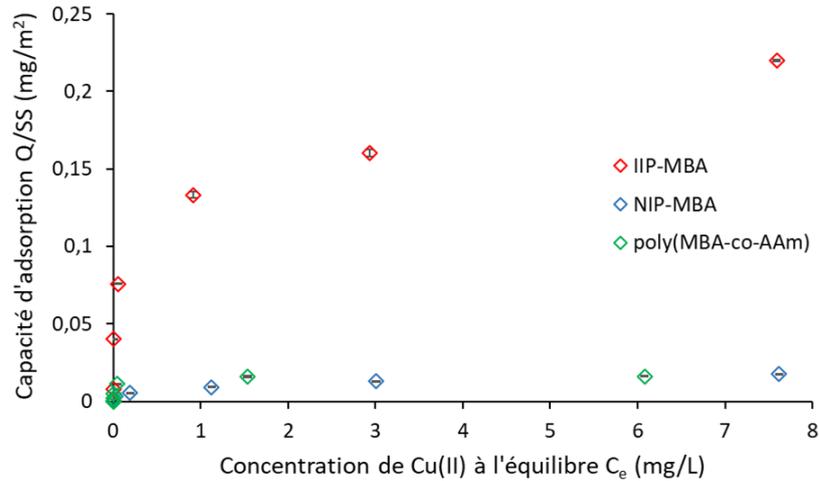


Figure 3.3. Isothermes d'adsorption du cuivre(II) en milieu aqueux des polymères MBA rapportés à la surface spécifique

3.1.2. Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre(II)

Les modèles de Langmuir et de Freundlich ont ensuite été appliqués à toutes les isothermes obtenues [1]. Ces modèles, reliant la capacité d'adsorption Q à la concentration à l'équilibre C_e , permettent de mieux comprendre les phénomènes d'adsorption.

Dans le cas du modèle de Langmuir, plusieurs hypothèses sont prises en compte pour relier Q à C_e : l'adsorption est homogène ce qui implique des sites d'adsorption équivalents ; les sites d'adsorption ne retiennent qu'une seule espèce adsorbée ; la capacité peut atteindre une valeur maximale et les sites d'adsorption sont énergétiquement et stériquement indépendants de la quantité adsorbée [1]. Il est alors possible d'établir cette équation sous deux formes (Equation 3.2), avec C_e la concentration à l'équilibre, Q la capacité d'adsorption à une concentration donnée, Q_{\max} la capacité maximale d'adsorption et L une constante correspondant à l'affinité de la cible pour l'adsorbant.

$$Q = Q_{\max} \cdot \frac{L \cdot C_e}{1 + L \cdot C_e} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{Q} = \left(\frac{1}{Q_{\max} \cdot L} \right) \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_{\max}}$$

Equation 3.2. Equation d'adsorption (Modèle de Langmuir)

Le modèle de Freundlich, quant à lui, est basé sur une fonction empirique, modélisant une adsorption sur une surface hétérogène avec des sites d'adsorptions non-équivalents. La modélisation se fait par l'équation de Freundlich qui peut également être présentée sous deux

formes (Equation 3.3) avec C_e la concentration à l'équilibre, Q la capacité d'adsorption à une concentration donnée, n l'indice d'hétérogénéité ($n=1$: surface homogène ; $n=0$: surface hétérogène) et F le coefficient de Freundlich. A l'inverse du modèle de Langmuir, ce modèle suppose qu'aucun plateau n'est atteint lorsque C_e augmente.

$$Q = F \cdot C_e^n \quad \text{ou} \quad \log(Q) = n \cdot \log(C_e) + \log(F)$$

Equation 3.3. Equation d'adsorption (Modèle empirique de Freundlich)

Pour vérifier si les polymères suivent le modèle de Langmuir ou de Freundlich, les fonctions $f\left(\frac{1}{C_e}\right) = \frac{1}{Q}$ et $f(\log(C_e)) = \log(Q)$ ont été tracées pour chaque polymère, respectivement. Si la relation est linéaire, il est possible d'affirmer que le polymère suit le modèle et qu'il est donc plus adapté pour décrire les mécanismes d'adsorption. Les modélisations de Langmuir sont présentées sur la Figure 3.4, celles de Freundlich sur la Figure 3.5.

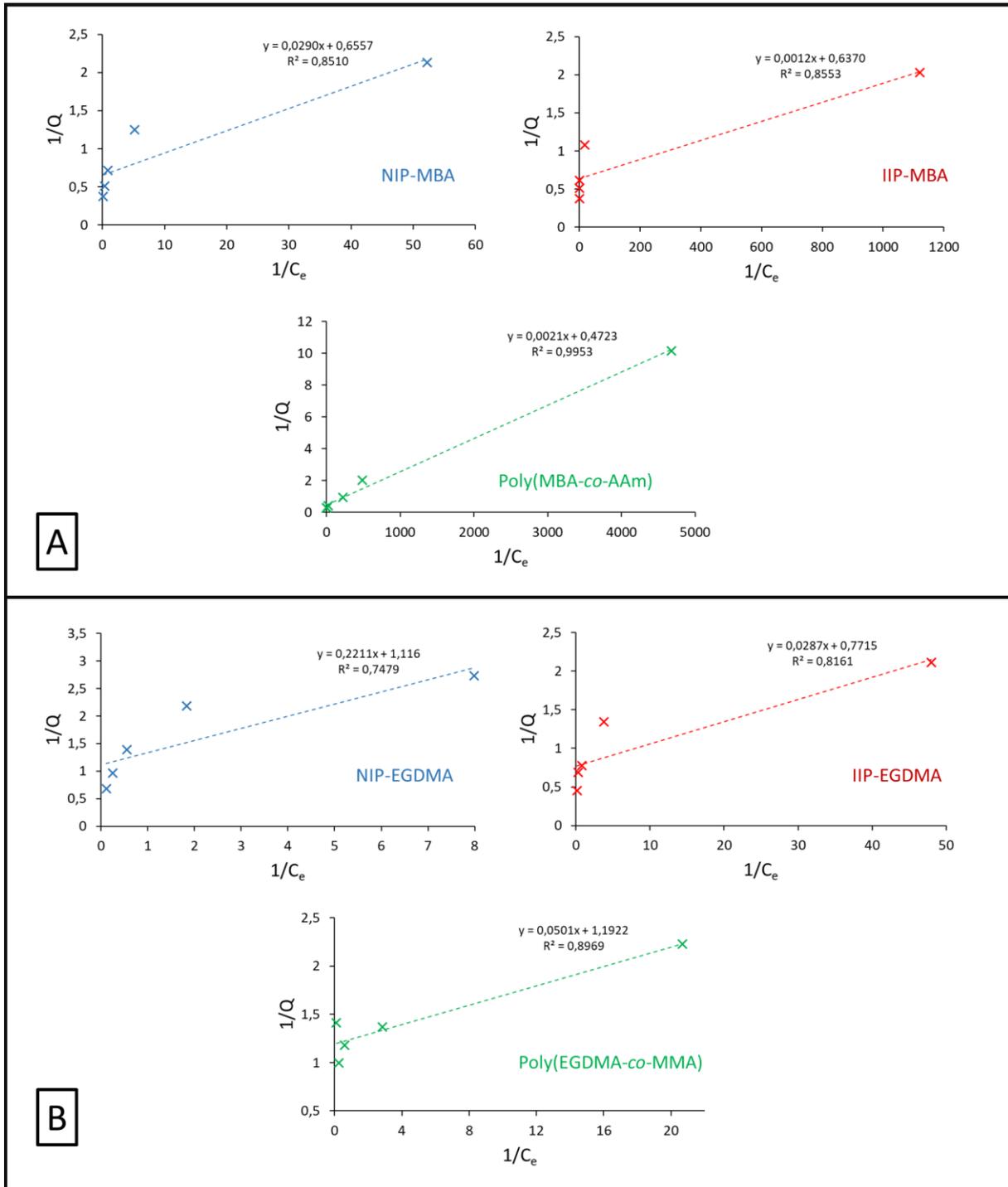


Figure 3.4. Linéarisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir (A) des polymères MBA ; (B) des polymères EGDMA

Dans le cas du modèle de Langmuir, les NIPs et IIPs présentent une mauvaise corrélation avec le modèle ($r^2 < 0,86$) contrairement au poly(MBA-co-AAm) ($r^2 > 0,99$). Il semblerait donc que l'adsorption ne se fasse pas sur une surface homogène pour les NIPs et IIPs. La corrélation du poly(EGDMA-co-MMA) avec le modèle de Langmuir est également peu satisfaisante ($r^2 < 0,90$)

et il aurait été intéressant d'avoir des points de mesure espacés de façon plus homogène, pour confirmer cette tendance.

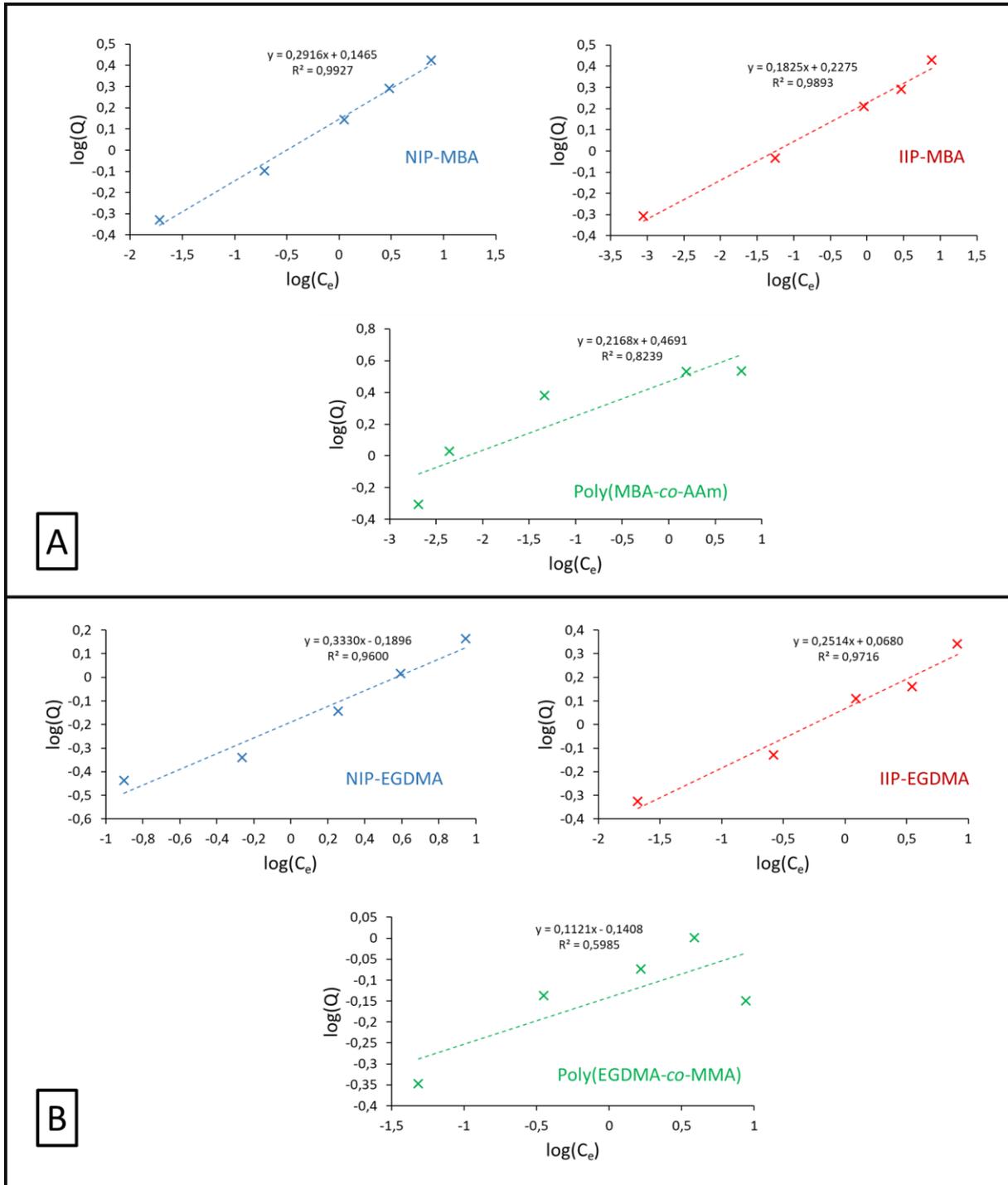


Figure 3.5 Linéarisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich (A) des polymères MBA ; (B) des polymères EGDMA

A l'inverse, comme il est possible de le constater sur la Figure 3.5, les isothermes d'adsorption des NIPs et des IIPs sont en bonne adéquation avec le modèle de Freundlich. Cela permet

d'affirmer que les mécanismes d'adsorption des IIPs et NIPs diffèrent de ceux des polymères sans MAH.

Le Tableau 3.1 présente les différents coefficients et constantes obtenus pour les modélisations de Langmuir et de Freundlich.

Tableau 3.1. Coefficients F et indices n obtenus pour les différents polymères avec les modèles de Langmuir et de Freundlich

	Polymères	Langmuir			Freundlich		
		r ²	L	Q _{max} (mg/g)	r ²	F	n
Polymères MBA	Poly(MBA-co-AAm)	0,995	224,9	2,11	0,824	2,95	0,22
	NIP-MBA	0,851	22,6	1,52	0,993	1,40	0,29
	IIP-MBA	0,855	530,8	1,57	0,989	1,69	0,18
Polymères EGDMA	Poly(EGDMA-co-MMA)	0,897	23,8	0,84	0,599	0,72	0,11
	NIP-EGDMA	0,748	5,0	0,90	0,960	0,64	0,33
	IIP-EGDMA	0,816	26,9	1,30	0,972	1,17	0,25

En utilisant la fonctionnalité « Solver » d'Excel[®], il a été possible d'affiner les coefficients du modèle de Freundlich obtenus pour les IIPs et les NIPs. Pour cela, la différence entre valeur théorique et valeur expérimentale au carré a été minimisée grâce à la méthode *non-linear Generalized Reduced Gradient* (GRG). Les valeurs obtenues après traitement sont présentées dans le Tableau 3.2. Ces valeurs ont ensuite permis de tracer les courbes modélisées sur la Figure 3.6 et de déterminer le facteur d'empreinte de l'IIP-EGDMA comme étant de 1,5 à C_e= 9 mg/L.

Tableau 3.2. Coefficients F et indices n obtenus pour les différents polymères avec le modèle de Freundlich après application du « solver »

	Polymères	Freundlich	
		F	n
Polymères MBA	NIP-MBA	1,37	0,32
	IIP-MBA	1,64	0,23
Polymères EGDMA	NIP-EGDMA	0,62	0,38
	IIP-EGDMA	1,14	0,29

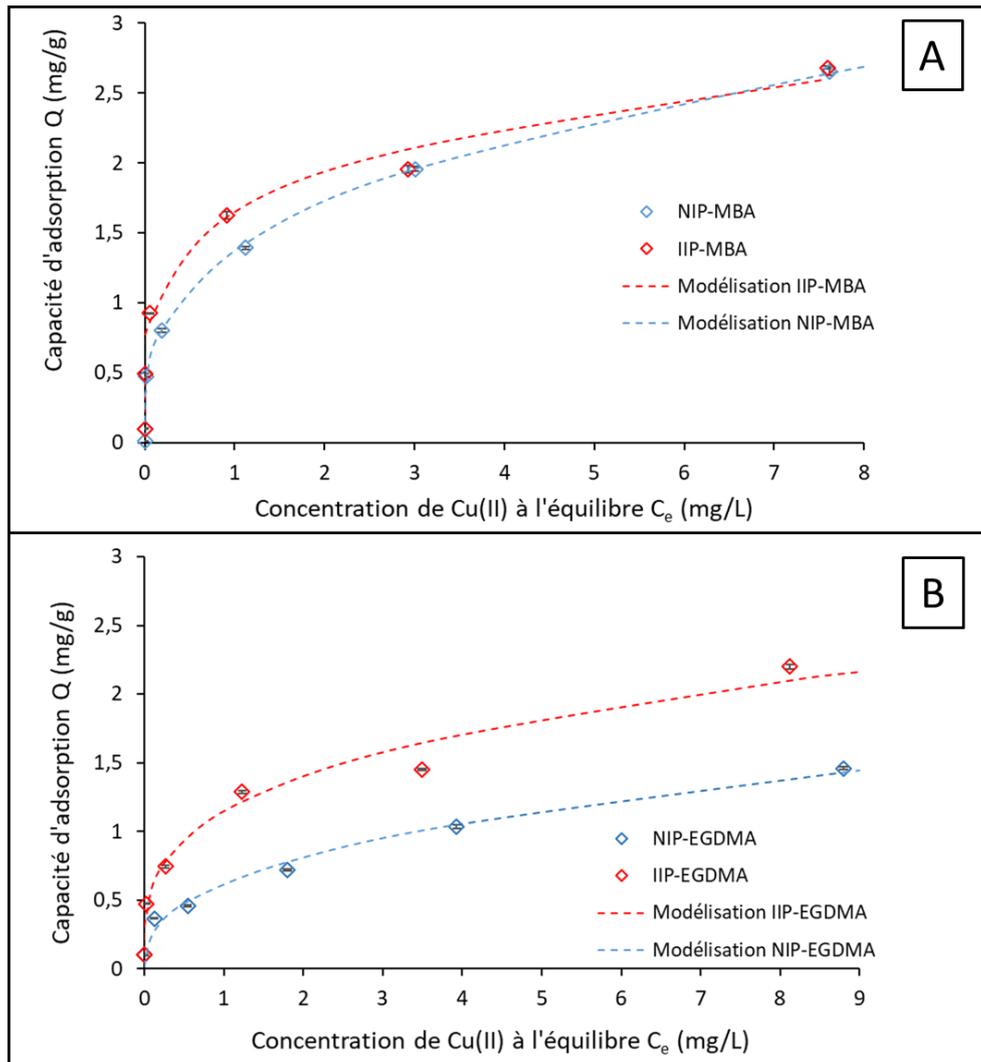


Figure 3.6. Isothermes d'adsorption du cuivre(II) en milieu aqueux et modélisations de Freundlich associées (A) des polymères MBA ; (B) des polymères EGDMA

D'après les résultats précédents, les NIPs et les IIPs suivent le modèle de Freundlich avec un indice d'hétérogénéité inférieur à 0,5, indiquant que l'adsorption se fait dans des sites d'adsorption non-équivalents, contrairement au poly(EGDMA-*co*-MMA) et au poly(MBA-*co*-AAm) qui semblent plutôt suivre le modèle de Langmuir et possèderaient donc une surface où l'adsorption a lieu de façon homogène. Cela pourrait s'expliquer par la seule présence de MAH dans le polymère qui permettrait de créer des sites d'adsorptions distincts de ceux de la matrice EGDMA ou MBA.

De plus, l'indice d'hétérogénéité du modèle de Freundlich est plus faible pour les IIPs que pour les NIPs ce qui signifie que les sites d'adsorption sont encore plus hétérogènes pour les IIPs. Cette plus grande hétérogénéité des sites d'adsorption pourrait être due à la présence de cavités empreintes pour les IIPs [2]. Dans le cas de l'IIP-EGDMA, cela se traduit par l'observation d'un effet d'empreinte. Pour les polymères MBA, cela se traduit également par un effet

d'empreinte mais qui n'est observable que lorsque la capacité d'adsorption du cuivre(II) est ramenée à la surface spécifique.

3.1.3. Comparaison à d'autres polymères à empreintes pour le cuivre(II)

Ces résultats d'adsorption des polymères à empreintes ont été comparés à ceux de travaux publiés au cours des dix dernières années. Étant donné que les propriétés d'adsorption des particules de polymères à empreintes utilisés pour la détection du cuivre(II) sont rarement décrites dans la littérature, la comparaison présentée sur le Tableau 3.3 n'a été réalisée qu'avec certains des polymères à empreintes du cuivre(II) utilisés pour l'extraction en phase solide.

Tableau 3.3. Tableau comparatif des propriétés d'adsorption de polymères à empreintes étudiés dans la littérature

Type de polymérisation	Agent réticulant (AR)	Monomère/Ligand (M/L)	Ratio (M+L)/(AR)	Surf. spé. (m ² /g)	Q _{max} (mg/g)	Réf.
Sol-gel	TEOS	1-(3-(triméthoxysilyl)propyl)-1H-imidazole	-	430	322,6	[3]
Impression de surface de particules Fe ₃ O ₄	EGDMA	Chlorure d'allyle / Acide imidazole-4,5-dicarboxylique	0,67	52,35	175	[4]
Impression de surface d'oxyde de graphite	EGDMA	Acrylamide	0,4	-	109,38 (IIP) 32,12 (NIP)	[5]
Impression de surface de particules Fe ₃ O ₄	EGDMA	4-VP / Isatine	0,5	-	83,3	[6]
Impression de surface de palygorskite	MBA	Acrylamide + NIPAM	3,82	25,47 (IIP)	35,5 (IIP) 9,78 (NIP)	[7]
Impression de surface d'argile	EGDMA	4-VP + acide méthacrylique	4	-	23,6	[8]
Polymérisation par précipitation	EGDMA	4-VP / 9-diméthyl-1,10-phénanthroline	0,25	-	76,4 (IIP) 5,7 (NIP)	[9]
Polymérisation par précipitation	EGDMA	Acide méthacrylique / thiosemicarbazide	0,2	-	38,8	[10]
Polymérisation par précipitation	EGDMA	1,4-dihydroxy-9,10-anthraquinone	0,05	-	22	[11]
Polymérisation par précipitation	EGDMA	2-VP / PAN (1-(2-pyridylazo)-2-naphtol)	0,11	-	11,53	[12]
Polymérisation en masse	EGDMA	5-méthyl-2-thiozylméthacrylamide	0,17	-	5,2	[13]
Polymérisation en masse	EGDMA	4-(Méthacryloylamino) benzamide + 4-VP	0,35	-	1,73	[14]
Polymérisation par précipitation	MBA	Méthacrylamido-L-histidine	0,08	12,2 (IIP) 149,5 (NIP)	2,7 (IIP et NIP)	Ces travaux
Polymérisation par précipitation	EGDMA	Méthacrylamido-L-histidine	0,08	8,7 (IIP) 7,5 (NIP)	2,2 (IIP) 1,5 (NIP)	

A partir des valeurs rapportées dans la littérature, il est possible d'observer que les capacités d'adsorption maximales augmentent avec la quantité de monomère fonctionnel et/ou ligand intégrés au polymère.

Il semblerait également que les capacités d'adsorption maximales soient dépendantes de la méthode de synthèse : les IIPs synthétisés par impression de surface semblent avoir de meilleures propriétés d'adsorption que les IIPs préparés par précipitation et en masse. Cette différence de capacités d'adsorption pourrait s'expliquer par une différence du ratio surface

spécifique/volume des particules obtenue par ces méthodes. En effet, Díaz-Díaz et al suggèrent qu'un ratio plus élevé permet d'atteindre de meilleures capacités d'adsorption [15]. Ils rappellent que les particules obtenues par polymérisation en masse sont généralement plus volumineuses que celles obtenues par polymérisation par précipitation, qui sont, elles, plus grosses que celles obtenues par impression de surface de nanoparticules. Par ailleurs, les résultats obtenus pour les polymères MBA, dans ces travaux de thèse semblent confirmer que de grandes surfaces spécifiques permettent d'obtenir de meilleures propriétés de rétention.

Il est également intéressant de relever que les polymères présentant les meilleures capacités d'adsorption sont des polymères contenant des monomères fonctionnels avec un groupement imidazole [3,4], ce qui montre l'intérêt de ce groupement, également présent dans la MAH, pour la synthèse de polymères à empreintes.

Cependant, les IIPs préparés dans ces travaux de thèse présentent de faibles valeurs de capacités maximales d'adsorption, comparées à celles des autres polymères préparés pour l'extraction du cuivre(II). Cela pourrait s'expliquer d'une part, par la faible quantité de MAH introduite par rapport à ces polymères, induisant un nombre plus restreint de cavités empreintes permettant l'adsorption du cuivre(II), et d'autre part, par les faibles surfaces spécifiques de ces IIPs.

Malgré cela, il est important de noter que, dans le cas de l'extraction en phase solide, le but recherché est de maximiser les capacités d'adsorption, pour une extraction plus efficace. Dans le cadre de ces travaux de thèse, cette faible capacité d'adsorption n'est pas problématique étant donné l'utilisation prévue pour ces polymères : l'analyse de traces de cuivre(II) dans la rade de Toulon où la concentration y est généralement inférieure à 0,2 μM .

3.1.4. Etude de l'impact des interférents

Pour étudier la sélectivité des polymères et l'influence de la MAH sur celle-ci, une étude d'interférents a été réalisée pour les NIPs, les IIPs et les polymères poly(MBA-co-AAm) et poly(EGDMA-co-MMA). Pour cela, des mélanges binaires de cuivre(II) à une concentration d'environ 1 mg/L en présence d'un interférent (fer(III), zinc(II) ou plomb(II)) à concentration équimolaire ont été utilisés. Il a alors été possible de déterminer les capacités d'adsorption du cuivre(II) et de l'interférent, présentées dans la Figure 3.7.

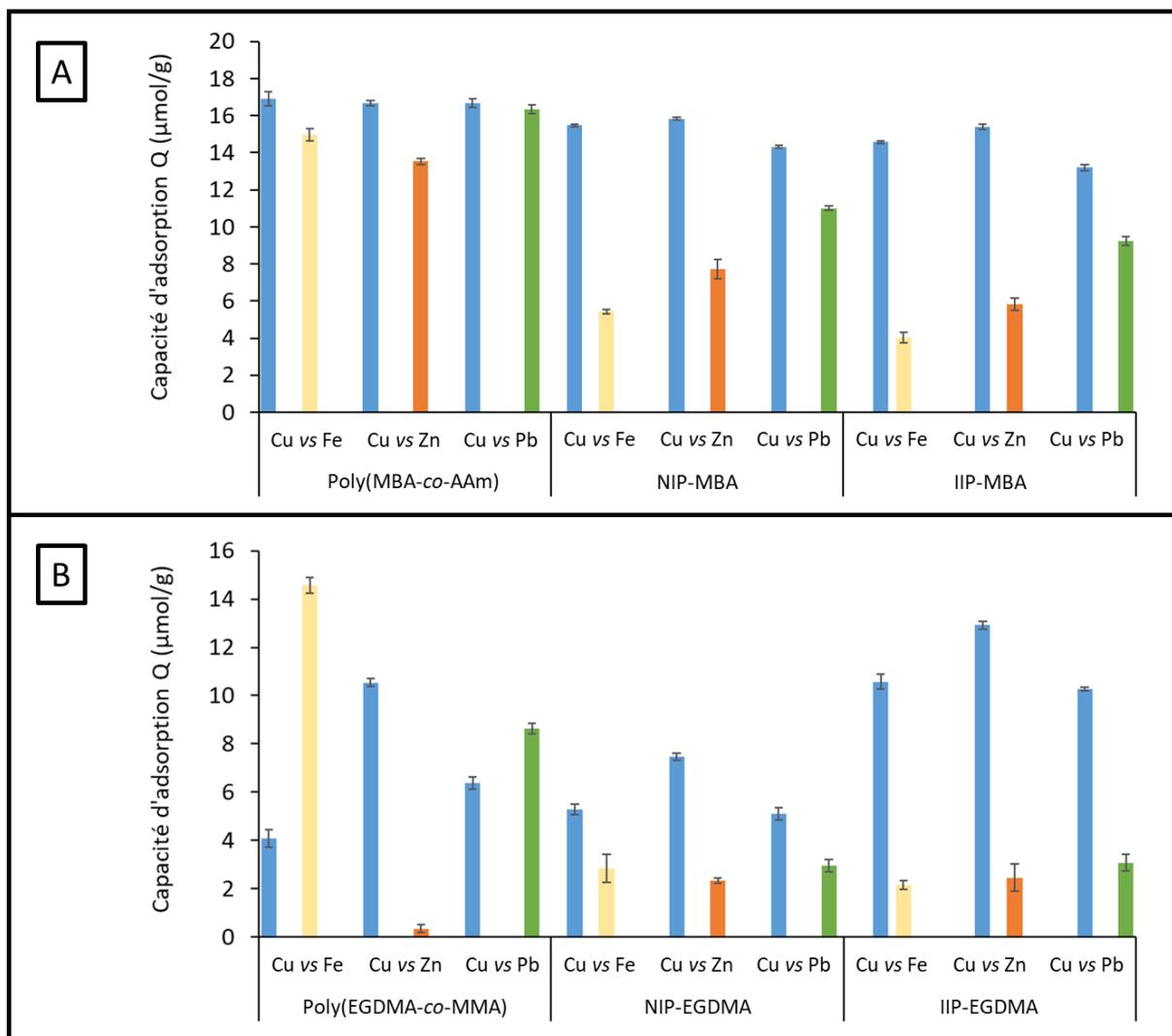


Figure 3.7. Étude d'adsorption du cuivre(II) et de trois ions interférents (fer(III), zinc(II) ou plomb(II)) en milieu aqueux pour (A) les polymères MBA ; (B) pour les polymères EGDMA

Comme le montre la Figure 3.7, tous les IIPs et NIPs présentent une bonne sélectivité vis-à-vis du cuivre(II). Dans le cas des NIPs, cela pourrait être expliqué par la simple présence de MAH dans le polymère. En effet, les polymères poly(MBA-co-AAm) et poly(EGDMA-co-MMA), qui ne contiennent pas de MAH, n'ont pas une aussi bonne sélectivité pour le cuivre(II) en présence de fer(III), de zinc(II) ou de plomb(II). Cela permet de confirmer les hypothèses émises lors de l'étude des modèles d'adsorption.

Grâce aux valeurs obtenues, il est possible de calculer K_d , le coefficient de distribution de l'ion entre le polymère et la solution (Equation 3.4), k le coefficient de sélectivité du polymère (Equation 3.5) et k' le coefficient de sélectivité relatif (Equation 3.6). Les valeurs obtenues pour les coefficients de sélectivité sont présentées dans le Tableau 3.4.

$$K_d = \frac{Q}{C_e}$$

Equation 3.4. Coefficient de distribution de l'ion entre le polymère et la solution

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

Equation 3.5. Coefficient de sélectivité du polymère pour un ion cible et un ion interférent

$$k' = \frac{k_{IIP}}{k_{NIP}}$$

Equation 3.6. Coefficient de sélectivité relatif entre un IIP et le NIP associé

Au vu des coefficients de sélectivité obtenus, la tendance observée dans la Figure 3.7 est confirmée : la présence de MAH dans les polymères permet d'augmenter leur sélectivité vis-à-vis du cuivre(II) avec des valeurs de $k > 1$ pour les polymères avec MAH et de $k < 1$ pour les polymères sans MAH à l'exception du cas du zinc(II).

Tableau 3.4. Coefficients de sélectivités obtenus pour les différents polymères

	Polymères	Fer(III)		Zinc(II)		Plomb(II)	
		k	k'	k	k'	k	k
Polymères MBA	Poly(MBA-co-AAm)	0,11	-	4,84	-	0,30	-
	NIP-MBA	52,05	-	105,75	-	4,30	-
	IIP-MBA	31,53	0,61	57,61	0,54	3,96	0,92
Polymères EGDMA	Poly(EGDMA-co-MMA)	0,01	-	68,00	-	0,54	-
	NIP-EGDMA	2,27	-	6,01	-	2,18	-
	IIP-EDMA	12,61	5,55	25,77	4,29	15,11	6,93

Dans le cas de l'IIP à base de MBA, il n'y a pas d'effet d'empreinte ($k' < 1$). Comme il a été proposé dans la partie précédente, cela pourrait s'expliquer par la différence de surface spécifique entre l'IIP et le NIP. A l'inverse, dans le cas de l'IIP à base d'EGDMA un effet d'empreinte important est confirmé ($k' > 1$). Ainsi, bien que les deux polymères à empreintes présentent des capacités d'adsorption du même ordre de grandeur, seul l'IIP-EGDMA présente un effet d'empreinte et il a donc été choisi pour la fabrication d'électrodes.

3.2. Préparation d'électrodes à pâte de carbone à base d'IIP-EGDMA

Comme cela a été montré dans le chapitre 1, la fabrication d'IPECS à base de pâte de carbone pour une détection par voltampérométrie est très répandue de par sa simplicité de mise en

œuvre. En effet, il est possible d'utiliser des particules de polymères pour les mélanger avec une pâte de carbone à l'aide d'un pilon et d'un mortier et de se servir du mélange ainsi obtenu comme électrode de travail (Figure 3.8).

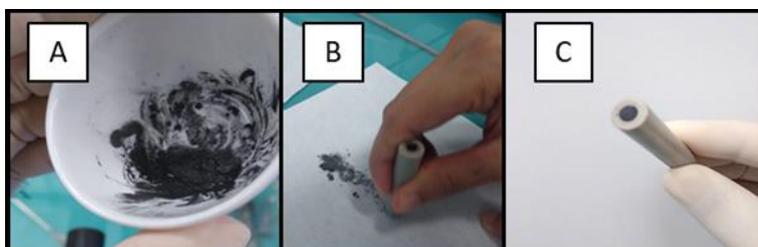


Figure 3.8. Préparation d'une électrode à pâte de carbone. (A) Mélange de la pâte de carbone avec le polymère ; (B) Polissage de la surface de l'électrode ; (C) Electrode prête à l'emploi

Un des avantages de cette méthode de fabrication est qu'il est possible de réaliser la caractérisation chimique et morphologique et d'étudier les propriétés de rétention des particules en amont de leur utilisation dans des électrodes à pâte de carbone (CPE). De plus, l'utilisation de ce type d'électrode pour une analyse par voltampérométrie différentielle pulsée (DPV : Differential Pulse Voltammetry) permet d'atteindre des limites de détection relativement faibles (entre 10^{-6} et 10^{-8} mol/L). La DPV consiste en une impulsion rectangulaire d'amplitude $|\Delta E|$ et de durée Δt le long d'une rampe de potentiel. L'utilisation de cette impulsion conduit à des sensibilités élevées dues à une augmentation du rapport courant faradique/courant capacitif (assimilable en première intention au rapport transfert de charge/accumulation de charge). Pour diminuer la limite de détection, il est possible de réaliser la mesure par DPV en deux étapes : dans un premier temps, le cuivre(II) peut être accumulé électrochimiquement à la surface de l'électrode grâce aux particules d'IIP, puis l'application d'un balayage en potentiel permet son relargage générant un signal électrochimique pouvant être mesuré (Figure 3.9).

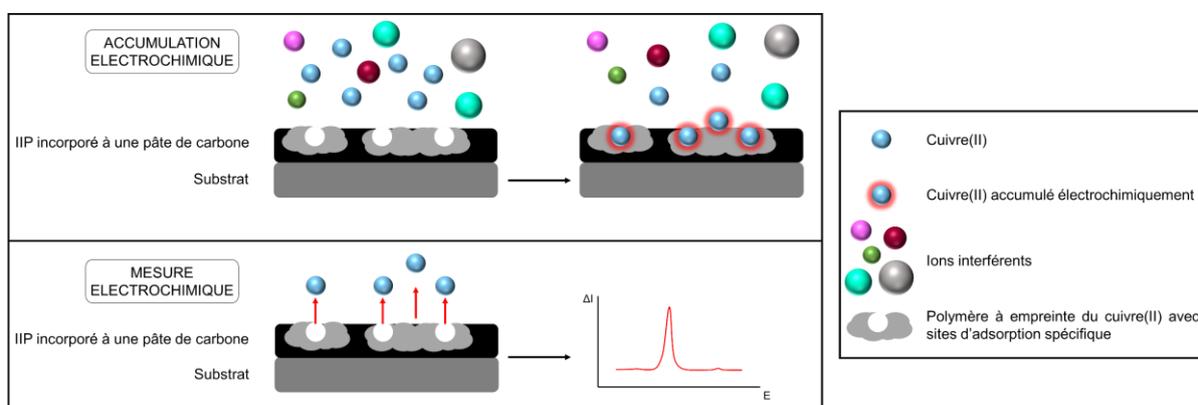


Figure 3.9. Mesure par DPV du cuivre(II) par une électrode modifiée avec des polymères à empreintes

Dans le cadre de ces travaux de thèse, des électrodes à pâte de carbone ont été fabriquées à partir d'une pâte de carbone commerciale (BASinc[®]), soit avec des particules d'IIP-EGDMA (IIP-CPE) et soit avec des particules de NIP-EGDMA (NIP-CPE).

3.2.1. Etude préliminaire en DPV avec accumulation électrochimique

3.2.1.1. Choix des paramètres pour l'étude préliminaire

Pour réaliser cette étude préliminaire, les paramètres de DPV ont d'abord été modifiés jusqu'à obtention d'un signal du cuivre(II). Les mesures de voltampérométrie ont été réalisées dans une solution ne contenant que le cuivre(II) et un électrolyte support, nécessaire à la mesure par électrochimie : une solution de phosphate de potassium (0,1 M, pH=7). Les paramètres utilisés pour l'analyse sont présentés dans le Tableau 3.5.

Tableau 3.5. Paramètres de l'analyse pour la détection du cuivre(II) par DPV

Paramètres	Valeurs
Vitesse d'agitation pendant accumulation	300 rpm
Potentiel d'accumulation	-0,6 V
Temps d'accumulation	6 minutes
Potentiel de départ	-0,4 V
Amplitude de la pulsation	50 mV
Largeur de la pulsation	50 ms
Amplitude du pas de potentiel	2 mV
Largeur du pas de potentiel	1000 ms
Temps d'analyse	~12 minutes

3.2.1.2. Courbes de calibration pour le cuivre(II)

Grâce à ces paramètres, des voltampérogrammes présentant un pic du cuivre(II) ont été obtenus pour une gamme de concentration de cuivre(II) en solution allant de 1,6 à 4,8 μM pour l'IIP-CPE et pour le NIP-CPE. Ces voltampérogrammes, dont les lignes de base ont été corrigées grâce au logiciel Origin[®], sont présentés dans la Figure 3.10.

Pour les deux polymères, l'intensité du signal électrochimique croît avec l'ajout de cuivre(II). Il est également possible d'observer une intensité plus élevée pour l'électrode modifiée avec de l'IIP que pour l'électrode modifiée avec un NIP, laissant penser que l'effet d'empreinte a une influence positive sur l'adsorption et la détection du cuivre(II) par des capteurs électrochimiques.

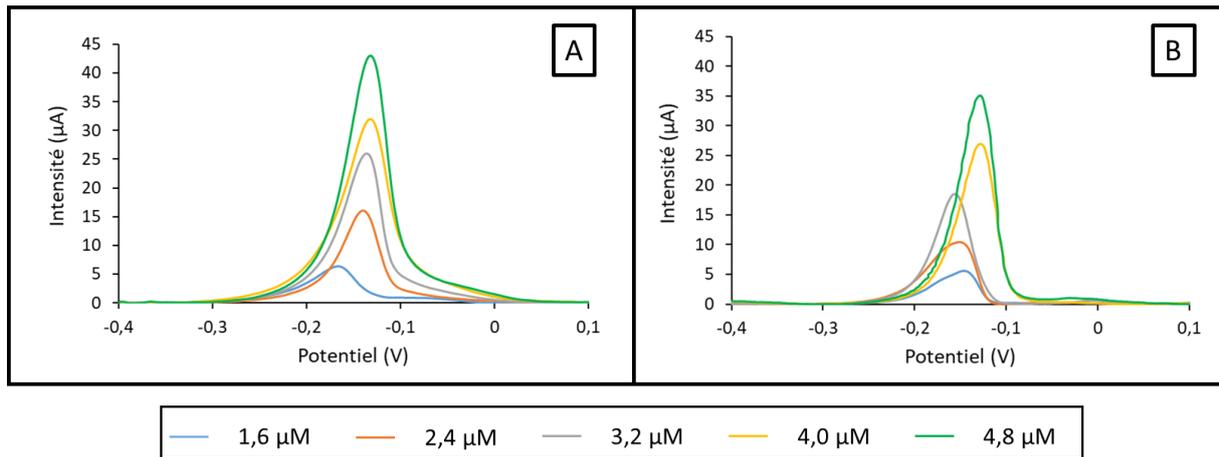


Figure 3.10. Voltampérométries du cuivre(II) à 1,6 μM ; 2,4 μM ; 3,2 μM ; 4,0 μM ; 4,8 μM dans une solution aqueuse de phosphate de potassium (0,1 M, pH = 7) (vs ECS) pour (A) l'IIP-CPE ; (B) le NIP-CPE

Grâce aux valeurs d'intensité mesurées pour chaque concentration, des courbes de calibration ont pu être établies pour les deux capteurs (Figure 3.11). Dans les deux cas, l'augmentation de l'intensité est linéaire avec la quantité de cuivre(II) présent en solution. Il est intéressant de noter que la pente de l'IIP-CPE est plus importante que celle du NIP-CPE et que le rapport des deux ($\frac{11,312}{8,714} = 1,30$) est relativement proche du facteur d'empreinte calculé pour l'IIP-EGDMA dans la section précédente (IF = 1,5). Ce résultat semble indiquer que, mélangé à une pâte de carbone, l'IIP conserve ses propriétés d'adsorption sélective et permet d'améliorer la détection du cuivre(II).

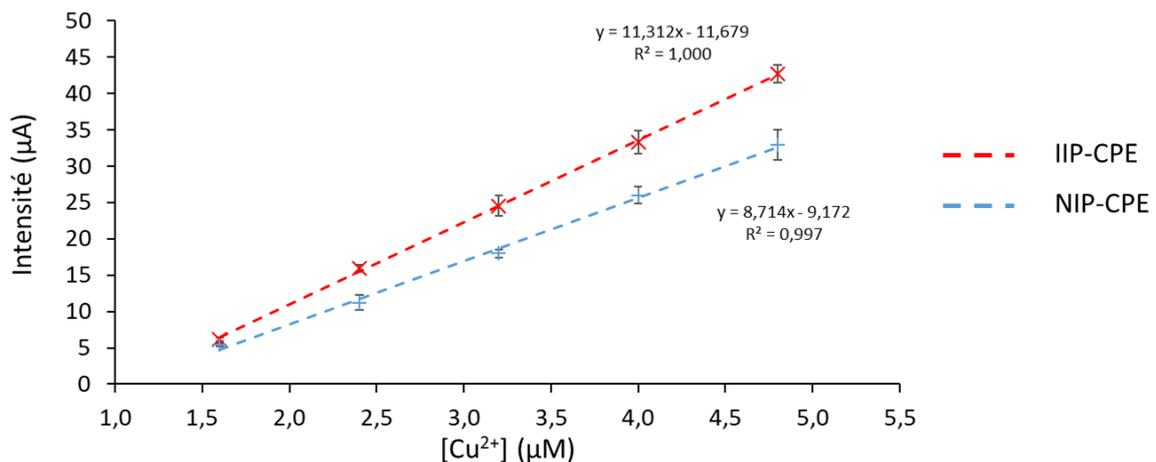


Figure 3.11. Courbes de calibration de l'IIP-CPE et du NIP-CPE, dans une solution aqueuse de phosphate de potassium (0,1 M, pH = 7)

Enfin, l'utilisation de la fonction « utilitaire d'analyse » dans Excel[®] a permis de réaliser une régression linéaire et de calculer l'erreur-type de la régression ainsi que la pente de la droite. La limite de détection est alors calculée comme étant :

$$\text{LOD} = 3,3 \times \left(\frac{\text{erreur-type}}{\text{pente}} \right)$$

Equation 3.7. Calcul de la limite de détection

Ainsi pour l'IIP-CPE, la LOD est de 0,14 μM ou 8,89 $\mu\text{g/L}$ alors qu'elle est de 0,36 μM ou 22,86 $\mu\text{g/L}$ pour le NIP-CPE. Il est également possible de calculer la limite de quantification (LOQ), égale à trois fois la LOD, pour l'IIP-CPE (LOQ = 0,42 μM ou 26,67 $\mu\text{g/L}$) et pour le NIP-CPE (LOQ = 1,08 μM ou 68,58 $\mu\text{g/L}$).

3.2.1.3. Etude de sélectivité pour les IIP-CPE et NIP-CPE

Pour s'assurer que les propriétés de sélectivité sont également préservées lors de l'utilisation de l'IIP-EGDMA dans une électrode à pâte de carbone, une étude des ions interférents a été réalisée. Pour cela des mélanges binaires ont été préparés entre le cuivre(II) et le fer(III), le zinc(II) ou le plomb(II), avec une concentration molaire de ces ions interférents dix fois supérieure à celle du cuivre(II). Comme il a été montré dans le chapitre 1, le but de ce type d'expérience est de vérifier que l'ajout d'un excès d'interférent ne cause pas une erreur relative de plus de 5% sur la détermination du signal analytique de l'ion cible.

Dans le cas de l'IIP-CPE, l'ajout d'interférents affecte peu la mesure du cuivre(II) (Figure 3.12.A). A l'inverse, pour le NIP-CPE (Figure 3.12.B), l'intensité du signal du cuivre(II) est significativement réduite après ajout d'ions interférents. Cela peut s'expliquer par l'adsorption des interférents par le polymère non imprimé, empêchant l'accumulation du cuivre(II) à la surface de l'électrode.

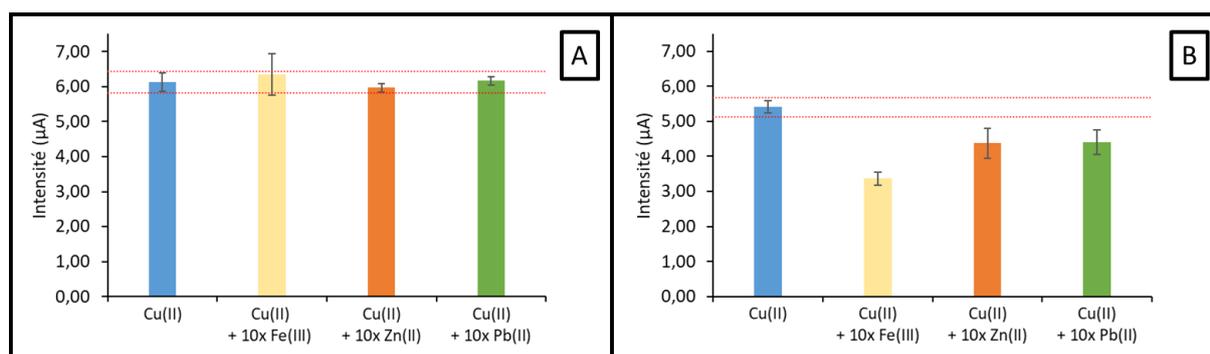


Figure 3.12. Etude d'interférents pour $[\text{Cu}^{2+}] = 1,6 \mu\text{mol/L}$ et $[\text{interférents}] = 16 \mu\text{mol/L}$ dans une solution aqueuse de phosphate de potassium (0,1 M, pH = 7) (vs ECS) (A) pour l'IIP-CPE ; (B) pour le NIP-CPE

Cette étude préliminaire a permis de montrer que l'IIP-EGDMA conserve son effet d'empreinte après intégration à une électrode à pâte de carbone. Elle a aussi permis de développer, à travers une mise en œuvre simple, un capteur avec une limite de détection de 0,14 μM . Cependant, un

des principaux inconvénients de cette méthode est son temps de mesure élevé, environ 12 minutes.

3.2.2. Etude de l'IIP-CPE après optimisation des paramètres analytiques

3.2.2.1. Propriétés analytiques de l'IIP-CPE

Pour tenter de réduire le temps de mesure, les paramètres d'analyse ont été modifiés. Ainsi, le temps d'accumulation a été fixé à trois minutes. Dans la même optique, la vitesse de balayage en potentiel a été augmentée. Pour cela, la largeur de la pulsation et du pas de potentiel ont été diminués. A l'inverse, l'amplitude de la pulsation et du pas de potentiel ont été augmentées. Il a ainsi été possible de réduire le temps d'analyse à environ quatre minutes (Tableau 3.6).

Tableau 3.6. Nouveaux paramètres d'analyse pour la détection du cuivre(II) par DPV

Paramètres	Valeurs
Vitesse d'agitation pendant accumulation	300 rpm
Potentiel d'accumulation	-0,6 V
Temps d'accumulation	3 minutes
Potentiel de départ	-0,4 V
Amplitude de la pulsation	180 mV
Largeur de la pulsation	2 ms
Amplitude du pas de potentiel	25 mV
Largeur du pas de potentiel	600 ms
Temps d'analyse	~ 4 minutes

Suite à l'optimisation du temps d'analyse, de nouveaux voltampérogrammes ont pu être obtenus pour différentes concentrations de cuivre(II). La Figure 3.13 présente ces différents voltampérogrammes après correction de la ligne de base. Comme précédemment, il est possible d'observer une augmentation de l'intensité du pic du cuivre(II) avec la concentration en solution.

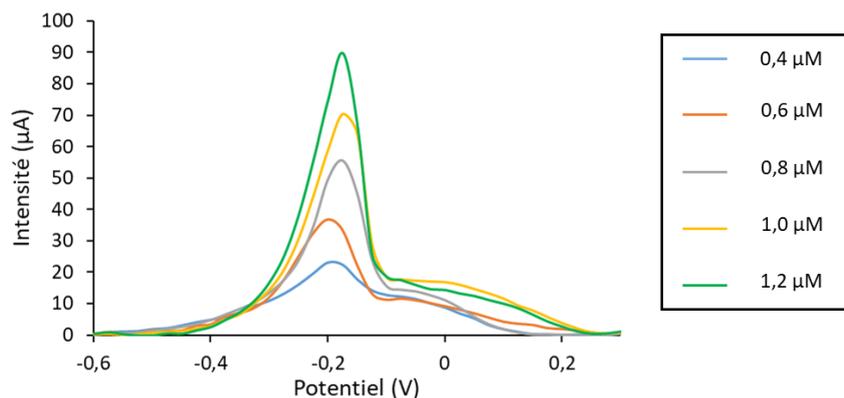


Figure 3.13. Superposition de voltampérogrammes du cuivre(II) obtenus avec l'IIP-CPE pour des concentrations de cuivre(II) de 0,4 µM ; 0,6 µM ; 0,8 µM ; 1,0 µM ; 1,2 µM dans une solution aqueuse de phosphate de potassium (0,1 M, pH = 7) (vs ECS)

En mesurant l'intensité des pics, une droite de calibration a pu être tracée (Figure 3.14). Comme dans l'étude préliminaire, il est possible d'observer une relation linéaire entre l'intensité du pic du cuivre(II) et la concentration de cuivre(II) en solution. De même, grâce aux valeurs obtenues par régression linéaire (utilitaire d'analyse d'Excel®) et à l'Equation 3.7, la LOD du capteur a été calculée comme étant égale à $5,9 \times 10^{-2}$ µM. La limite de quantification est, quant à elle, égale à 0,18 µM (Tableau 3.7). Ainsi ce changement de paramètres a non seulement permis de réduire le temps d'analyse d'un facteur trois mais également de réduire significativement la limite de détection, par un facteur six.

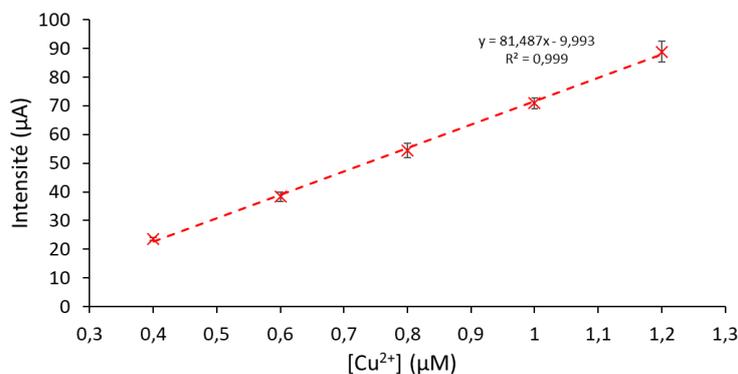


Figure 3.14. Droite de calibration de l'IIP-CPE avec les paramètres optimisés de DPV dans une solution aqueuse de phosphate de potassium (0,1 M, pH = 7)

Tableau 3.7. Limites de détection et de quantification de l'électrode IIP-CPE dans une solution aqueuse de phosphate de potassium (0,1 M, pH = 7)

	LOD	LOQ
µM	$5,9 \times 10^{-2}$	0,18
µg/L	3,75	11,43

La répétabilité de cette méthode a ensuite été vérifiée en réalisant la mesure de 1 μM de cuivre(II), quelques jours après sa fabrication, un mois après puis six mois après (Tableau 3.8). Non seulement l'électrode est répétable mais elle présente une stabilité d'au moins six mois.

Tableau 3.8. Répétabilité de l'électrode après fabrication, un mois et six mois après fabrication

	Valeur moyenne de l'intensité (μA)	Ecart-type relatif (%)
Electrode (après fabrication, neuf mesures)	69,6	3,7%
Electrode (1 mois après fabrication, neuf mesures)	69,9	3,3%
Electrode (6 mois après fabrication, trois mesures)	70,8	2,7%

Une étude de sélectivité a également été menée pour l'IIP-CPE avec ces nouveaux paramètres. Pour cela des mélanges binaires avec du Fe(III), du Zn(II) et du Pb(II) ont été réalisés avec une concentration molaire cinquante fois supérieure à celle du Cu(II). Comme le montre la Figure 3.15, malgré l'ajout d'interférents l'intensité du signal du cuivre(II) reste inchangée, indiquant encore une fois que le capteur a conservé les excellentes propriétés de sélectivité de l'IIP-EGDMA.

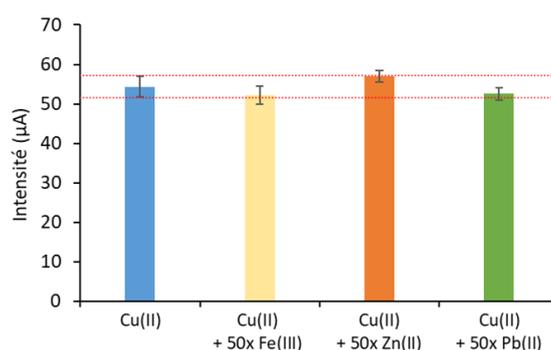


Figure 3.15. Etude de sélectivité pour une électrode IIP-CPE pour $[\text{Cu}^{2+}] = 0,8 \mu\text{mol/L}$ et $[\text{interférent}] = 40 \mu\text{mol/L}$ dans une solution aqueuse de phosphate de potassium (0,1 M, pH = 7) (vs ECS)

3.2.2.2. *Analyse d'échantillons réels*

Etant donné les performances analytiques prometteuses de ce capteur, il a été utilisé pour la détermination de la teneur en cuivre(II) de deux échantillons d'eau : un échantillon d'eau Evian® (eau minérale avec un résidu sec à 180°C de 345 mg/L) et un échantillon d'eau de mer (prélevé dans la rade de Toulon).

Pour l'analyse de l'eau Evian®, il a été nécessaire d'ajouter un électrolyte à la solution (0,1 M de phosphate de potassium, pH=7), sans quoi aucun signal n'était visible en électrochimie. L'intensité du signal du cuivre(II) a ensuite été mesurée avant et après ajout de 0,4 μM et 0,8 μM de cuivre(II) (Tableau 3.9). L'utilisation de la droite de calibration établie précédemment, a permis de calculer les concentrations après ajouts. Ainsi, par cette méthode, il a été possible

d'obtenir des taux de récupération proches de 100%. La mesure par ICP-OES, menée en parallèle au sein du LASEM, a permis de confirmer les quantités obtenues avant et après ajouts.

Tableau 3.9. Mesures pour la détermination du cuivre(II) pour une eau minérale Evian®

Concentration de Cu(II) ajoutée (μM)	Valeur moyenne de l'intensité (μA) (n= 3)	Concentration calculée avec la droite de calibration (μM)	Concentration déterminée par ICP-OES (μM)	Taux de récupération
-	-	-	<0,16 (<10 $\mu\text{g/L}$)	-
0,4	25,6 (\pm 3,8)	0,44	0,36 (23 $\mu\text{g/L}$)	110 %
0,8	53,2 (\pm 1,9)	0,78	0,76 (48 $\mu\text{g/L}$)	97,5 %

Pour la mesure de la teneur en cuivre(II) dans l'eau de mer, aucun électrolyte n'a été ajouté étant donné la forte teneur en sels présents naturellement. Comme pour l'eau minérale, les échantillons avant et après ajouts ont été étudiés par ICP-OES, au sein du LASEM. Cependant, en raison de la forte minéralisation de l'eau de mer, il a été nécessaire de réaliser des dilutions au vingtième. Par conséquent, la limite de quantification de cette méthode a été multipliée par vingt et est donc de seulement 200 $\mu\text{g/L}$ (3,15 μM) dans ce cas. L'échantillon sans ajout de cuivre(II) a donc également été analysé par polarographie au laboratoire MIO de l'Université de Toulon, ce qui a permis de déterminer la concentration de cuivre(II) à $135,1 \pm 3,8$ nM.

Tableau 3.10. Mesures pour la détermination du cuivre(II) pour un échantillon d'eau de mer

Concentration de Cu(II) ajoutée (μM)	Valeur moyenne de l'intensité (μA) (n= 3)	Concentration déterminée par ICP-OES (μM)	Concentration déterminée par polarographie (nM)
-	6,5 (\pm 2,6)	<3,15 (<200 $\mu\text{g/L}$)	135,1 (\pm 3,8)
0,4	31,3 (\pm 2,2)	<3,15 (<200 $\mu\text{g/L}$)	N/A
0,8	53,6 (\pm 3,7)	<3,15 (<200 $\mu\text{g/L}$)	N/A

Etant donné que, dans ce cas, l'électrolyte est différent de celui utilisé pour établir la droite de calibration, la méthode des ajouts standards a été utilisée. Pour cela, l'intensité du signal du cuivre a été mesurée sans ajout de cuivre(II) et après ajout de 0,4 μM et 0,8 μM de cuivre(II) (Tableau 3.10). Cette méthode permet de s'affranchir des effets d'interférence dus à la matrice et il est considéré que la variation d'intensité n'est due qu'à la variation en concentration de l'analyte [16]. Avec cette méthode, la concentration de l'analyte est calculée comme étant l'interception de la droite de régression linéaire obtenue après ajouts avec l'axe des abscisses. Grâce à la droite d'ajouts standards présentées en Figure 3.16, il est possible de calculer la concentration initiale comme étant d'environ 0,12 μM .

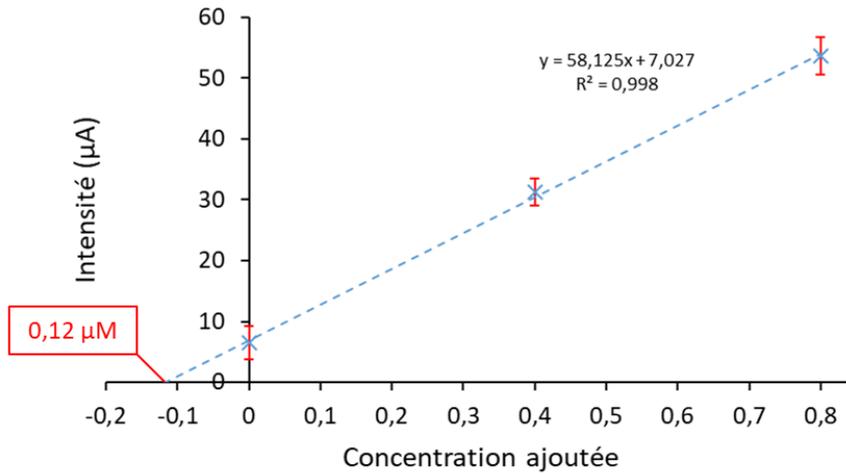


Figure 3.16. Détermination du cuivre(II) dans un échantillon d'eau de mer par la méthode des ajouts dosés

Ce résultat est proche de la valeur déterminée par polarographie, mais la concentration trouvée est en dessous de la limite de quantification de l'électrode déterminée dans l'eau ultrapure ($0,18 \mu\text{M}$). La valeur obtenue ici est donc à prendre avec précaution même si la méthode des ajouts dosés peut parfois permettre d'atteindre des LOQs plus basses que celle obtenues grâce à une droite d'étalonnage.

3.2.2.3. Comparaison à d'autres capteurs pour le cuivre(II)

Cette électrode à pâte de carbone a été comparée à différents types de capteurs du cuivre(II) modifiés avec des IIPs (électrochimiques, fluorescence, ...) rapportés dans la littérature (Tableau 3.11).

Tableau 3.11. Tableau comparatif des propriétés analytiques de capteurs modifiés avec des IIPs pour la détection du cuivre(II)

Type de méthode d'analyse	Type de modification	LOD (μM)	Réf.
QCM	Polymérisation <i>in situ</i> (FRP)	$8,0 \times 10^{-4}$	[17]
Fluorescence (Quenching CQD)	Fonctionnalisation de silice avec des quantum dots de carbone (CQD) et impression de surface avec des IIPs sur ces particules	2,86	[18]
Fluorescence (Quenching monomère)	Impression de surface de PVDF avec IIP fluorescent	$1,1 \times 10^{-1}$	[19]
Capteur plasmonique	Modification de surface d'or par « <i>Grafting Through</i> » d'IIP avec de l'allyl mercaptan	$2,7 \times 10^{-2}$	[20]
Electrochimie (Potentiométrie)	Particules d'IIP piégées dans une membrane	2	[21]
Electrochimie (Potentiométrie)	Particules d'IIP piégées dans une membrane	$8,4 \times 10^{-1}$	[22]
Electrochimie (Potentiométrie)	Particules d'IIP piégées dans une membrane	$7,60 \times 10^{-1}$	[23]
Electrochimie (Potentiométrie)	Electropolymérisation	$5,0 \times 10^{-1}$	[24]
Electrochimie (Potentiométrie)	Electrode à pâte de carbone avec MWCNT et particules d'IIP	$4,0 \times 10^{-1}$	[25]
Electrochimie (DPV)	Dépôt sur électrode de particules de Fe_3O_4 modifiées avec des IIPs par impression de surface	6	[26]
Electrochimie (DPV)	Electropolymérisation d'IIP	$2,7 \times 10^{-3}$	[27]
Electrochimie (DPV)	Modification d'électrode en or par « <i>Grafting To</i> » de particules d'IIP	$7,4 \times 10^{-5}$	[28]
Electrochimie (DPASV)	Réticulation <i>in situ</i> de chitosane	$1,50 \times 10^{-1}$	[29]
Electrochimie (DPASV)	Electrode à pâte de carbone avec particules d'IIP	$2,3 \times 10^{-2}$	[30]
Electrochimie (DPASV)	Electropolymérisation	$6,50 \times 10^{-3}$	[24]
Electrochimie (DPASV)	Electrode à pâte de carbone avec MWCNT et particules d'IIP	$5,35 \times 10^{-3}$	[31]
Electrochimie (DPASV)	Spin-coating d'IIP, de noir de carbone et d'un sol-gel sur l'électrode	$5,35 \times 10^{-4}$	[32]
Electrochimie (DPASV)	Modification de surface par spin coating et polymérisation <i>in situ</i> en présence de MWCNT	$2,5 \times 10^{-4}$	[33]
Electrochimie (DPASV)	Modification de surface par spin coating et polymérisation <i>in situ</i> d'une algue	$2,8 \times 10^{-5}$	[34]
Electrochimie (DPASV)	Electrode à pâte de carbone avec particules d'IIP	$5,9 \times 10^{-2}$	Ces travaux de thèse

Il est intéressant de noter qu'il existe une grande variation de limite de détection selon la méthode d'analyse utilisée. Pour un capteur de QCM (Quartz Crystal Microbalance), la limite de détection est de $8,0 \times 10^{-4} \mu\text{M}$ tandis que pour le meilleur capteur potentiométrique la limite de détection n'est que de $4,0 \times 10^{-1} \mu\text{M}$.

Pour mieux comparer les performances du capteur fabriqué dans ces travaux à celles des autres capteurs rapportés dans la littérature, une analyse statistique de la LOD des capteurs est présentée sous forme d'un diagramme en boîte (Figure 3.17).

Pour faciliter la lecture de ce diagramme, l'opposé du logarithme de la LOD (en μM) a été utilisé en axe des ordonnées. Le premier quartile (Q1) représente les 25% plus faibles valeurs de la série de données, la médiane les 50% plus faibles valeurs et le troisième quartile (Q3) les 75% plus faibles valeurs.

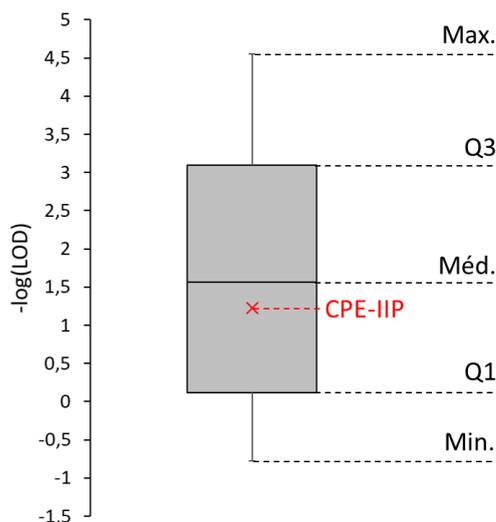


Figure 3.17. Diagramme en boîte des valeurs de LOD de capteurs recensés dans la littérature

Comme indiqué sur la Figure 3.17, l'électrode à pâte de carbone fabriquée dans le cadre de ces travaux de thèse se situe entre le premier quartile et la médiane, ce qui peut paraître satisfaisant. En revanche, en ne considérant que les capteurs voltampérométriques, il s'agit du capteur ayant la troisième plus grande LOD. Il est donc intéressant d'étudier les différences de fabrication avec les autres capteurs voltampérométriques pour mieux comprendre comment améliorer la limite de détection.

Les deux capteurs voltampérométriques présentant les LODs les plus élevées sont ceux qui ont été préparés par simple dépôt de particules d'IIP sur l'électrode [26,29]. Ces moins bonnes performances analytiques pourraient s'expliquer par plusieurs facteurs, abordés dans le chapitre 1 : une mauvaise surface de contact entre électrode et polymères ; l'absence d'utilisation d'additifs conducteurs pour compenser la modification avec un film polymère isolant...

L'électrode à pâte de carbone modifiée avec des particules d'IIPs préparée par Zhihua et al. présente une LOD proche de celle obtenue dans ces travaux [30]. L'autre électrode à pâte de carbone pour le cuivre(II), élaborée par Ashkenani et al., présente, quant à elle, une meilleure limite de détection [31]. Cela peut probablement s'expliquer par l'utilisation de nanotubes de

carbones (MWCNT), leur permettant de diminuer la LOD, comme il a été montré dans le chapitre 1. Enfin, les meilleurs capteurs en voltampérométrie semblent être ceux pour lesquels la polymérisation d'IIP a été réalisée *in situ* à la surface de l'électrode.

En particulier, Mazloun-Ardakani et al. propose l'électropolymérisation d'un IIP, basé sur le polypyrrole, directement sur une électrode en carbone vitreux, qui présente une LOD d'environ $6,50 \times 10^{-3} \mu\text{M}$ [24].

L'équipe de Prasad a, quant à elle, proposée différentes méthodes de polymérisation *in situ* :

- Le spin-coating et la polymérisation sol-gel en présence d'un additif conducteur (noir de carbone) [32].
- Le spin-coating et la polymérisation par FRP d'un polymère à base d'EGDMA en présence de MWCNT [33].
- Le spin-coating puis la réticulation de chaînes linéaires issues d'une algue (ayant des propriétés conductrices) par FRP [34].

Ces différentes voies de préparation leur ont permis d'atteindre des limites de détection comprises entre $5,35 \times 10^{-4} \mu\text{M}$ et 28 pM, probablement grâce à une bonne surface de contact et à de bonnes propriétés de conductivité apportées par des additifs [32,33] ou par le polymère [34].

Enfin, Di Masi et al. ont proposé une modification de surface avec des IIPs par « *Grafting to* ». Pour cela, ils ont d'abord formé une mono-couche auto-assemblées (SAM) à la surface de l'électrode en or puis ils ont réalisé le couplage entre la SAM et des nanoparticules d'IIP préformées. Cela leur a permis d'obtenir un capteur électrochimique ayant une LOD de 74 pM [28].

Il semblerait donc que le meilleur moyen d'améliorer les performances analytiques d'un IPECS soit de réaliser la modification *in situ* du polymère à la surface de l'électrode.

3.3. Conclusions

Dans ce chapitre, il a été possible d'étudier les propriétés d'adsorption des polymères synthétisés dans le chapitre 2. Des isothermes d'adsorption ont pu être établies et modélisées grâce au modèle de Freundlich. Ainsi, il a été possible d'observer un effet d'empreinte pour l'IIP-EGDMA. A l'inverse, l'IIP-MBA présente des propriétés de rétention similaires à celles du NIP-MBA (potentiellement à cause de la différence de surface spécifique entre l'IIP et le NIP dans ce cas). Une étude d'interférents a, en outre, permis de mettre en valeur la capacité de la MAH à améliorer la sélectivité des polymères les contenant et à confirmer l'effet d'empreinte

observé pour l'IIP-EGDMA. Ce dernier polymère a donc été utilisé pour la fabrication d'électrodes à pâte de carbone. L'étude de ce capteur a permis de mettre en évidence des propriétés analytiques satisfaisantes : LOD de $5,9 \times 10^{-2} \mu\text{M}$ ($3,75 \mu\text{g/L}$), pas d'influence sur l'intensité du signal du cuivre(II) d'un excès molaire de cinquante fois la concentration de cuivre(II) pour trois ions interférents (Fe(III), Zn(II), Pb(II)) et bonne répétabilité après six mois de fabrication. Cette électrode a également permis la détermination de la teneur en cuivre(II) d'échantillons d'une eau minérale et d'eau de mer. Enfin une comparaison avec d'autres IPECS pour la voltampérométrie a permis de proposer des voies alternatives de fabrication permettant d'atteindre des limites de détection plus faibles, qui seront explorées dans le chapitre 4.

Références

- [1] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Appl. Geochem.* 22 (2007) 249–275.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>
- [2] R. Umpleby, S. Baxter, A. Rampey, G. Rushton, Y. Chen, K. Shimizu, Characterization of the heterogeneous binding site affinity distributions in molecularly imprinted polymers, *J. Chromatogr. B.* 804 (2004) 141–149.
<https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2004.01.064>
- [3] S. Ghanavati Nasab, A. Semnani, M. Karimi, M. Javaheran Yazd, S. Cheshmekhezr, Synthesis of ion-imprinted polymer-decorated SBA-15 as a selective and efficient system for the removal and extraction of Cu(II) with focus on optimization by response surface methodology, *Analyst* 144 (2019) 4596–4612.
<https://doi.org/10.1039/C9AN00586B>
- [4] S. Rais, A. Islam, I. Ahmad, S. Kumar, A. Chauhan, H. Javed, Preparation of a new magnetic ion-imprinted polymer and optimization using Box-Behnken design for selective removal and determination of Cu(II) in food and wastewater samples, *Food Chem.* 334 (2021) 127563.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127563>
- [5] Y. Liu, J. Qiu, Z. Liu, L. Ni, Y. Jiang, C. Gong, X. Meng, F. Liu, G. Zhong, Tailor-made ion-imprinted polymer based on functionalized graphene oxide for the preconcentration and determination of trace copper in food samples, *J. Sep. Sci.* 39 (2016) 1371–1378.
<https://doi.org/10.1002/jssc.201501145>
- [6] Z. Dahaghin, H.Z. Mousavi, L. Boutorabi, Application of magnetic ion-imprinted polymer as a new environmentally-friendly nonocomposite for a selective adsorption of the trace level of Cu(II) from aqueous solution and different samples, *J. Mol. Liq.* 243 (2017) 380–386.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.018>
- [7] Z. Li, Q. Su, W. Jiang, L. Wu, Preparation of a thermosensitive surface imprinted polymer based on palygorskite for removal of copper (II) from environment aqueous solution, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* (2021) 1–16.
<https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1905805>
- [8] R. Msaadi, G. Yilmaz, A. Allushi, S. Hamadi, S. Ammar, M.M. Chehimi, Y. Yagci, Highly Selective Copper Ion Imprinted Clay/Polymer Nanocomposites Prepared by Visible Light Initiated Radical Photopolymerization, *Polymers* 11 (2019) 286.
<https://doi.org/10.3390/polym11020286>
- [9] H. Ebrahimzadeh, M. Behbahani, Y. Yamini, L. Adlnasab, A.A. Asgharinezhad, Optimization of Cu(II)-ion imprinted nanoparticles for trace monitoring of copper in water and fish samples using a Box–Behnken design, *React. Funct. Polym.* 73 (2013) 23–29.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.10.006>
- [10] M. Roushani, S. Abbasi, H. Khani, Synthesis and application of ion-imprinted polymer nanoparticles for the extraction and preconcentration of copper ions in environmental water samples, *Environ. Monit. Assess.* 187 (2015) 219.
<https://doi.org/10.1007/s10661-015-4468-8>
- [11] M. Shamsipur, A. Besharati-Seidani, Synthesis of a novel nanostructured ion-imprinted polymer for very fast and highly selective recognition of copper(II) ions in aqueous media, *React. Funct. Polym.* 71 (2011) 131–139.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.11.002>

- [12] N. Ashouri, A. Mohammadi, M. Shekarchi, R. Hajiaghaee, N. Adib, B. Akbari-Adergani, A nanostructure ion-imprinted polymer for the selective separation and determination of copper ions in aqueous solutions, *Desalination Water Treat.* (2015) 1–10. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1110724>
- [13] V. Yilmaz, O. Hazer, Ş. Kartal, Synthesis, characterization and application of a novel ion-imprinted polymer for selective solid phase extraction of copper(II) ions from high salt matrices prior to its determination by FAAS, *Talanta* 116 (2013) 322–329. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.05.047>
- [14] V. Yilmaz, Ş. Kartal, Preparation of a new Cu(II)-imprinted polymer and its application for the determination of trace copper in water samples by flame atomic absorption spectrometry, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 95 (2015) 106–120. <https://doi.org/10.1080/03067319.2014.994614>
- [15] G. Díaz-Díaz, D. Antuña-Jiménez, M. Carmen Blanco-López, M. Jesús Lobo-Castañón, A.J. Miranda-Ordieres, P. Tuñón-Blanco, New materials for analytical biomimetic assays based on affinity and catalytic receptors prepared by molecular imprinting, *TrAC Trends Anal. Chem.* 33 (2012) 68–80. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.09.011>
- [16] B.E.H. Saxberg, B.R. Kowalski, Generalized standard addition method, *Anal. Chem.* 51 (1979) 1031–1038. <https://doi.org/10.1021/ac50043a059>
- [17] Z. Yang, C. Zhang, Designing of MIP-based QCM sensor for the determination of Cu(II) ions in solution, *Sens. Actuators B Chem.* 142 (2009) 210–215. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.08.029>
- [18] Z. Wang, C. Zhou, S. Wu, C. Sun, Ion-Imprinted Polymer Modified with Carbon Quantum Dots as a Highly Sensitive Copper(II) Ion Probe, *Polymers* 13 (2021) 1376. <https://doi.org/10.3390/polym13091376>
- [19] Z. Xu, P. Deng, J. Li, S. Tang, Fluorescent ion-imprinted sensor for selective and sensitive detection of copper (II) ions, *Sens. Actuators B Chem.* 255 (2018) 2095–2104. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.09.007>
- [20] Z. Gerdan, Y. Saylan, M. Uğur, A. Denizli, Ion-Imprinted Polymer-on-a-Sensor for Copper Detection, *Biosensors* 12 (2022) 91. <https://doi.org/10.3390/bios12020091>
- [21] M.A. Abu-Dalo, A.A. Salam, N.S. Nassory, Ion Imprinted Polymer Based Electrochemical Sensor for Environmental Monitoring of Copper(II), *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 6780–6793
- [22] M. Yolcu, N. Dere, A novel copper selective sensor based on ion imprinted 2-vinylpyridine polymer, *Can. J. Chem.* 96 (2018) 1027–1036. <https://doi.org/10.1139/cjc-2018-0178>
- [23] M. Yolcu, N. Dere, All-solid-State Potentiometric Cu(II)-selective Sensor Based on Ion Imprinted Methacrylamide Polymer, *Electroanalysis* 30 (2018) 1147–1154. <https://doi.org/10.1002/elan.201700849>
- [24] M. Mazloum-Ardakani, M.K. Amini, M. Dehghan, E. Kordi, M.A. Sheikh-Mohseni, Preparation of Cu (II) imprinted polymer electrode and its application for potentiometric and voltammetric determination of Cu (II), *J. Iran. Chem. Soc.* 11 (2014) 257–262. <https://doi.org/10.1007/s13738-013-0295-4>
- [25] C. Topcu, G. Lacin, V. Yilmaz, F. Coldur, B. Caglar, O. Cubuk, I. Isildak, Electrochemical Determination of Copper(II) in Water Samples Using a Novel Ion-Selective Electrode Based on a Graphite Oxide-Imprinted Polymer Composite, *Anal. Lett.* 51 (2018) 1890–1910. <https://doi.org/10.1080/00032719.2017.1395035>

- [26] Z. An, W. Liu, Q. Liang, G. Yan, L. Qin, L. Chen, M. Wang, Y. Yang, X. Liu, Ion-Imprinted Polymers Modified Sensor for Electrochemical Detection of Cu²⁺, *Nano* 13 (2018) 1850140.
<https://doi.org/10.1142/S1793292018501400>
- [27] S. Di Masi, A. Pennetta, A. Guerreiro, F. Canfarotta, G.E. De Benedetto, C. Malitesta, Sensor based on electrosynthesised imprinted polymeric film for rapid and trace detection of copper(II) ions, *Sens. Actuators B Chem.* 307 (2020) 127648.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127648>
- [28] S. Di Masi, A. Garcia Cruz, F. Canfarotta, T. Cowen, P. Marote, C. Malitesta, S.A. Piletsky, Synthesis and Application of Ion-Imprinted Nanoparticles in Electrochemical Sensors for Copper (II) Determination, *ChemNanoMat* 5 (2019) 754–760.
<https://doi.org/10.1002/cnma.201900056>
- [29] P. Wei, Z. Zhu, R. Song, Z. Li, C. Chen, An ion-imprinted sensor based on chitosan-graphene oxide composite polymer modified glassy carbon electrode for environmental sensing application, *Electrochim. Acta.* 317 (2019) 93–101.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.136>
- [30] W. Zhihua, L. Xiaole, Y. Jianming, Q. Yaxin, L. Xiaoquan, Copper(II) determination by using carbon paste electrode modified with molecularly imprinted polymer, *Electrochim. Acta.* 58 (2011) 750–756.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.034>
- [31] H. Ashkenani, M.A. Taher, Selective voltammetric determination of Cu(II) based on multiwalled carbon nanotube and nano-porous Cu-ion imprinted polymer, *J. Electroanal. Chem.* 683 (2012) 80–87.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.08.010>
- [32] B.B. Prasad, D. Jauhari, A. Verma, A dual-ion imprinted polymer embedded in sol–gel matrix for the ultra trace simultaneous analysis of cadmium and copper, *Talanta* 120 (2014) 398–407.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.12.036>
- [33] D. Kumar, R. Madhuri, M. Prasad Tiwari, P. Sinha, B. Bali Prasad, Molecularly Imprinted Polymer-modified Electrochemical Sensor For Simultaneous Determination Of Copper And Zinc, *Adv. Mater. Lett.* 2 (2011) 294–297.
<https://doi.org/10.5185/amlett.indias.207>
- [34] B.B. Prasad, S. Fatma, Electrochemical sensing of ultra trace copper(II) by alga-OMNiIP modified pencil graphite electrode, *Sens. Actuators B Chem.* 229 (2016) 655–663.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.02.028>

**Chapitre 4 – Modification
d'électrodes et polymérisation *in situ***

Sommaire

Chapitre 4 – Modification d'électrodes et polymérisation <i>in situ</i>	137
4.1. Stratégie de modification de surface et méthodes de caractérisation	137
4.1.1. Mono-couches auto-assemblées (SAM) sur surface d'or	137
4.1.1.1. Formation de SAM.....	137
4.1.1.2. Stratégie de modification de surface par formation d'une SAM	139
4.1.2. Modification de surface par électropolymérisation.....	143
4.1.3. Méthodes de caractérisation de l'électrode	144
4.1.3.1. Voltampérométrie cyclique avec sonde externe.....	144
4.1.3.2. Voltampérométrie avec sonde interne.....	146
4.1.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	147
4.2. Modification de surface par formation de SAM.....	148
4.2.1. Nettoyage et caractérisation des électrodes d'or	149
4.2.2. Formation de SAM puis couplage <i>in situ</i> de l'iniferter.....	151
4.2.2.1. Formation de SAM.....	151
4.2.2.2. Couplage de la SAM avec un iniferter et polymérisation	153
4.2.3. Synthèse d'iniferter-thiol et formation de SAM	155
4.2.3.1. Ancrage et polymérisation d'un iniferter-disulfure.....	156
4.2.3.2. Ancrage et polymérisation d'un iniferter-thiol.....	159
4.3. Modification de surface par électropolymérisation.....	166
4.3.1. Electropolymérisation d'une aniline-iniferter	166
4.3.2. Photopolymérisation <i>in situ</i>	171
4.4. Conclusions	173
Références	174

Chapitre 4 – Modification d'électrodes et polymérisation *in situ*

En complément de l'élaboration de particules d'IIP et de leur utilisation dans des électrodes à pâte de carbone, une partie de ces travaux de thèse a été consacrée à la recherche de voies alternatives pour la fabrication de capteurs du cuivre(II) modifiés avec des polymères à empreintes. Comme cela a été mis en valeur dans le chapitre 1 et 3, il semblerait que l'utilisation de capteurs modifiés *in situ* permette d'atteindre des limites de détection plus faibles. Cela pourrait s'expliquer par un meilleur contact entre la surface de l'électrode et l'IIP. Pour atteindre cet objectif, les efforts de recherche se sont donc concentrés sur la modification *in situ* d'électrodes avec des IIPs.

La première partie de ce chapitre est consacrée aux méthodes choisies pour modifier les surfaces d'électrodes et à la description des méthodes de caractérisation électrochimiques utilisées pour étudier ces électrodes. Ensuite, l'ancrage de thiol-iniferters à la surface d'électrodes en or pour la polymérisation *in situ* d'un film polymère par « *Grafting from* » a été étudiée. Enfin, la dernière partie du chapitre décrit l'ancrage d'un iniferters par électropolymérisation sur des électrodes en carbone et la photopolymérisation contrôlée d'un film polymère.

4.1. Stratégie de modification de surface et méthodes de caractérisation

4.1.1. Mono-couches auto-assemblées (SAM) sur surface d'or

4.1.1.1. Formation de SAM

Pour réaliser le greffage sur des électrodes en or, la formation de mono-couches auto-assemblées (SAM) a été la technique initialement choisie. Ce phénomène d'auto-assemblage, découvert par Nuzzo et Allara dans les années 80, permet le recouvrement d'une surface d'or par des alcane-thiols, de façon ordonnée [1]. Il est important de noter que la plupart des études présentées ci-dessous, sur la formation et la stabilité des SAMs, ont été réalisées sur des surfaces d'or cristallin (111).

La SAM se forme typiquement grâce à l'établissement d'une liaison thiolate-or (S-Au) entre le groupement de tête soufré et la surface métallique. La chaîne alkyle de l'alcane-thiol contribue, quant à elle, à la stabilisation de la SAM [2,3]. Il est également possible de former des SAMs avec des molécules possédant un pont disulfure, avec des cinétiques de formation presque identiques à celles des alcane-thiols [4].

Le mécanisme de formation des SAMs a généralement lieu en quatre étapes : une première étape de physisorption de l'alcane-thiol sur la surface d'or ; suivi de la chimisorption de ces molécules dans une position « couchée » (parallèlement à la surface) ; puis par la nucléation de site où les molécules sont en position « debout » (quasi-perpendiculaires à la surface d'or) ; enfin, la surface est entièrement recouverte d'alcane-thiol, de façon ordonnée (Figure 4.1) [2,5]. Dans le cas des SAMs formées avec des molécules contenant des ponts disulfures, la liaison S-S se rompt lors de l'adsorption sur l'or pour former une liaison thiolate-or [2].

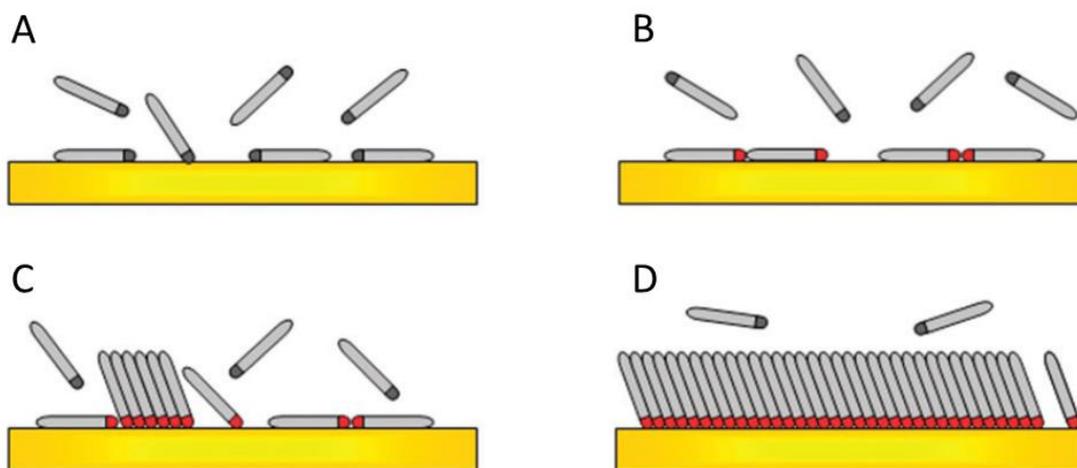


Figure 4.1. Schéma des étapes de formation d'une SAM (A) Physisorption de l'alcane-thiol ; (B) Chimisorption en conformation « couchée » ; (C) Nucléation de sites chimisorbés « debout » ; (D) Fin de la formation de la SAM (adaptée de [2])

Bien que cette méthode permette un recouvrement quasi-homogène de la surface, un de ses principaux inconvénients est la stabilité de la mono-couche formée [6]. En effet, les thiolates peuvent s'oxyder en présence d'ozone pour former des sulfinates et sulfonates, qui sont alors désorbés de la surface d'or [7]. Lee et al. ont, par exemple, montré que la morphologie de la surface d'or et la taille des grains d'or jouent un rôle important sur la vitesse de dégradation de la SAM [8]. Delamarche et al. ont, quant à eux, rapporté qu'une dégradation thermique pouvait également avoir lieu : une SAM formée avec du dodécane-thiol est complètement désorbée après quarante-huit heures de chauffage à 100°C [9]. L'équipe de Nuzzo et al. a aussi pu montrer qu'une dégradation, par désorption partielle de la SAM, pouvait avoir lieu en cas d'irradiation UV mais, que les SAMs avec des longueurs de chaînes croissantes présentaient une stabilité accrue [10]. Cette dégradation pourrait s'expliquer par la formation d'ozone à partir d'oxygène présent dans l'air sous irradiation UV. Enfin, Schoenfisch et al. ainsi que Willey et al. ont souligné le fait que ce type d'oxydation-désorption pouvait également avoir lieu à température

ambiante dans des conditions classiques de laboratoire, principalement à cause de l'ozone présent naturellement dans l'atmosphère [11,12].

La température d'utilisation, l'atmosphère, la structure de l'or, le stockage, la structure des molécules constituant la SAM et les solvants d'utilisation pourraient donc avoir des conséquences sur la stabilité et la désorption des SAMs formées. Il est donc nécessaire de travailler, *a minima*, dans une atmosphère inerte (argon) et à température ambiante.

4.1.1.2. Stratégie de modification de surface par formation d'une SAM

Comme il a été montré dans le chapitre 1, la fabrication d'électrodes modifiées avec des polymères à empreintes ioniques à partir de SAM n'a pas été explorée jusqu'à présent à l'exception de récents travaux réalisés par Di Masi et al. [13]. Cette équipe a décrit la formation d'une SAM sur une électrode commerciale en or avec un alcane-thiol comportant une fonction amine, le 2-aminoéthanthiol. Des nanoparticules de polymères à empreintes préformées et comportant des fonctions acides carboxyliques ont été greffées directement à la surface de l'électrode par réaction d'amidation avec la SAM. Cette méthode dite de « *Grafting to* » est illustrée dans la Figure 4.2.A.

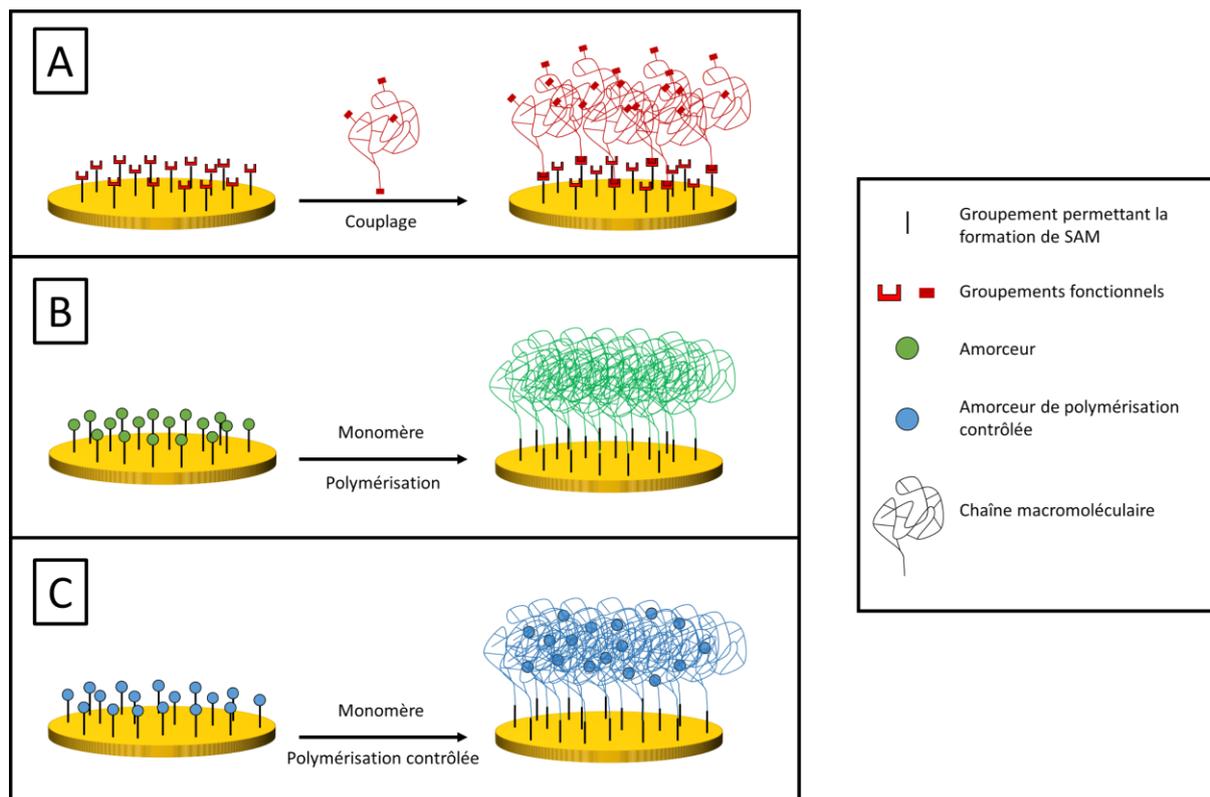


Figure 4.2. Electrode en or modifiée (A) avec une SAM puis « *Grafting to* » de chaînes macromoléculaires ; (B) avec un thiol ayant un groupement amorceur permettant le « *Grafting from* » de chaînes macromoléculaires ; (C) avec un thiol ayant un groupement amorceur de polymérisation radicalaire contrôlée pour réaliser le « *Grafting from* » d'un polymère avec des bouts de chaînes réactivables

Dans le cadre de ces travaux de thèse, une approche par « *Grafting from* » de l'IIP a été privilégiée. Il faudrait pour cela réaliser le greffage d'un amorceur à la surface de l'électrode par la formation d'une SAM (Figure 4.2.B et 4.2.C). L'avantage de cette méthode par rapport à la méthode « *Grafting to* » est qu'elle permet d'obtenir une meilleure densité de greffage en surface [14].

Parmi les deux types d'amorçage proposés dans la Figure 4.2, l'utilisation d'un amorceur de RDRP (« *reversible deactivation radical polymerization* ») a été privilégiée. En effet, cette méthode permet de contrôler la longueur des chaînes macromoléculaires et donc l'épaisseur du film polymère formé. Ce type de polymérisation est aujourd'hui largement appliqué pour la synthèse de MIP dans le but de contrôler la micro- et la nano-structure des polymères [15]. De plus, les films réticulés formés seront, non seulement d'une épaisseur maîtrisée mais également, plus homogènes. En effet, dans leur article de revue, Beyazit et al. ont mis en évidence que les polymères à empreintes obtenus par RDRP possèdent des systèmes réticulés plus homogènes que ceux obtenus par FRP, grâce à une meilleure distribution de nœuds de réticulation [16].

Parmi les différentes méthodes à disposition pour faire de la RDRP, les inconvénients de certaines rendent leur utilisation impossible dans le cadre de ces travaux. Ainsi l'ATRP (« *atom transfer radical polymerization* ») nécessite notamment l'utilisation de catalyseurs métalliques qui pourraient être problématique dans le cas de la synthèse de polymères à empreintes du cuivre(II) ; de même, la NMP (« *nitroxide-mediated polymerization* »), rarement utilisée dans le domaine des MIP/IIP, est limitante de par son incompatibilité avec la plupart des monomères méthacryliques [17].

Les agents RAFT (« *reversible addition-fragmentation chain transfer* ») et les iniferters, qui permettent également la RDRP, se démarquent des méthodes présentées précédemment par une meilleure compatibilité des monomères permettant la formation de différents types de polymères. Ils ont, par conséquent, été plus utilisés dans la synthèse de polymères à empreintes que les autres méthodes de RDRP [16].

Les photo-iniferters, découverts par l'équipe d'Otsu, ont été choisis pour ces travaux de thèse. Ils permettent la RDRP grâce à une fonction dithiocarbamate [18] (Figure 4.3). L'avantage de cette classe d'amorceurs est qu'ils permettent l'activation par rayonnement UV et non pas par un mécanisme thermique qui pourrait affecter négativement la stabilité des SAMs.

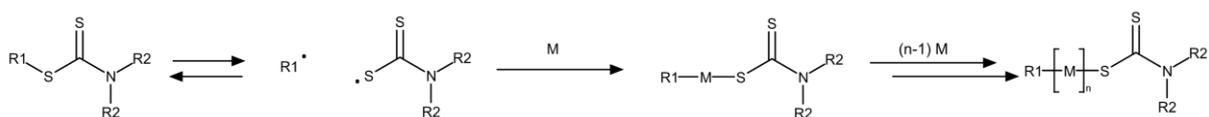


Figure 4.3. Mécanisme de polymérisation radicalaire par désactivation réversible avec un iniferters à base de dithiocarbamate

Ainsi, des molécules de type 4-X-(N,N-diéthyl-dithiocarbamoyle)méthyle)benzène (Figure 4.4) ont été choisies comme iniferters dans ces travaux de thèse. D'une part, en raison de leur fonction dithiocarbamate qui permet la formation d'un radical de façon réversible et, d'autre part, à cause du cycle aromatique qui facilite l'amorçage de la réaction sous irradiation UV [18].

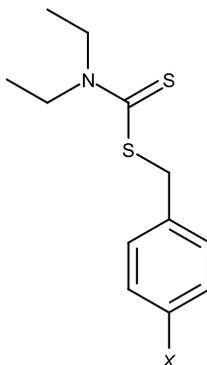


Figure 4.4. Type d'iniferters utilisés dans cette thèse, avec X un groupement fonctionnel

Pour l'ancrage d'un iniferters sur une surface d'or par formation d'une SAM, deux stratégies sont envisageables. Il est possible, soit de former une SAM avec un alcane-thiol ayant une fonctionnalité permettant sa post-modification par couplage avec un iniferters (Figure 4.5.A), soit de réaliser la synthèse d'un iniferters ayant une fonctionnalité thiol et de former la SAM *a posteriori* (Figure 4.5.B). Dans les deux cas, cela devrait permettre la photopolymérisation par « *Grafting from* » directement à partir de la surface d'or.

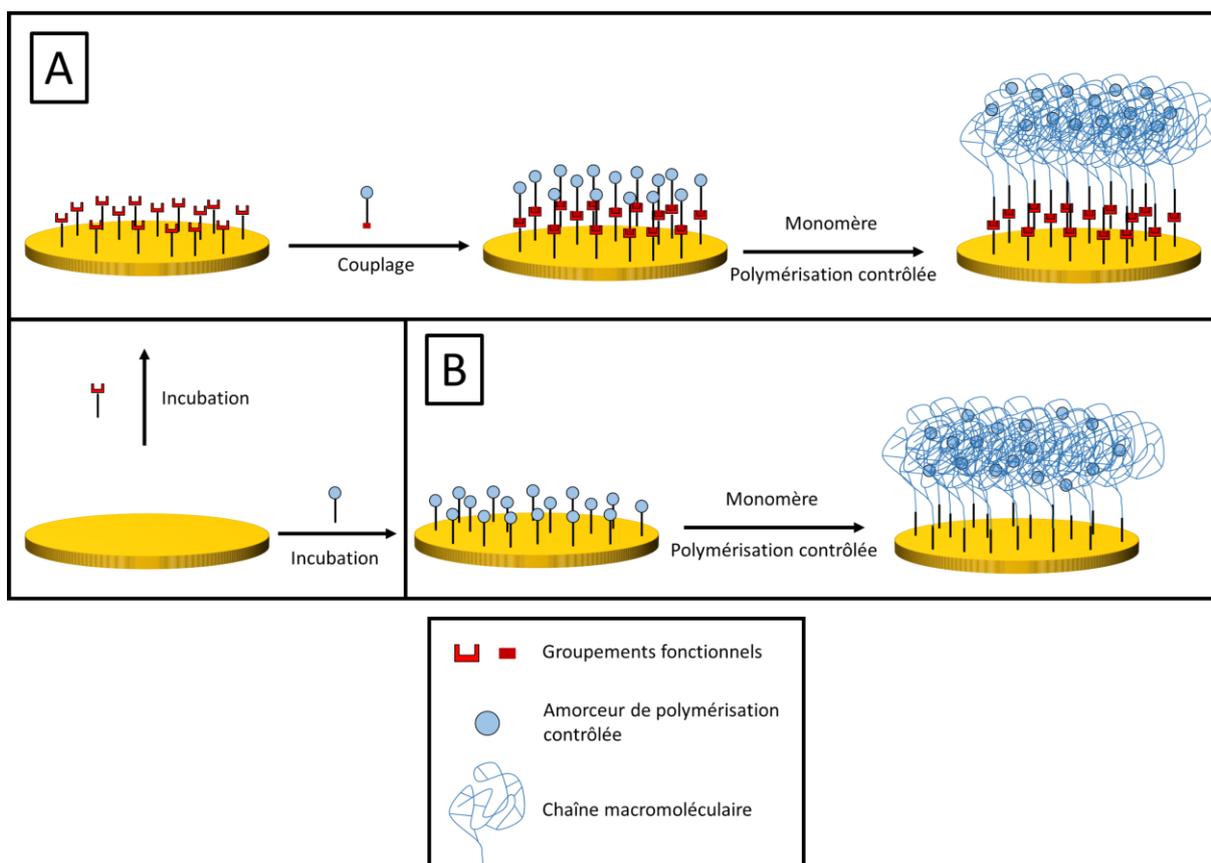


Figure 4.5. (A) Formation de SAM et couplage *in situ* avec un iniferters puis polymérisation contrôlée ; (B) Formation de SAM avec un iniferters-thiol puis polymérisation contrôlée

4.1.2. Modification de surface par électropolymérisation

Une autre voie de modification d'électrodes, simple à mettre en œuvre et présentée dans le chapitre bibliographique, est la modification de surface par électropolymérisation.

Ce type de polymérisation se réalise dans une cellule électrochimique soumise à un potentiel permettant l'oxydation d'un monomère électropolymérisable, très classiquement du pyrrole ou du thiophène. Cette réaction permet l'amorçage de la polymérisation qui a alors lieu directement sur l'électrode de travail. La formation de « l'électropolymère » (généralement appelé polymère conducteur de par ses propriétés conductrices d'électricité) dépend de plusieurs facteurs dont le monomère, le potentiel appliqué, l'électrolyte support (sel de fond pour rendre la solution conductrice d'électricité) et le matériau de l'électrode [19].

Dans le cas de la synthèse de polymères à empreintes, cette méthode a connu un essor important ces dernières années grâce à sa facilité de mise en œuvre [20], mais aussi à l'excellente adhésion des polymères ainsi préparés sur des surfaces [21]. Cependant, ce type de polymérisation présente une limitation majeure liée au fait que les monomères commerciaux utilisés sont principalement des monomères monofonctionnels : par conséquent, les électropolymères formés sont linéaires et non réticulés. Cela peut s'avérer problématique étant donné que les propriétés de sélectivité des polymères à empreintes proviennent en partie de leur haut niveau de réticulation qui permet de maintenir en place les cavités empreintes.

Pour former un IIP électropolymérisé efficace il faudrait donc, non seulement, synthétiser un agent réticulant électropolymérisable mais également un monomère fonctionnel adapté, permettant à la fois son électropolymérisation et la complexation d'une cible. Dans le cas de la synthèse d'IIP, la cible ionique pourrait d'ailleurs interférer avec l'électropolymérisation. La fabrication de capteurs à base d'IIPs par ce type de méthode nécessiterait donc d'importantes étapes d'optimisation.

Ivanova-Mitseva et al. ont proposé une méthode permettant de répondre à cette problématique [22]. En effet, ils ont dans un premier temps formé un électropolymère à base d'aniline avec des groupements iniferters pendants. Puis la photopolymérisation de monomères (acide méthacrylique, styrène) leur a permis d'obtenir un polymère hybride avec un squelette polyaniline et des greffons de natures diverses (acide polyméthacrylique ou polystyrène) formés lors de l'étape de photopolymérisation, directement à la surface d'électrodes. Il pourrait donc être intéressant d'adapter cette méthode pour la formation d'un film IIP directement à la surface d'électrodes (Figure 4.6).

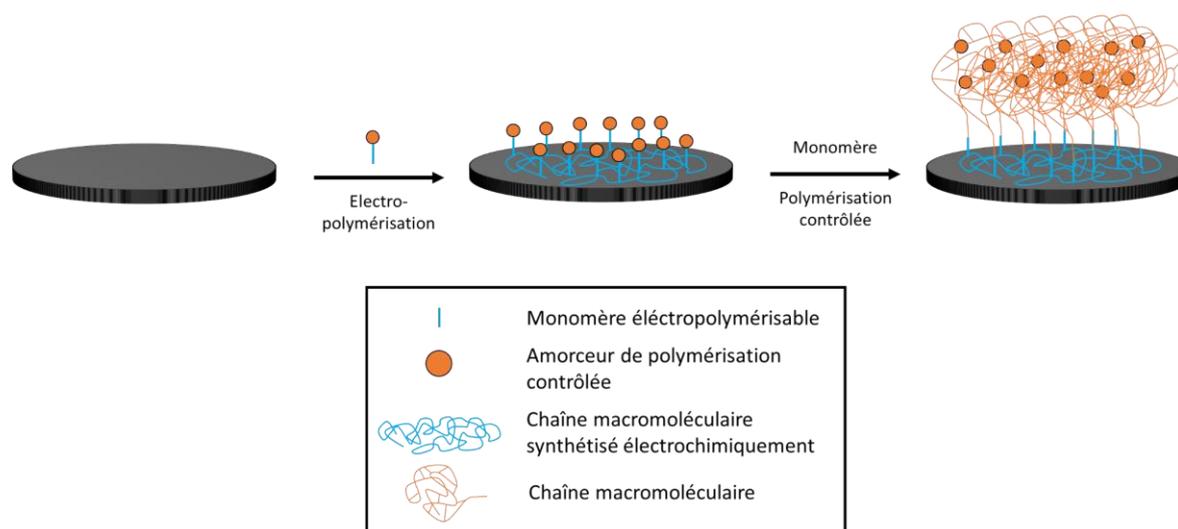


Figure 4.6. Modification d'électrodes par électropolymérisation d'un monomère comportant une fonction iniferter pendante puis polymérisation contrôlée par « *Grafting from* »

4.1.3. Méthodes de caractérisation de l'électrode

La modification des électrodes étant réalisée *in situ*, il peut s'avérer difficile ou impossible de suivre l'état de surface des électrodes grâce à des caractérisations physicochimiques « de routine » telles que la spectroscopie IRTF, la RMN, etc. Plusieurs méthodes électrochimiques ont donc été utilisées pour suivre les modifications de surface des électrodes utilisées.

4.1.3.1. Voltampérométrie cyclique avec sonde externe

L'étude de la réaction d'oxydo-réduction d'une sonde externe par voltampérométrie cyclique (CV) est un moyen simple à mettre en œuvre, permettant d'observer les modifications d'électrodes. En effet, dans le cas d'une électrode vierge, les électrons peuvent circuler « librement » de l'électrode jusque dans la solution. Il est alors possible d'observer l'oxydation et la réduction d'une sonde externe à la surface de l'électrode, dans ces travaux le ferrocyanure de potassium ($K_4Fe(CN)_6$) joue ce rôle. La Figure 4.7 présente la réaction d'oxydo-réduction du couple ferricyanure/ferrocyanure ainsi que la voltampérométrie cyclique associé à l'utilisation de ferrocyanure comme sonde externe. En théorie, le voltampérogramme de ce couple rédox est constitué d'une vague anodique et d'une vague cathodique de mêmes aires et dont les pics, anodique et cathodique (E_{pa} et E_{pc}), sont séparés par 59 mV ($\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$, souvent arrondi à 60 mV dans l'équation de Nernst) comme attendu pour un système à un électron en solution. Dans les faits, cette différence de potentiels est souvent supérieure en raison de la position des électrodes, de la conductivité de la solution, de la mobilité des espèces

chargées en solution qui influencent les valeurs obtenues, ce qui explique que pour les électrodes présentées dans ces travaux la différence de potentiels est supérieure à 60 mV.

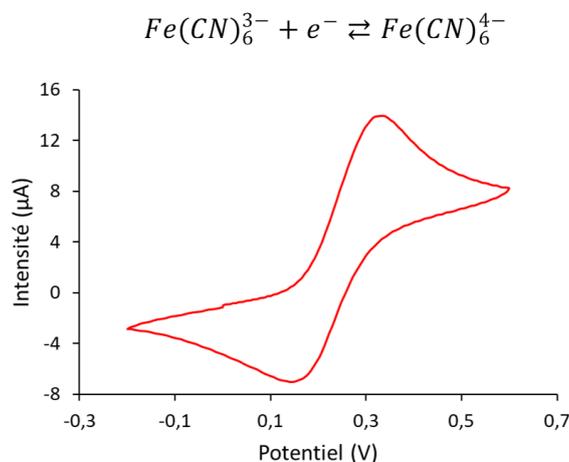


Figure 4.7. Réaction d'oxydo-réduction du couple ferricyanure/ferrocyanure et voltampérogramme obtenu par CV d'une solution de $K_4Fe(CN)_6$ (10mM) dans 0,1M KCl à 100 mV/s (*vs* ECS)

Cependant, toute modification de surface empêchant la bonne circulation d'électrons entre l'électrode de travail et l'électrode de référence causera une chute ohmique, caractérisée par l'écartement entre les pics d'oxydation et de réduction, c'est-à-dire une augmentation de ΔE , et/ou une diminution des intensités [23]. Cela peut aller jusqu'à entraîner la disparition totale du signal de la sonde externe, signifiant que l'électrode s'est passivée.

Ainsi, la Figure 4.8.A présente un voltampérogramme obtenu par voltampérométrie cyclique du couple ferricyanure/ferrocyanure, pour une électrode en or vierge avec un pic d'oxydation à environ $E_{pa} = 0,3V$ *vs* ECS et un pic de réduction à environ $E_{pc} = 0,15V$ *vs* ECS. La modification de cette même électrode avec une mono-couche auto-assemblée (SAM) de 11-mercaptoundécanol empêche la circulation des charges entre la surface de l'électrode et la solution conduisant à une disparition des vagues anodique et cathodique caractéristiques du couple ferricyanure/ferrocyanure (Figure 4.8.B). Cette méthode permet donc d'évaluer de façon qualitative l'état de la surface de l'électrode.

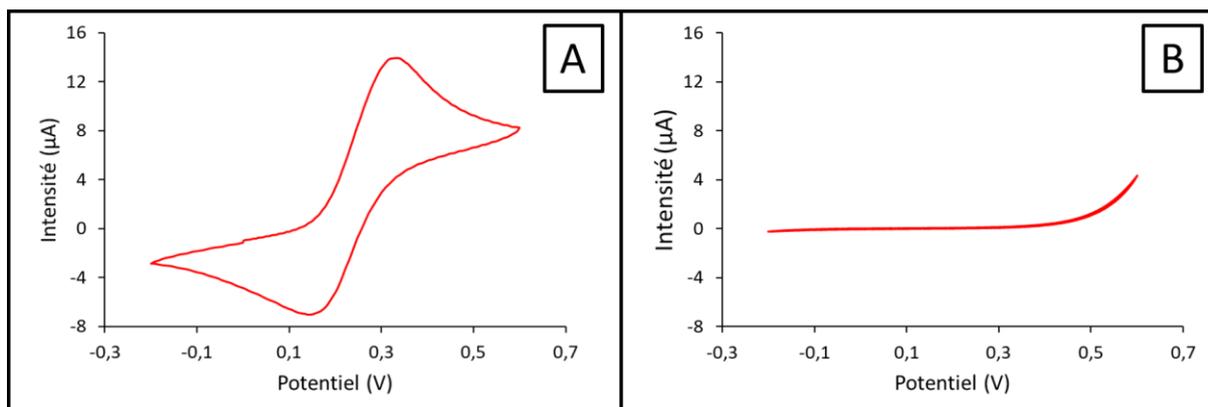


Figure 4.8. Voltampérométries obtenues par CV d'une solution de $K_4Fe(CN)_6$ (10 mM) dans 0,1M KCl à 100 mV/s (*vs* ECS) (A) pour une électrode en or vierge ; (B) pour une électrode en or modifiée avec une SAM de 11-mercaptopundécaneol

4.1.3.2. Voltampérométrie avec sonde interne

Dans certains cas, la caractérisation de l'état de surface par le suivi d'une sonde externe est insuffisante. En effet, il peut être difficile de distinguer une surface rendue isolante par la simple présence d'une SAM d'iniferter et une surface isolante à cause de la formation d'un film polymère. Pour pallier ce problème, l'utilisation d'une sonde interne a donc également été envisagée.

Chidsey et al. ont décrit la formation d'une SAM avec un groupement terminal ferrocène, générant un signal électrochimique et permettant de confirmer la présence de SAM sur l'électrode [24]. Un système semblable serait intéressant pour la caractérisation de surface de l'électrode. Cependant, dans le cas présent, il serait plus judicieux de placer la sonde interne dans le polymère plutôt que dans la SAM, pour pouvoir confirmer la formation ou non du polymère à la surface de l'électrode. Pour cela, le ferrocénylméthylméthacrylate (FcMMA) a été utilisé, il a été synthétisé selon un protocole établi précédemment au laboratoire [25]. Il s'agit d'un monomère générant un système rédox détectable par voltampérométrie cyclique même en étant intégré de façon covalente dans un polymère réticulé [26]. L'observation du signal du FcMMA en voltampérométrie est un moyen qualitatif permettant de confirmer la présence de polymère à la surface de l'électrode (Figure 4.9.B).

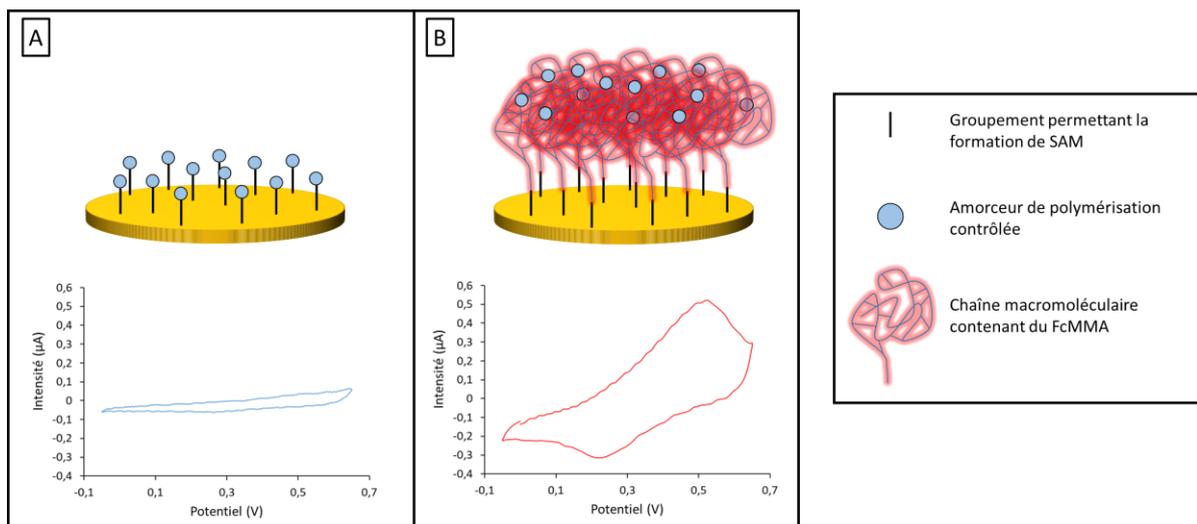


Figure 4.9. Schéma de fonctionnement de la sonde interne par CV dans 0,1M KCl à 100 mV/s (*vs* ECS) : (A) En l'absence de FcMMA, aucun signal n'est observé ; (B) En présence de FcMMA, observation d'un système d'oxydo-réduction

4.1.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Enfin, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une autre méthode utilisée pour la caractérisation « de routine » d'électrodes. Cette technique permet la détermination de l'impédance d'un système par l'application, à une solution contenant une sonde externe (comme le ferrocyanure de potassium, par exemple), d'un potentiel avec une variation de fréquence. L'impédance obtenue lors de la mesure peut alors être présentée sous forme de diagramme de Nyquist qui permet de décomposer la partie réelle de l'impédance (axe des abscisses) et la partie imaginaire de l'impédance (axe des ordonnées) [27].

Ce genre de diagramme, obtenu généralement sous forme d'un demi-cercle, peut être ajusté à des circuits équivalents, comme le circuit de Randles simplifié (Figure 4.10). Ce circuit permet ainsi de calculer les valeurs des différents éléments constitutifs : la résistance de la solution (R_{sol}), la résistance au transfert de charge (R_{ct}) et le condensateur de double couche (C_{dl}). Il est également possible d'ajouter ou de retirer des éléments (comme l'impédance de Warburg, Z_0 , dans le cas d'un circuit équivalent de Randles) permettant de mieux s'ajuster au diagramme obtenu expérimentalement.

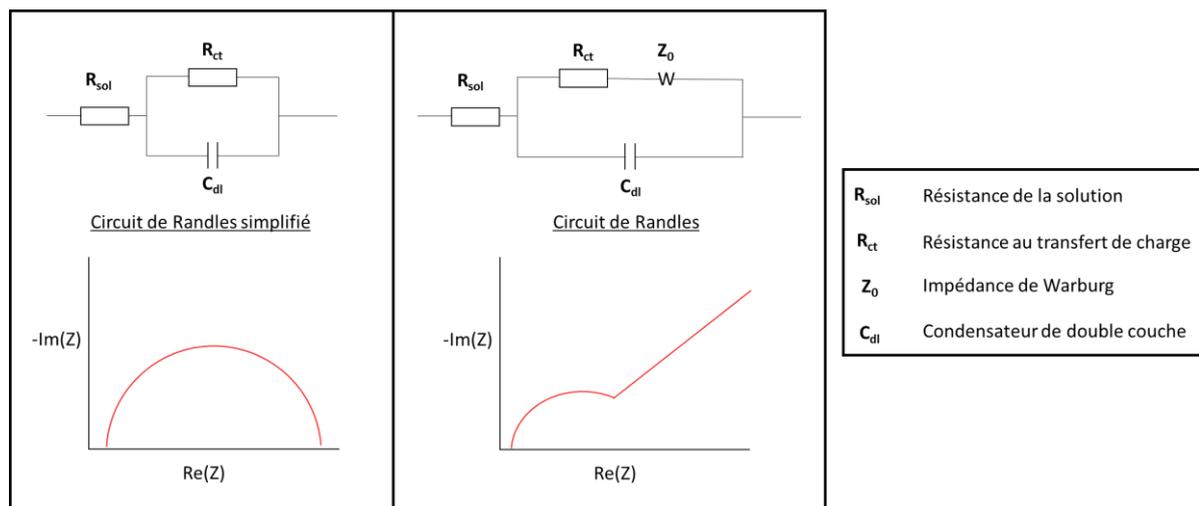


Figure 4.10. Circuits équivalents de Randles simplifié et Randles et diagramme de Nyquist associés

Dans le cas du circuit équivalent de Randles ou de Randles simplifié, la valeur de la résistance au transfert de charge (R_{ct}) peut servir à évaluer si la surface est rendue isolante ou non. Plus la résistance au transfert de charge est élevée, plus il est difficile pour le courant de passer entre l'électrode et la solution, la R_{ct} sera donc plus élevée. Cela se traduit par une augmentation du diamètre du demi-cercle sur le diagramme de Nyquist.

Garcia-Mutio et al. ont utilisé cette méthode de caractérisation pour étudier une électrode modifiée avec un MIP pour la détection du 4-éthylphénol [28]. Pour s'assurer qu'un film a bien été formé à la surface de leur électrode, ils ont déterminé la résistance au transfert de charge (grâce au modèle de Randles et de Randles simplifié) d'une électrode vierge, de cette électrode après ancrage d'un iniferter et après synthèse d'un film de MIP ou de NIP. Ils observent alors une augmentation de la résistance qui passe de 11,34 k Ω (électrode vierge) à 31,19 k Ω (électrode modifiée avec un iniferter) puis à 13,7 M Ω et 29,4 M Ω après la formation du MIP et du NIP, respectivement. Ces résultats leur permettent d'affirmer qu'ils ont réussi à modifier leurs électrodes avec succès.

La formation d'un film polymère formé sur l'électrode peut donc être évaluée grâce à la résistance au transfert de charge obtenue par ajustement des modèles sur les valeurs expérimentales.

4.2. Modification de surface par formation de SAM

Dans le cas de ces travaux de thèses, des micro-électrodes d'or ont été utilisées (Figure 4.11). Ces électrodes ont été fournies gracieusement par la société KLEARIA avec laquelle le

laboratoire MAPIEM collabore sur un projet ERANET MarTERA. Elles sont fabriquées par dépôt physique par phase vapeur, sont amorphes et ne présentent pas de cristallinité.



Figure 4.11. Photographie d'une micro-électrode en or, utilisée pour la formation de SAM

4.2.1. Nettoyage et caractérisation des électrodes d'or

Préalablement à l'utilisation des électrodes d'or pour y former des mono-couches auto-assemblées, il est nécessaire de les nettoyer afin d'éliminer toutes les impuretés physisorbées ou chimisorbées qui pourraient affecter la qualité des SAMs. Pour cela, un protocole de nettoyage a été proposé par le fournisseur des électrodes : trois lavages successifs à l'acétone, à l'éthanol et à l'eau ; suivi d'un lavage électrochimique par voltampérométrie cyclique entre -0,2V et 1,5V *vs* ECS dans une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ (1M). Ce lavage est caractérisé par une oxydation de l'or à environ 1,4V puis une réduction de ses oxydes à 0,9V (Figure 4.12) [29].

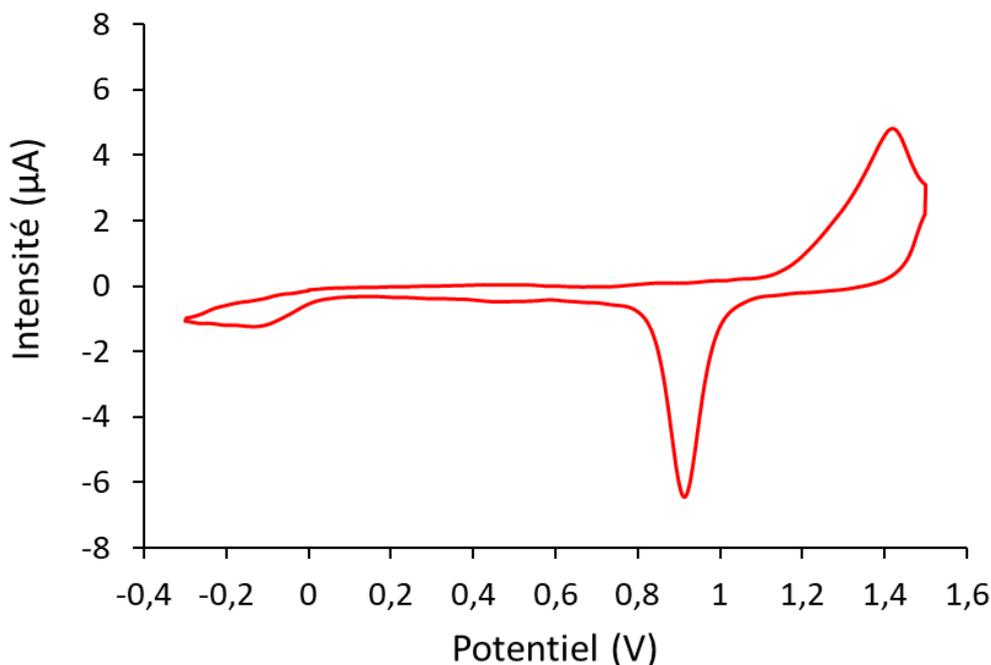


Figure 4.12. Voltampérogramme du lavage électrochimique d'une électrode d'or (lavée à l'acétone, à l'éthanol et à l'eau) dans une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 (1M) par voltampérométrie cyclique (100mV/s) (vs ECS)

Etant donné l'influence de l'état de surface sur la stabilité et la qualité des SAMs, une autre étape de lavage chimique a été envisagée : l'utilisation d'une solution piranha (acide sulfurique/eau oxygénée 70/30).

Pour étudier l'utilité ou non de cette étape, la formation de deux types de SAMs a été suivie par impédance : des SAMs préparées soit avec un alcane-thiol, soit avec un composé disulfuré. Pour cela, une première série d'électrodes ont été lavées selon les recommandations du fournisseur (sans lavage piranha) puis incubées soit dans une solution de 11-mercaptoundécanol soit dans une solution du disulfure BDC-CA (une description plus complète de ce composé est présentée en section 4.2.2.1). Une deuxième série d'électrodes a ensuite été étudiée en réalisant le lavage avec la solution piranha avant le lavage électrochimique puis en incubant avec le 11-mercaptoundécanol ou le BDC-CA.

Tableau 4.1. Valeurs de résistance obtenues par EIS après formation de SAM sans et avec lavage avec une solution piranha

	R sans lavage piranha ($k\Omega$)	R avec lavage piranha ($k\Omega$)
Electrode vierge	6,6	9,1
11-mercaptoundécanol	41,8	$6,3 \times 10^3$
BDC-CA	31,5	281,1

Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 4.1. Ils mettent en évidence que le nettoyage avec une solution piranha a peu d'impact sur la résistance des électrodes vierges. En

revanche, la forte augmentation de la résistance mesurée dans le cas de la formation de SAMs avec l'alcane-thiol et le disulfure pour les électrodes lavées avec une solution piranha signifie que la surface de ces électrodes est mieux recouverte. Cette méthode de lavage a donc été retenue pour le nettoyage des électrodes. Des photographies de MEB à plusieurs grossissements d'une électrode lavée avec le procédé optimisé sont présentées en Figure 4.13. Elles permettent de mettre en évidence la présence de grains d'or aux plus forts grossissements.

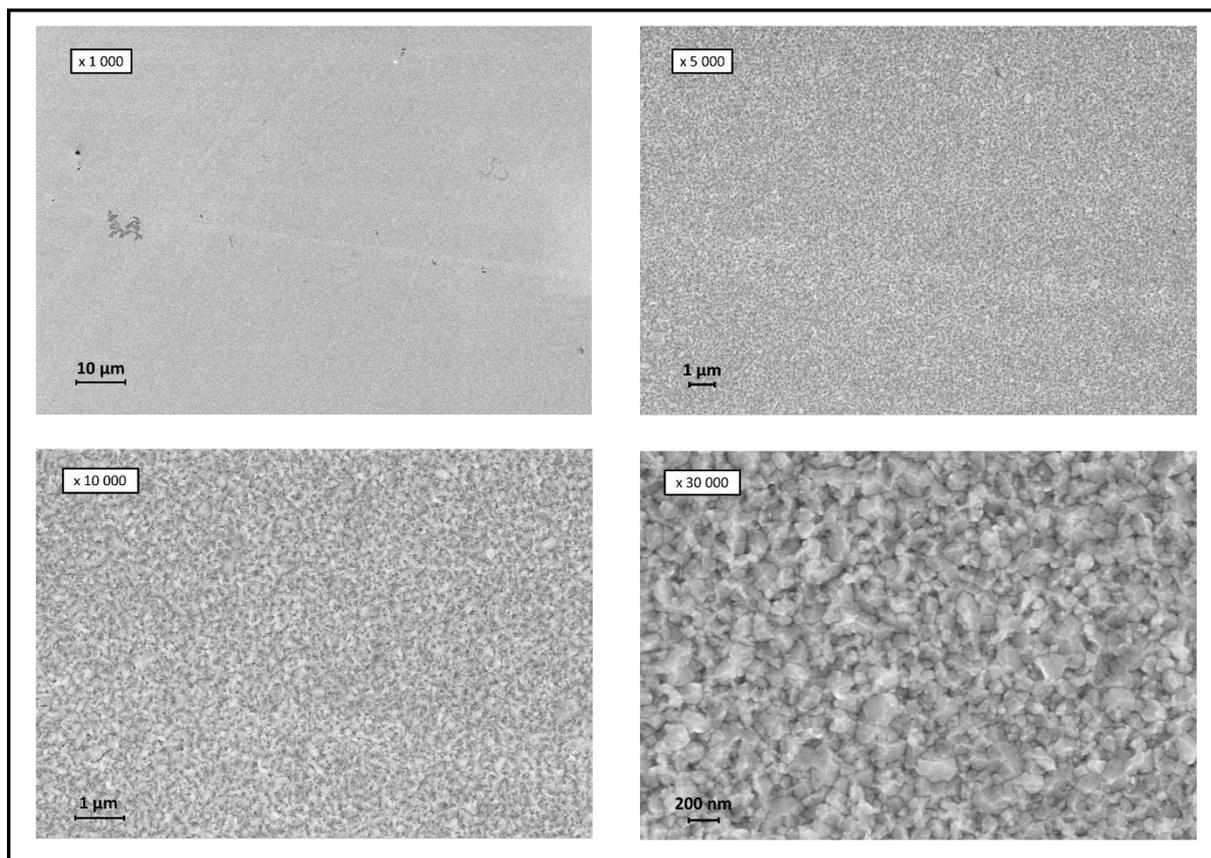


Figure 4.13. Photographies MEB d'une électrode vierge après lavage avec une solution piranha à plusieurs grossissements

4.2.2. Formation de SAM puis couplage *in situ* de l'iniferter

4.2.2.1. Formation de SAM

La première voie de modification envisagée met en jeu la formation d'une SAM sur l'électrode d'or puis le couplage *in situ* avec un iniferter (Figure 4.5.A). Afin de former les SAMs initiales qui doivent présenter une fonction réactive permettant ce couplage, trois mercapto-alcools ont été étudiés : le 2-mercaptoéthanol, le 6-mercaptohexanol et le 11-mercaptoundécaneol, avec respectivement des chaînes alkyles de 2, 6 et 11 atomes de carbone. L'objectif est de vérifier si la longueur des chaînes affecte la formation et la stabilité de la SAM.

Les électrodes vierges lavées puis séchées ont été immergées dans une solution contenant le mercapto-alcool et préalablement dégazée avec de l'argon pour réduire les risques de désorption. L'incubation a été réalisée pendant une journée à 4°C dans l'obscurité. La CV du ferrocyanure de potassium (Figure 4.14) et l'EIS (Tableau 4.2) ont ensuite été enregistrées pour ces électrodes.

Dans le cas du 2-mercaptoéthanol, aucun changement n'est observé en CV après incubation (Figure 4.14.A). De même, la valeur de résistance mesurée par EIS n'a pas augmenté. Il est possible d'avancer l'hypothèse que, la chaîne alkyle étant très courte, la SAM de 2-mercaptoéthanol n'est pas suffisamment stable et se serait désorbée.

Pour le 6-mercaptohexanol, il a été possible d'observer une très légère chute ohmique en CV (Figure 4.14.B) du couple ferricyanure/ferrocyanure associée à une augmentation de la résistance déterminée par EIS. Cela pourrait être dû à un recouvrement partiel ou total de l'électrode.

En ce qui concerne le 11-mercaptoundécanol, avec la chaîne alkyle la plus longue, il est possible d'observer une disparition totale du signal du couple ferricyanure/ferrocyanure en CV, due à une grande chute ohmique (Figure 4.14.C). Cela indique que la surface de l'électrode est *a priori* intégralement recouverte. Cette conclusion est confirmée par la valeur de résistance déterminée par EIS, de 6,3 M Ω , soit près de mille fois la valeur obtenue pour une électrode vierge.

Cette différence de comportement entre les différents mercapto-alcools pourrait s'expliquer par une différence de stabilité selon la longueur de chaîne, avec une plus grande stabilité pour les chaînes plus longues [10]. Etant donné qu'il n'a pas été possible de confirmer la présence d'une SAM de 2-mercaptoéthanol, seules les électrodes modifiées avec le 6-mercaptohexanol et le 11-mercaptoundécanol ont été utilisées pour la modification par couplage avec un iniferter.

Tableau 4.2. Récapitulatif des résistances au transfert de charge obtenues par EIS pour les différentes électrodes

Thiol utilisé pour la SAM	R _{ct} moyenne électrode vierge (k Ω)	R _{ct} après incubation (k Ω)
2-mercaptoéthanol	6,4	0,3
6-mercaptohexanol	6,4	47,3
11-mercaptoundécanol	6,4	6,3 x 10 ³

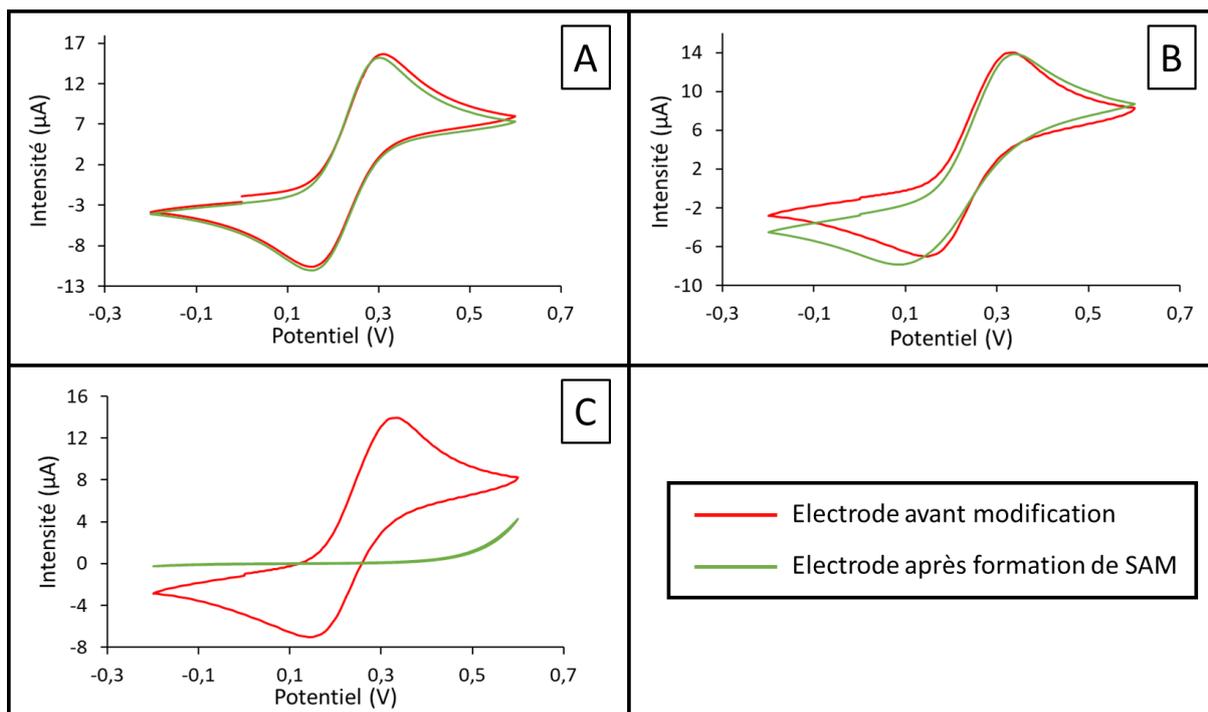


Figure 4.14. CV d'une solution de $K_4Fe(CN)_6$ (10 mM) dans 0,1M KCl à 100 mV/s (*vs* ECS) d'une électrode en or modifiée (A) avec du 2-mercaptoéthanol ; (B) avec du 6-mercaptohexanol ; (C) avec du 11-mercaptoundécaneol

4.2.2.2. Couplage de la SAM avec un iniferter et polymérisation

Afin de réaliser le couplage entre les SAMs et l'iniferter, du BDC-NHS (ester N-succinimide de l'acide 4-(N,N-diéthylthiocarbamoylméthyle)benzoïque) a été synthétisé selon un protocole établi par Kitano et al., avec un rendement global de 66% [30,31] (Figure 4.15). Dans un premier temps, l'acide 4-(N,N-diéthylthiocarbamoylméthyle)benzoïque (BDC) a été formé par substitution nucléophile de l'acide 4-bromométhylbenzoïque par du N,N-diéthylthiocarbamate de sodium. Ensuite, ce composé a été fonctionnalisé par de la N-hydroxysuccinimide (NHS), en présence de l'agent de couplage EDC (1-éthyl-3-(3'-diméthylaminopropyl)carbodiimide). L'introduction de NHS, qui est un bon groupe partant, devrait permettre de coupler l'iniferter à la SAM par une réaction d'estérification *in situ* avec les fonctions alcools des mercapto-alcools ayant servi à préparer la SAM.

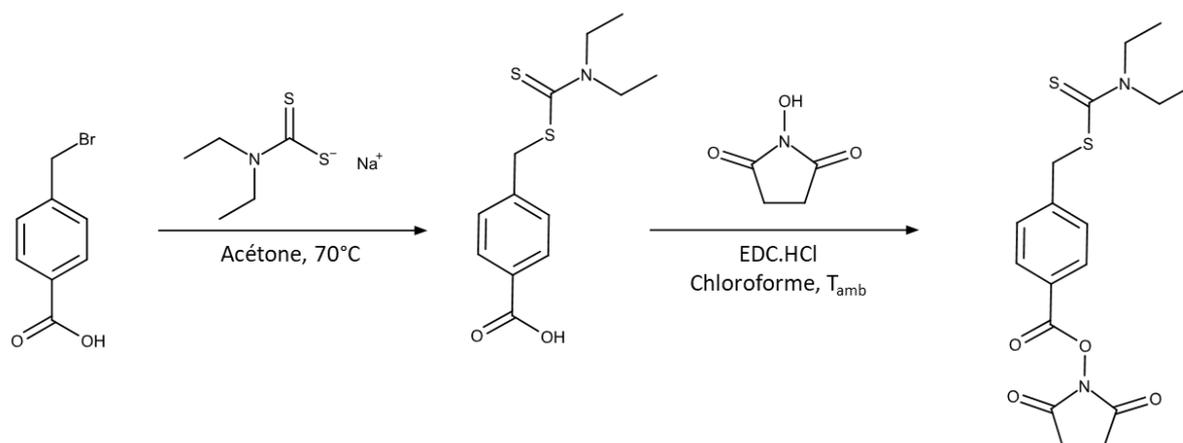


Figure 4.15. Schéma de synthèse du BDC-NHS

Pour réaliser le couplage *in situ*, les électrodes ont été mises en contact pendant 18 heures avec une solution de BDC-NHS dans le chloroforme (160 mM), à température ambiante et à l'abri de la lumière. Elles ont ensuite été rincées à l'eau puis étudiées par EIS et CV.

Une forte diminution de la résistance déterminée par EIS est observée, après couplage, pour les deux électrodes étudiées modifiées avec du 6-mercaptohexanol et du 11-mercaptopundécanol (Tableau 4.3).

Les valeurs de ΔE obtenues par CV, sont en accord avec la diminution de la résistance mesurée en EIS : les valeurs se réduisent après couplage avec du BDC-NHS (Tableau 4.4). Cela pourrait indiquer qu'une partie (pour le 11-mercaptopundécanol) ou l'intégralité (dans le cas du 6-mercaptohexanol) de la SAM aurait pu être décrochée lors du couplage avec le BDC-NHS. Par conséquent, uniquement l'électrode modifiée avec du 11-mercaptopundécanol a été utilisée pour la formation d'un polymère *in situ*.

Pour cela, cette électrode a ensuite été placée dans de l'EGDMA et irradiée pendant six heures à 365 nm avant d'être caractérisée par CV et EIS. La résistance obtenue par EIS chute d'environ 50%, à une valeur proche de la résistance de l'électrode vierge (Tableau 4.3). De même, la valeur de ΔE a également diminué légèrement. Il se pourrait donc que la SAM se soit complètement désorbée.

Tableau 4.3. Récapitulatif des résistances au transfert de charge obtenues par EIS pour les différentes électrodes

Thiol utilisé pour la SAM	R_{ct} moyenne électrode vierge ($k\Omega$)	R_{ct} après incubation ($k\Omega$)	R_{ct} après couplage ($k\Omega$)	R_{ct} après 6h de polymérisation ($k\Omega$)
6-mercaptohexanol	6,4	47,3	3,2	-
11-mercaptopundécanol	6,4	$6,3 \times 10^3$	27,6	11,7

Tableau 4.4. Récapitulatif des résultats obtenus par CV du couple ferricyanure/ferrocyanure de potassium

Thiol utilisé pour la SAM	ΔE électrode vierge (V)	ΔE après incubation (V)	ΔE après couplage (V)	ΔE après polymérisation (V)
6-mercaptohexanol	0,19	0,25	0,18	-
11-mercaptoundécanol	0,19	>0,8	0,28	0,26

De plus, l'observation au MEB de l'électrode modifiée avec du 11-mercaptoundécanol n'a pas permis de mettre en évidence la présence d'une couche de polymère. En effet, il est possible d'observer à la surface de l'électrode les grains d'or mis en évidence lors de l'observation de l'électrode vierge (Figure 4.16.A). Il a cependant été possible d'observer une structure d'environ 3 μm de long (partie inférieure de la photographie MEB, Figure 4.16.B), qui pourrait être un polymère. Néanmoins, le reste des zones observées ne présentent pas de structures similaires.

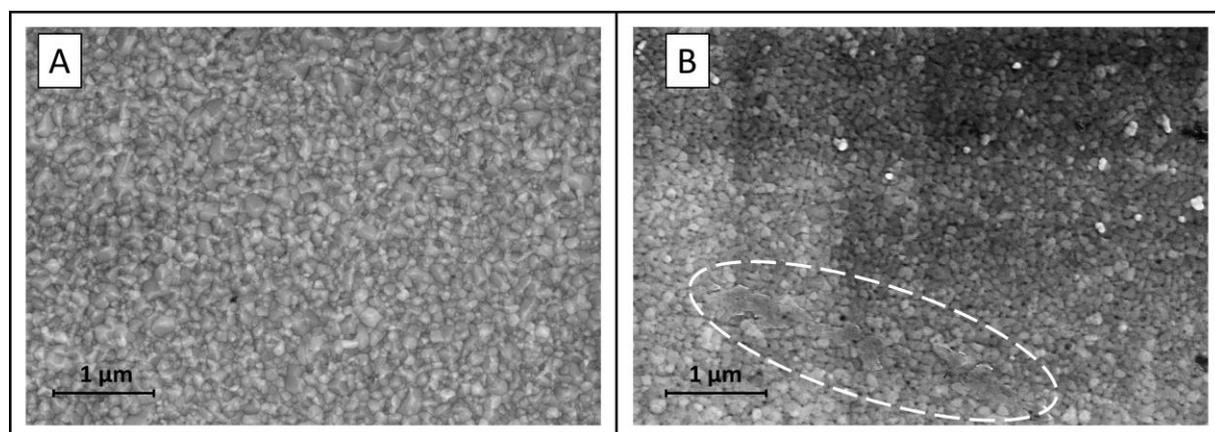


Figure 4.16. Photographies de MEB (A) d'une électrode vierge ; (B) d'une électrode modifiée avec une SAM de 11-mercaptoundécanol, couplée avec un iniferter puis irradiée en présence d'EGDMA

Cette étude a mis en évidence une stabilité croissante de la SAM avec la longueur de la chaîne alkyle du mercapto-alcool. Toutefois, même avec une chaîne de 11 carbones, les résultats obtenus en EIS et les observations réalisées par MEB ne permettent pas de conclure à la formation d'un film homogène de polyEGDMA à la surface des électrodes avec cette voie de fixation de l'iniferter. En effet, il semblerait que les SAMs formées initialement avec les mercapto-alcools se soient désorbées au cours de l'utilisation de ces électrodes, notamment après l'étape de couplage avec l'iniferter.

4.2.3. Synthèse d'iniferter-thiol et formation de SAM

Etant donné les résultats obtenus en section 4.2.2, la deuxième voie de formation de SAM à partir d'un iniferter comportant une fonction thiol ou disulfure a été explorée (Figure 4.5.B). En effet, en éliminant l'étape de couplage entre la SAM et l'iniferter, les risques d'instabilité et

de désorption de la SAM devraient être limités et donc permettre la polymérisation *in situ* d'un polymère. Un iniferter-disulfure, le BDC-CA, ainsi qu'un iniferter-thiol, le MH-*o*-iniferter, ont donc été synthétisés (Figure 4.17).

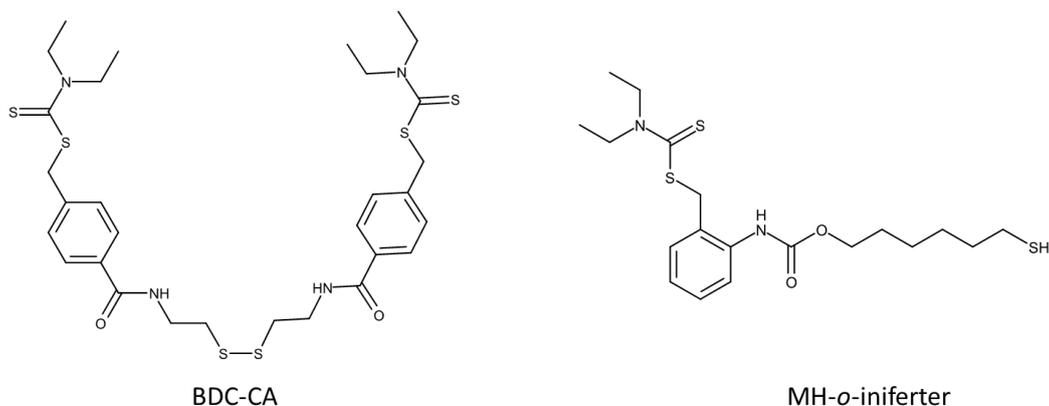


Figure 4.17. Structures chimiques des iniferters utilisés pour la formation de SAM

4.2.3.1. Ancrage et polymérisation d'un iniferter-disulfure

Le BDC-CA a été synthétisée par amidation du BDC-NHS avec de la cystamine, avec un rendement de 62%, selon le protocole établi par Kitano et al. [31] (Figure 4.18).

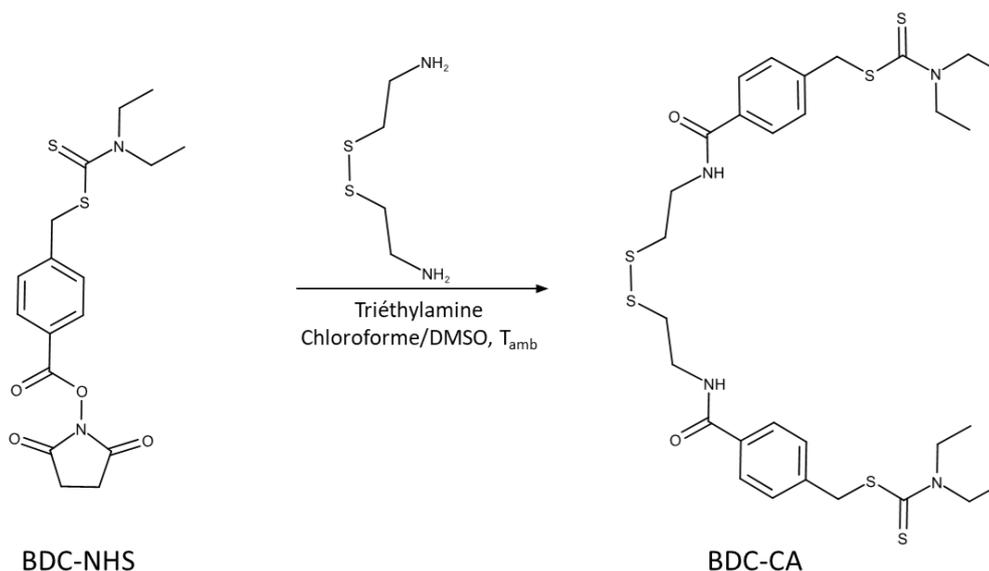


Figure 4.18. Schéma de synthèse du BDC-CA

Une électrode d'or, préalablement lavée, a été incubée dans une solution de BDC-CA (selon le protocole présenté en partie expérimentale) puis étudiée par EIS et CV. La valeur de résistance après formation de la SAM est comprise entre celle obtenue pour la SAM de 11-mercaptopundécanol et celle obtenue pour la SAM de 6-mercaptophexanol, indiquant un bon recouvrement de la surface de l'électrode avec l'iniferter (Tableau 4.5).

L'électrode a ensuite été plongée dans de l'EGDMA et irradiée à 365 nm pendant 6h puis étudiée par EIS (Figure 4.19). La résistance a encore augmenté après irradiation UV (Tableau 4.5) semblant indiquer la formation d'un film polymère, isolant, à la surface de l'électrode.

Tableau 4.5. Valeurs de résistance obtenues pour une électrode modifiée avec du BDC-CA puis polymérisée dans de l'EGDMA

Thiol utilisé pour la SAM	R_{ct} électrode vierge (k Ω)	R_{ct} après incubation (k Ω)	R_{ct} après polymérisation (k Ω)
BDC-CA	10,7	128,2	401,3

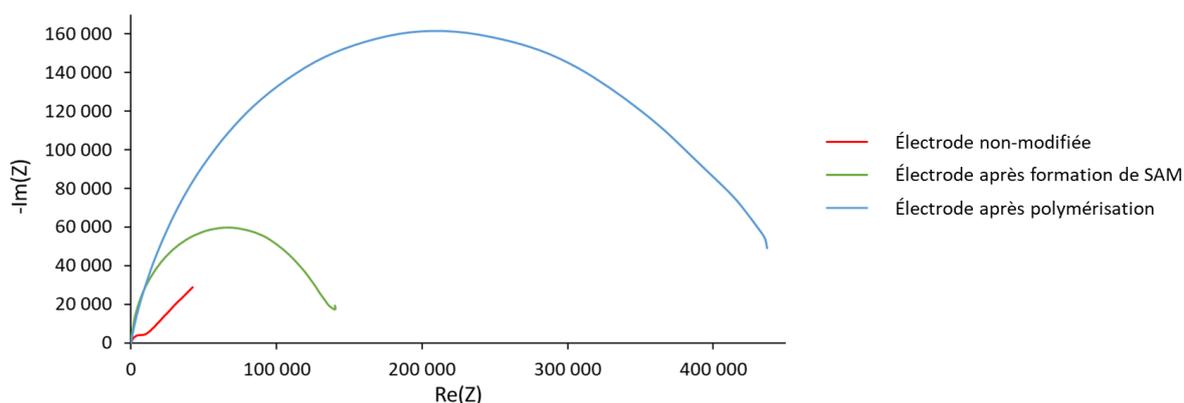


Figure 4.19. Diagrammes de Nyquist obtenus pour l'électrode modifiée avec du BDC-CA, avant modification, après formation de SAM et après polymérisation dans de l'EGDMA

Pour s'assurer que cette augmentation de la résistance était bien due à un film polymère formé *in situ*, une sonde interne (FcMMA) a été utilisée. Une électrode a donc été incubée dans du BDC-CA puis irradiée à 365 nm pour réaliser la polymérisation *in situ* d'un mélange EGDMA-FcMMA pendant six heures. La CV de l'électrode modifiée, réalisée en l'absence de ferrocyanure de potassium, a permis de mettre en évidence la présence du FcMMA (Figure 4.20). En effet, il est possible d'observer le système rédox associé au couple ferrocène/ferrocinium. En solution, la différence de potentiels entre les pics d'oxydation et de réduction est généralement très proche des 60 mV théoriques. Ici la valeur de ΔE est beaucoup plus grande (environ 300 mV) puisque le ferrocène est intégré dans une matrice polymère et non pas libre en solution.

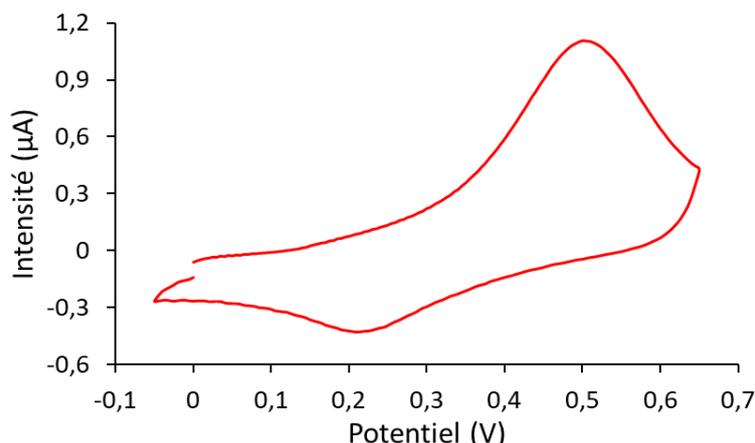


Figure 4.20. Voltampérométrie cyclique d'une électrode modifiée avec du FcMMA et de l'EGDMA à 100 mV/s dans une solution de KCl (0,1M) (vs ECS)

Cette électrode a également été suivie par EIS (Figure 4.21 et Tableau 4.6). A l'inverse de l'électrode irradiée uniquement dans de l'EGDMA, la résistance de cette électrode a chuté après modification. Ceci peut être attribué à la présence de la sonde rédox interne, le ferrocène, qui à l'état oxydé conduit à une augmentation de la conductivité se traduisant par la diminution de la résistance. Cependant, une désorption partielle de la SAM n'est pas à exclure compte-tenu des résultats présentés dans la section 4.2.2.

Tableau 4.6. Valeurs de résistance obtenues pour une électrode modifiée avec du BDC-CA puis polymérisée dans de l'EGDMA-FcMMA

Thiol utilisé pour la SAM	R_{ct} électrode vierge (k Ω)	R_{ct} après incubation (k Ω)	R_{ct} après polymérisation (k Ω)
BDC-CA	10,9	744,1	61,5

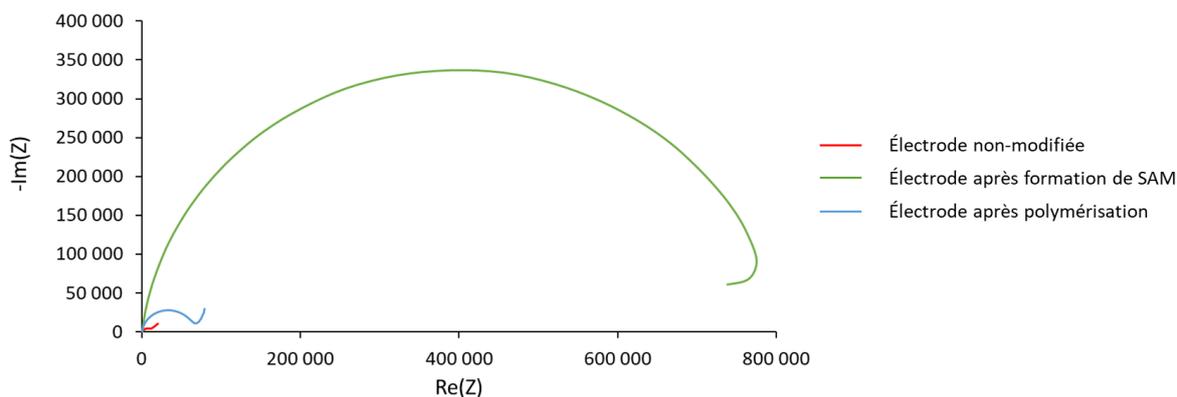


Figure 4.21. Diagrammes de Nyquist obtenus pour l'électrode modifiée avec du BDC-CA, avant modification, après formation de SAM et après polymérisation dans de l'EGDMA-FcMMA

Les deux électrodes ont été observées au MEB (Figure 4.22). Dans le cas de l'électrode modifiée avec de l'EGDMA, il a été possible d'observer un film continu et non-homogène dans

certaines régions de la surface de l'électrode, ce qui explique l'augmentation de la résistance observée en EIS. Pour l'électrode modifiée avec de l'EGDMA-FcMMA, il n'a pas été possible d'observer de film à la surface de l'électrode modifiée, dans les différentes zones observées au MEB. Il est donc possible que la SAM se soit désorbée au cours de la manipulation de l'électrode expliquant ainsi la chute de la résistance en EIS après polymérisation (Figure 4.21). Cependant, étant donné que le signal du FcMMA a été observé en CV, il est possible que la désorption ait eu lieu de façon hétérogène : avec certaines parties de l'électrode recouvertes de polymère et d'autres où l'or brut est exposé.

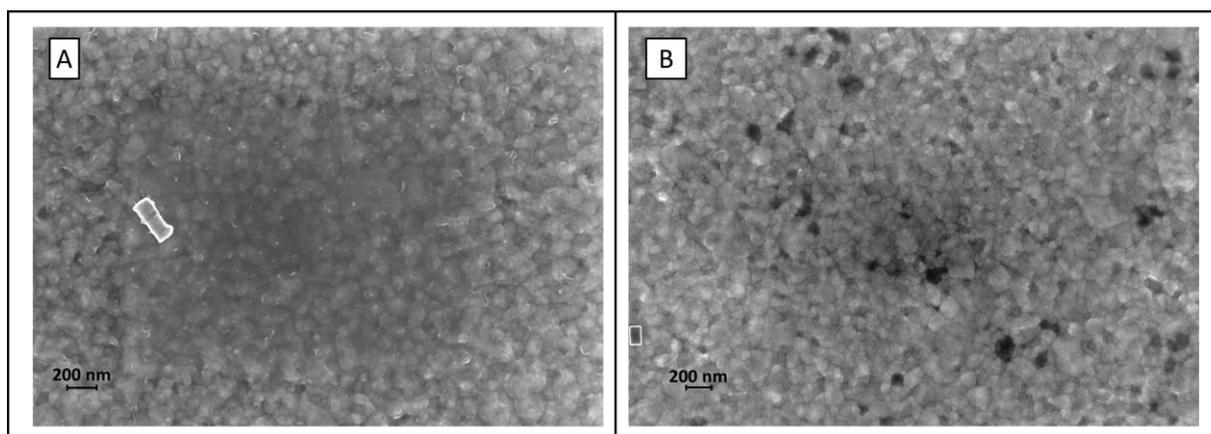


Figure 4.22. Photographies MEB de l'électrode modifiée (A) avec de l'EGDMA ; (B) avec un mélange EGDMA/FcMMA

Comme cela a été mentionné précédemment, la longueur de la chaîne alkyle permet la stabilisation de la SAM, plus celle-ci est longue et plus la SAM sera stable [10]. Il est donc possible que dans le cas d'une SAM formée par du BDC-CA, qui a une chaîne alkyle à seulement deux carbones, la stabilité soit moindre. Pour essayer d'améliorer la stabilité de la SAM, un autre iniferter-thiol a été préparé avec une chaîne alkyle à six carbones.

4.2.3.2. Ancrage et polymérisation d'un iniferter-thiol

Pour la synthèse de l'iniferter-thiol avec une chaîne alkyle plus longue, il aurait été intéressant d'adapter le protocole de synthèse du BDC-CA, en remplaçant la cystamine par de la 6-mercaptohexanamine (ou son équivalent disulfure). Cependant, le coût de cette amine étant prohibitif, une nouvelle voie de synthèse a été envisagée à partir de 6-mercaptohexanol qui a un prix abordable.

Un iniferter-thiol avec une chaîne alkyle à six carbones, le 6-mercaptohexane-1-[2({[(diéthylamino)-carbonothioyl]thioéthyl}phényl)carbamate] (MH-*o*-iniferter) a donc été préparé. Cette synthèse a été adaptée d'un protocole proposé par Krause et al. qui ont utilisé le 1-(chlorométhyl)-4-isocyanatobenzène [32]. Elle met en jeu quatre étapes : protection de la

fonction thiol par formation d'un pont disulfure ; synthèse d'un uréthane par réaction entre un isocyanate et la fonction alcool de la molécule protégée ; introduction du groupement iniferter par substitution nucléophile ; déprotection par réduction du pont disulfure pour obtenir l'iniferter-thiol MH-*o*-iniferter, le rendement global de cette synthèse est de 17% (Figure 4.23). Dans cette étude, le 1-(chlorométhyl)-2-isocyanatobenzène a été utilisé à la place du 1-(chlorométhyl)-4-isocyanatobenzène en raison de sa disponibilité auprès des fournisseurs de produits chimiques. Cette synthèse a été réalisée en collaboration avec le Dr. Farah Ibrahim, post-doctorante au laboratoire.

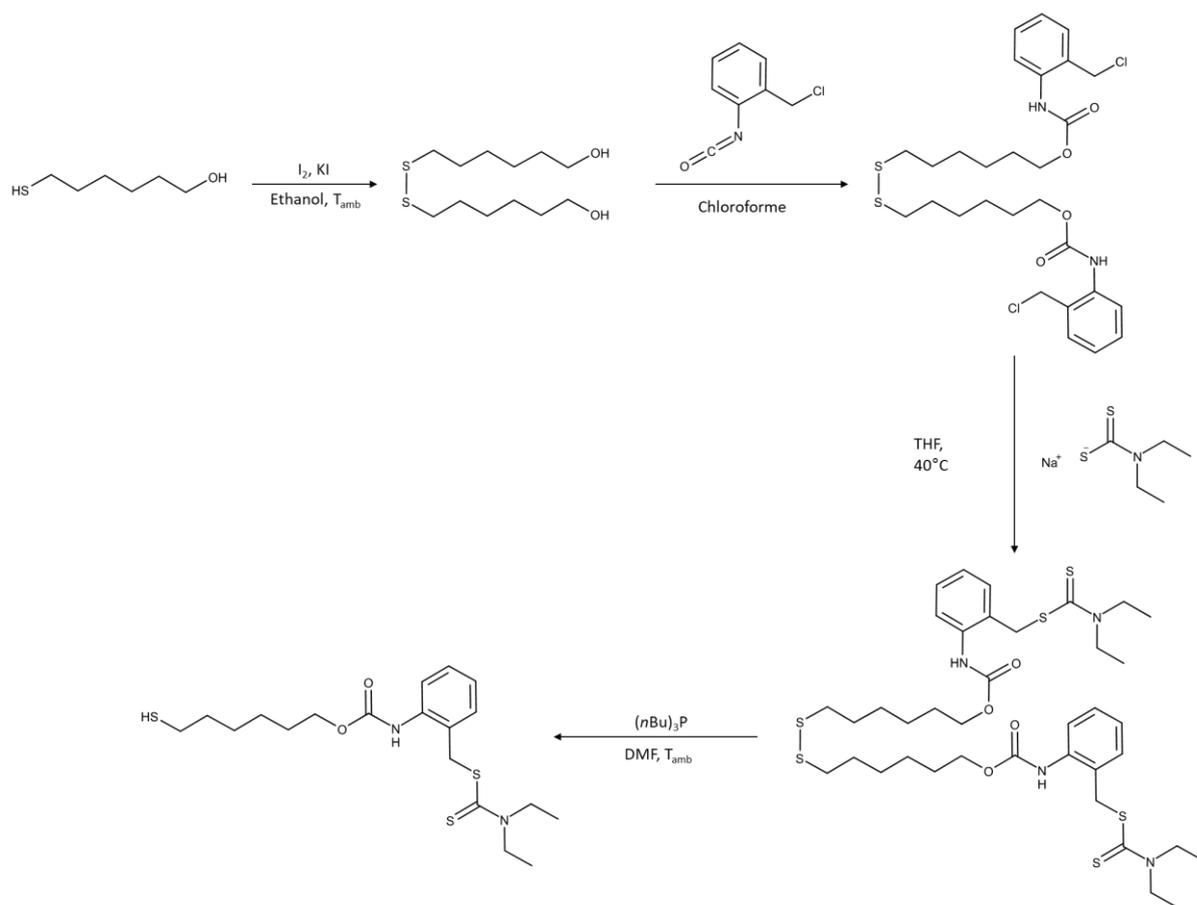


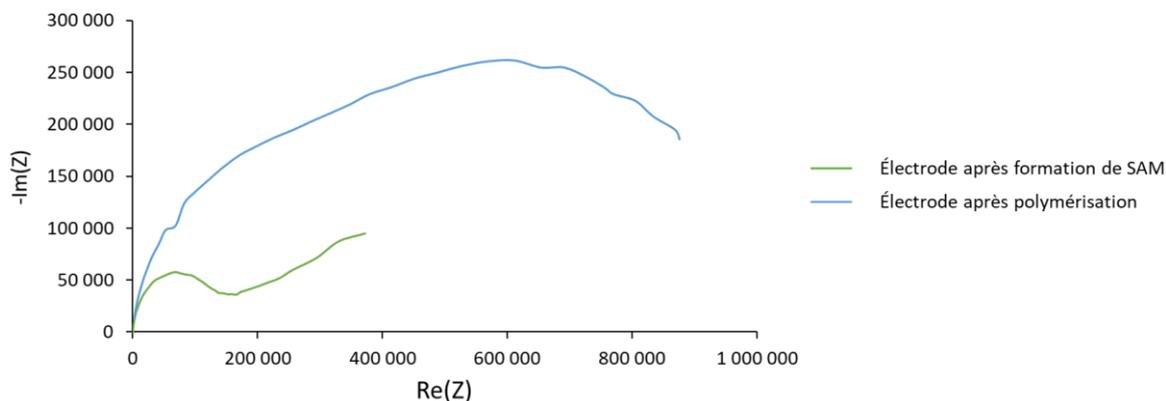
Figure 4.23. Schéma de synthèse du MH-*o*-iniferter

Comme précédemment, deux électrodes ont été préparées : une en réalisant la polymérisation de l'EGDMA et l'autre en réalisant la polymérisation d'un mélange EGDMA-FcMMA. Les électrodes ont été caractérisées par EIS (Figure 4.24 et Figure 4.25) et par CV du FcMMA pour l'électrode le contenant (Figure 4.26).

Dans le cas de l'électrode modifiée avec de l'EGDMA, il est possible d'observer une augmentation de la résistance après polymérisation comparé à l'électrode après incubation dans l'iniferter-thiol (Tableau 4.7 ; Figure 4.24). Comme pour le BDC-CA, cela pourrait indiquer la formation d'un polymère à la surface de l'électrode.

Tableau 4.7. Valeurs de résistance obtenues pour une électrode modifiée avec du MH-*o*-iniferter puis polymérisée dans de l'EGDMA

Thiol utilisé pour la SAM	R_{ct} électrode vierge (k Ω)	R_{ct} après incubation (k Ω)	R_{ct} après polymérisation (k Ω)
MH- <i>o</i> -iniferter	10,1	132	844


 Figure 4.24. Diagrammes de Nyquist d'une électrode modifiée avec MH-*o*-iniferter après incubation et après polymérisation dans EGDMA

Dans le cas de l'électrode modifiée avec le mélange EGDMA-FcMMA, la résistance a diminué après polymérisation (Tableau 4.8 ; Figure 4.25). Comme précédemment, cette chute peut s'expliquer soit par la présence de FcMMA qui rendrait l'électrode moins résistante soit par une désorption partielle de la SAM. L'observation de cette électrode par CV a néanmoins permis de mettre en évidence la présence du FcMMA, en tant que sonde interne, à la surface de l'électrode (Figure 4.26).

 Tableau 4.8. Valeurs de résistance obtenues pour une électrode modifiée avec du MH-*o*-iniferter puis polymérisée dans de l'EGDMA-FcMMA

Thiol utilisé pour la SAM	R_{ct} électrode vierge (k Ω)	R_{ct} après incubation (k Ω)	R_{ct} après polymérisation (k Ω)
MH- <i>o</i> -iniferter	9,4	94,8	14,9

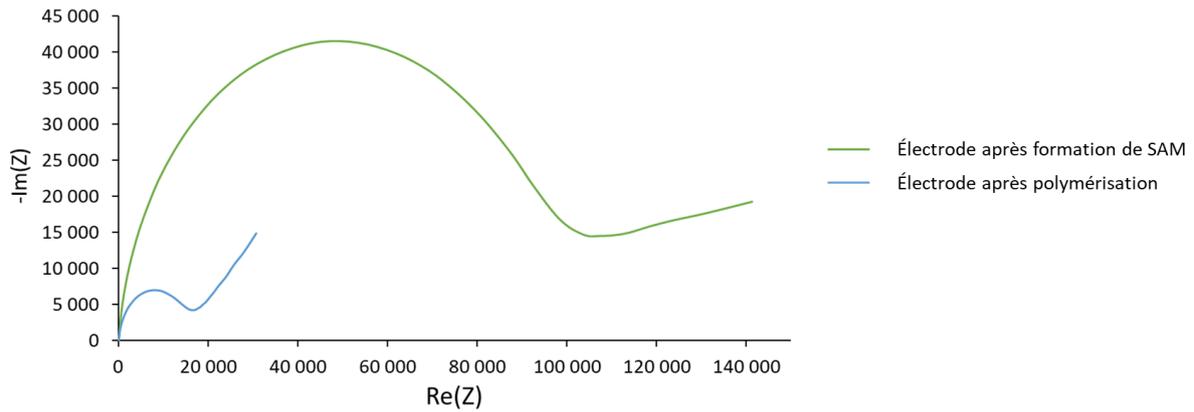


Figure 4.25. Diagrammes de Nyquist d'une électrode modifiée avec MH-*o*-iniferter après incubation et après polymérisation dans EGDMA et FcMMA

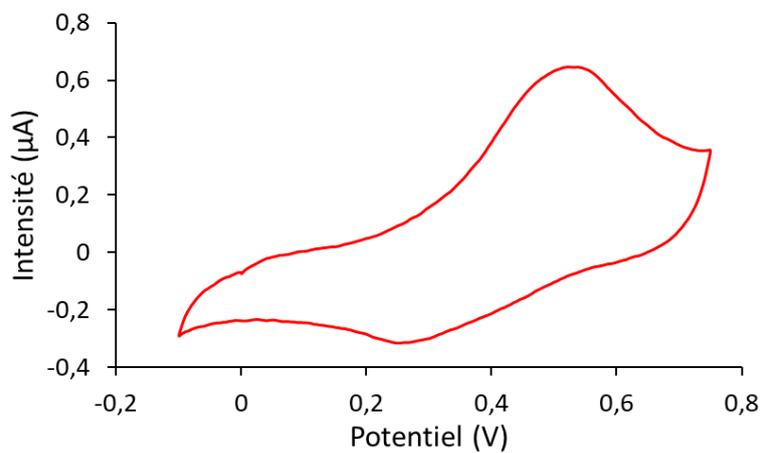


Figure 4.26. Voltampérométrie cyclique d'une électrode modifiée avec du FcMMA et de l'EGDMA à 100 mV/s dans une solution de KCl (0,1M) (vs ECS)

Les deux électrodes ont ensuite été observées au MEB (Figure 4.27). Dans les deux cas, la présence d'un film polymère uniforme non-continu à la surface de l'électrode a pu être observée.

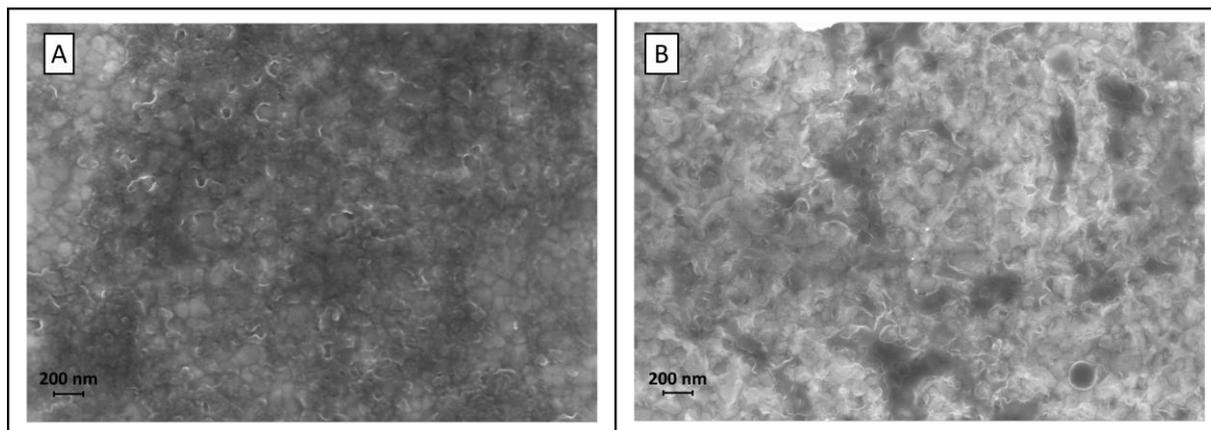


Figure 4.27. Photographies MEB de l'électrode modifiée (A) avec de l'EGDMA ; (B) avec un mélange EGDMA/FcMMA

Dans le cas de l'électrode modifiée avec l'EGDMA, il a été possible de régler le contraste de façon à mettre en valeur le polymère. La surface d'or non-modifiée apparaît plus claire que la surface d'or modifiée avec un film polymère. Une observation à plus faible grossissement permet d'observer la distribution du film polymère (Figure 4.28). Bien que localement, le recouvrement semble homogène, il est possible de voir qu'en réalité une grande partie de la surface de l'électrode n'est pas recouverte de polymère. Les chaînes macromoléculaires semblent être regroupées en région circulaires (cercles foncés aux grossissements x1000 et x500).

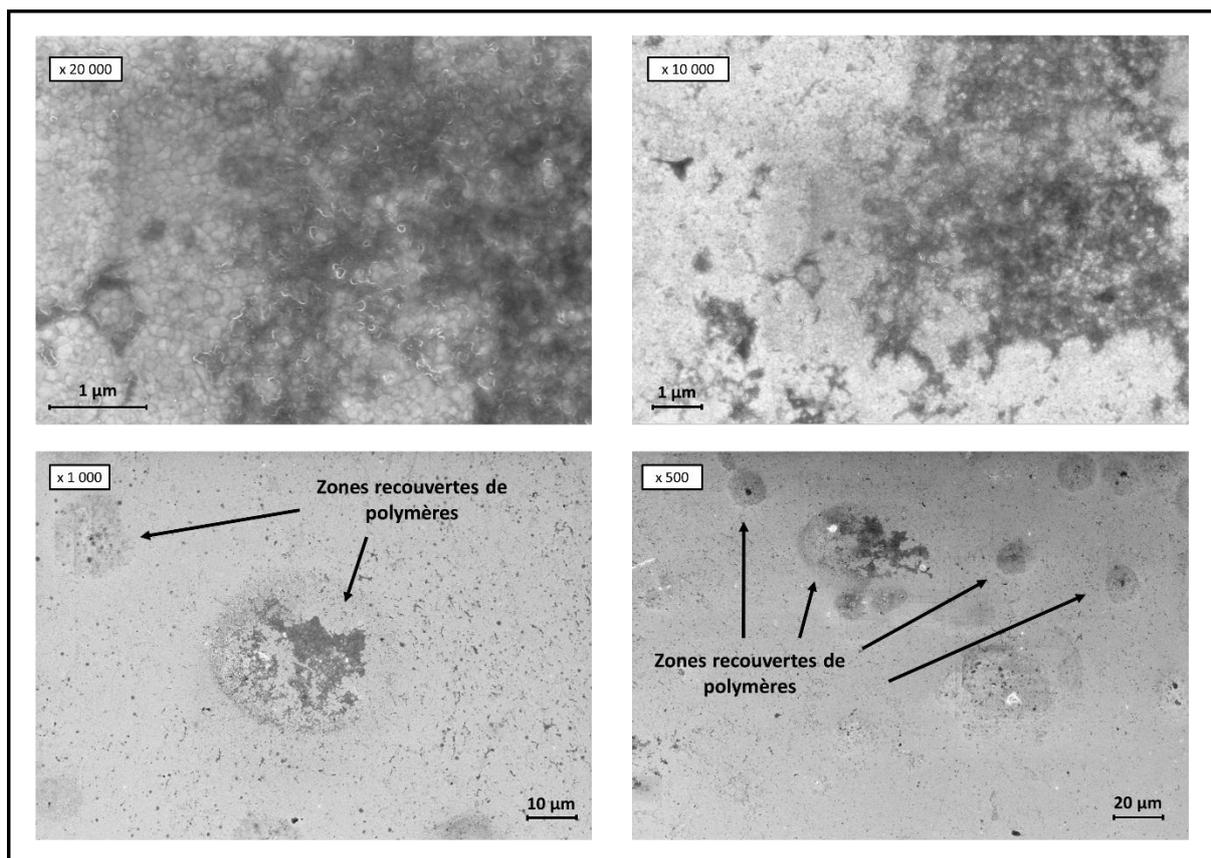


Figure 4.28. Photographie de MEB d'une électrode modifiée avec de l'EGDMA à plusieurs grossissements

Cette distribution de chaînes macromoléculaires pourrait être due à un procédé de nucléation lors de la polymérisation *in situ* (Figure 4.29.A). Cependant, il pourrait également s'agir de zones où la SAM s'est désorbée au cours de la manipulation de l'électrode avant l'étape de polymérisation et où la surface de l'électrode n'est donc pas modifiée (Figure 4.29.B).

La première option pourrait donc potentiellement permettre le recouvrement total de l'électrode en augmentant le temps de polymérisation. Cependant, si cette morphologie est due à une désorption, le recouvrement total de l'électrode serait difficile. Etant donné les problèmes de stabilité des SAM mis en lumière dans la littérature et lors de ces travaux de thèse, cette explication semble être la plus appropriée pour expliquer la morphologie observée.

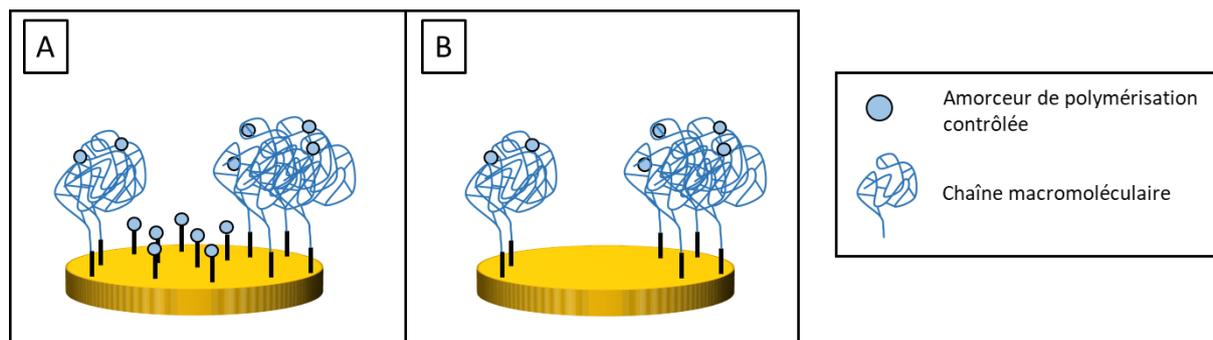


Figure 4.29. Etat de surface de l'électrode (A) après polymérisation sans désorption (par « nucléation ») ; (B) après polymérisation avec désorption de la SAM

Bien que les résultats présentés ci-dessus, notamment les expériences de voltampérométrie réalisées avec le FcMMA et les observations par MEB, permettent de confirmer qu'il est possible de réaliser la formation *in situ* de polymères par formation d'une SAM-iniferter, une des limites de cette méthode semble être la stabilité de la SAM. Comme il a été dit dans la section 4.1.1.1, plusieurs facteurs peuvent causer la désorption de la SAM (présence d'ozone, température, irradiation UV, morphologie de la surface d'or, ...). Ce problème est crucial dans le cadre de fabrication de capteurs, étant donné le besoin de répétabilité dans ce domaine, ne serait-ce que pour comparer une électrode modifiée avec un IIP et une électrode modifiée avec un NIP.

Plusieurs pistes d'amélioration de la stabilité de la SAM et donc de la répétabilité des électrodes sont envisageables.

Ainsi, il serait probablement bénéfique d'utiliser une surface d'or (111) avec le moins de défaut possible. En effet, la dégradation/désorption des SAMs débute dans les défauts cristallins (joint de grain, dislocations, ...) et se propage ensuite dans les phases ordonnées des surfaces d'or [7]. Etant donné la sensibilité des SAMs à l'irradiation UV, un filtre UV à 280 nm a été utilisé dans ces travaux pour essayer d'empêcher l'irradiation avec des longueurs d'onde trop énergétiques. Cependant, il pourrait également être intéressant d'utiliser un système à irradiation LED avec une longueur d'onde donnée et non un spectre d'irradiation. Enfin, une autre voie d'amélioration serait de réaliser une SAM avec un iniferter-thiol avec une chaîne encore plus longue, pour améliorer la stabilité. Il serait possible pour cela, de reprendre la synthèse du MH-*o*-iniferter mais de remplacer le 6-mercaptohexanol avec du 11-mercaptoundécaneol.

4.3. Modification de surface par électropolymérisation

Comme il a été montré en partie 4.2, pour pouvoir fabriquer des capteurs de façon répétable, il est crucial d'utiliser un système où l'iniferter formé à la surface de l'électrode soit stable et ne puisse pas se désorber. Bien qu'il existe des moyens permettant d'améliorer la stabilité des SAMs, d'autres modifications de surface peuvent être envisagées. C'est le cas de l'électropolymérisation qui permet la formation d'un film stable, sans problèmes d'adhésion, directement à la surface d'une électrode [21].

Mais cette méthode présente certaines limites pour la formation d'un film d'IIP, comme il a été rapporté en section 4.1.2. L'électropolymérisation d'un monomère avec des groupements iniferters pendants permettrait de résoudre plusieurs problèmes liés à la modification de surface : la formation d'un film d'électropolymère, stable, pourrait garantir la répétabilité des électrodes. Il serait ensuite possible d'utiliser des monomères et des agents réticulants pour former un film d'IIP directement à la surface de l'électrode (Figure 4.6).

Les modifications de surface présentées dans cette sous-section ont été réalisées sur des électrodes sérigraphiées commerciales DropSens[®] 11L. L'électrode de travail (carbone), la contre-électrode (carbone) et l'électrode de référence (argent) sont sérigraphiées sur un même support en céramique (Figure 4.30). Ces électrodes n'étant pas compatibles avec le potentiostat permettant de réaliser des mesures d'EIS, elles n'ont pu être caractérisées que par voltampérométrie cyclique.



Figure 4.30. Electrode sérigraphiée DropSens[®] 11L utilisée pour la modification des électrodes

4.3.1. Electropolymérisation d'une aniline-iniferter

Pour réaliser la modification de surface par électropolymérisation, il a d'abord fallu choisir et synthétiser un monomère pouvant être polymérisé électrochimiquement et comportant un groupement iniferter. Pour cela, la 4-aminophenyl-N,N-diéthylthiocarbamate (ADC) a été synthétisée en deux étapes, la première étape avec un rendement de 95% et la deuxième avec un rendement de seulement 10% (Figure 4.31). La partie dithiocarbamate de cette molécule

jouera le rôle d'inifertter tandis que la partie aniline permettra de former une couche d'électropolymère fixée à la surface de l'électrode.

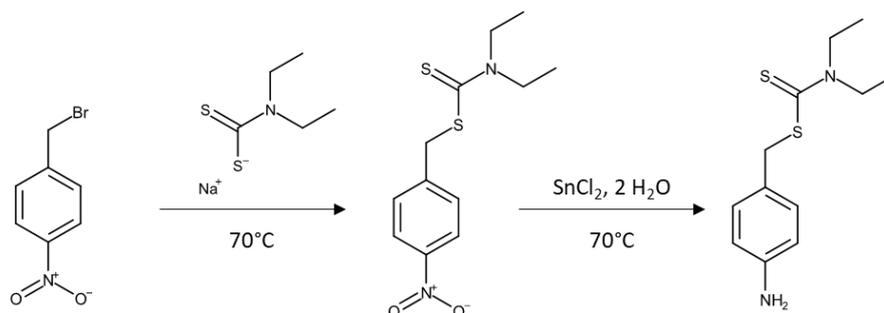
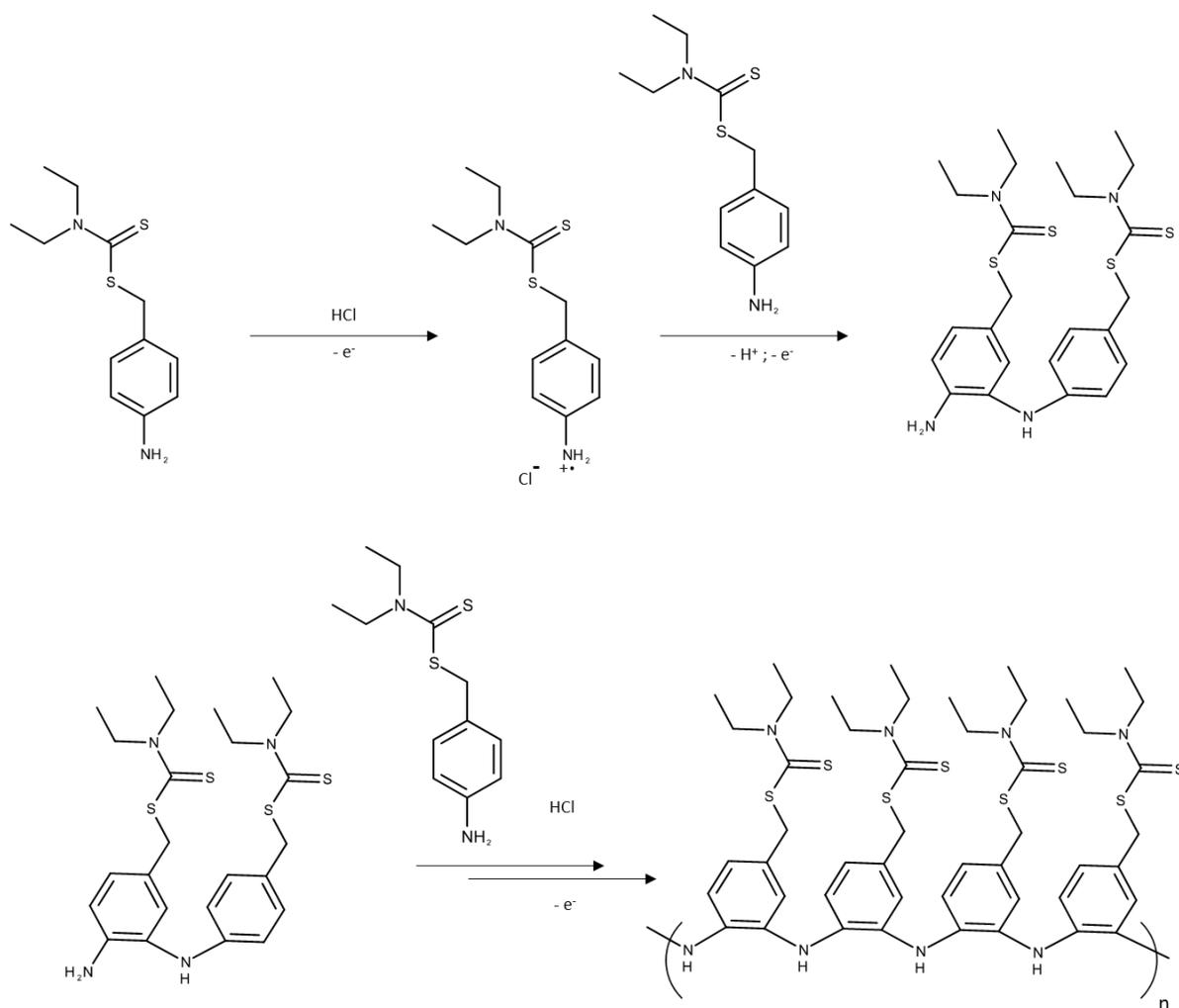


Figure 4.31. Schéma de synthèse de l'ADC

Le mécanisme exact d'électropolymérisation de l'aniline est encore aujourd'hui sujet à controverse [33]. Cependant, l'utilisation d'un milieu fortement acide est nécessaire pour l'amorçage et la propagation de l'électropolymérisation de l'aniline [33–35]. Bien que ne soit généralement décrit que la polymérisation de l'aniline en position *para*, Sapurina et al. ont montré que la dimérisation en position *ortho* était possible [36]. Il a donc été supposé que la propagation et donc la polymérisation en position *ortho* l'était également (Figure 4.32).


 Figure 4.32. Electropolymérisation proposée pour l'ADC en position *ortho*

L'ADC n'étant que partiellement soluble en solution acide, elle a été préalablement dissoute dans une solution d'acétate d'éthyle puis ajoutée à la solution d'électrolyte (HCl, 1M). L'oxydation de l'aniline a alors été réalisée grâce à dix cycles en voltampérométrie cyclique (entre 0 et 1 V vs Ag), permettant la formation sur l'électrode de travail d'une couche d'électropolymère possédant des groupements iniferters. La Figure 4.33 présente un voltampérogramme « type » d'électropolymérisation de l'ADC. Le premier voltampérogramme cyclique irréversible traduit l'oxydation du monomère qui va ensuite réagir chimiquement pour former un polymère insoluble qui se dépose à la surface de l'électrode. Les voltampérogrammes suivants montrent clairement l'apparition et la croissance à chaque cycle d'un système rédox réversible à des potentiels plus faibles dû à l'oxydation puis à la réduction du polymère qui se forme à la surface de l'électrode.

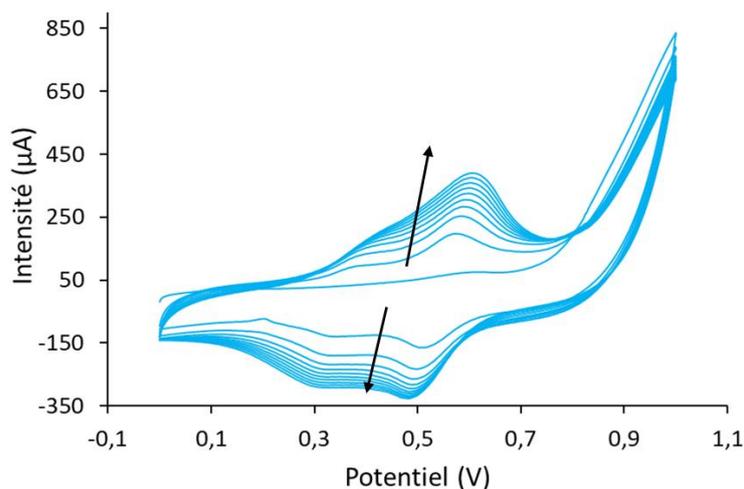


Figure 4.33. Electropolymérisation par voltampérométrie cyclique (10 scans) d'ADC dans une solution d'acide chlorhydrique (1M) à 100 mV/s (*vs* Ag)

Lors de la phase d'oxydation du polymère, il est possible d'observer 2 pics d'oxydation, correspondant potentiellement à l'oxydation de la polyaniline sous forme de leucoéméraldine en éméraldine puis en pernigraniline (Figure 4.34), formes déjà décrites dans la littérature pour l'électropolymérisation en position para [34,37].

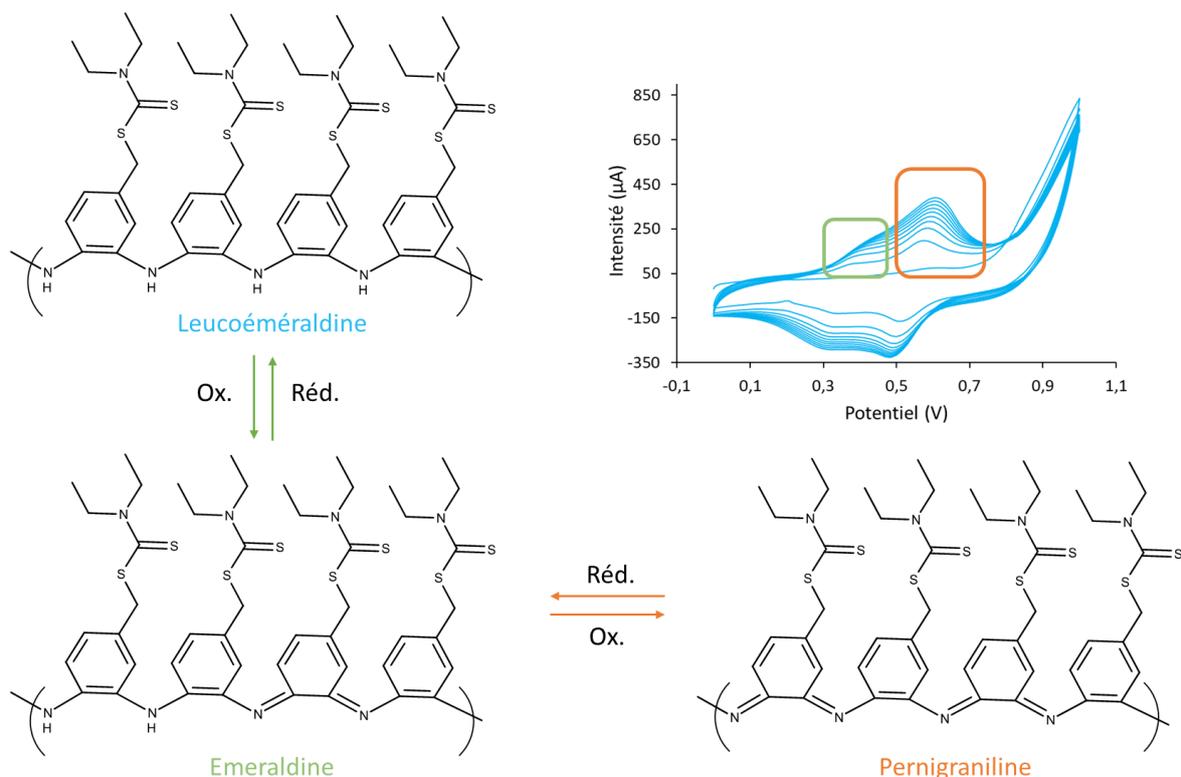


Figure 4.34. Schéma montrant les différents états d'oxydation proposés pour la polyADC

Pour vérifier que la polyADC observée en Figure 4.33 était bien formée à la surface de l'électrode et non en solution, l'électrode a été lavée à l'eau puis analysée par CV dans une

solution ne contenant que de l'acide chlorhydrique (1M) seul (Figure 4.35). L'observation de pics d'oxydo-réduction, similaires à ceux obtenus lors de la polymérisation en présence d'ADC, permet de confirmer que les pics observés correspondent à la présence de polyADC à la surface de l'électrode, et non pas à l'oxydation-réduction d'ADC en solution.

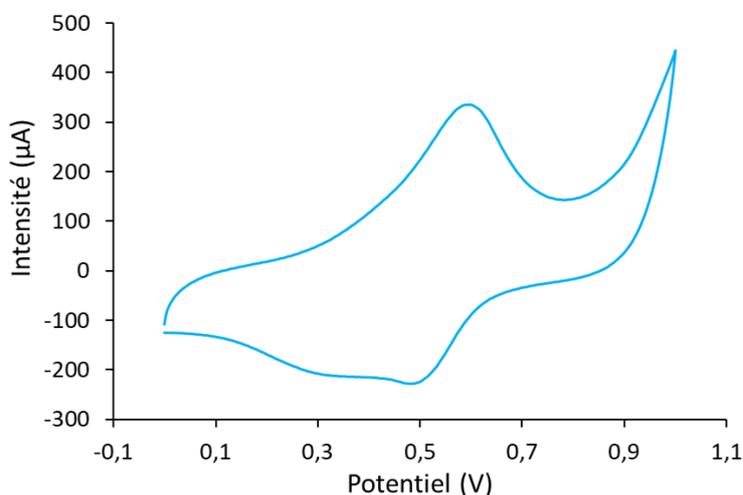


Figure 4.35. Voltampérométrie cyclique d'une électrode modifiée avec un film de polyADC dans une solution d'acide chlorhydrique (1M) à 100 mV/s (*vs* Ag)

Pour suivre l'évolution des électrodes, la CV a également été réalisée en utilisant une sonde externe (ferrocyanure de potassium dans KCl) avant et après électropolymérisation. La différence de potentiels entre les pics d'oxydation et de réduction a diminué par rapport à l'électrode vierge (Figure 4.36). Cela pourrait indiquer une chute de la résistance, potentiellement due à la polyADC qui rendrait l'électrode encore plus conductrice.

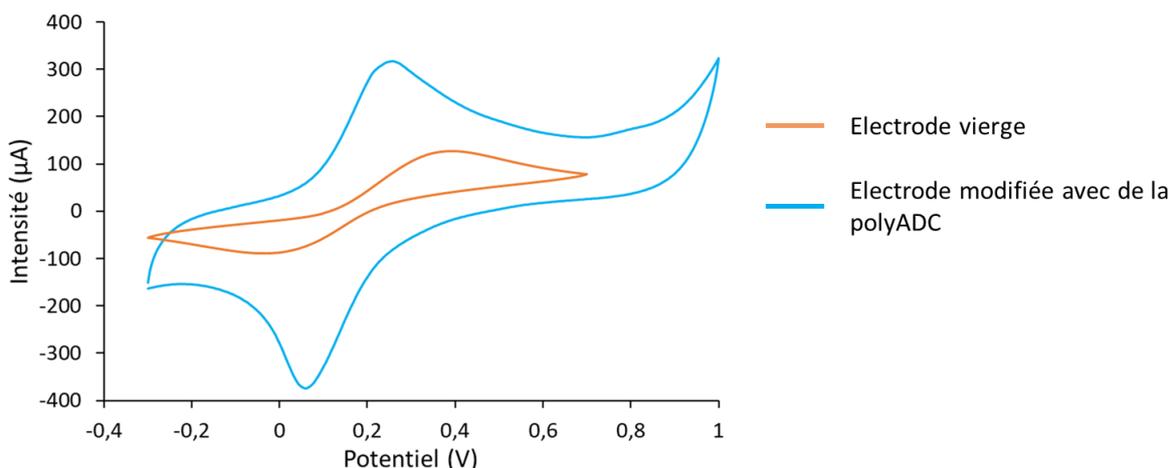


Figure 4.36. Voltampérométrie cyclique d'une solution de $K_4Fe(CN)_6$ (10mM) dans une solution de KCl (0,1M) à 100 mV/s (*vs* Ag) d'une électrode vierge et d'une électrode modifiée avec un film de polyADC

Il est également possible d'observer une augmentation de l'intensité du pic anodique à environ 310 μA par rapport à l'électrode vierge pour laquelle l'intensité du pic d'oxydation est à environ

120 μA . Cette augmentation de l'intensité pourrait s'expliquer par la coalescence des pics d'oxydation du ferrocyanure et de la polyADC. En effet, les pics d'oxydations de la polyADC se situent entre 0,2 et 0,4V lorsque la CV est réalisée dans une solution de chlorure de potassium (0,1M) (Figure 4.37).

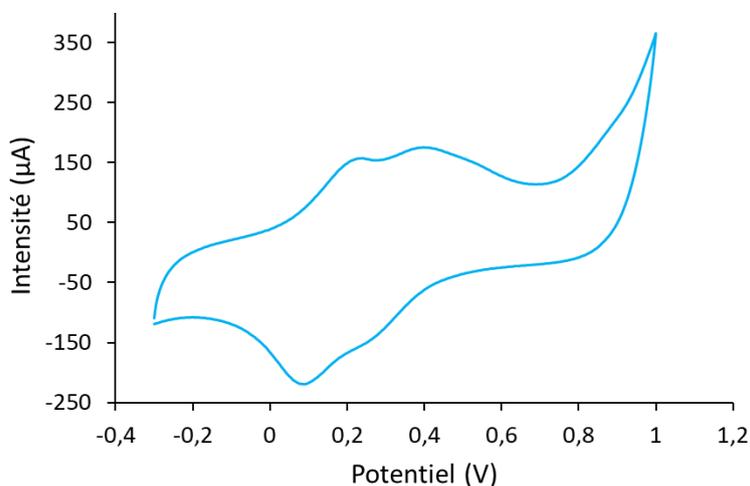


Figure 4.37. Voltampérométrie cyclique d'une électrode modifiée avec un film de polyADC dans une solution de KCl (0,1M) à 100 mV/s (vs Ag)

4.3.2. Photopolymérisation *in situ*

Plusieurs électrodes ont ensuite été modifiées par photopolymérisation. Elles ont été mises en contact avec une solution de monomères dans du méthanol et irradiées à 365 nm pendant 6 ou 24 heures. Comme le montre la Figure 4.38, dans le cas d'une solution d'EGDMA, après 6 heures d'irradiation, il est possible d'observer une nette diminution de l'intensité du pic d'oxydation de la polyADC et du ferrocyanure indiquant que l'électrode a bien été rendue isolante. Cela permet de conclure à la formation d'un film de poly(EGDMA).

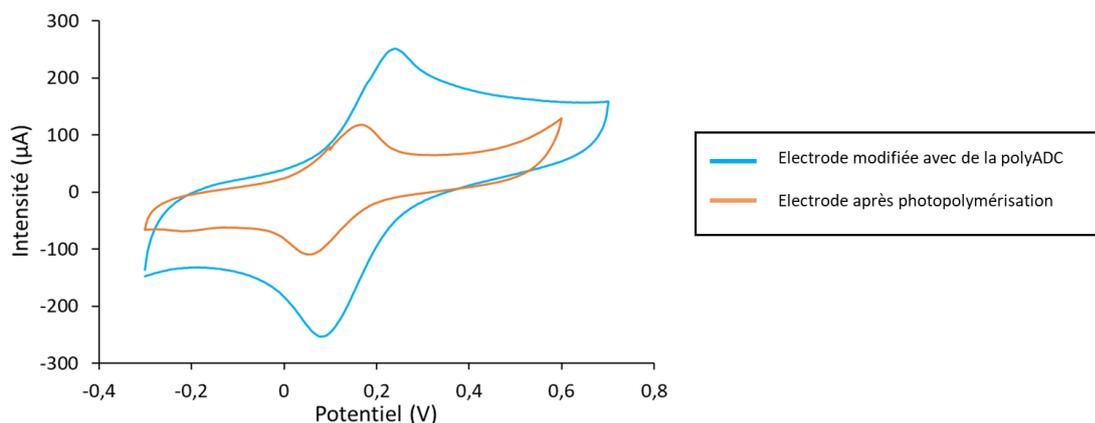


Figure 4.38. Voltampérométrie cyclique d'une solution de $K_4Fe(CN)_6$ (10mM) dans une solution de KCl (0,1M) à 100 mV/s (*vs* Ag) d'une électrode modifiée avec de la polyADC et d'une électrode modifiée avec de la polyADC et une couche de polyEGDMA

Pour confirmer ce résultat, une autre série de photopolymérisations a été réalisée (pour une durée de 24 heures) dans une solution permettant la synthèse de NIP et d'IIP : solution de MAH et d'EGDMA dans du méthanol, du cuivre(II) ayant été ajouté pour l'IIP. Cela a permis de confirmer le résultat présenté précédemment : l'intensité du pic d'oxydation due à la polyADC et au ferrocyanure a largement chuté, indiquant que l'électrode a bien été rendue isolante et que le NIP et l'IIP ont bien été formés (Figure 4.39).

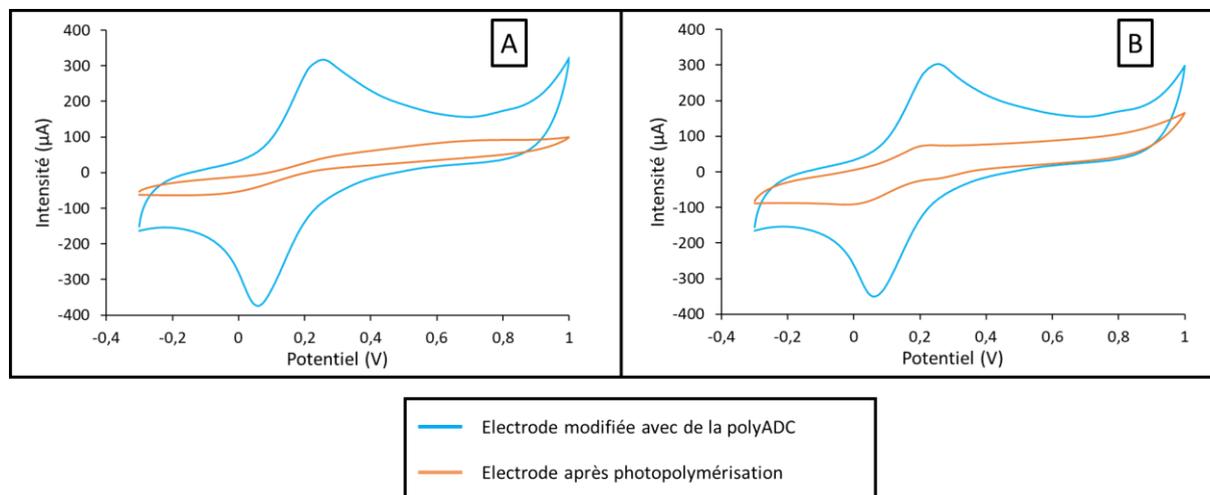


Figure 4.39. Voltampérométrie cyclique d'une solution de $K_4Fe(CN)_6$ (10mM) dans une solution de KCl (0,1M) à 100 mV/s (*vs* Ag) d'une électrode modifiée (A) avec un NIP ; (B) avec un IIP après élimination du Cu(II)

Les électrodes préparées par cette méthode n'ont toutefois pas pu être caractérisées comme celles modifiées par des SAMs car il n'a pas été possible de les étudier par EIS (faute d'équipement adapté) ni par l'étude d'une sonde interne (le pic du FcMMA se serait superposé à celui de la polyADC).

Néanmoins l'électropolymérisation d'un monomère pouvant être oxydé électrochimiquement et comportant un groupement iniferter semble être une voie prometteuse pour la modification *in situ* d'électrodes par un film polymère. En effet, la facilité et la rapidité de mise en œuvre de l'électropolymérisation et de la photopolymérisation rendent le développement de ce type de capteur très attractif.

4.4. Conclusions

L'objectif de ce chapitre était de développer des voies alternatives pour l'élaboration de capteurs modifiés avec des IIPs. Pour cela, la polymérisation par « *Grafting from* », directement à la surface d'électrodes, a été étudiée.

Dans un premier temps, des électrodes en or ont été modifiées avec une SAM de mercapto-alcools, en utilisant des chaînes carbonées comportant 2, 6 et 11 atomes de carbone. Puis une tentative de greffage d'un groupement iniferter à cette mono-couche a été réalisée, suivie par une étape de photopolymérisation. Les meilleurs résultats ont été obtenus dans le cas de la chaîne à 11 carbones, montrant que la longueur de la chaîne alkyle joue un rôle important sur la stabilisation de la SAM. Toutefois, même dans ce cas, la formation de polyEGDMA à la surface de l'électrode n'a pas pu être mise en évidence, probablement à cause de l'instabilité de la SAM dans les conditions de modification.

Pour réduire les étapes causant la désorption de la SAM, deux iniferters possédant un pont disulfure et une fonction thiol ont été synthétisées : le BDC-CA et la MH-*o*-iniferter, respectivement. Ils ont ensuite été utilisés, avec succès, pour la formation d'une SAM ayant des groupements iniferters pendants. Puis, la polymérisation de films d'EGDMA et d'EGDMA et FcMMA a été réalisée et confirmée par EIS et par la CV des films contenant du FcMMA. Malgré ces résultats prometteurs, il a été montré que ces électrodes n'étaient pas complètement stables dans les conditions de préparation, et que leur répétabilité ne pouvait donc être assurée. Pour tenter de résoudre ce problème d'adhésion lié à l'instabilité de la SAM, une autre méthode a été proposée : l'électropolymérisation sur une électrode de carbone commerciale d'une aniline contenant un groupement iniferter pendant (ADC). Cette approche a permis la formation d'un film avec des iniferters pendants par électropolymérisation. Puis, il a été possible de synthétiser un IIP et un NIP directement à la surface de l'électrode. Ces résultats sont très encourageants mais, faute de temps, la caractérisation des propriétés analytiques de ces électrodes n'a pas pu être réalisée.

Références

- [1] R.G. Nuzzo, D.L. Allara, Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4481–4483.
<https://doi.org/10.1021/ja00351a063>
- [2] C. Vericat, M.E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R.C. Salvarezza, Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 1805–1834.
<https://doi.org/10.1039/b907301a>
- [3] A. Ulman, Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers, *Chem. Rev.* 96 (1996) 1533–1554.
<https://doi.org/10.1021/cr9502357>
- [4] H.A. Biebuyck, C.D. Bain, G.M. Whitesides, Comparison of Organic Monolayers on Polycrystalline Gold Spontaneously Assembled from Solutions Containing Dialkyl Disulfides or Alkanethiols, *Langmuir* 10 (1994) 1825–1831.
<https://doi.org/10.1021/la00018a034>
- [5] J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides, Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1103–1170.
<https://doi.org/10.1021/cr0300789>
- [6] L. Srisombat, A.C. Jamison, T.R. Lee, Stability: A key issue for self-assembled monolayers on gold as thin-film coatings and nanoparticle protectants, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 390 (2011) 1–19.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.09.020>
- [7] G. Yang, N.A. Amro, Z.B. Starkewolfe, G. Liu, Molecular-Level Approach To Inhibit Degradations of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers in Aqueous Media, *Langmuir* 20 (2004) 3995–4003.
<https://doi.org/10.1021/la0499160>
- [8] M.-T. Lee, C.-C. Hsueh, M.S. Freund, G.S. Ferguson, Air Oxidation of Self-Assembled Monolayers on Polycrystalline Gold: The Role of the Gold Substrate, *Langmuir* 14 (1998) 6419–6423.
<https://doi.org/10.1021/la980724c>
- [9] E. Delamarche, B. Michel, H.A. Biebuyck, C. Gerber, Golden interfaces: The Surface of Self-Assembled Monolayers, *Adv. Mater.* 8 (1996) 719–729.
<https://doi.org/10.1002/adma.19960080903>
- [10] S.-W. Tam-Chang, H.A. Biebuyck, G.M. Whitesides, N. Jeon, R.G. Nuzzo, Self-Assembled Monolayers on Gold Generated from Alkanethiols with the Structure RNHCOCH₂SH, *Langmuir* 11 (1995) 4371–4382.
<https://doi.org/10.1021/la00011a033>
- [11] T.M. Willey, A.L. Vance, T. van Buuren, C. Bostedt, L.J. Terminello, C.S. Fadley, Rapid degradation of alkanethiol-based self-assembled monolayers on gold in ambient laboratory conditions, *Surf. Sci.* 576 (2005) 188–196.
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.12.022>
- [12] M.H. Schoenfish, J.E. Pemberton, Air Stability of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Silver and Gold Surfaces, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 4502–4513.
<https://doi.org/10.1021/ja974301t>
- [13] S. Di Masi, A. Garcia Cruz, F. Canfarotta, T. Cowen, P. Marote, C. Malitesta, S.A. Piletsky, Synthesis and Application of Ion-Imprinted Nanoparticles in Electrochemical Sensors for Copper (II) Determination, *ChemNanoMat* 5 (2019) 754–760.
<https://doi.org/10.1002/cnma.201900056>

- [14] M. Mueller, C. Bandl, W. Kern, Surface-Immobilized Photoinitiators for Light Induced Polymerization and Coupling Reactions, *Polymers* 14 (2022) 608.
<https://doi.org/10.3390/polym14030608>
- [15] E.I. Paruli, O. Soppera, K. Haupt, C. Gonzato, Photopolymerization and Photostructuring of Molecularly Imprinted Polymers, *ACS Appl. Polym. Mater.* 3 (2021) 4769–4790.
<https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00661>
- [16] S. Beyazit, B. Tse Sum Bui, K. Haupt, C. Gonzato, Molecularly imprinted polymer nanomaterials and nanocomposites by controlled/living radical polymerization, *Prog. Polym. Sci.* 62 (2016) 1–21.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.04.001>
- [17] G.G. Odian, Principles of polymerization, 4th ed., Wiley-Interscience, 2004.
- [18] T. Otsu, Iniferter concept and living radical polymerization, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 38 (2000) 2121–2136.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(20000615\)38:12<2121::AID-POLA10>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(20000615)38:12<2121::AID-POLA10>3.0.CO;2-X)
- [19] S. Cosnier, A. Karyakin, Electropolymerization: concepts, materials and applications, Wiley-VCH, 2010.
- [20] L. Moreira Gonçalves, Electropolymerized molecularly imprinted polymers: perceptions based on recent literature for soon-to-be world-class scientists, *Curr. Opin. Electrochem.* 25 (2021) 100640.
<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.09.007>
- [21] A. Lamaoui, J.J. García-Guzmán, A. Amine, J.M. Palacios-Santander, L. Cubillana-Aguilera, Chapter 4 – Synthesis techniques of molecularly imprinted polymer composites, *Molecularly Imprinted Polymer Composites* (2021) 49–91.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819952-7.00002-0>
- [22] P.K. Ivanova-Mitseva, V. Fragkou, D. Lakshmi, M.J. Whitcombe, F. Davis, A. Guerreiro, J.A. Crayston, D.K. Ivanova, P.A. Mitsev, E.V. Piletska, S.A. Piletsky, Conjugated Polymers with Pendant Iniferter Units: Versatile Materials for Grafting, *Macromolecules* 44 (2011) 1856–1865.
<https://doi.org/10.1021/ma102692h>
- [23] N. Elgrishi, K.J. Rountree, B.D. McCarthy, E.S. Rountree, T.T. Eisenhart, J.L. Dempsey, A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry, *J. Chem. Educ.* 95 (2018) 197–206.
<https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>
- [24] C.E.D. Chidsey, C.R. Bertozzi, T.M. Putvinski, A.M. Muijsce, Coadsorption of ferrocene-terminated and unsubstituted alkanethiols on gold: electroactive self-assembled monolayers, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4301–4306.
<https://doi.org/10.1021/ja00167a028>
- [25] V.M. Ekomo, Du polymère à empreintes moléculaires électrochimiques au capteur : Etude de faisabilité pour la détection du Bisphénol A. Thèse de l'Université de Toulon, Juillet 2018.
- [26] V.M. Ekomo, C. Branger, R. Bikanga, A.-M. Florea, G. Istamboulie, C. Calas-Blanchard, T. Noguier, A. Sarbu, H. Brisset, Detection of Bisphenol A in aqueous medium by screen printed carbon electrodes incorporating electrochemical molecularly imprinted polymers, *Biosens. Bioelectron.* 112 (2018) 156–161.
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.04.022>

- [27] H.S. Magar, R.Y.A. Hassan, A. Mulchandani, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications, *Sensors* 21 (2021) 6578.
<https://doi.org/10.3390/s21196578>
- [28] D. Garcia-Mutio, A. Guerreiro, A. Gomez-Caballero, R. Gutierrez-Climente, S. Piletsky, M.A. Goicolea, R.J. Barrio, Molecularly Imprinted High Affinity Nanoparticles for 4-Ethylphenol Sensing, *Procedia Eng.* 120 (2015) 1132–1136.
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.08.821>
- [29] T.K. Tran, Systèmes Conjugués Linéaires Immobilisés sur Or pour l'Electronique Moléculaire, Thèse de l'Université d'Angers, Novembre 2006.
- [30] H. Kitano, M. Chibashi, S. Nakamata, M. Ide, Block Telomer-Carrying Amphiphiles Prepared with a Phospholipid Iniferter, *Langmuir* 15 (1999) 2709–2713.
<https://doi.org/10.1021/la981250k>
- [31] H. Kitano, K. Ohhori, Accumulation of Functional Block Telomers on Metal Surfaces, *Langmuir* 17 (2001) 1878–1884.
<https://doi.org/10.1021/la000869v>
- [32] J.E. Krause, N.D. Brault, Y. Li, H. Xue, Y. Zhou, S. Jiang, Photoiniferter-Mediated Polymerization of Zwitterionic Carboxybetaine Monomers for Low-Fouling and Functionalizable Surface Coatings, *Macromolecules* 44 (2011) 9213–9220.
<https://doi.org/10.1021/ma202007h>
- [33] H. Higashimura, S. Kobayashi, Oxidative Polymerization, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1st ed., John Wiley & Sons (2016) 1–37.
<https://doi.org/10.1002/0471440264.pst226.pub2>
- [34] A. Yazdanpanah, A. Ramedani, A. Abrishamkar, P.B. Milan, Z.S. Moghadan, N.P.S. Chauhan, F. Sefat, M. Mozafari, Chapter 6 – Synthetic route of PANI (V): Electrochemical polymerization, *Fundamentals and Emerging Applications of Polyaniline* (2019) 105–119.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817915-4.00006-3>
- [35] M. Can, N. Özçiçek Pekmez, A. Yildiz, Theoretical investigation of the proton effect on electropolymerization of aniline, *Polymer* 44 (2003) 2585–2588.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00117-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00117-4)
- [36] I. Sapurina, A.V. Tenkovtsev, J. Stejskal, Conjugated polyaniline as a result of the benzidine rearrangement: Polyaniline and benzidine rearrangement, *Polym. Int.* 64 (2015) 453–465.
<https://doi.org/10.1002/pi.4869>
- [37] G. Fomo, T. Waryo, P. Baker, E. Iwuoha, Electrochemical Deposition and Properties of Polyaniline Films on Carbon and Precious Metal Surfaces in Perchloric Acid/ Acetonitrile, *Int. J. Electrochem. Sci.* (2016) 10347–10361.
<https://doi.org/10.20964/2016.12.102>

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales et perspectives

Le but de ces travaux de thèse était la mise au point de capteurs électrochimiques modifiés avec des polymères à empreintes du cuivre(II) pour la détection du cuivre(II) en milieu marin. Pour cela, la préparation rapide de particules de polymères à empreintes pour réaliser des électrodes à pâte de carbone modifiées avec ces particules a d'abord été réalisée. Une étude des différentes modifications de surfaces d'électrodes pour la formation de film polymères formés *in situ* a ensuite été réalisée.

Dans un premier temps, la L-histidine a été identifiée comme un ligand capable de former un complexe avec le cuivre(II). Elle a donc été modifiée chimiquement pour obtenir la méthacrylamido-L-histidine (MAH), ayant une fonction vinylique lui permettant d'être intégrée à un réseau polymère. La formation d'un complexe 1:2 entre le cuivre(II) et la MAH a ensuite pu être mise en évidence par spectroscopie UV-visible. Puis, des IIPs et des NIPs ont été formés par polymérisation par précipitation de la MAH avec un agent réticulant (ratio monomère fonctionnel/agent réticulant de 8%) : une première série avec du diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA) comme agent réticulant et une autre série avec du N,N'-méthylène-bis-acrylamide (MBA). Dans le premier cas, un mélange EtOH/H₂O (4:1, v/v) a été utilisé comme solvant porogène alors que de l'eau a été utilisée dans le second cas. Enfin, des polymères sans MAH ont également synthétisés dans les mêmes conditions en remplaçant la MAH par du méthacrylate de méthyle ou de l'acrylamide pour obtenir du poly(EGDMA-*co*-MMA) et du poly(MBA-*co*-AAM), respectivement. L'adaptation du test de Pauly a permis de confirmer la bonne intégration de la MAH dans les IIPs et les NIPs. Enfin, les propriétés morphologiques des polymères synthétisés ont pu être étudiées. Ainsi, les polymères obtenus sont mésoporeux. Il existe cependant une différence de surface spécifique importante entre les polymères à base d'EGDMA et l'IIP-MBA (faibles surfaces spécifiques, <15 m²/g) et les polymères NIP-MBA et poly(MBA-*co*-AAM) (surfaces spécifiques >100 m²/g).

Il a ensuite été possible d'étudier les propriétés de rétention de ces polymères et de montrer que l'IIP-EGDMA présentait un effet d'empreinte (avec un facteur d'empreinte de 1,5) et de bonnes propriétés de sélectivité pour le cuivre(II) par rapport au NIP-EGDMA en présence d'ions interférents tels que le fer(III), le zinc(II) et le plomb(II) (coefficients de sélectivité relatifs, $k' > 4$). Par ailleurs, il a également été montré que l'utilisation de MAH dans le NIP-EGDMA lui donnait de meilleures propriétés de sélectivité que le poly(EGDMA-*co*-MMA). Pour les

polymères à base de MBA, aucun effet d’empreinte n’a pu être observé, probablement à cause d’une importante différence de surfaces spécifiques entre les polymères étudiés. Cependant, il a été observé que la présence de MAH dans l’IIP et le NIP suffisait à conférer aux polymères une bonne sélectivité par rapport au poly(MBA-co-AAm) pour les ions fer(III), zinc(II) et plomb(II). Etant donné les bonnes propriétés de rétention de l’IIP-EGDMA, ce polymère et son NIP associé ont été utilisés pour élaborer des capteurs électrochimiques à pâte de carbone (IIP-CPE et NIP-CPE) pour la mesure du cuivre(II) par voltampérométrie différentielle pulsée. Des premières droites de calibration ont alors été établies pour ces deux polymères ce qui a permis de montrer que l’effet d’empreinte était conservé après utilisation des particules dans une électrode à pâte de carbone. Les paramètres d’analyse ont ensuite été modifiés pour réduire la durée de l’expérience. Une nouvelle droite de calibration a donc été établie pour l’IIP-CPE et il a été montré que l’électrode conservait d’excellentes propriétés de sélectivité ; un excès molaire de 50 fois la concentration en ion interférent (fer(III), zinc(II), plomb(II)) n’affectait pas la mesure du cuivre(II). En outre, il a été possible de déterminer une limite de détection de $5,9 \times 10^{-2} \mu\text{M}$ (3,75 $\mu\text{g/L}$) et de montrer que l’électrode était stable pendant au moins 6 mois. Enfin, la détection du cuivre(II) dans un échantillon d’eau minérale et dans un échantillon d’eau de mer a pu être réalisée.

Pour tenter d’atteindre des limites de détection encore plus faibles, d’autres modifications d’électrodes ont été explorées. Pour pouvoir faire croître un film polymère à la surface de l’électrode, il a été décidé de greffer un photo-iniferteur à la surface des électrodes à modifier. Ainsi, dans un premier temps la modification d’électrodes en or par formation de mono-couches auto-assemblées a été étudiée. Pour cela deux pistes ont été envisagées : dans un premier temps la formation d’une SAM avec des alcanes-thiols et sa post-modification avec un iniferteur a été envisagée. Dans ce cas, il n’a cependant pas été possible de mettre en évidence le greffage correct de l’iniferteur. Un iniferteur-thiol et un iniferteur-disulfure ont donc été synthétisés et utilisés pour greffer l’iniferteur à la surface de l’électrode. Il a alors été possible de réaliser la photopolymérisation *in situ* et de mettre en évidence la présence de polymères à la surface de l’électrode. Cependant, le film polymère est distribué de façon non-homogène à la surface de l’électrode, probablement à cause d’une mauvaise stabilité de la SAM. Pour pallier ce problème, l’électropolymérisation d’une aniline fonctionnalisée par un groupement iniferteur a été réalisée sur des électrodes sérigraphiées en carbone. Il a alors été montré qu’il était possible non seulement de former un polymère conducteur avec des groupements iniferteur pendants à la

surface de l'électrode mais aussi de photopolymériser un film de NIP et de IIP à partir de cette couche d'accroche.

Bien qu'uniquement le cuivre(II) ait été étudié dans ces travaux de thèse, il pourrait être envisageable de décliner cette même étude à d'autres cibles d'intérêt. Concernant le développement d'un monomère fonctionnel, ce qui a été réalisé pour la MAH dans le chapitre 2 pourrait être reproduit en s'intéressant aux acides aminés permettant la formation de complexes dans les protéines de divers organismes et de les fonctionnaliser par un groupement polymérisable. Ce biomimétisme pourrait être intéressant pour le développement d'autres polymères à empreintes ioniques mais aussi des polymères à empreintes moléculaires, voire même des polymères à empreintes virales.

Il aurait également été intéressant de développer d'autres types de capteurs avec les polymères à empreintes comme des électrodes potentiométriques. En effet, les électrodes à membranes actuellement utilisées avec cette technique nécessitent l'ajout d'additifs permettant la complexation sélective de la cible. Bien que, jusqu'ici, les chercheurs n'aient développé que des membranes mélangées avec des particules de polymères à empreintes, il pourrait être intéressant de réaliser des « membranes imprimées » qui permettraient d'améliorer les performances de ce type de capteurs.

Enfin, la prolongation de l'étude sur les électrodes préparées dans le quatrième chapitre aurait été essentielle pour savoir si ce type d'électrodes permet d'atteindre de meilleures performances analytiques que celles à base de pâte de carbone. En effet, la modification par électropolymérisation présente des avantages non-négligeables : il est possible de former un film stable contenant des groupements iniferter pouvant servir à la photopolymérisation contrôlée d'un polymère à empreintes. Cette technologie pourrait être étendue à d'autres cibles pour le développement rapide et peu coûteux de capteurs sensibles.

Partie Expérimentale

Sommaire

Partie expérimentale	187
5.1. Produits chimiques et équipements	187
5.1.1. Solvants	187
5.1.2. Produits chimiques	187
5.1.3. Equipements	188
5.1.3.1. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	188
5.1.3.2. Spectroscopie UV-Visible.....	188
5.1.3.3. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	188
5.1.3.4. Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS).....	189
5.1.3.5. Spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES).....	189
5.1.3.6. Mesures d'adsorption et de désorption de diazote	189
5.1.3.7. Microscopie électronique à balayage	189
5.1.3.8. Mesures de voltampérométrie cyclique.....	190
5.1.3.9. Mesures de voltampérométrie différentielle pulsée	190
5.1.3.10. Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique	191
5.2. Synthèses de monomère et iniferters	192
5.2.1. Synthèse de MAH	192
5.2.2. Synthèse de BDC-NHS	193
5.2.2.1. Synthèse du BDC	193
5.2.2.2. Synthèse du BDC-NHS	194
5.2.3. Synthèse du BDC-CA	195
5.2.4. Synthèse de MH-o-iniferter.....	196
5.2.5. Synthèse d'ADC.....	198
5.3. Préparation et caractérisation de particules d'IIPs et de NIPs.....	200
5.3.1. Etude de la complexation entre la MAH et le cuivre(II).....	200
5.3.2. Tests préliminaires de polymérisation de la MAH.....	201
5.3.3. Synthèse de particules de polymères.....	201
5.3.4. Procédure de lavage des polymères	202
5.3.5. Test de Pauly	203
5.3.6. Propriétés de rétention des polymères.....	203
5.4. Modification des électrodes.....	204

5.4.1.	Préparation d'électrodes à pâte de carbone	204
5.4.2.	Nettoyage des électrodes d'or	204
5.4.3.	Incubation et formation de SAM.....	204
5.4.4.	Couplage avec BDC-NHS.....	205
5.4.5.	Photopolymérisation des électrodes en or	205
5.4.6.	Electropolymérisation sur électrodes sérigraphiées	205
5.4.7.	Photopolymérisation sur électrodes sérigraphiées	205

Partie expérimentale

5.1. Produits chimiques et équipements

5.1.1. Solvants

Les solvants utilisés lors de ces travaux de thèse sont : chloroforme (CHCl_3) (Acros, 99+%), acétate d'éthyle (AcOEt) (VWR, >99%), éthanol absolu (EtOH) (Fisher Scientific, >99%), acétone (VWR, >99%), diéthyl éther (VWR), diméthylsulfoxyde (DMSO) (Fisher scientific, 99,9%), méthanol (MeOH) (VWR, >98,5%), tétrahydrofurane (THF) anhydre (Acros, 99,9%, stabilisé avec du BHT) et de l'eau ultrapure obtenue par un système de purification Milli-Q, Millipore, résistivité >18 m Ω .cm.

Les solvants deutérés sont : chloroforme deutéré (CDCl_3) (Fisher Scientific, >95%) ; diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO- d_6) (Sigma-Aldrich), eau deutérée (D_2O) (Sigma-Aldrich).

5.1.2. Produits chimiques

Les différents produits chimiques utilisés dans ces travaux de thèse sont :

hydroxyde de sodium (Acros for analysis), hydrogèno phosphate de dipotassium (VWR), dihydrogèno phosphate de potassium (VWR), acide chlorhydrique 35% (Suprapur, Carl Roth), acide sulfurique (Sigma-Aldrich, 96%), acide nitrique (Sigma-Aldrich, 65%), nitrite de sodium (Sigma-Aldrich, >97%), carbonate de sodium (Na_2CO_3) (Fisher Scientific), sulfite de sodium (Na_2SO_3) (Merck), chlorure de sodium (Fisher Scientific, 99,5%), chlorure de potassium (Fisher Scientific, 99+%), sulfate de magnésium (Acros, 99%), ferrocyanure de potassium trihydraté (Sigma-Aldrich, 99%), solutions standards de cuivre(II) (VWR, 1 g/L dans 2% HNO_3), solution standard de zinc(II) (VWR, 1 g/L dans 2% HNO_3), solution standard de fer(III) (VWR, 1 g/L dans 2% HCl), solution standard de plomb(II) (VWR, 1 g/L dans 2% HNO_3), sulfate de cuivre(II) pentahydraté (Fisher Scientific), acétate de cuivre(II) monohydraté (Fisher Scientific, 98+%), gel de silice (Sigma-Aldrich, pore size 60 Å), L-histidine (Alfa-Aesar, 98+%), anhydride méthacrylique (Sigma-Aldrich, 94% stabilisé avec 2000 ppm de topanol A), diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA) (Sigma-Aldrich, 98% stabilisé avec du 4-méthoxyphénol), N,N'-méthylène-bis-acrylamide (MBA) (Sigma-Aldrich, 98%), méthacrylate de méthyle (MMA) (Acros, 99% stabilisé avec du 4-méthoxyphénol), acrylamide (Acros, 99+%), azobisisobutyronitrile (AIBN) (Sigma-Aldrich, 98%), persulfate de potassium (KPS) (Acros, 99+%), ferrocénylméthanol (Sigma-Aldrich, 97%), 2-mercaptoéthanol (Acros, 99%),

6-mercaptohexanol (TCI, >98%), 11-mercaptoundécaneol (Sigma-Aldrich, 97%), N-hydroxy succinimide (NHS) (Acros, 98+%), acide 4-bromométhyle benzoïque (Acros, 97%), chlorhydrate de 1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthylcarbodiimide (EDC.HCl) (Alfa Aesar, >98%), triéthylamine (TEA) (Acros, 99%), acide sulfanilique (Sigma-Aldrich, 99%), diéthylthiocarbamate de sodium (DEDTC) (Acros), dichlorhydrate de cystamine (Acros, 97%), iodure de potassium (KI), diiode (I₂) (Acros, 99,5%), 2-(chlorométhyl)phényl isocyanate (Sigma-Aldrich, 98%), dilaurate de dibutyl étain (Acros, 94%), tributyl phosphine (Acros, 95%), 4-bromométhyle nitrobenzène (Acros, 99%), chlorure d'étain dihydraté (Alfa Aesar, 98%), peroxyde d'hydrogène (Fisher Scientific, 30% w/v), Pâte de carbone (BASinc®, CF1010).

Les produits chimiques ont été utilisés sans purification préalable sauf le diméthacrylate d'éthylène glycol qui a été lavé avec une solution de 10% (w/v) de NaOH.

5.1.3. Equipements

5.1.3.1. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Un spectromètre Bruker AVANCE 400 MHz Ultrashield a été utilisé pour réaliser les spectres RMN ¹H et ¹³C des molécules synthétisées lors de cette thèse. Le déplacement chimique est indiqué en ppm et les constantes de couplage (J) en Hertz. La multiplicité des signaux a été noté : s (singulet), d (doublet), dd (doublet de doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet). Les spectres ¹³C CP-MAS ont été obtenus avec le même spectromètre à 100 MHz avec rotation de l'échantillon à l'angle magique à une fréquence de 10 kHz.

5.1.3.2. Spectroscopie UV-Visible

L'acquisition des spectres d'adsorption UV-visible a été réalisée dans des cuves en quartz, avec un spectromètre Shimadzu (UV-2501) pour un intervalle allant de 850 nm à 400 nm avec un pas de 0,5 nm. Le traitement des spectres a été réalisé avec le logiciel Spectragryph.

5.1.3.3. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'acquisition des spectres IRTF a été réalisée avec un spectrophotomètre Thermo Nicolet Nexus IS50 par réflectance totale atténuée (ATR) grâce à une pointe en diamant avec 64 scans et une résolution de 0,5 cm⁻¹ grâce au logiciel Omnic 8. Le spectre de chaque échantillon a été enregistré en mode transmission en ayant réalisé un blanc préalablement. Le traitement des spectres a été réalisé avec le logiciel Spectragryph.

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

10 mL d'échantillon à analyser ont été acidifiés avec 50 µL d'acide nitrique (65%) et envoyés dans des tubes Corning en polypropylène sans traces de métal (« *metal-free* ») au Centre Européen de Recherche et d'Enseignement en Géosciences de l'Environnement (CEREGE, Aix-en-Provence). L'analyse par ICP-MS des échantillons d'eau contenant du cuivre a été réalisée grâce à un équipement NexION Series 300.

5.1.3.5. Spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES)

50 mL d'échantillon à analyser ont été acidifiés avec 250 µL d'acide nitrique (65%) et envoyés dans des tubes Corning en polypropylène sans traces de métal (« *metal-free* ») au Laboratoire d'analyse, de surveillance et d'expertise de la Marine (LASEM, Toulon). L'analyse par ICP-OES des échantillons d'eau minérale et d'eau de mer a été réalisée grâce à un équipement OPTIMA 7000 DV (Perkin-Elmer).

5.1.3.6. Mesures d'adsorption et de désorption de diazote

Les analyses d'adsorption et de désorption de diazote des particules de polymères ont été réalisées par l'Institut Européen des Membranes de l'Université de Montpellier. Avant les mesures, les échantillons ont été dégazés à 50°C pour éliminer les traces d'eau ou de gaz adsorbés. Les isothermes d'adsorption et de désorption de diazote ont ensuite été réalisées à la température de l'azote liquide grâce à l'équipement ASAP 2020v3.04 H.

Pour calculer les surfaces spécifiques, la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET) a été utilisée. Pour le calcul de volume poreux et de taille des pores la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a été appliquée.

5.1.3.7. Microscopie électronique à balayage

L'observation par microscopie électronique à balayage a été réalisée à l'aide d'un microscope Gemini Zeiss Supra 40VP avec un faisceau d'électrons à une tension d'accélération de 15 kV. Un détecteur à électrons secondaires classiques a été utilisé pour les particules de polymères et un détecteur d'électrons secondaires « In Lens » a été utilisé pour l'observation des micro-électrodes d'or.

Pour augmenter la conductivité des particules de polymères, et permettre leur observation au MEB, elles ont été préalablement métallisées à l'or.

Aucune métallisation n'a été utilisée pour l'observation des micro-électrodes en or.

5.1.3.8. Mesures de voltampérométrie cyclique

Les mesures de voltampérométrie cyclique ont été réalisées grâce à un potentiostat DropSens μ Stat 8000P piloté avec le logiciel Dropview 8400.

Pour les mesures de CV avec les micro-électrodes en or (Klearia) la cellule électrochimique est composée de trois électrodes : l'électrode de travail (électrode en or, Klearia), une électrode auxiliaire en platine (5,7 cm, BASinc[®]) et une électrode de référence au calomel saturé, notée ECS (RE-2BP, BASinc[®]).

Pour les électrodes modifiées par électropolymérisation, des électrodes sérigraphiées (référence 11L) de DropSens[®] ont été utilisées : ces électrodes contiennent une électrode de travail en carbone, une électrode auxiliaire en carbone et une électrode de référence en argent.

Pour chaque mesure de CV, trois scans ont été réalisés avec un pas de potentiel de 2 mV et une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Pour ces mesures une solution de 0,1M KCl (électrolyte support) a été utilisé avec ou sans sonde externe ($K_4Fe(CN)_6$ (10 mM)). Pour les électrodes sérigraphiées une solution de 1M HCl (électrolyte support) a également été utilisée.

5.1.3.9. Mesures de voltampérométrie différentielle pulsée

Les mesures de DPV ont été réalisées avec un potentiostat BioLogic VSP-300, piloté par le logiciel EC-Lab v11. La cellule électrochimique est composée de trois électrodes : une électrode auxiliaire en platine (5,7 cm, BASinc[®]), une électrode de référence au calomel saturé, notée ECS (RE-2BP, BASinc[®]) et une électrode de travail à blanc (RDE.BLANK.S, Metrohm[®]) rempli avec une pâte de carbone modifiée avec des IIPs.

Chaque mesure de DPV a été réalisée en triplicat. Les paramètres de DPV retenus après optimisation sont présentés sur le Tableau 5.1. La Figure 5.1 présente le type de balayage utilisé dans cette mesure de voltampérométrie différentielle pulsée.

Après chaque mesure, l'électrode a été rincée à l'eau et délicatement polie avec du papier filtre. Les mesures ont été réalisées dans une solution à 0,1M de phosphate de potassium (électrolyte support) à pH 7. Pour préparer cette solution, 4,7 g d'hydrogénophosphate de dipotassium et 3,2 g de dihydrogénophosphate de potassium ont été dissous dans 500 mL d'eau Milli-Q. Pour réaliser les mesures du cuivre(II) dans l'eau Evian[®], 4,7g d'hydrogénophosphate de dipotassium et 3,2 g de dihydrogénophosphate de potassium ont été dissous dans 500 mL d'eau Evian[®].

Tableau 5.1. Paramètres de mesures par DPV

Paramètres	Valeurs
Vitesse d'agitation pendant accumulation	300 rpm
Potentiel d'accumulation	-0,6 V
Temps d'accumulation	3 minutes
Potentiel de départ	-0,4 V
Amplitude de la pulsation	180 mV
Largeur de la pulsation	2 ms
Amplitude du pas de potentiel	25 mV
Largeur du pas de potentiel	600 ms
Temps d'analyse	~ 4 minutes

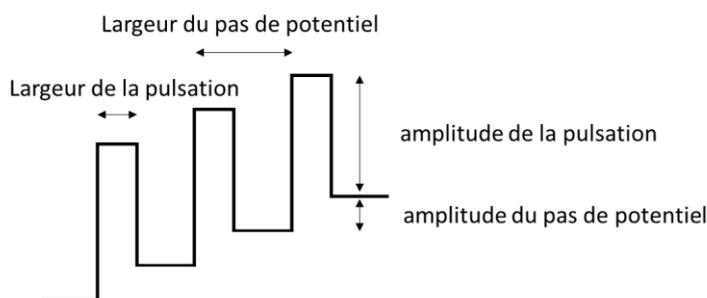


Figure 5.1. Type de balayage en potentiel utilisé en DPV

5.1.3.10. Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées grâce au potentiostat BioLogic VSP-300, piloté par le logiciel EC-lab v11. La cellule électrochimique est composée de trois électrodes : une électrode auxiliaire en platine (5,7 cm, BASinc[®]), une électrode de référence au calomel saturé, notée ECS (RE-2BP, BASinc[®]) et une électrode de travail en or modifiée (micro-électrode Klearia).

Une solution de $K_4Fe(CN)_6$ (1 mM) dans 0,1M KCl a été utilisée pour réaliser ces mesures.

Les paramètres utilisés pour l'analyse sont présentés sur le Tableau 5.2.

Tableau 5.2. Paramètres EIS

Paramètres	Valeurs
Potentiel appliqué (vs ECS)	0,2 V
Fréquence initiale	0,1 MHz
Fréquence finale	0,05 Hz
Nombre de points par décade	10
Amplitude sinusoïdale	10 mV
Attente entre chaque fréquence	0,1 période
Nombre de mesures par fréquence	2
Temps d'analyse	4 minutes

5.2. Synthèses de monomère et iniferters

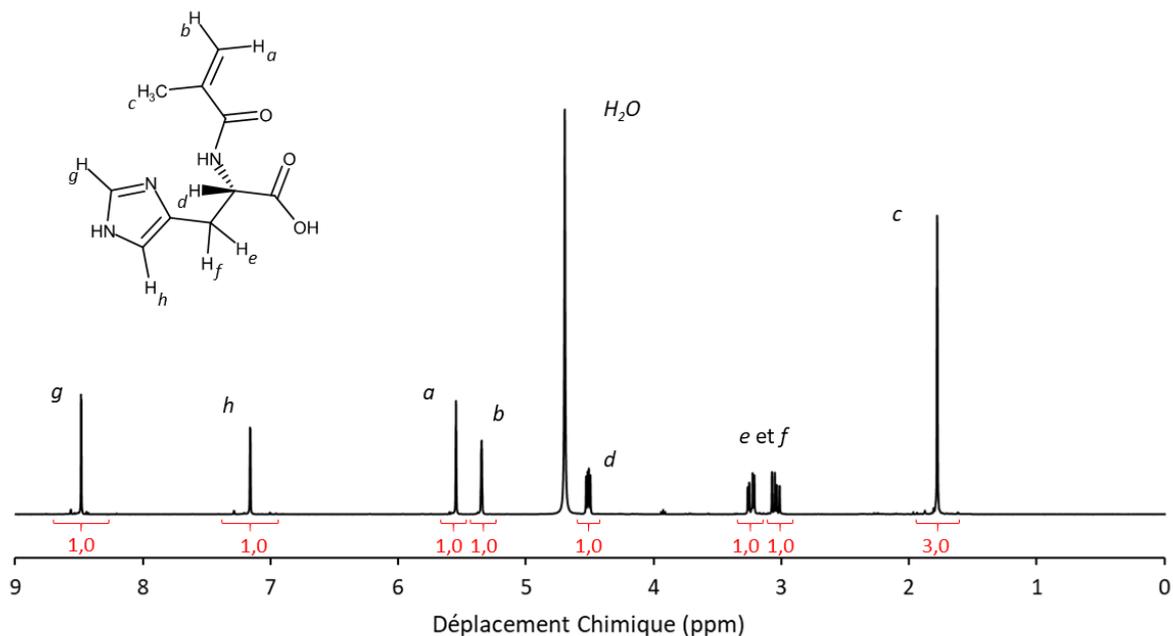
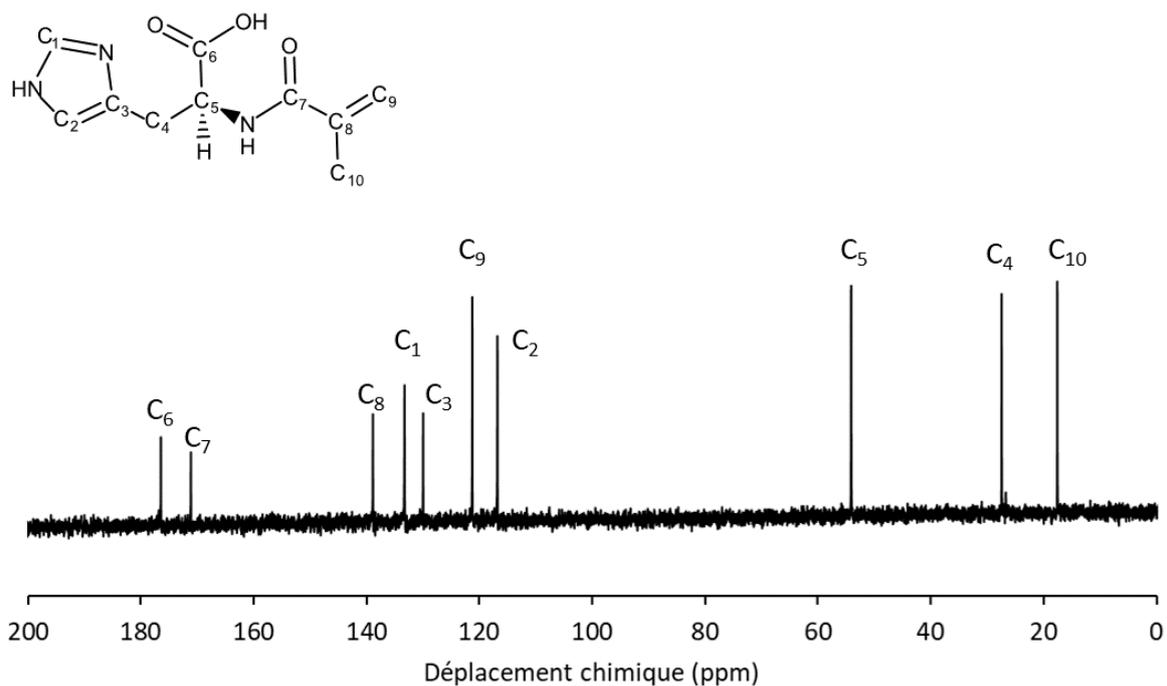
5.2.1. Synthèse de MAH

Méthacrylamido-L-histidine

3 g (19,3 mmol, 1 éq.) de L-histidine et 100 mg (1,4 mmol, 0,075 éq.) de NaNO₂ ont été dissous dans 20 mL d'une solution de NaOH (2M) dans un ballon tricol de 50 mL. Puis, la solution a été agitée à 0°C. 4,5 mL d'anhydride méthacrylique (4,6 g, 30,2 mmol, 1,5 éq.) ont ensuite été ajoutés goutte à goutte tout en veillant à ce que la température reste à environ 0°C. Une fois l'ajout terminé, le mélange a été agité à température ambiante pendant 18 heures. Le pH du mélange réactionnel a ensuite été fixé à 2 avec une solution d'acide chlorhydrique 35% (ajoutée goutte à goutte). Puis la solution aqueuse a été lavée avec du diéthyl éther (3x50mL). Le pH de la phase aqueuse a ensuite été ramené à 7 avec de l'hydroxyde de sodium (2M) puis l'eau a été éliminée à l'évaporateur rotatif (T_{bain}=50°C). Enfin, de l'éthanol a été ajouté au solide obtenu, les sels insolubles ont été filtrés et l'éthanol contenant le monomère a été évaporé par évaporateur rotatif. 3,7 g d'une poudre jaune claire ont été obtenus (rendement : 86%)

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ en ppm) : 8,48 (s, 1H, H_g), 7,16 (s, 1H, H_h), 5,54 (s, 1H, H_a), 5,34 (s, 1H, H_b), 4,51 (dd, ³J_{Hd-Hf} = 9 Hz ; ³J_{Hd-He} = 5 Hz, 1H, H_d), 3,24 (dd, ²J_{He-Hf} = 15 Hz ; ³J_{He-Hd} = 5,0 Hz, 1H, H_e), 3,07 (dd, ²J_{Hf-He} = 15 Hz ; ³J_{Hf-Hd} = 9 Hz, 1H, H_f), 1,77 (s, 3H, H_c) (Figure 5.2).

RMN ¹³C (100 MHz, D₂O, δ en ppm) : 176 (Carbone quaternaire, C₆), 171 (carbone quaternaire, C₇), 139 (carbone quaternaire, C₈), 133 (C-H, C₁), 130 (carbone quaternaire, C₃), 121 (C-H₂, C₉), 117 (C-H, C₂), 54 (C-H, C₅), 27 (C-H₂, C₄), 18 (C-H₃, C₁₀) (Figure 5.3).

Figure 5.2. Spectre RMN ^1H de la MAH dans D_2O Figure 5.3. Spectre RMN ^{13}C de la MAH dans D_2O

5.2.2. Synthèse de BDC-NHS

5.2.2.1. Synthèse du BDC

Acide 4-(N,N-diéthylthiocarbamoylméthyle)benzoïque

4,1 g (19 mmol, 1 éq.) d'acide 4-bromométhyle benzoïque et 5.0 g (22,4 mmol, 1,15 éq.) de DEDTC ont été dissous dans 60 mL de méthanol, dans un ballon bicol de 100 mL. Le mélange

a été dégazé avec de l'argon puis chauffé à reflux pendant 24 heures. Le méthanol a ensuite été éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le solide blanc obtenu a été solubilisé avec du chloroforme (300 mL) et lavé trois fois avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (0,1M). La phase organique a ensuite été séchée avec du sulfate de magnésium anhydre puis le solvant a été éliminé par évaporation rotative. 4,1 g d'une poudre blanche ont été obtenus (rendement : 76%).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ en ppm) : 8,70 (d, $^3J_{\text{Ha-Hb}} = 8$ Hz, 1H, H_a), 7,52 (d, $^3J_{\text{Hb-Ha}} = 8$ Hz, 1H, H_b), 4,66 (s, 2H, H_c), 4,07 (q, $^3J_{\text{Hd-Hf}} = 7$ Hz, 2H, H_d), 3,77 (q, $^3J_{\text{He-Hf}} = 7$ Hz, 2H, H_e), 1,31 (t, $^3J_{\text{Hf-Hd et Hf-He}} = 7$ Hz, 6H, H_f) (Figure 5.4).

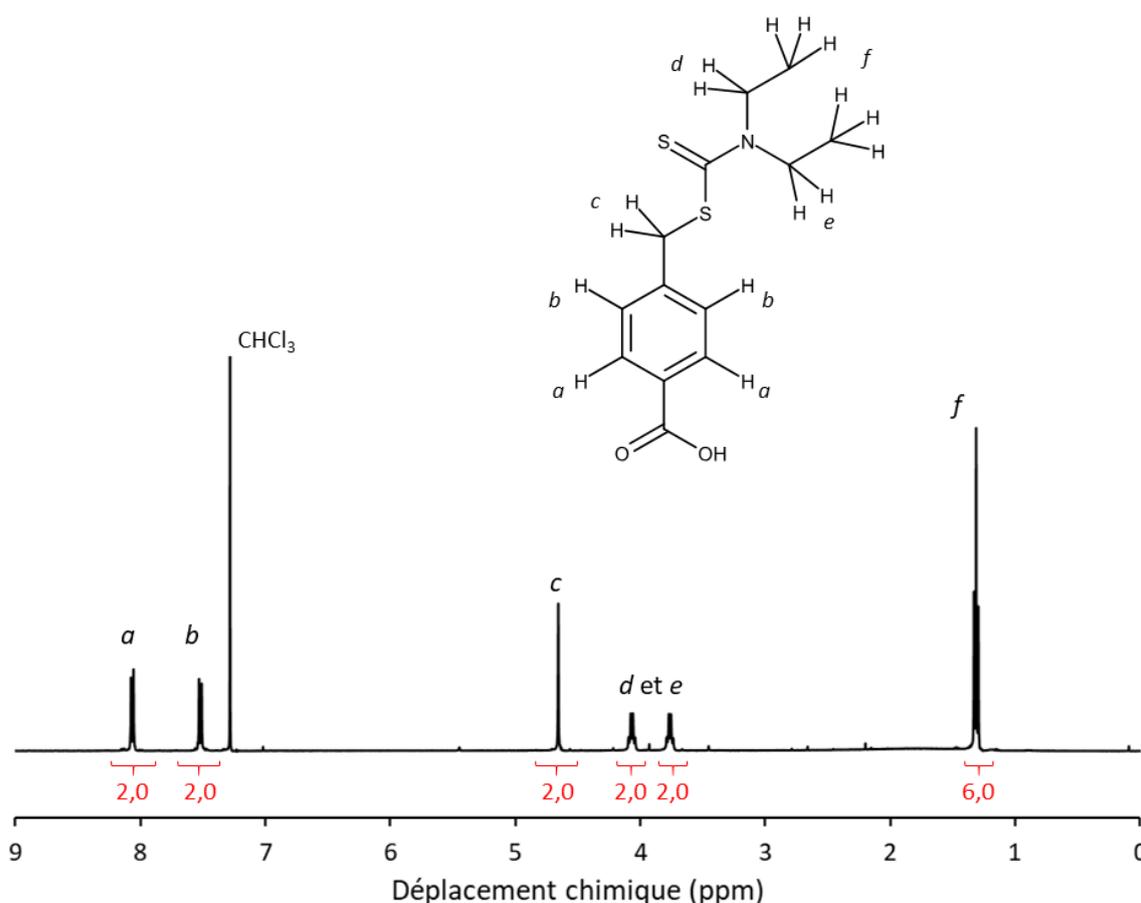


Figure 5.4. Spectre RMN ^1H du BDC dans CDCl_3

5.2.2.2. Synthèse du BDC-NHS

Ester N-succinimidyle de l'acide 4-(N,N-diéthylthiocarbamoylméthyle)benzoïque

2,4 g (8,5 mmol, 1 éq.) de BDC préparé à l'étape précédente, 1,2 g (10,4 mmol, 1,22 éq.) de NHS et 2,1 g (11,0 mmol, 1,29 éq.) de EDC.HCl ont été introduits dans un tricol de 500 mL et dissous dans 400 mL de CHCl_3 . Le mélange a été dégazé avec de l'Argon et agité à 0°C pendant

une heure, puis à température ambiante pendant 23 heures. Le solvant a été évaporé puis le produit a été purifié par chromatographie sur colonne à gel de silice (éluant : CHCl_3 /acétone 95:5, v/v). Après évaporation du solvant 2,8 g de produit ont été obtenus (rendement : 87%).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ en ppm) : 8,70 (d, $^3J_{\text{Ha-Hb}} = 8$ Hz, 1H, H_a), 7,52 (d, $^3J_{\text{Hb-Ha}} = 8$ Hz, 1H, H_b), 4,66 (s, 2H, H_c), 4,07 (q, $^3J_{\text{Hd-Hf}} = 7$ Hz, 2H, H_d), 3,77 (q, $^3J_{\text{He-Hf}} = 7$ Hz, 2H, H_e), 2,92 (s, 4H, H_g), 1,31 (t, $^3J_{\text{Hf-Hd et Hf-He}} = 7$ Hz, 6H, H_f) (Figure 5.5).

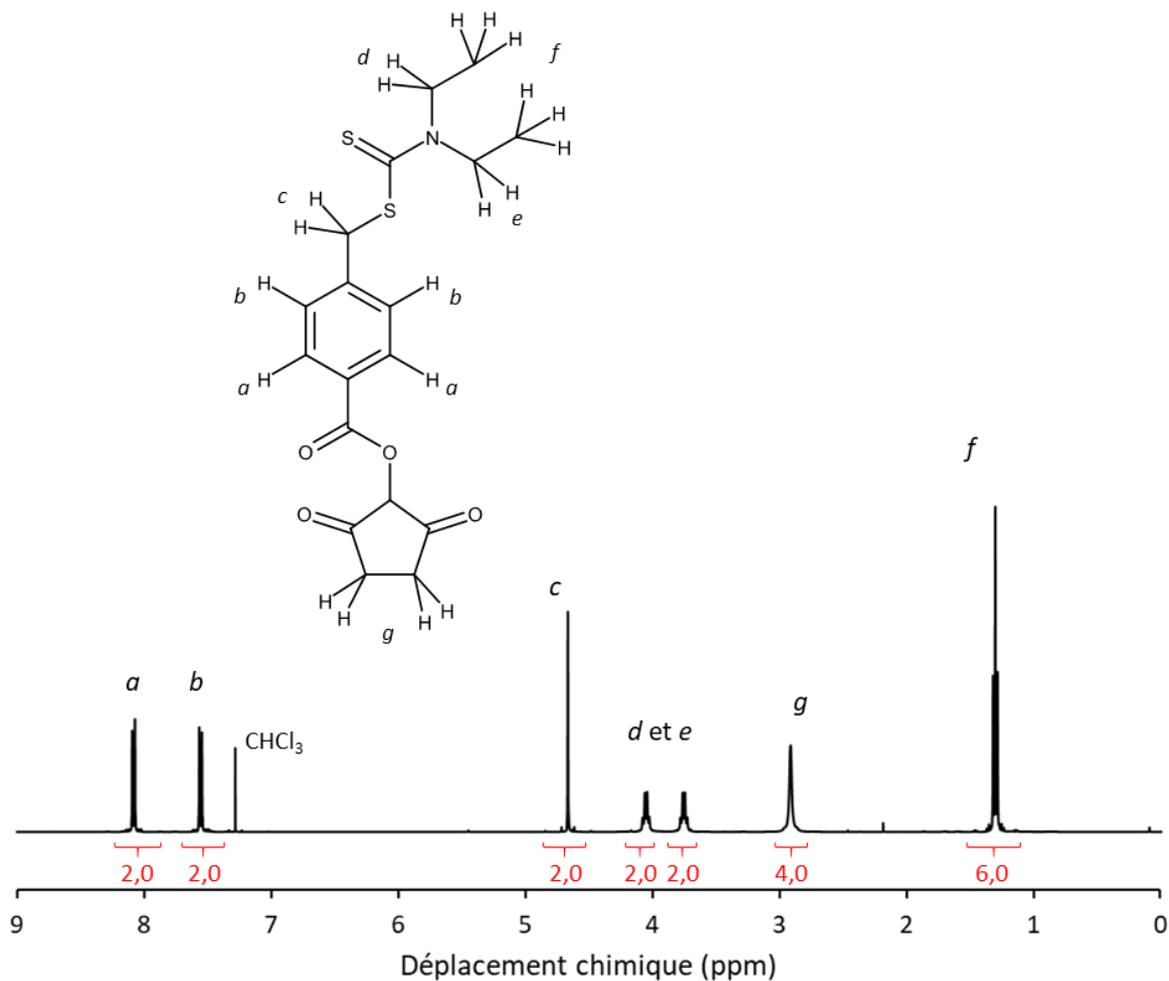


Figure 5.5. Spectre RMN ^1H du BDC-NHS dans CDCl_3

5.2.3. Synthèse du BDC-CA

(((disulfanediylobis(éthane-2,1-diyl))bis(azanediylobis(carbonyl))bis(4,1-phénylène))bis(méthylène))bis(diéthylcarbomodithioate)

585 mg (2,6 mmol, 1 éq.) de dichlorhydrate de cystamine et 0,84 mL (0,061 mg, 6,0 mmol, 2,3 éq.) de triéthylamine ont été dissous dans 14 mL de DMSO puis ajoutés goutte à goutte (à température ambiante et à l'abri de la lumière) à une solution contenant 2,0281 g de BDC-NHS (5,2 mmol, 2 éq.) dans 40 mL de CHCl_3 . Après 24 heures, 100 mL de CHCl_3 ont été ajoutés et

la phase organique a été lavée avec de l'eau froide (3x50 mL). La phase organique a ensuite été séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporé. 1,1 g d'un solide blanc ont été obtenus (rendement : 62%).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ en ppm) : 8,70 (d, $^3J_{\text{Ha-Hb}} = 8$ Hz, 1H, H_a), 7,52 (d, $^3J_{\text{Hb-Ha}} = 8$ Hz, 1H, H_b), 4,66 (s, 2H, H_c), 4,07 (q, $^3J_{\text{Hd-Hf}} = 7$ Hz, 2H, H_d), 3,77 (m, 4H, H_e et H_g), 2,97 (t, $^3J_{\text{Hh-Hg}} = 6$ Hz, 2H, H_h), 1,31 (t, $^3J_{\text{Hf-Hd et Hf-He}} = 7$ Hz, 6H, H_f) (Figure 5.6).

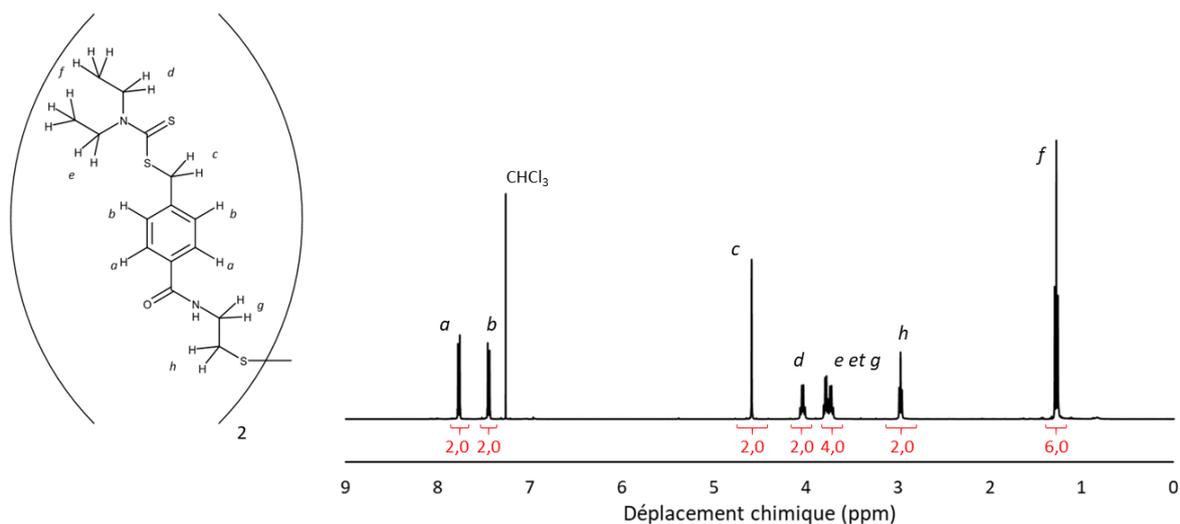


Figure 5.6. Spectre RMN ^1H du BDC-CA dans CDCl_3

5.2.4. Synthèse de MH-o-iniferter

6-mercaptohexane-1-[2({(diéthylamino)-carbonothioyl} thioéthyl)phényl]carbamate]

2 mL (1,92g, 14,6 mmol, 1 éq.) de mercapto-hexanol et 1,6 g (9,6 mmol, 0,66 éq.) d'iodure de potassium ont été ajoutés à 60 mL de méthanol. Puis une solution de 4 g (15,7 mmol, 1,08 éq.) de diiode dissous dans 60 mL de méthanol (0,26 M, solution rougeâtre) a été ajoutée goutte à goutte sous agitation. Après ajout d'environ 40 mL, la solution de 6-mercaptohexanol est devenue rougeâtre. La solution a été agitée pendant 1 heure puis 8 mL d'une solution saturée de Na_2SO_3 ont été ajoutés. Le solvant a ensuite été évaporé puis le mélange re-dissous dans 40 mL de solution saturée NaCl puis extrait avec du CHCl_3 (3x75 mL). Enfin, la phase organique a été séchée avec MgSO_4 et puis évaporée pour obtenir 2 g d'un solide blanc (rendement ~100%).

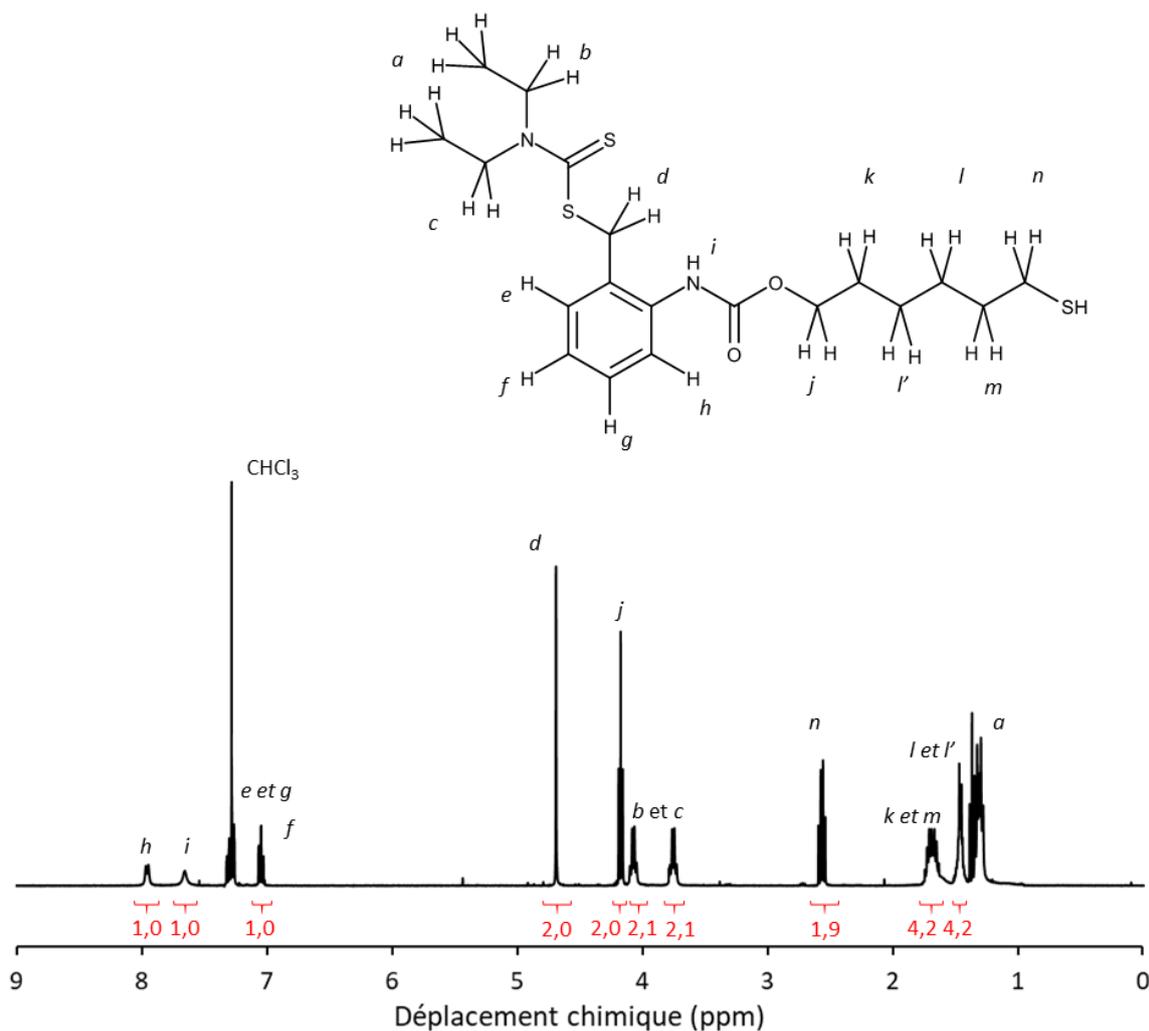
1,12 g (4,2 mmol, 0,49 éq.) du disulfure obtenu à la réaction précédente a été mélangé avec 1.16 mL (1.44 g, 8,5 mmol, 1 éq.) d'isocyanate dans 20 mL CHCl_3 anhydre à 0°C . Ensuite, 260 μL (273 mg, 0,4 mmol, 0,05 éq.) de dilaurate de dibutyl étain ont été ajoutés au mélange réactionnel puis le mélange a été agité pendant 2h à 0°C puis 22h à température ambiante. Le

solvant a été éliminé avec l'évaporateur rotatif puis le produit obtenu a été directement utilisé à l'étape suivante, sans purification préalable.

Ainsi, 1,5 g (2,5 mmol, 1 éq.) de l'uréthane obtenu à l'étape précédente a été dissous avec 1.5 g (6,7 mmol, 2,7 éq.) de DEDTC dans 100 mL de THF anhydre puis le mélange a été agité à 40°C pendant 22 heures. Le solvant a ensuite été éliminé grâce à l'évaporateur rotatif. 100 mL de CHCl₃ ont ensuite été ajoutés et la phase organique a été lavée avec une solution de NaCl saturée (3x20 mL), séchée puis le solvant a été éliminé à l'aide de l'évaporateur rotatif.

Enfin, 776 mg (0,9 mmol, 1 éq.) du produit ont été dissous dans 50 mL de CHCl₃ puis 800 µL de tributylphosphine (648 mg, 3,2 mmol, 3,6 éq.) et 500 µL (500 mg, 27,8 mmol, 30 éq.) d'eau Milli-Q ont été ajoutés. Le mélange a été agité à l'abri de la lumière pendant 12 heures. Le produit a été purifié grâce à deux chromatographies sur colonne à gel de silice successives : une première avec CHCl₃ comme éluant et une deuxième avec un éluant CHCl₃/acétone 9/1. 0,6g d'une huile jaune ont été obtenus. Le rendement total de ces réactions a été calculé par rapport à la quantité initiale d'isocyanate utilisée (rendement : 17%). Il est important de noter que le produit final contient des traces d'une impureté apparaissant en RMN (superposé au H_a) qui n'a pas pu être éliminée.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ en ppm) : 7,96 (d, ³J_{Hh-Hg} = 8 Hz, 1H, H_h), 7,66 (s, 1H, H_i), 7,29 (m, 2H, H_e et H_g), 7,05 (t, ³J_{Hf-Hc/g} = 8Hz, 1H, H_f), 4,69 (s, 2H, H_d), 4,17 (t, ³J_{Hj-Hk} = 7 Hz, 2H, H_j), 4,07 (q, ³J_{Hb-Hc} = 7 Hz, 2H, H_b), 3,75 (q, ³J_{Hc-Hb} = 7 Hz, 2H, H_c), 2,57 (q, ³J_{Hn-Hm} = 8 Hz, H_n), 1,68 (m, 4H, H_k et H_m), 1,46 (m, 4H, H_l et H_{l'}), 1,30 (m, 6H, H_a) (Figure 5.7).

Figure 5.7. Spectre RMN ^1H du MH-*o*-iniferter dans CDCl_3

5.2.5. Synthèse d'ADC

4-aminophenyl N,N-diéthylthiocarbamate

Dans un premier temps, 2 g (9,2 mmol, 1 éq.) de 4-bromométhyle nitrobenzène et 3,2 g (14,2 mmol, 1,5 éq.) de DEDTC ont été dissous dans 70 mL d'éthanol, dans un ballon bicol de 100 mL. Le mélange a été dégazé avec de l'argon puis chauffé à reflux pendant 24 heures. Le solvant a ensuite été évaporé puis le solide a été redissous dans 50 mL d'AcOEt et lavé avec 3x30 mL d'eau. La phase organique a ensuite été séchée avec MgSO_4 et le solvant éliminé. 2,5 g d'un solide orange ont été obtenus (rendement = 95%).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ en ppm) : 8,17 (d, $^3J_{\text{HaHb}} = 9$ Hz, 1H, H_a), 7,58 (d, $^3J_{\text{HbHa}} = 9$ Hz, 1H, H_b), 4,69 (s, 2H, H_c), 4,05 (q, $^3J_{\text{HdHf}} = 7$ Hz, 2H, H_d), 3,76 (q, $^3J_{\text{HeHf}} = 7$ Hz, 2H, H_e), 1,31 (t, $^3J_{\text{Hf-Hd}}$ et $\text{Hf-He} = 7$ Hz, 6H, H_f) (Figure 5.8).

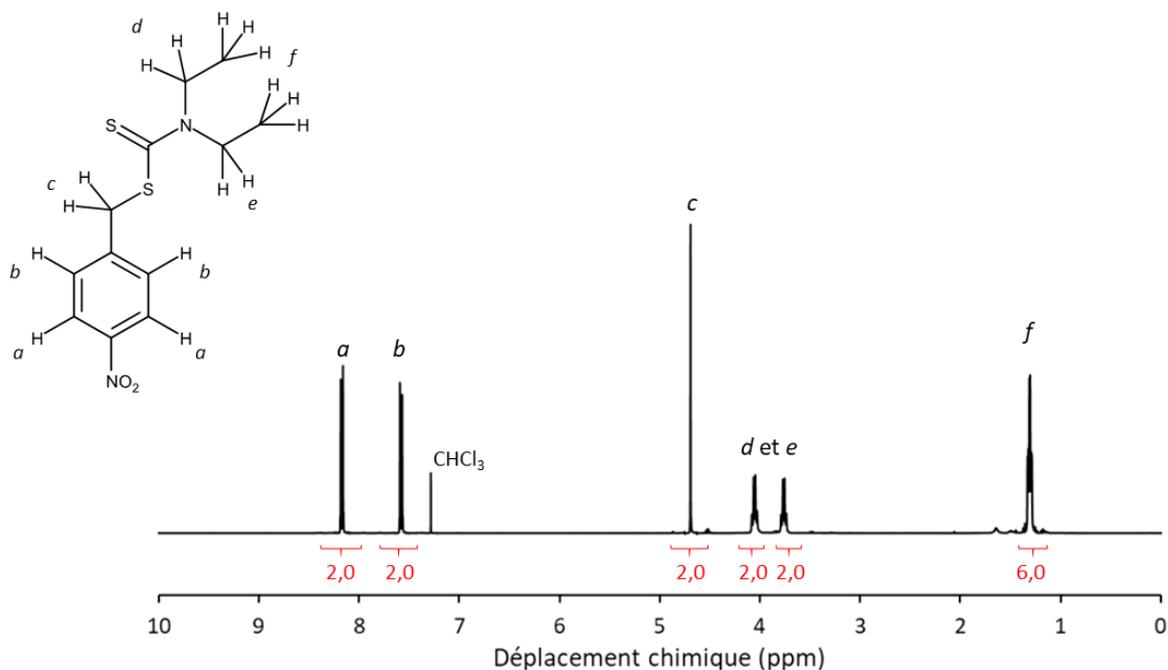
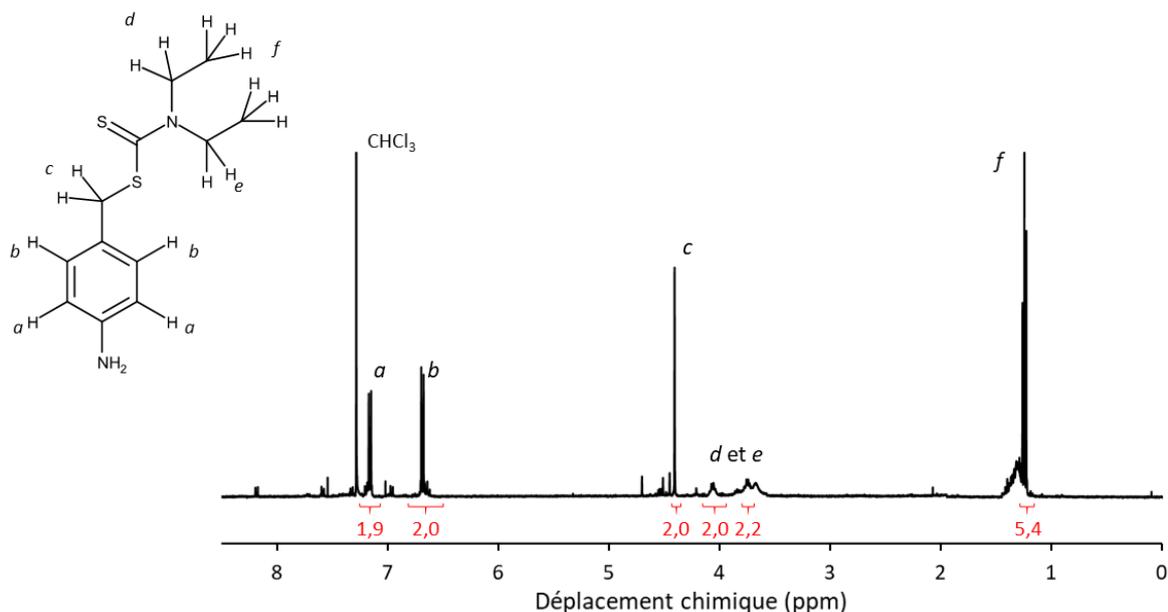


Figure 5.8. Spectre RMN ^1H du 4-(N,N-diéthylthiocarbonylméthyle)nitrobenzène dans CDCl_3

1,2 g (4,2 mmol, 1 éq.) de nitro-iniferter ont été dissous dans 10 mL d'un mélange AcOEt/EtOH (1:1 (v/v)) puis 4,5 g (20 mmol, 4,75 éq.) de SnCl_2 dihydraté ont été ajoutés et le mélange a été chauffé à reflux pendant 4 heures. Le solvant a ensuite été évaporé puis 10 mL d'AcOEt ont été ajoutés. Une solution à 0°C de 5% w/w de bicarbonate de sodium a ensuite été ajoutée jusqu'à atteindre un pH de 8 puis le mélange a été agité pendant une heure. Enfin, une extraction avec 3x50 mL d'AcOEt a été réalisée. La phase organique a alors été lavée avec 3x20 mL d'une solution de NaCl saturée, séchée avec du MgSO_4 puis le solvant a été éliminé. 100 mg d'une huile jaune ont été obtenus (rendement = 10%). Le produit obtenu s'oxydant facilement, il a été mélangé à 2 mL d'AcOEt et conservé à -18°C .

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ en ppm) : 7,16 (d, $^3J_{\text{HaHb}} = 8$ Hz, 2H, H_a), 6,68 (d, $^3J_{\text{HbHa}} = 8$ Hz, 2H, H_b), 4,40 (s, 2H, H_c), 4,06 (q, $^3J_{\text{HdHf}} = 7$ Hz, 2H, H_d), 3,75 (q, $^3J_{\text{HeHf}} = 7$ Hz, 2H, H_e), 1,24 (t, $^3J_{\text{Hf-Hd}}$ et $\text{Hf-He} = 7$ Hz, 6H, H_f) (Figure 5.9).

Figure 5.9. Spectre RMN ¹H de l'ADC dans CDCl₃

5.3. Préparation et caractérisation de particules d'IIPs et de NIPs

5.3.1. Etude de la complexation entre la MAH et le cuivre(II)

Pour l'étude du complexe MAH-Cu(II) des spectres d'absorption dans le visible (400-850 nm) ont été enregistrés dans l'eau et dans un mélange EtOH/H₂O (4:1) à température ambiante. Le sulfate de cuivre(II) et l'acétate de cuivre(II) ont été utilisés comme source de cuivre(II), respectivement.

Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec une concentration molaire totale (Cu(II)+MAH) maintenue à 5×10^{-2} mol/L. Le Tableau 5.3 présente les différentes concentrations utilisées pour la série d'expériences réalisée dans l'eau. La série réalisée dans le mélange EtOH/H₂O (4 :1) a été réalisée aux mêmes concentrations, à l'exception de la mesure pour la fraction molaire en MAH à 0,86, qui n'a pas été réalisée.

Tableau 5.3. Concentrations utilisées pour les mesures d'absorption dans le visible

[MAH] (mol/L)	[Cu(II)] (mol/L)	Fraction molaire (MAH)
$4,30 \times 10^{-2}$	$7,00 \times 10^{-3}$	0,86
$4,10 \times 10^{-2}$	$9,00 \times 10^{-3}$	0,82
$3,90 \times 10^{-2}$	$1,10 \times 10^{-2}$	0,78
$3,80 \times 10^{-2}$	$1,20 \times 10^{-2}$	0,76
$3,70 \times 10^{-2}$	$1,30 \times 10^{-2}$	0,74
$3,60 \times 10^{-2}$	$1,40 \times 10^{-2}$	0,72
$3,40 \times 10^{-2}$	$1,60 \times 10^{-2}$	0,68
$2,90 \times 10^{-2}$	$2,10 \times 10^{-2}$	0,58
$2,40 \times 10^{-2}$	$2,60 \times 10^{-2}$	0,48
$1,90 \times 10^{-2}$	$3,10 \times 10^{-2}$	0,38
$1,40 \times 10^{-2}$	$3,60 \times 10^{-2}$	0,28
$1,20 \times 10^{-2}$	$3,80 \times 10^{-2}$	0,24
$8,00 \times 10^{-3}$	$4,20 \times 10^{-2}$	0,16

5.3.2. Tests préliminaires de polymérisation de la MAH

Pour réaliser les tests de réactivité de la MAH, plusieurs solutions ont été préparées dans un ballon bicol de 50 mL :

- PolyMAH – 1 a été synthétisé en plaçant 250 mg (1,12 mmol, 1 éq.) de MAH et 18 mg (0,11 mmol, 0,1 éq.) d'AIBN dans 20 mL d'éthanol.
- Poly(MMA-co-MAH) a été synthétisé en plaçant 0,2 mL (1,87 mmol, 4,9 éq.) de MMA, 85 mg (0,38 mmol, 1 éq.) de MAH et 36 mg (0,22 mmol, 0,6 éq.) d'AIBN dans 40 mL d'éthanol.
- PolyMAH – 2 a été synthétisé en plaçant 250 mg (1,12 mmol, 1 éq.) de MAH et avec 31 mg (0,11 mmol, 0,1 éq.) de KPS dans 20 mL d'eau.
- Poly(AAm-co-MAH) a été synthétisé en plaçant 132 mg (1,86 mmol, 4,9 éq.) d'AAm, 84 mg (0,38 mmol, 1 éq.) de MAH et 60 mg (0,22 mmol, 0,6 éq.) de KPS dans 40 mL d'eau.

Les mélanges ont ensuite été purgés avec de l'argon puis agités à 80°C pendant 24 heures. Enfin, le solvant a été éliminé avec un évaporateur rotatif (éthanol) ou avec un lyophilisateur (eau).

5.3.3. Synthèse de particules de polymères

Deux séries de particules d'IIP et de NIP ont été préparées, une première série avec de l'EGDMA comme agent réticulant et une seconde avec du MBA et du MAH comme monomères

fonctionnels. Dans les deux cas, les particules IIP et NIP ont été synthétisées par polymérisation par précipitation.

Le pourcentage massique d'initiateur sur la quantité de monomère totale (MAH+agent réticulant) a été établi à environ 2 w/w%. Le monomère fonctionnel et l'ion cible ont d'abord été dissous et mis en contact sous agitation orbitale pendant 30 minutes à température ambiante puis l'agent réticulant et l'initiateur ont été ajoutés avant de dégazer la solution avec de l'argon pendant 10 minutes. Pour l'IIP-EGDMA, le MAH (147 mg, 0,66 mmol) a été dissous dans 100 mL d'un mélange éthanol:eau (4:1) dans un tube Pyrex de 120 mL. De l'acétate de cuivre(II) (60 mg, 0,330 mmol) a été ajouté au mélange et agité pendant 30 minutes. L'EGDMA (1,56 mL, 1,64 g, 8,259 mmol) et l'AIBN (40 mg, 0,24 mmol) ont finalement été ajoutés au mélange de polymérisation et l'argon a été utilisé pour purger à nouveau pendant 10 minutes. Les tubes de polymérisation ont été placés dans un four *hybridizer* (HB-100 Hybridizer de UVP) à 80°C avec une rotation des tubes fixées à 8 tpm pendant 24 heures. Une fois la réaction terminée, le polymère ayant précipité a été récupéré par filtration sur Büchner (filtres Whatman en coton 1440-070), lavé à l'eau, l'éthanol puis l'acétone et séché.

Dans le cas de l'IIP-MBA, la même procédure a été suivie, à l'exception des réactifs qui ont été légèrement modifiées : MAH (178 mg, 0,80 mmol), sulfate de cuivre(II) (100 mg, 0,40 mmol), MBA (1543 mg, 10 mmol), KPS (40 mg, 0,148 mmol) et 80 mL d'eau.

Le NIP-EGDMA et le NIP-MBA ont été préparés selon le même protocole que leurs IIPs respectifs mais sans ajout d'acétate de cuivre(II) ou de sulfate de cuivre(II), respectivement.

Deux autres polymères réticulés ont ensuite été synthétisés suivant le même protocole que les NIPs mais en utilisant du MMA et de l'AAM à la place de la MAH dans des polymères à base d'EGDMA et de MBA, respectivement.

5.3.4. Procédure de lavage des polymères

Les polymères obtenus précédemment ont ensuite été lavés dans 50 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (1M) sous agitation orbitale (1,5 h) puis dans un bain à ultrason (1,5 h). Le polymère a ensuite été récupéré par filtration sur Büchner (filtres Whatman en coton 1440-070, taille des pores 8µm). L'eau de lavage a été récupérée et analysée par polarographie au laboratoire MIO pour déterminer la présence de cuivre(II). Le protocole a été répété sept fois, jusqu'à disparition du cuivre(II) dans l'eau de lavage. Le polymère a ensuite été lavé une fois avec une solution de NaOH (0,5 M) puis rincée abondamment à l'eau Milli-Q jusqu'à pH neutre. Enfin les polymères ont été séchés sous vide pendant 24 heures.

5.3.5. Test de Pauly

Pour réaliser le test de Pauly adapté aux polymères, plusieurs solutions aqueuses ont d'abord été préparées : solution à 1% d'acide sulfanilique dans 10% HCl, solution à 5% de NaNO₂ et solution à 10% de Na₂CO₃.

Dans un premier temps, 50 mg de polymère ont été mis en suspension dans 2 mL d'eau Milli-Q et placés dans un bain de glace. 2 mL de solution d'acide sulfanilique ont été ajoutés et le mélange a été agité pendant 3 minutes. 1 mL de solution de NaNO₂ a ensuite été ajouté et agité pendant 3 minutes dans un bain de glace. Enfin, 5 mL de Na₂CO₃ ont été ajoutés et la solution a été agitée pendant une dizaine de minutes. Les polymères ont ensuite été filtrés sur Büchner (filtres Whatman en coton 1440-070, taille des pores 8 µm) et lavés avec de l'eau Milli-Q.

5.3.6. Propriétés de rétention des polymères

Toutes les expériences de rétention ont été réalisées avec de l'eau Milli-Q. Les filtres et seringues utilisés ont été lavés 3 fois avec une solution d'acide chlorhydrique (0,1%) et 2 fois avec de l'eau Milli-Q.

Pour établir les isothermes d'adsorption du cuivre(II) des polymères étudiés, des solutions de cuivre(II) ont été préparées à différentes concentrations (par dilution d'une solution mère) et stockées dans des tubes Corning en polypropylène sans traces de métal (« *metal-free* »).

10 mg de polymère ont ensuite été placés dans 10 mL de solution contenant du cuivre(II) et laissés sous agitation à retournement pendant 24h. Le polymère a ensuite été filtré et la solution a été acidifiée avec 50 µL d'acide nitrique (65%).

Pour les études de sélectivité, des solutions de fer(III), de zinc(II) et de plomb(II) ont également été préparées et conservées dans des tubes Corning en polypropylène sans traces de métal (« *metal-free* »). 10 mg de polymère ont ensuite été placés dans 10 mL de solution de concentration désirée en cuivre(II) et interfèrent à la même concentration molaire. Le polymère a été laissé sous agitation à retournement pendant 24h, après quoi le polymère a été filtré et la solution a été acidifiée avec 50 µL d'acide nitrique (65%). Pour l'étude de sélectivité, chaque analyse a été réalisée en triplicat. Les échantillons ont ensuite été analysés par ICP-MS.

5.4. Modification des électrodes

5.4.1. Préparation d'électrodes à pâte de carbone

Pour la préparation des électrodes à pâte de carbone, 20 mg d'IIP ou de NIP ont été mélangés à 180 mg d'une pâte de carbone (BASinc[®]), à sec, à l'aide d'un pilon et d'un mortier. Une fois la pâte de carbone homogénéisée, elle a été chargée dans une électrode (RDE.BLANK.S de Metrohm). Enfin, la surface de l'électrode a été polie avec du papier filtre et l'électrode a été conservée dans de l'eau Milli-Q.

5.4.2. Nettoyage des électrodes d'or

Avant la formation de SAM sur les électrodes en or fournies par la société KLEARIA, elles ont été nettoyées. Pour cela trois lavages successifs dans l'acétone, l'éthanol et l'eau ont été réalisés en plongeant intégralement l'électrode dans 4 mL de solvant pendant 10 minutes sous agitation orbitale. L'électrode a ensuite été nettoyée en immergeant l'électrode dans 0,3 mL d'une solution piranha (mélange d'acide sulfurique 96% et d'eau oxygénée 30%, 70/30 (v/v)) pendant 5 minutes. Puis l'électrode a été lavée à l'eau Milli-Q.

Enfin un lavage électrochimique a été réalisé en appliquant 20 cycles de CV entre -0,2V et 1,5V (vs ECS) dans une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ (1M).

5.4.3. Incubation et formation de SAM

Pour la formation de SAM à la surface d'électrodes en or, des solutions contenant une molécule thiolée, à une concentration de 160 mM, ont été préparées et dégazées avec de l'argon. Une électrode, préalablement lavée, a ensuite été placée dans cette solution et conservée au réfrigérateur à 4°C (à l'abri de la lumière) pendant 24 heures. Le solvant utilisé pour l'incubation est dépendant des solutions, le Tableau 5.4 récapitule les solvants utilisés pour chaque molécule thiolée utilisée.

Tableau 5.4. Solvant utilisés pour la formation de SAM

Molécule utilisé pour la SAM	Solvant utilisé pour incubation
2-Mercaptoéthanol	Ethanol
6-Mercaptohexanol	Ethanol
11-Mercaptoundécaneol	Ethanol
BDC-CA	Chloroforme
MH- <i>o</i> -iniferter	Ethanol

Les électrodes ainsi préparées ont ensuite été rincées avec le solvant d'incubation et conservées à sec, à 4°C sous argon.

5.4.4. Couplage avec BDC-NHS

Pour réaliser le couplage entre le BDC et la SAM d'électrodes modifiées avec du 6-mercaptohexanol et du 11-mercaptoundécanol, une solution de BDC-NHS dans le chloroforme (160 mM) a été préparée. Les électrodes ont ensuite été placées dans cette solution pendant 18 heures à température ambiante et à l'abri de la lumière. Puis, elles ont été rincées avec du chloroforme et conservées à sec, à 4°C, sous argon.

5.4.5. Photopolymérisation des électrodes en or

Pour réaliser la photopolymérisation *in situ* des micro-électrodes en or, elles ont été placées dans un vial contenant de l'EGDMA ou un mélange FcMMA-EGDMA (ratio molaire 5:1), purgées avec de l'argon pendant 10 minutes, puis irradiées pendant six heures à 2 cm d'une lampe UV (Vilber-Lourmat VL-8.L, 8W, 365 nm) équipée d'un filtre UV 280 nm (THOR Labs, 2-inch square color filter, N – WG 280). Les électrodes ont ensuite été lavées avec de l'acétone et conservées à sec, à 4°C sous argon.

5.4.6. Electropolymérisation sur électrodes sérigraphiées

Pour la formation de polyADC à la surface de l'électrode par électropolymérisation, l'électrode sérigraphiée DropSens® 11L (décrite en section 5.1.3.7) a été placée dans une solution de 3 mL d'acide chlorhydrique (1M) ; 100 µL d'une solution d'ADC (100 mg dans 2 mL d'acétate d'éthyle) ont ensuite été ajoutés. Pour finir, 10 cycles de CV ont été appliqués à 100 mV/s entre 0 et 1 V (*vs* Ag).

5.4.7. Photopolymérisation sur électrodes sérigraphiées

Pour la formation d'un film polymère par photopolymérisation sur les électrodes sérigraphiées plusieurs solutions ont été préparées :

- Une solution de 238 µL (250 mg, 1,26 mmol) d'EGDMA dans 10 mL de méthanol.
- Pour la préparation d'un film IIP, une solution contenant 238 µL (250 mg, 1,26 mmol) d'EGDMA, 22 mg (0,1 mmol) de MAH et 13 mg (0,05 mmol) de sulfate de cuivre(II) ont été dissous dans 10 mL de méthanol.
- Pour la préparation d'un film NIP, la même solution que pour l'IIP a été préparée en absence de cuivre(II).

Les solutions ont été purgées à l'argon puis les électrodes ont été immergées dans ces solutions et placées à 2 cm d'une lampe UV (Vilber-Lourmat VL-8.L, 8W, 365 nm) avec un filtre UV

280 nm (THOR Labs, 2-inch square color filter, N – WG 280). Elles ont ensuite été irradiées pendant six heures pour la solution d'EGDMA et pendant vingt-quatre heures pour la solution d'IIP et de NIP. Enfin, les électrodes ont été lavées avec du méthanol et conservées à sec, à 4°C sous argon.

Pour le nettoyage de l'électrode modifiée avec un film d'IIP, l'électrode a été placée sous agitation orbitale pendant 15 minutes dans une solution de HCl (0,1M) puis rincée abondamment à l'eau Milli-Q.

Annexe

Annexe

Calculs par RMN ¹H du taux de MAH résiduelle et de MAH présente dans les copolymères (Chapitre 2)

6.1. Calcul du taux de MAH résiduelle

Le taux de MAH n'ayant pas réagi, ou taux de MAH résiduelle, peut être calculé comme étant égal à :

$$\%MAH_{résiduelle} = \frac{\text{quantité de MAH résiduelle}}{\text{quantité totale de MAH}}$$

Il est possible de considérer que :

- Une mole d'un des protons vinyliques de la MAH est égale à une mole de MAH.
- Une mole d'un des protons de l'imidazole de la MAH est égale à une mole de MAH ayant réagi ou non.

L'utilisation des intégrations obtenues en RMN ¹H permet d'accéder à ces quantités. Ainsi, il est possible de considérer que la quantité relative de MAH résiduelle est égale à l'intégration d'un des protons vinyliques.

$$\text{quantité de MAH résiduelle} = \text{int}(\text{proton vinylique})$$

De même, il est possible de considérer que la quantité de MAH totale est égale à l'intégration d'un des protons imidazoles. Si l'intégration des deux protons de l'imidazole est prise en compte, alors :

$$\text{quantité totale de MAH} = \frac{\text{int}(\text{protons im.})}{2}$$

Par conséquent :

$$\%MAH_{résiduelle} = \frac{\text{int}(\text{proton vin.})}{\frac{\text{int}(\text{protons im.})}{2}} = \frac{2 \times \text{int}(\text{proton vin.})}{\text{int}(\text{protons im.})}$$

Et

$$\%MAH_{polym.} = \left(1 - \frac{2 \times \text{int}(\text{proton vin.})}{\text{int}(\text{protons im.})} \right) \times 100$$

6.2. Calcul du taux de MAH dans poly(MMA-co-MAH)

Le taux de MAH dans un copolymère poly(MMA-co-MAH) peut être calculé comme étant égal à :

$$F_{MAH} = \frac{\text{quantité de MAH ayant réagi}}{\text{quantité de MAH ayant réagi} + \text{quantité de MMA ayant réagi}}$$

Il est possible de considérer que la quantité relative de MAH ayant réagi est égale à :

$$\text{quantité de MAH ayant réagi} = \text{quantité totale de MAH} - \text{quantité de MAH résiduelle}$$

Grâce aux équations établies en section A.1 il est possible d'écrire que :

$$\text{quantité de MAH ayant réagi} = \frac{\text{int}(\text{protons im.})}{2} - \text{int}(\text{proton vin.})$$

De même pour le MMA :

$$\text{quantité de MMA ayant réagi} = \text{quantité totale de MMA} - \text{quantité de MMA résiduel}$$

Or dans le cas étudié tout le MMA a réagi (absence de pics vinyliques), la quantité de MMA ayant polymérisé est donc égale à la quantité totale de MMA.

Il est possible de considérer que la quantité relative de MMA est égale à l'intégration d'un des protons méthyles de l'ester du MMA. Si l'intégration des trois protons méthyles de l'ester est pris en compte, alors :

$$\text{quantité de MMA polym.} = \text{quantité totale de MMA} = \frac{\text{int}(\text{protons } OCH_3 \text{ MMA})}{3}$$

Donc :

$$F_{MAH} = \frac{\left(\frac{\text{int}(\text{protons im.})}{2} - \text{int}(\text{proton vin.}) \right)}{\left(\frac{\text{int}(\text{protons im.})}{2} - \text{int}(\text{proton vin.}) \right) + \left(\frac{\text{int}(\text{protons } OCH_3 \text{ MMA})}{3} \right)} \times 100$$

6.3. Calcul du taux de MAH dans poly(AAm-co-MAH)

Le taux de MAH dans un copolymère poly(AAm-co-MAH) peut être calculé comme étant égal à :

$$F_{MAH} = \frac{\text{quantité de MAH ayant réagi}}{\text{quantité de MAH ayant réagi} + \text{quantité de AA ayant réagi}}$$

Il a été établi précédemment :

$$\text{quantité de MAH ayant réagi} = \frac{\text{int}(\text{protons im.})}{2} - \text{int}(\text{proton vin.})$$

Pour l'AAm, il est possible de considérer que la quantité relative d'AAm ayant réagi est égale à l'intégration d'un des cinq protons du squelette carboné (s.c.) de l'AAm. Si l'intégration des cinq protons est prise en compte, alors :

$$\text{quantité de AA ayant réagi} = \frac{\text{int}(\text{protons s.c. AAm})}{5}$$

Ces protons sortent entre 0,5 et 2,5 ppm. Or, dans cette région sortent également les cinq protons du squelette carboné de la MAH ayant réagi et les trois protons H_c de la MAH résiduelle. Il est donc nécessaire de les prendre en compte :

$$\text{protons s.c. AAm} = \text{int}(0,5 \text{ à } 2,5\text{ppm}) - (\text{protons s.c. MAH ayant réagi}) - \text{protons } H_c(\text{MAH})$$

Or la quantité de protons du squelette carboné de la MAH ayant réagi est égale à cinq fois la quantité de MAH ayant réagi. De même la quantité de protons H_c (MAH) est égale à trois fois la quantité de MAH résiduelle. Il est donc possible d'écrire :

$$\text{protons s.c. AAm} = \text{int}(0,5 \text{ à } 2,5\text{ppm}) - 5 \times \text{quantité de MAH ayant réagi} - 3 \times \text{quantité MAH résiduelle}$$

Par conséquent :

$$\begin{aligned} \text{protons s.c. AAm} &= \text{int}(0,5 \text{ à } 2,5\text{ppm}) - 5 \times \left(\frac{\text{int}(\text{protons im.})}{2} - \text{int}(\text{proton vin.}) \right) \\ &\quad - 3 \times \text{int}(\text{proton vinylique}) \\ \text{protons s.c. AAm} &= \text{int}(0,5 \text{ à } 2,5\text{ppm}) - 5 \times \left(\frac{\text{int}(\text{protons im.})}{2} \right) - 8 \times \text{int}(\text{proton vin.}) \end{aligned}$$

Cependant, pour le polymère étudié dans ces travaux de thèse $\text{int}(\text{proton vin.})$ est environ égale à zéro, donc :

$$\text{quantité de MAH ayant réagi} = \frac{\text{int}(\text{protons im.})}{2}$$

Et

$$\text{protons s.c. AAm} = \text{int}(0,5 \text{ à } 2,5\text{ppm}) - 5 \times \left(\frac{\text{int}(\text{protons im.})}{2} \right)$$

Ainsi le taux de MAH dans le copolymère poly(AAm-co-MAH) est égal à :

$$F_{MAH} = \frac{\left(\frac{\text{int}(\text{protons im.})}{2} \right)}{\left(\frac{\text{int}(\text{protons im.})}{2} \right) + 5 \times \left(\text{int}(0,5 \text{ à } 2,5\text{ppm}) - 5 \times \left(\frac{\text{int}(\text{protons im.})}{2} \right) \right)}$$

Alexandre SALA

Laboratoire MAPIEM, Université de Toulon

Synthèse et caractérisation de polymères à empreintes ioniques du cuivre pour la conception d'électrodes modifiées

L'utilisation du cuivre en tant qu'agent biocide dans les revêtements anti-salissures sur les bateaux a provoqué son accumulation dans les eaux portuaires. Le but de ces travaux de thèse est de développer des capteurs électrochimiques permettant sa détection dans des échantillons marins. Pour cela des polymères à empreintes du cuivre(II) ont été élaborés et utilisés pour la modification d'électrodes.

Dans un premier temps, des particules de polymères à empreintes ont été synthétisées à l'aide d'un agent réticulant (le diméthacrylate d'éthylène glycol ou le N,N'-méthylène-bis-acrylamide) et d'un monomère fonctionnel, la méthacrylamido-L-histidine (MAH) qui permet la formation d'un complexe avec le cuivre(II). La caractérisation physico-chimique a permis de confirmer la bonne intégration de la MAH et d'évaluer les propriétés morphologiques des polymères.

Les propriétés de rétention du cuivre(II) ont ensuite été étudiées et les particules présentant les meilleures performances ont été utilisées pour la fabrication d'électrodes à pâte de carbone. Ces électrodes, avec une limite de détection de $5,9 \times 10^{-2} \mu\text{M}$ (ou $3,75 \mu\text{g/L}$), ont permis la détermination de cuivre(II) dans des échantillons marins.

Enfin, de nouvelles voies de modifications de surface ont été explorées pour la formation de film polymère *in situ*. Ainsi, des iniferters ont été greffés sur des électrodes en or par formation de mono-couches auto-assemblées mais aussi par électropolymérisation d'un polymère avec des fonctions iniferters pendantes. Cette dernière voie a permis de photopolymériser un film de polymère à empreintes du cuivre(II) sur une électrode de carbone.

Mot clés : Polymères à empreintes, électrochimie, cuivre, modification de surface, iniferter, électropolymérisation

Synthesis and characterization of copper-imprinted polymers for the design of modified electrodes

The use of copper as a biocide in anti-fouling coatings on ships has led to its accumulation in harbour waters. The aim of this work is to develop electrochemical sensors for its detection in marine samples. For this purpose, copper(II)-imprinted polymers were prepared and used for the modification of electrodes.

Firstly, imprinted polymer particles were synthesised using a cross-linking agent (ethylene glycol dimethacrylate or N,N'-methylene-bis-acrylamide) and a functional monomer, methacrylamido-L-histidine (MAH), which can form a complex with copper(II). The physico-chemical characterization of the polymer particles confirmed the integration of MAH and allowed to evaluate the morphological properties of the polymers.

The copper(II) binding properties were then evaluated and the particles with the best performance were used to make carbon paste electrodes. These electrodes, with a detection limit of $5.9 \times 10^{-2} \mu\text{M}$ (or $3.75 \mu\text{g/L}$), allowed the determination of copper(II) in marine samples.

Finally, new approaches for surface modification were explored for *in situ* polymer film formation. Thus, iniferters were grafted onto gold electrodes by the formation of self-assembled monolayers but also by electropolymerisation of a polymer with pendant iniferter functions. The latter route allowed the photopolymerisation of a copper(II)-imprinted polymer film on a carbon electrode.

Keywords: Imprinted polymers, electrochemistry, copper, surface modification, iniferter, electropolymerisation