



HAL
open science

Reconnaissance spécifique et détection de la chlordécone par des hémicryptophanes dans l'eau

Oriane Della-Negra, Jean-Pierre Dutasta, Sébastien Pecqueur, Yannick
Coffinier, Pierre-Loïc Saaidi, Alexandre Martinez

► **To cite this version:**

Oriane Della-Negra, Jean-Pierre Dutasta, Sébastien Pecqueur, Yannick Coffinier, Pierre-Loïc Saaidi, et al.. Reconnaissance spécifique et détection de la chlordécone par des hémicryptophanes dans l'eau. Rencontres Chlordécone 2022 - Chlordécone, Connaître pour Agir, Dec 2022, Le Gosier, Guadeloupe. hal-04410104

HAL Id: hal-04410104

<https://hal.science/hal-04410104v1>

Submitted on 22 Jan 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.



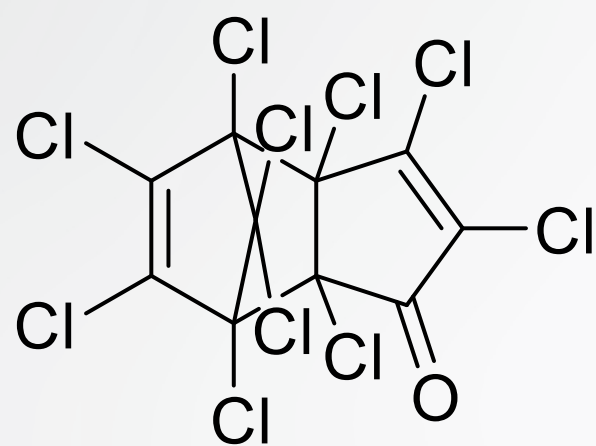
COLLOQUE SCIENTIFIQUE
« CHLORDÉCONE, CONNAÎTRE POUR AGIR »
DU 12 AU 14 DÉCEMBRE 2022.

Reconnaissance spécifique et détection de la chlordécone par des hémicryptophanes dans l'eau

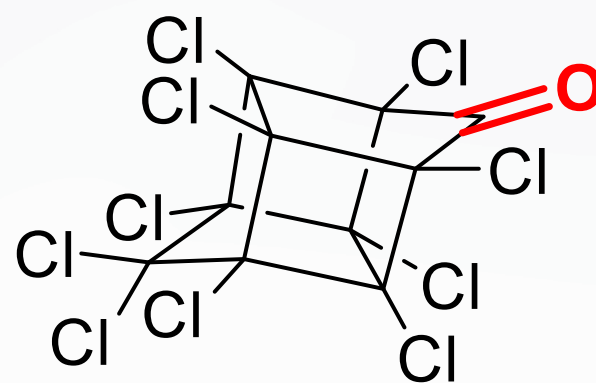
Oriane DELLA-NEGRA, Jean-Pierre DUTASTA, Sébastien
PECQUEUR, Yannick COFFINIER, Pierre-Loïc SAAIDI,
Alexandre MARTINEZ



Quelle est la forme réelle de la chlordécone commerciale ?

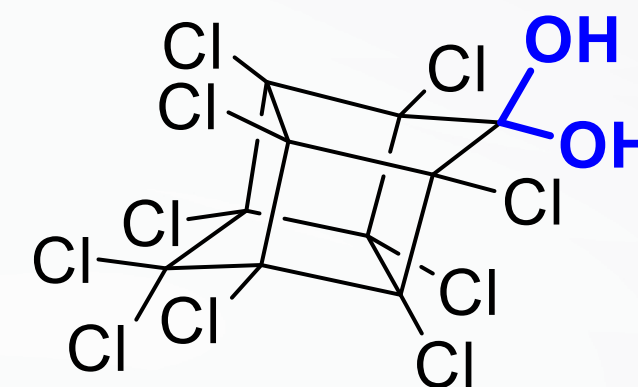


$C_{10}Cl_{10}O$



$C_{10}Cl_{10}O$

CLDO



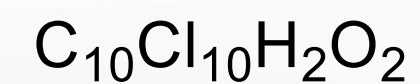
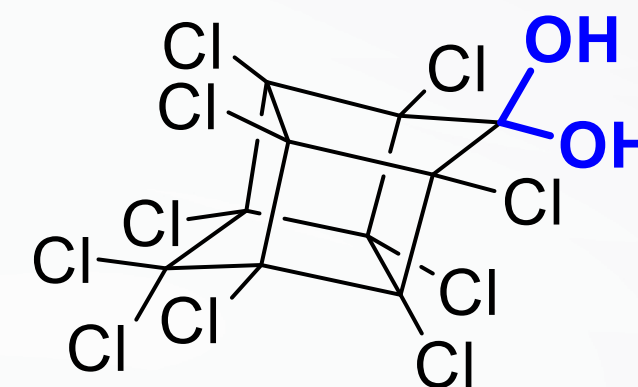
$C_{10}Cl_{10}H_2O_2$

CLD(OH)₂

???

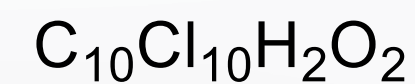
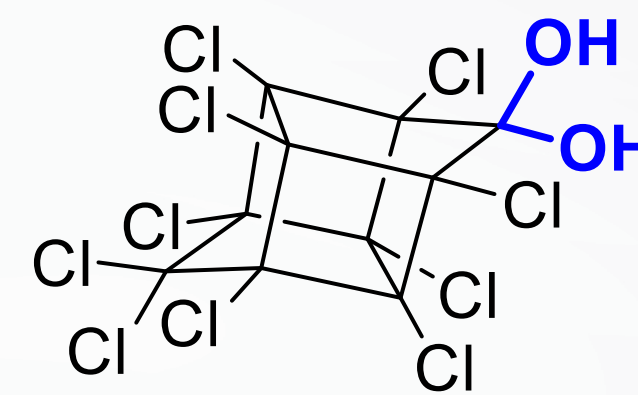
Quelle est la forme réelle de la chlordécone commerciale ?

BRAVO !

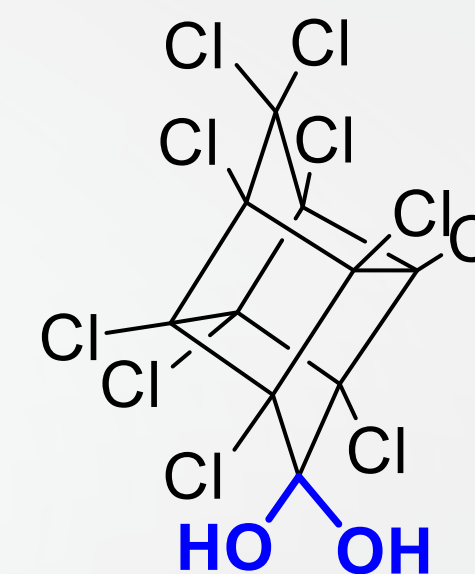


Quelle est la forme réelle de la chlordécone commerciale ?

BRAVO !

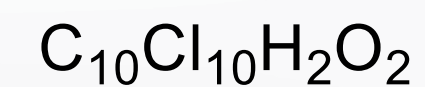
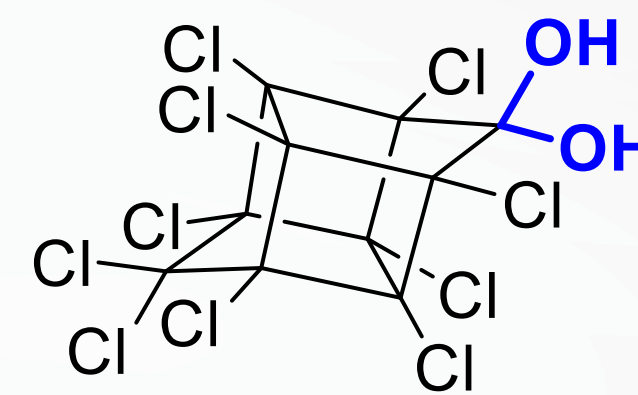


=

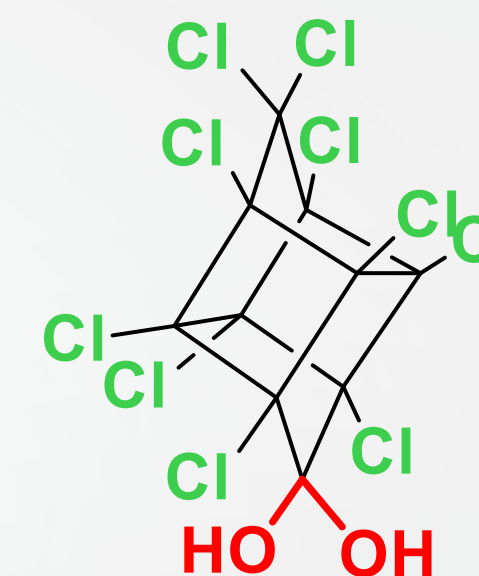


Quelle est la forme réelle de la chlordécone commerciale ?

BRAVO !

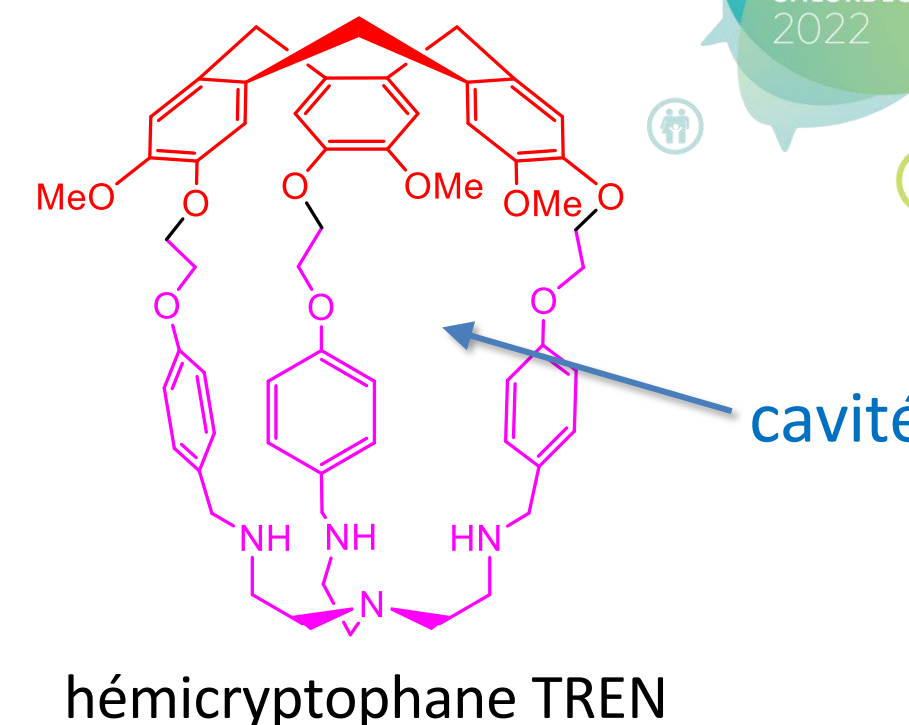


=



Présentation générale de l'approche supramoléculaire

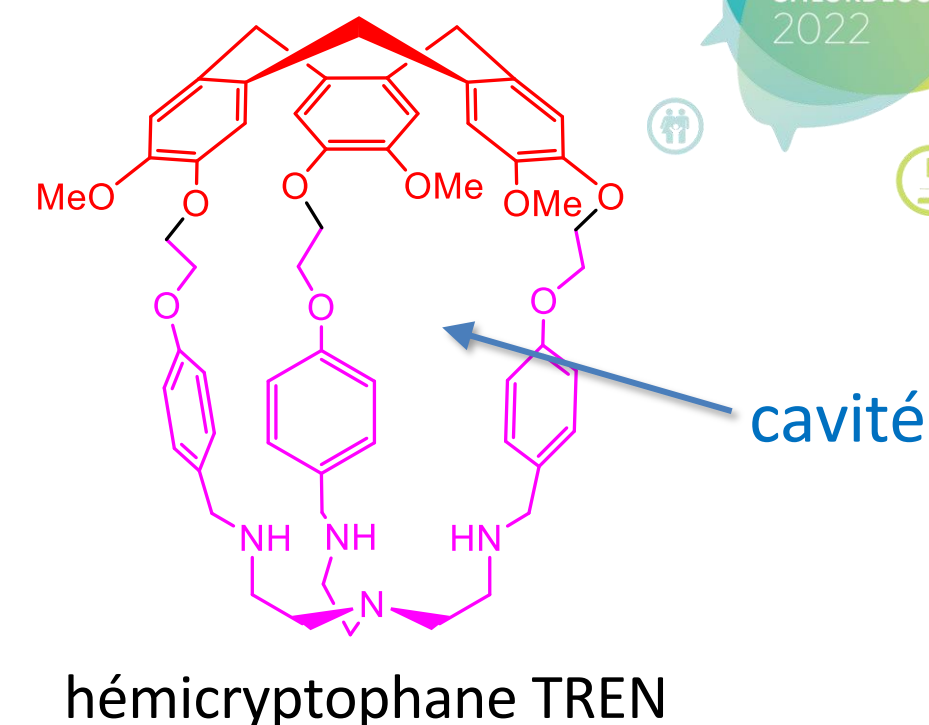
- Depuis les années 2000: A. Martinez et J.-P. Dutasta développent des molécules supramoléculaires en forme de ballon de rugby «creux» appelés **hémicryptophanes**
 - => leur particularité : **une poche supérieure apolaire**
+ **une poche inférieure polaire**
 - => objets moléculaires de taille et de fonctionnalités modulables capable d'encapsuler des moléculaires de différentes natures à l'intérieur (anions inorganiques, sucres...)



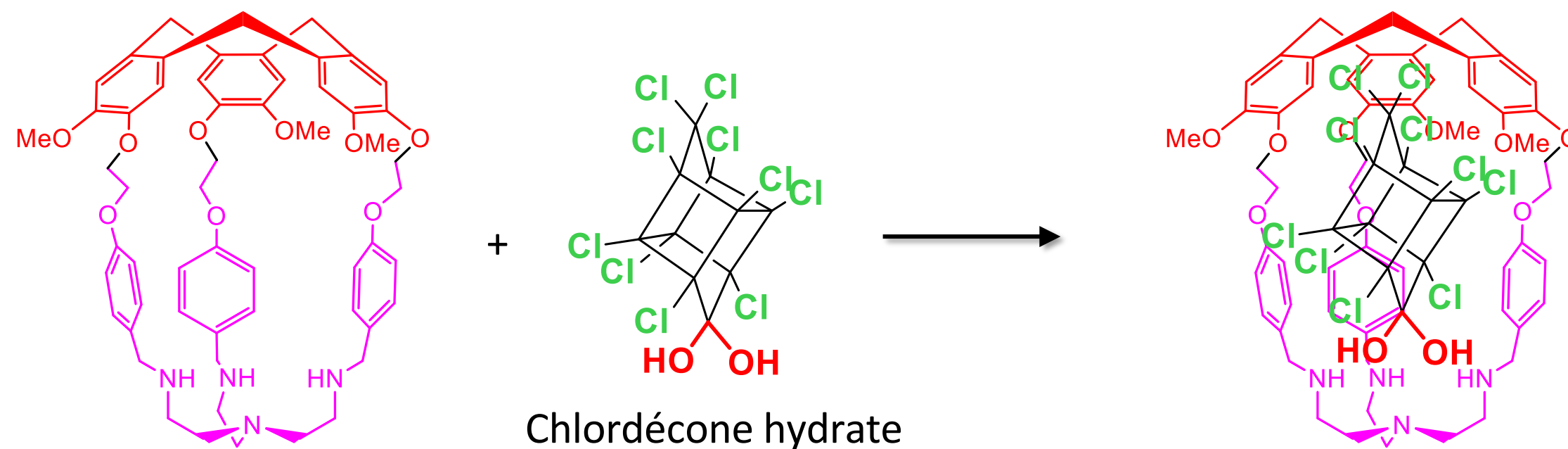
➤ Depuis les années 2000: A. Martinez et J.-P. Dutasta développent des molécules supramoléculaires en forme de ballon de rugby «creux» appelés **hémicryptophanes**

=> leur particularité : **une poche supérieure apolaire**
+ **une poche inférieure polaire**

=> objets moléculaires de taille et de fonctionnalités modulables capable d'encapsuler des moléculaires de différentes natures à l'intérieur (anions inorganiques, sucres...)



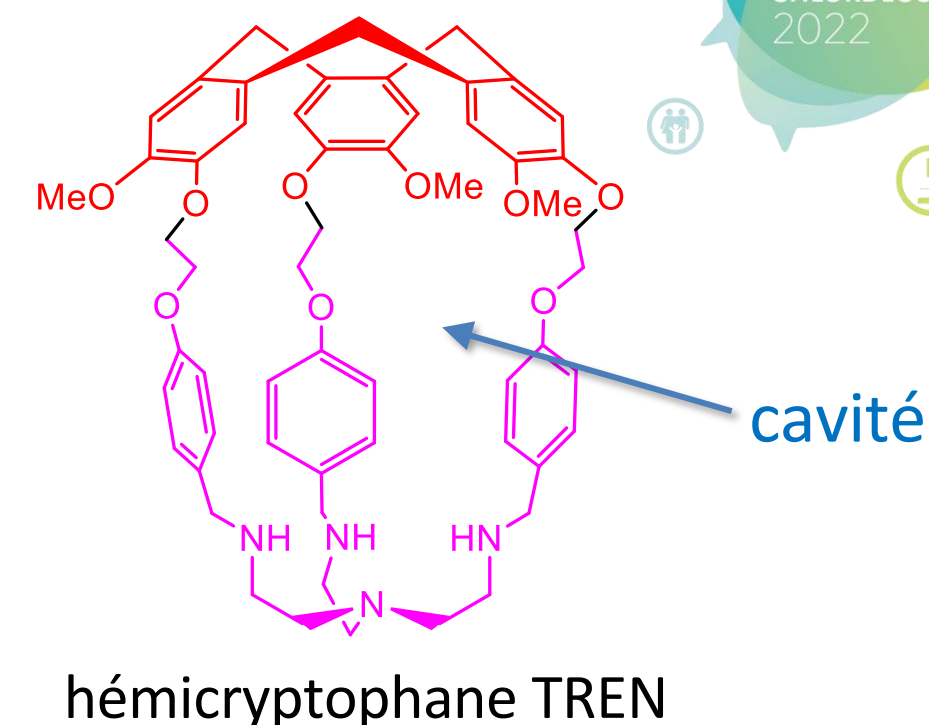
➤ 2019: Découverte de l'hémicryptophane TREN capable d'encapsuler la chlordécone (Long et coll.)



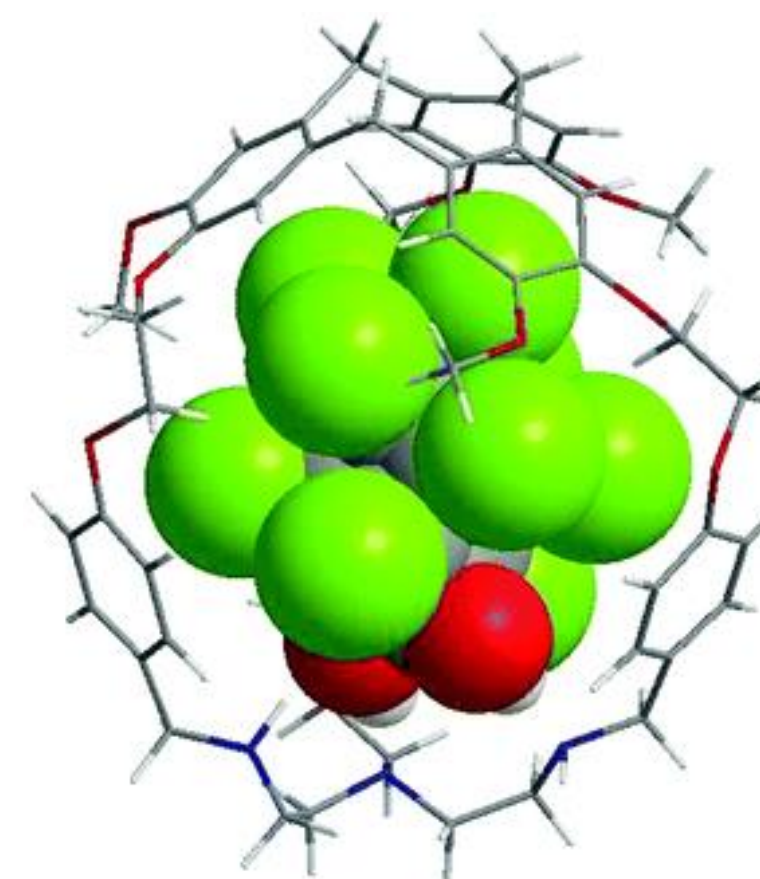
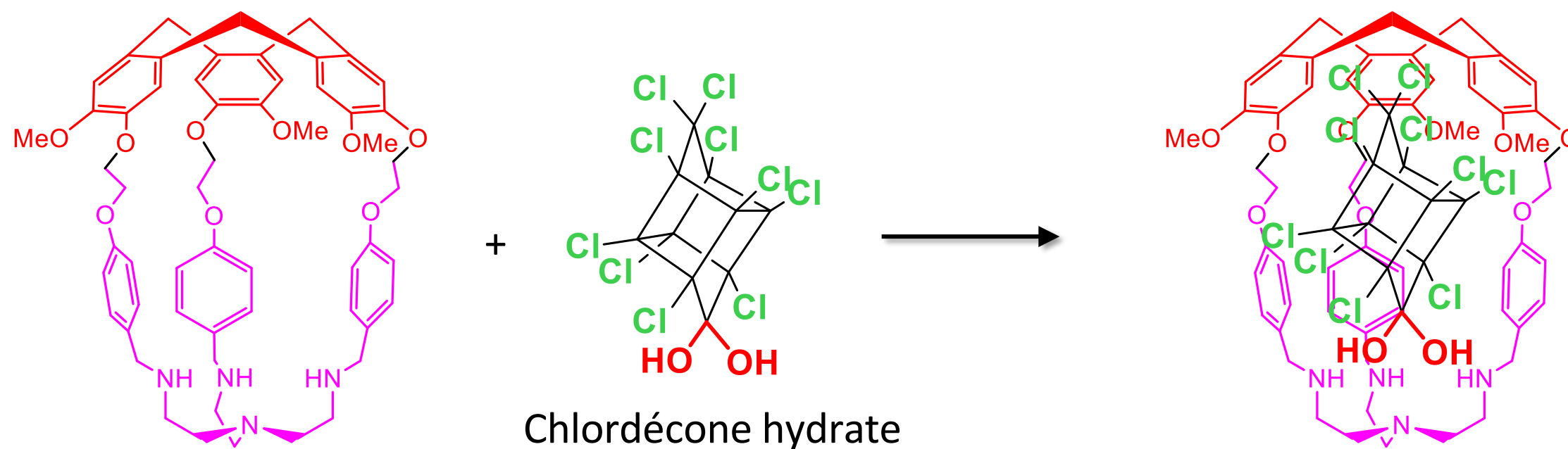
➤ Depuis les années 2000: A. Martinez et J.-P. Dutasta développent des molécules supramoléculaires en forme de ballon de rugby «creux» appelés **hémicryptophanes**

=> leur particularité : **une poche supérieure apolaire**
+ **une poche inférieure polaire**

=> objets moléculaires de taille et de fonctionnalités modulables capable d'encapsuler des moléculaires de différentes natures à l'intérieur (anions inorganiques, sucres...)



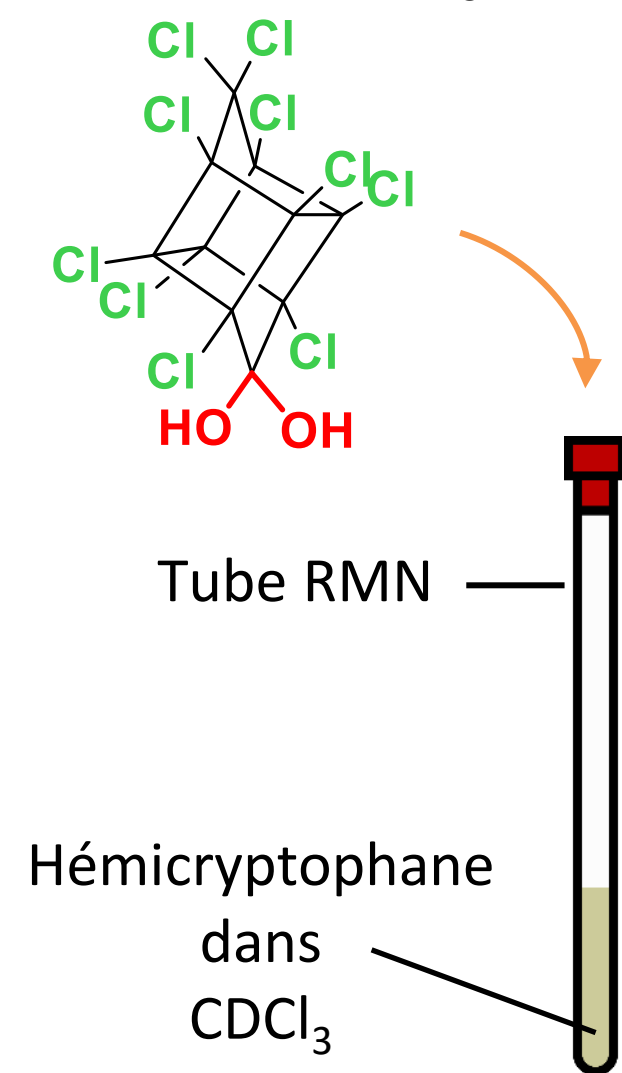
➤ 2019: Découverte de l'hémicryptophane TREN capable d'encapsuler la chlordécone (Long et coll.)



Modélisation des interactions entre l'hémicryptophane TREN et la chlordécone hydrate par chimie quantique (DFT)

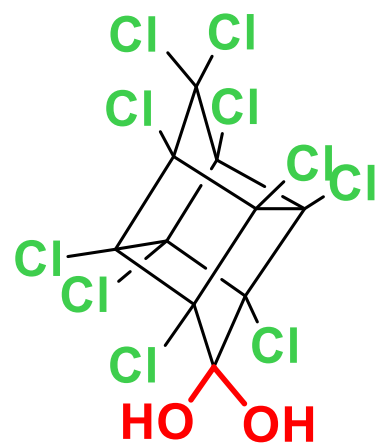
- Méthode pour évaluer l'affinité de l'hémicryptophane pour les molécules encapsulées = **titration par RMN ^1H**

Additions successives de
CLD dans une solution
d'hémicryptophane
dans CDCl_3



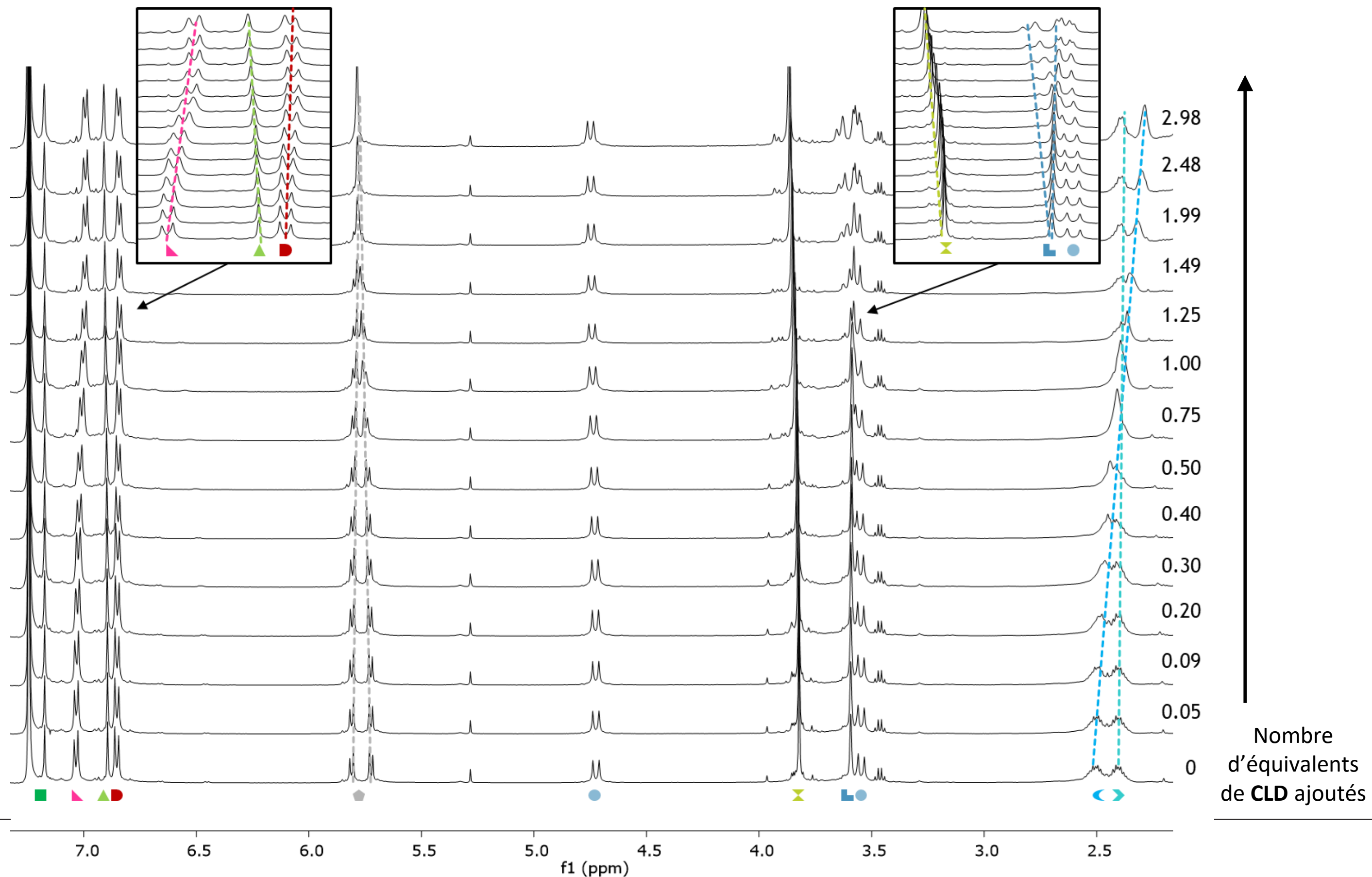
➤ Méthode pour évaluer l'affinité de l'hémicryptophane pour les molécules encapsulées = **titration par RMN ^1H**

Additions successives de
CLD dans une solution
d'hémicryptophane
dans CDCl_3



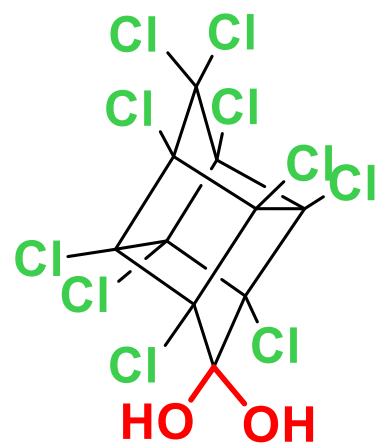
Tube RMN

Hémicryptophane
dans
 CDCl_3



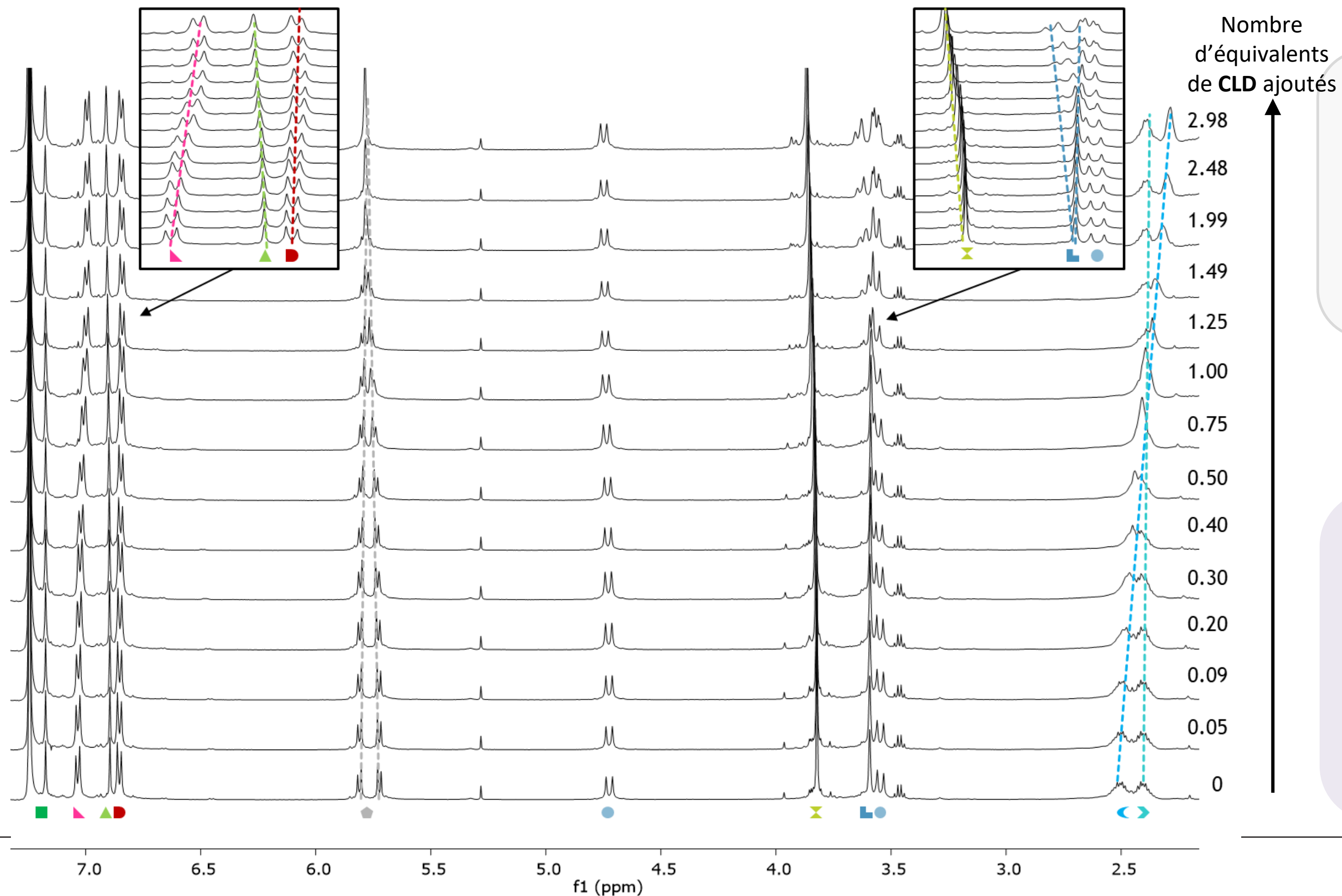
➤ Méthode pour évaluer l'affinité de l'hémicryptophane pour les molécules encapsulées = **titration par RMN ^1H**

Additions successives de
CLD dans une solution
d'hémicryptophane
dans CDCl_3



Tube RMN

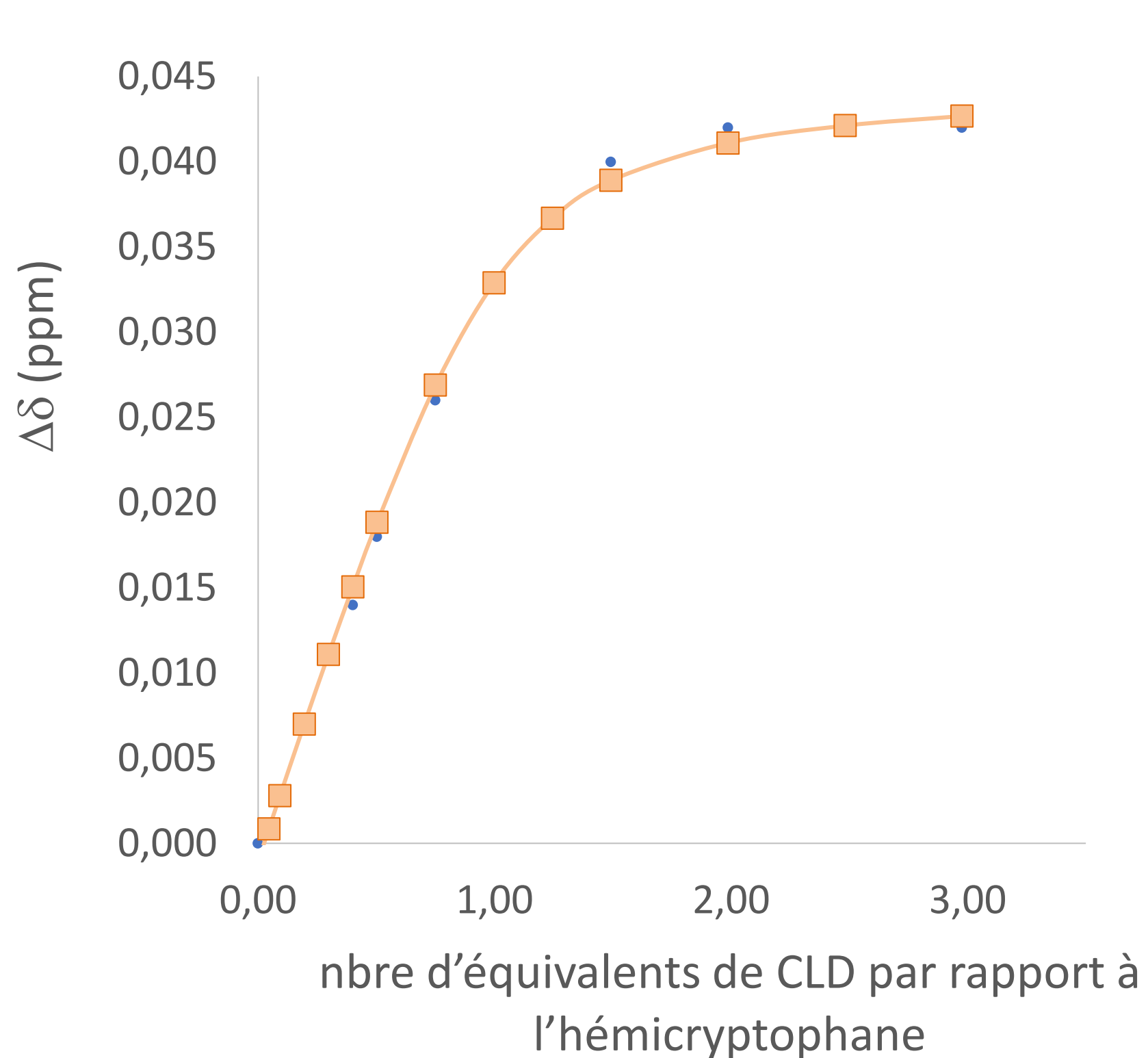
Hémicryptophane
dans
 CDCl_3



décalage des
signaux de
l'hémicryptophane
au fur et à mesure
des ajouts
successifs de CLD

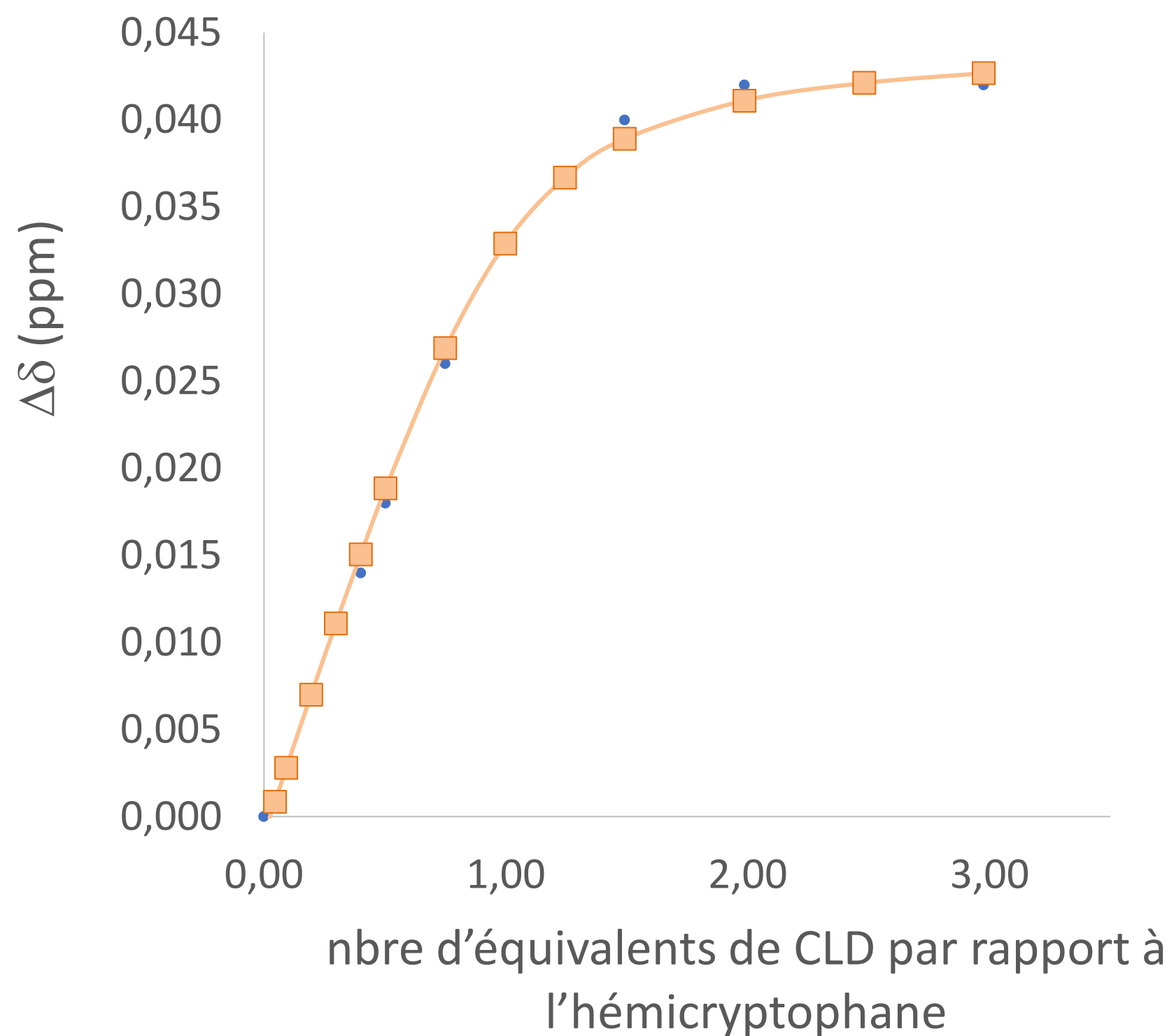
1. Validation de l'encapsulation de la CLD
2. Estimation de l'affinité K_a de l'hémicryptophane

➤ Méthode pour évaluer l'affinité de l'hémicryptophane pour les molécules encapsulées = **titration par RMN ¹H**

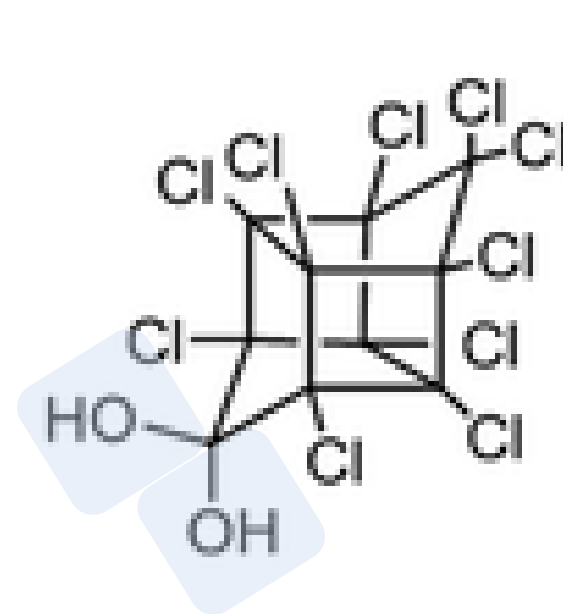


$$K_a = \frac{[\text{complexe hemicryptophane@CLD}]}{[\text{CLD}] \times [\text{hemicryptophane}]}$$

➤ Méthode pour évaluer l'affinité de l'hémicryptophane pour les molécules encapsulées = **titration par RMN ¹H**

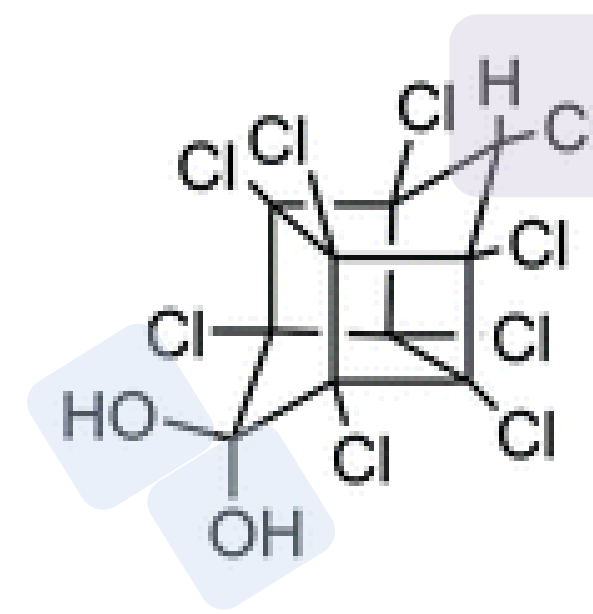


$$K_a = \frac{[\text{complexe hemicryptophane@CLD}]}{[\text{CLD}] \times [\text{hemicryptophane}]}$$



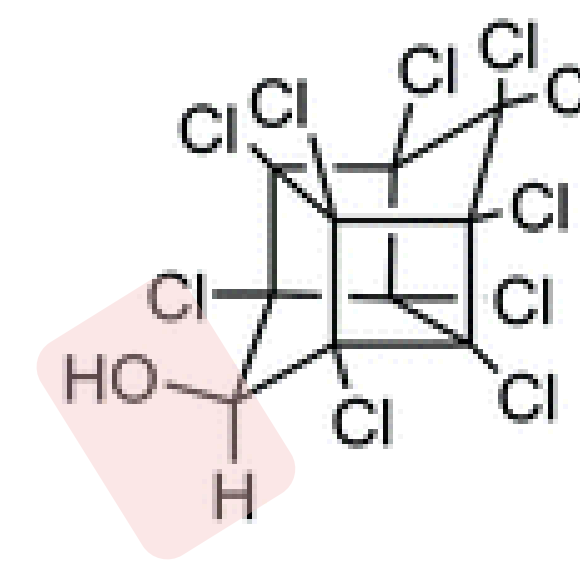
Chlordécone
CLD

$$K_a = 2.1 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}$$



10-monohydrochlordécone
A1

$$K_a = 2.6 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}$$



Chlordecol
CLDOH

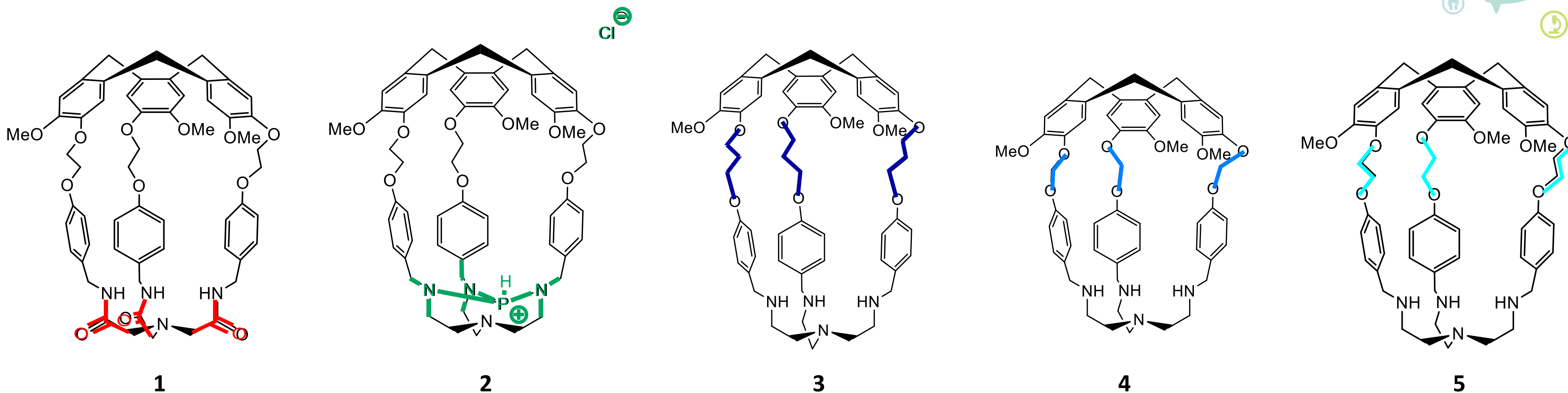
$$K_a = 1.3 \times 10^2 \text{ L.mol}^{-1}$$

=> Affinité forte pour la CLD et A1, faible pour le CLDOH

Modification de l'hémicryptophane pour améliorer l'affinité



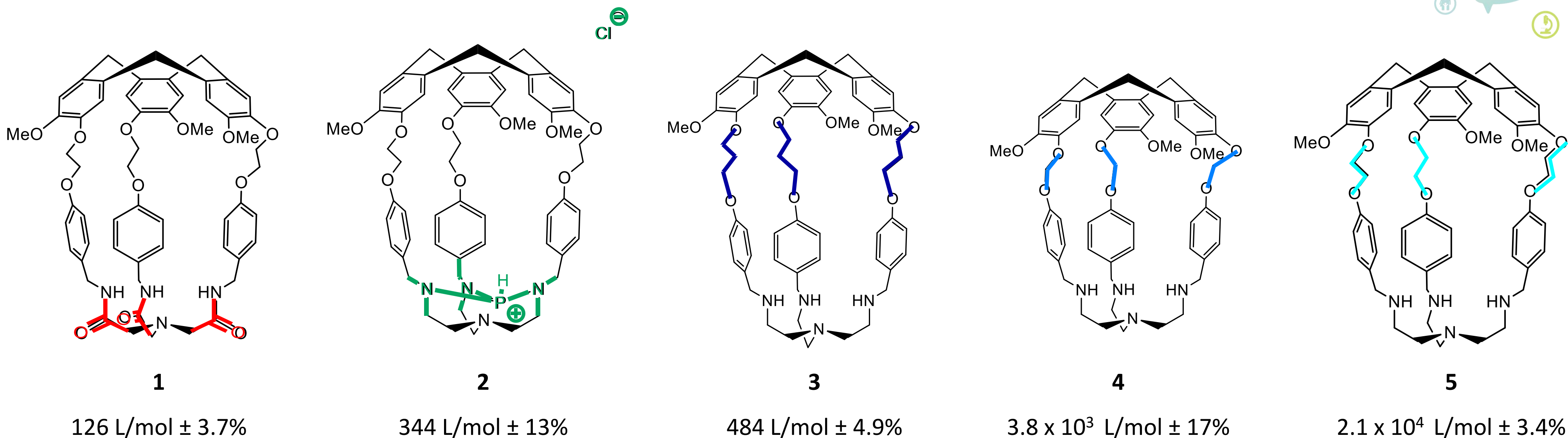
➤ Synthèses chimiques de plusieurs hémicryptophanes ayant des fonctions chimiques et des tailles de cavité différents



Modification de l'hémicryptophane pour améliorer l'affinité



➤ Synthèses chimiques de plusieurs hémicryptophanes ayant des fonctions chimiques et des tailles de cavité différents

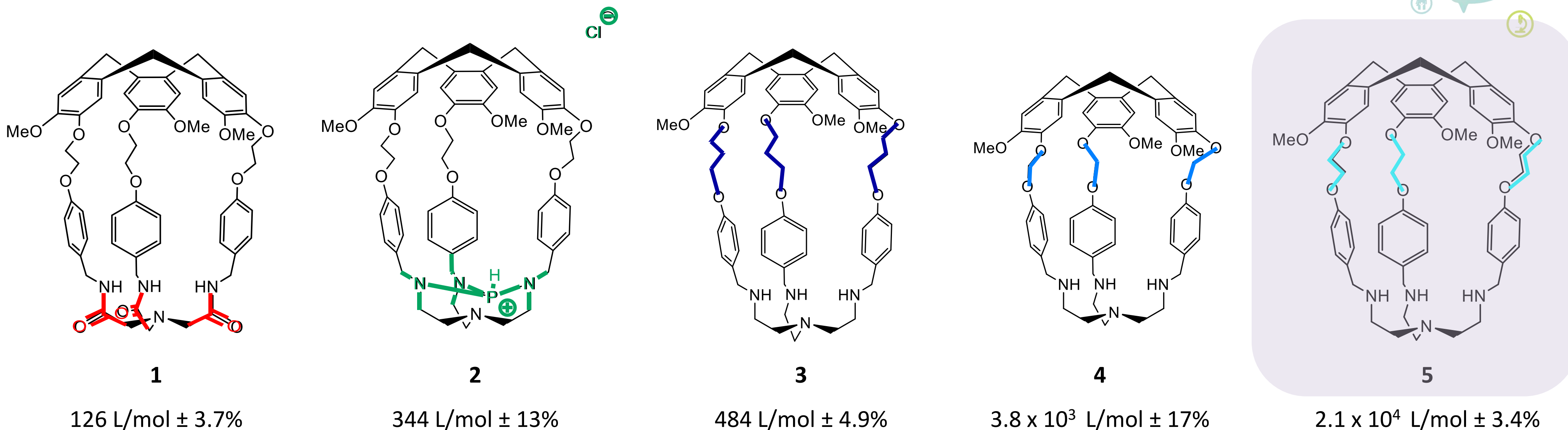


Constante d'affinité K_a estimée pour la CLD par titration RMN ^1H

Modification de l'hémicryptophane pour améliorer l'affinité



➤ Synthèses chimiques de plusieurs hémicryptophanes ayant des fonctions chimiques et des tailles de cavité différents



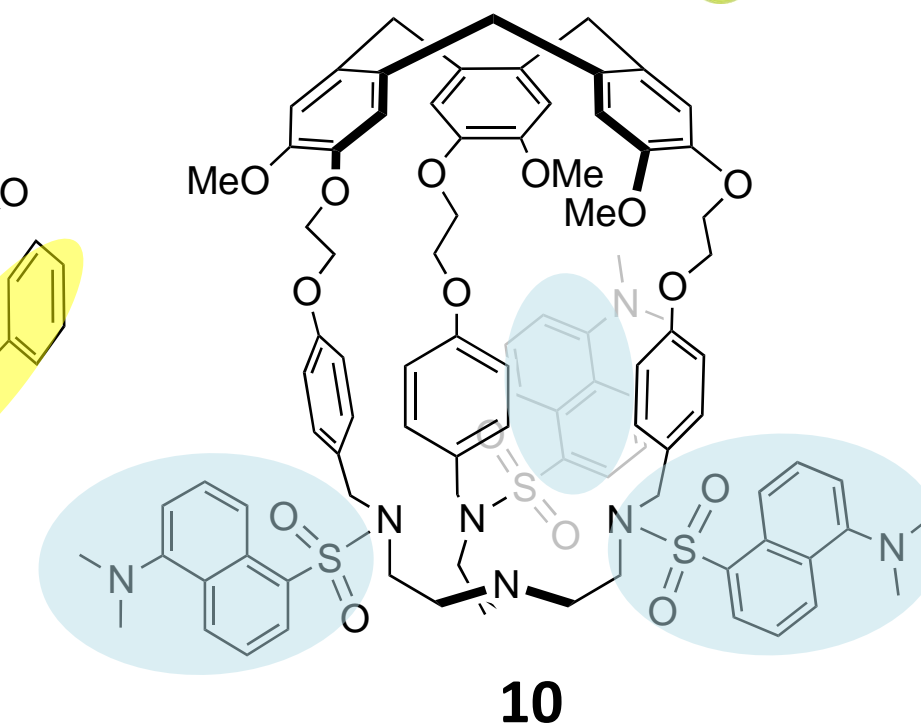
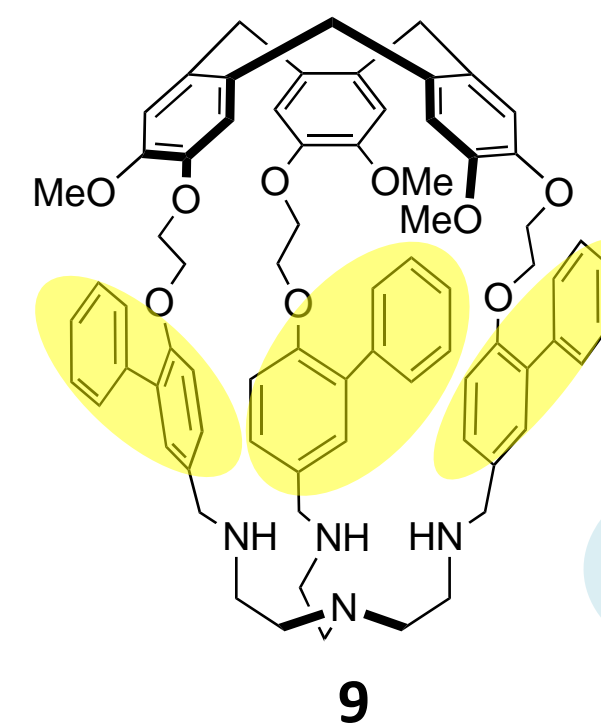
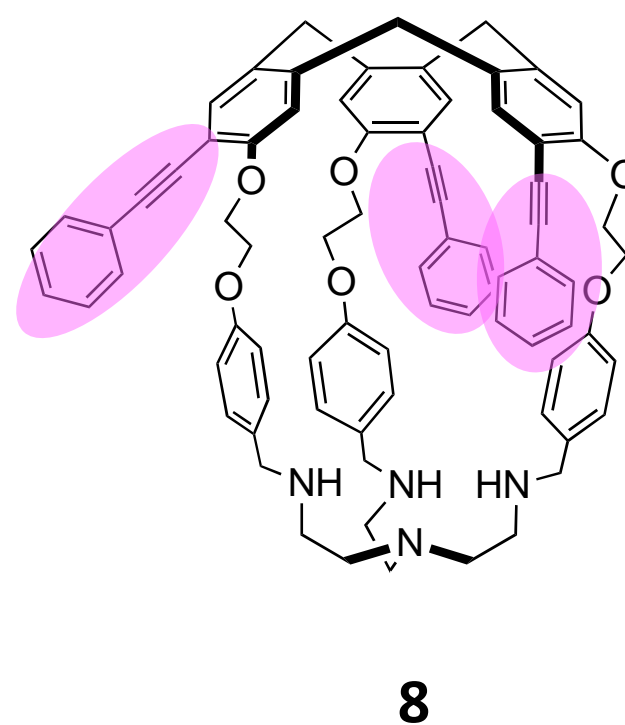
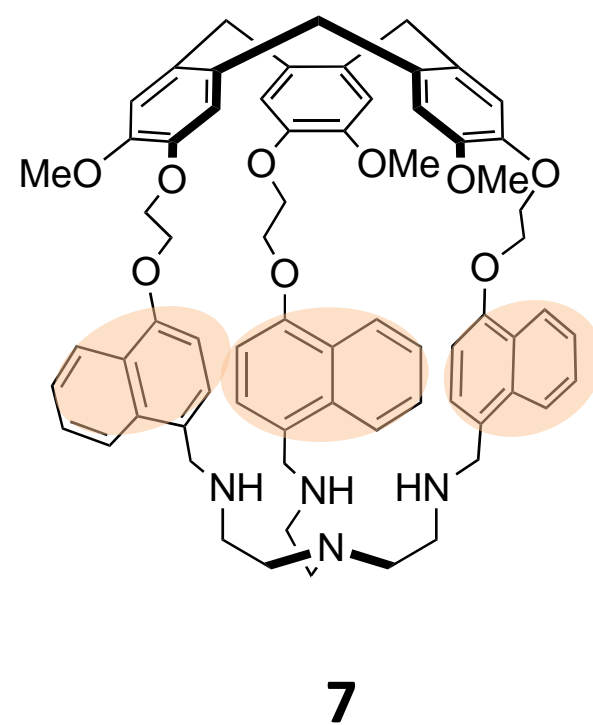
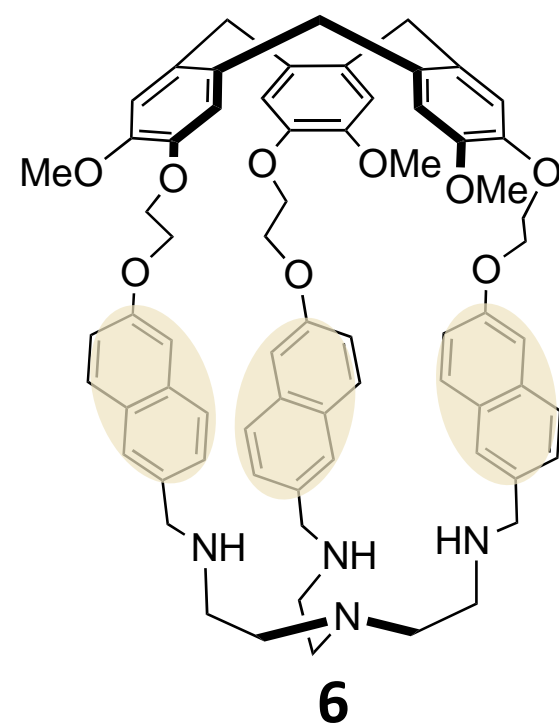
⇒ Meilleure affinité avec fonctions amines

⇒ Meilleure affinité pour espaceurs éthylènes

Constante d'affinité K_a estimée pour la CLD par titration RMN 1H

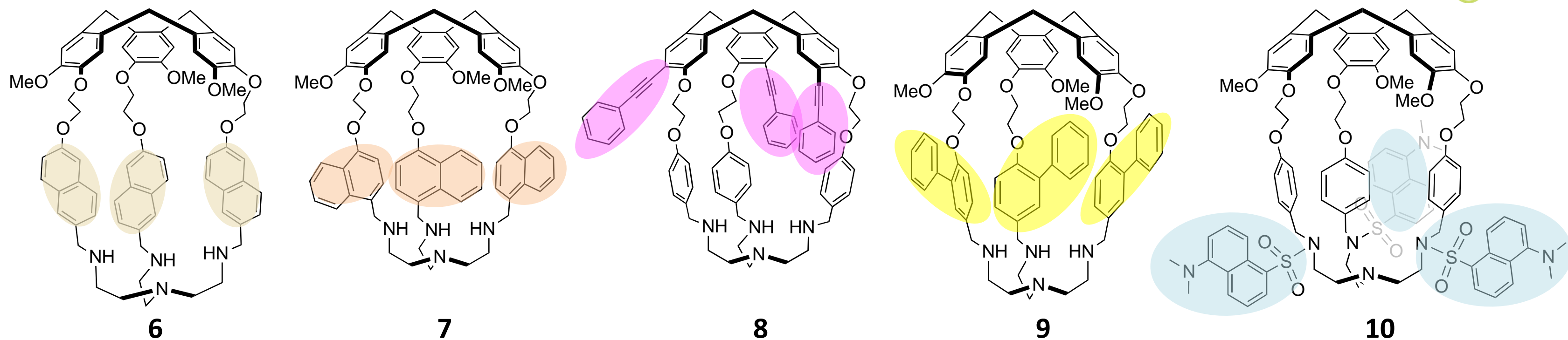
Modification de l'hémicryptophane pour introduire un fluorophore

- Synthèses chimiques de plusieurs hémicryptophanes ayant des fluorophores de nature différente et placés à divers endroits de la structure de l'hémicryptophane



Modification de l'hémicryptophane pour introduire un fluorophore

- Synthèses chimiques de plusieurs hémicryptophanes ayant des fluorophores de nature différente et placés à divers endroits de la structure de l'hémicryptophane



Ka pour CLD ds CDCl₃
Titration par RMN

$2.1 \times 10^3 \pm 7.2 \%$

$3.9 \times 10^3 \pm 12 \%$

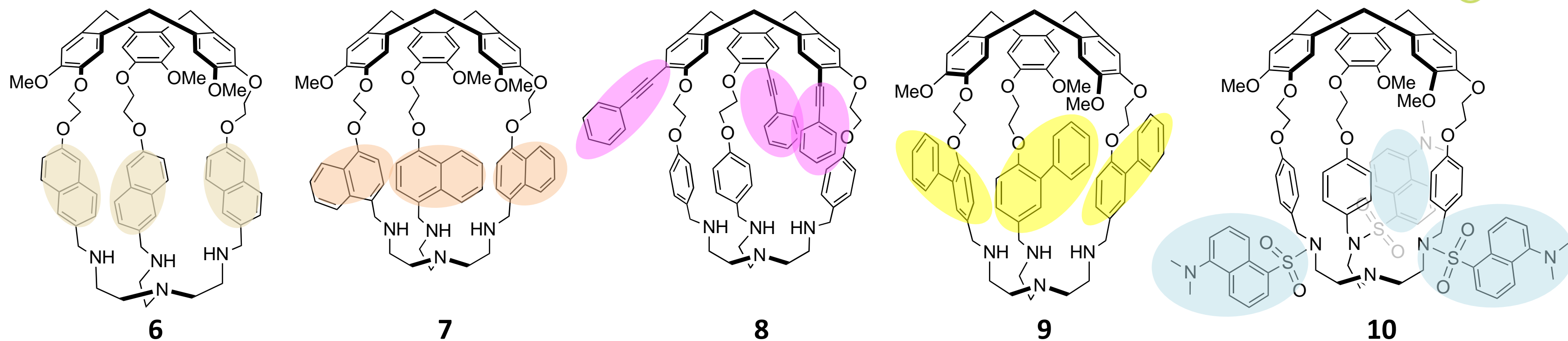
$> 6 \times 10^4$

$5.2 \times 10^3 \pm 11 \%$

$188 \pm 9 \%$

Modification de l'hémicryptophane pour introduire un fluorophore

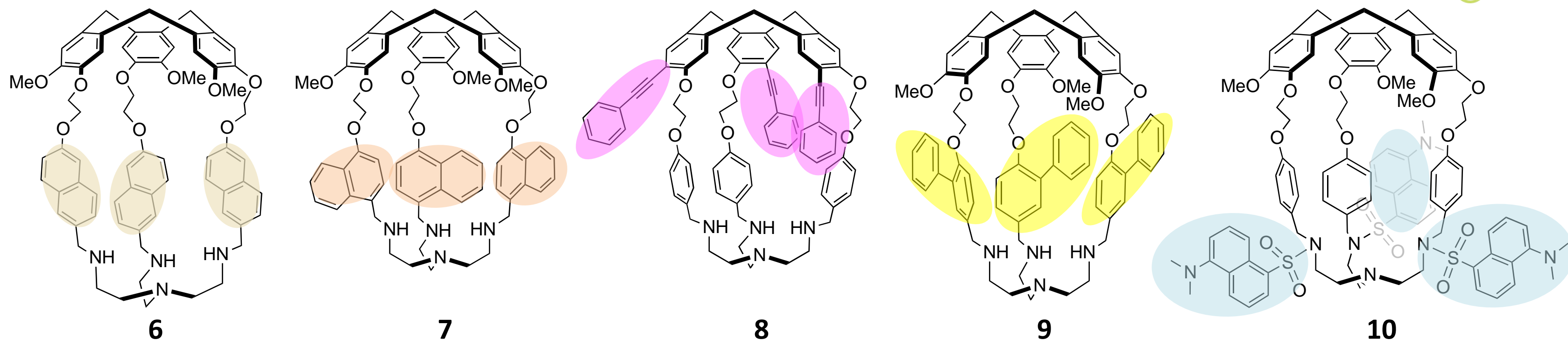
- Synthèses chimiques de plusieurs hémicryptophanes ayant des fluorophores de nature différente et placés à divers endroits de la structure de l'hémicryptophane



Ka pour CLD ds CDCl_3 Titration par RMN	$2.1 \times 10^3 \pm 7.2 \%$	$3.9 \times 10^3 \pm 12 \%$	$> 6 \times 10^4$	$5.2 \times 10^3 \pm 11 \%$	$188 \pm 9 \%$
Ka pour CLD ds $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO } 2:98$ Titration par fluorescence	$6.4 \times 10^3 \pm 4.4 \%$	$1.0 \times 10^4 \pm 6.1 \%$	$1.4 \times 10^5 \pm 12 \%$	$1.9 \times 10^5 \pm 7.5 \%$	$3.0 \times 10^3 \pm 6.9 \%$

Modification de l'hémicryptophane pour introduire un fluorophore

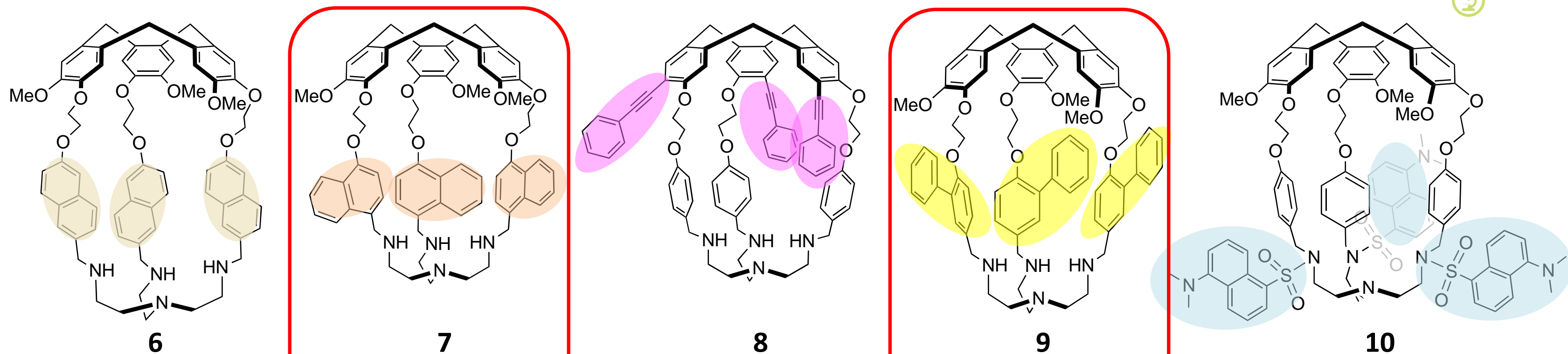
- Synthèses chimiques de plusieurs hémicryptophanes ayant des fluorophores de nature différente et placés à divers endroits de la structure de l'hémicryptophane



Effet de l'encapsulation sur la fluorescence					
Ka pour CLD ds CDCl ₃ Titration par RMN	$2.1 \times 10^3 \pm 7.2 \%$	$3.9 \times 10^3 \pm 12 \%$	$> 6 \times 10^4$	$5.2 \times 10^3 \pm 11 \%$	$188 \pm 9 \%$
Ka pour CLD ds H ₂ O/DMSO 2:98 Titration par fluorescence	$6.4 \times 10^3 \pm 4.4 \%$	$1.0 \times 10^4 \pm 6.1 \%$	$1.4 \times 10^5 \pm 12 \%$	$1.9 \times 10^5 \pm 7.5 \%$	$3.0 \times 10^3 \pm 6.9 \%$

Modification de l'hémicryptophane pour introduire un fluorophore

- Synthèses chimiques de plusieurs hémicryptophanes ayant des fluorophores de nature différente et placés à divers endroits de la structure de l'hémicryptophane

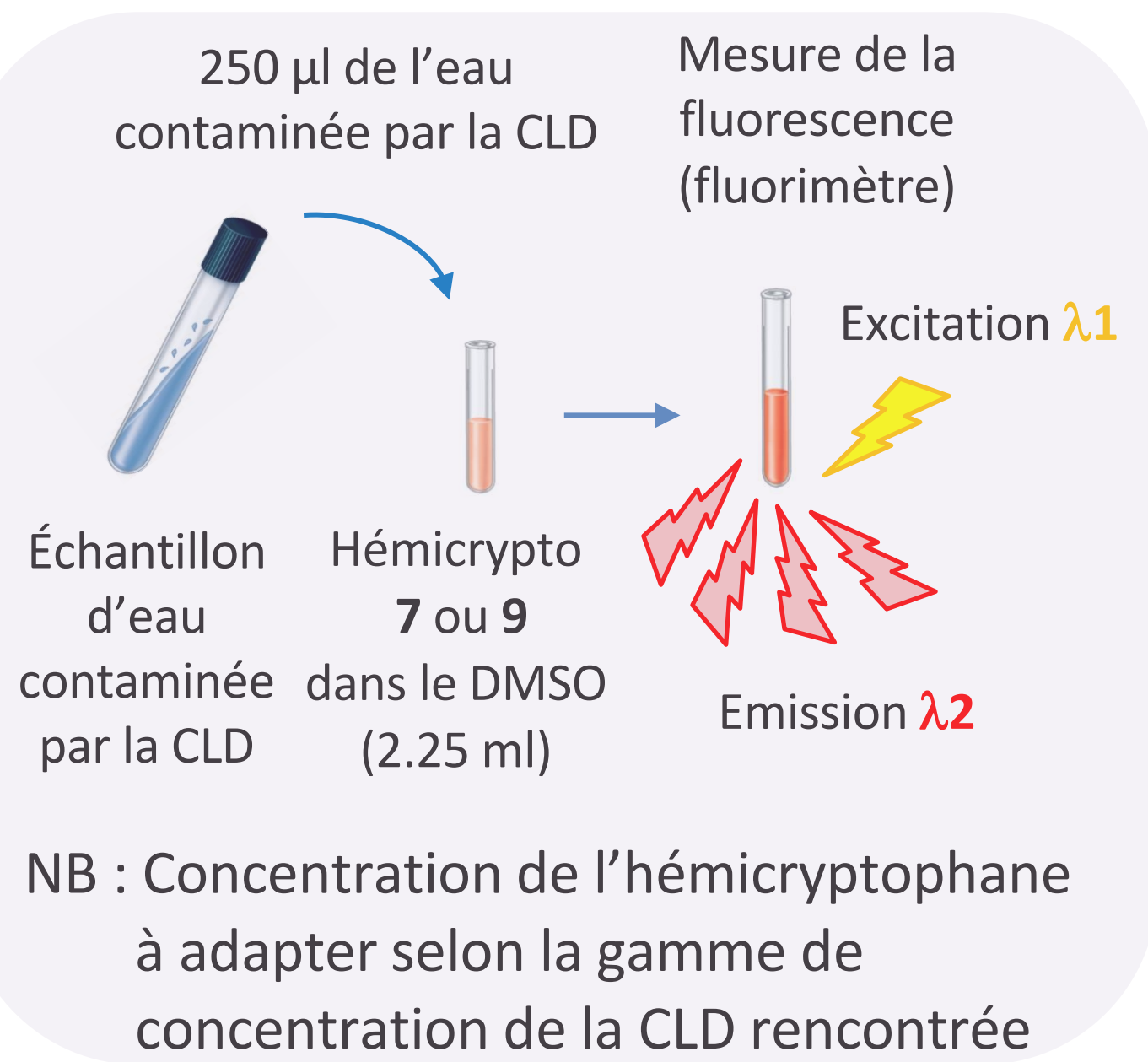


Effet de l'encapsulation sur la fluorescence					
Ka pour CLD ds CDCl_3 Titration par RMN	$2.1 \times 10^3 \pm 7.2 \%$	$3.9 \times 10^3 \pm 12 \%$	$> 6 \times 10^4$	$5.2 \times 10^3 \pm 11 \%$	$188 \pm 9 \%$
Ka pour CLD ds $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO } 2:98$ Titration par fluorescence	$6.4 \times 10^3 \pm 4.4 \%$	$1.0 \times 10^4 \pm 6.1 \%$	$1.4 \times 10^5 \pm 12 \%$	$1.9 \times 10^5 \pm 7.5 \%$	$3.0 \times 10^3 \pm 6.9 \%$

Détection de la chlordécone par fluorescence à des concentrations environnementales



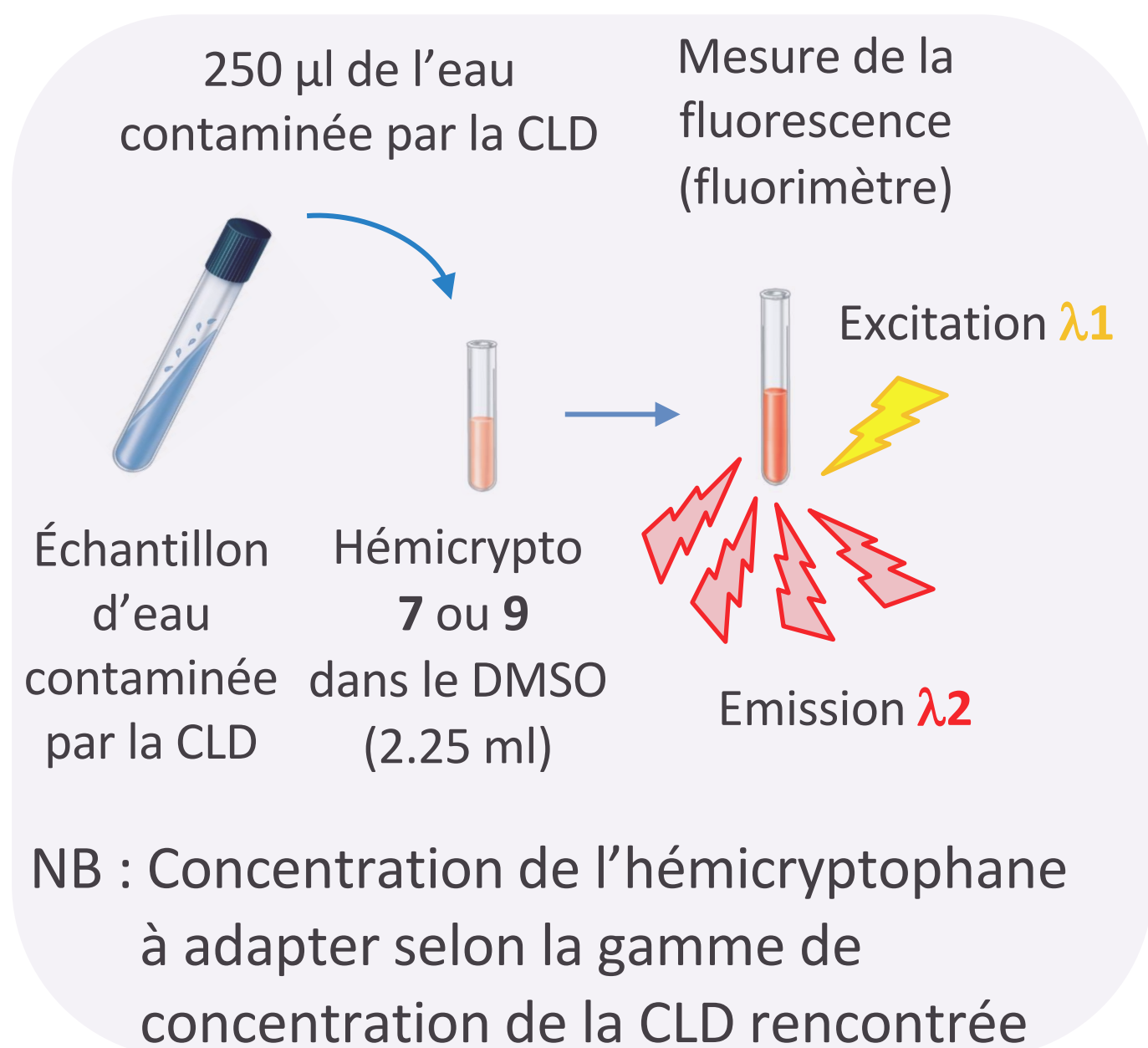
➤ Mise au point d'un protocole simple



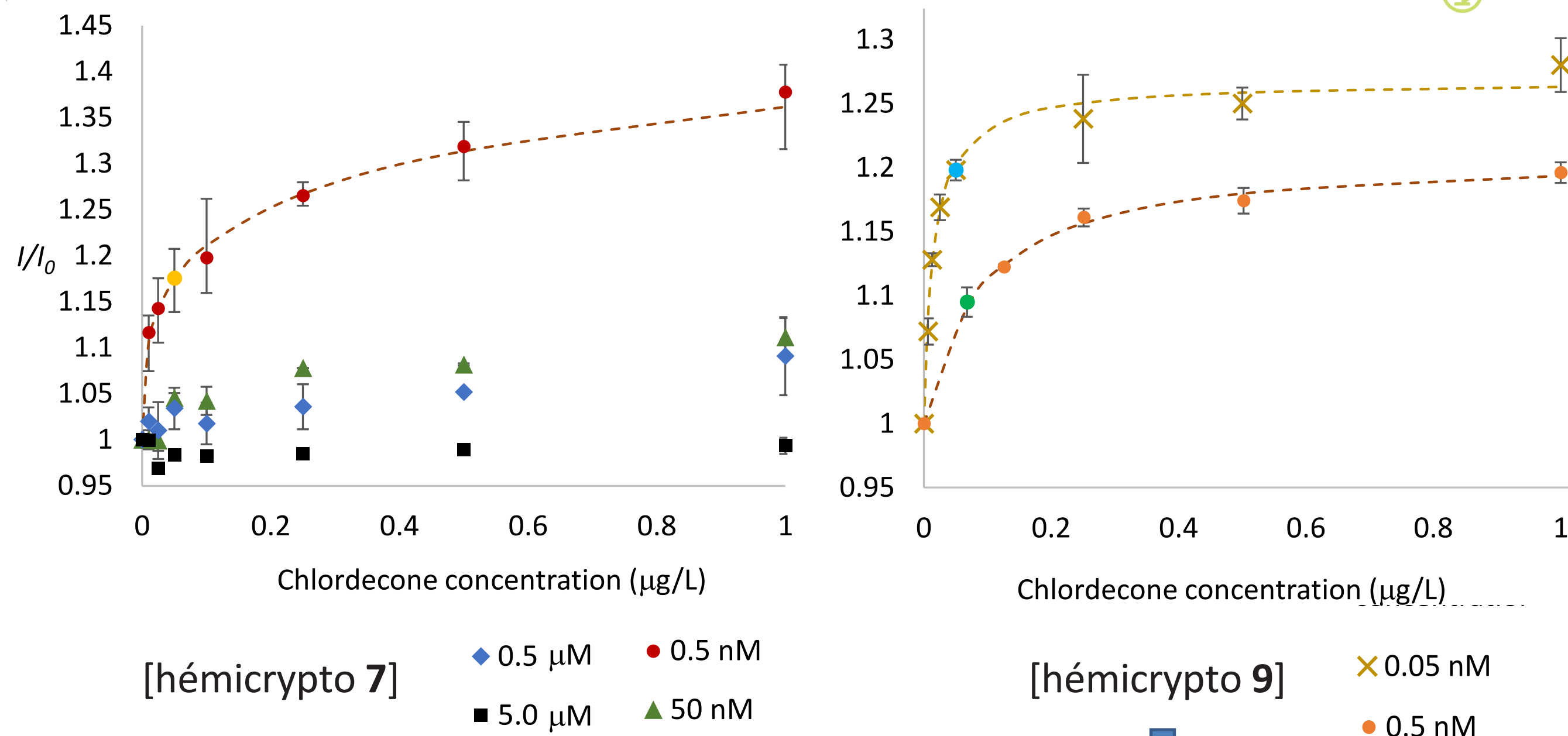
Détection de la chlordécone par fluorescence à des concentrations environnementales



➤ Mise au point d'un protocole simple



➤ Gamme de calibration avec des concentrations de CLD basses

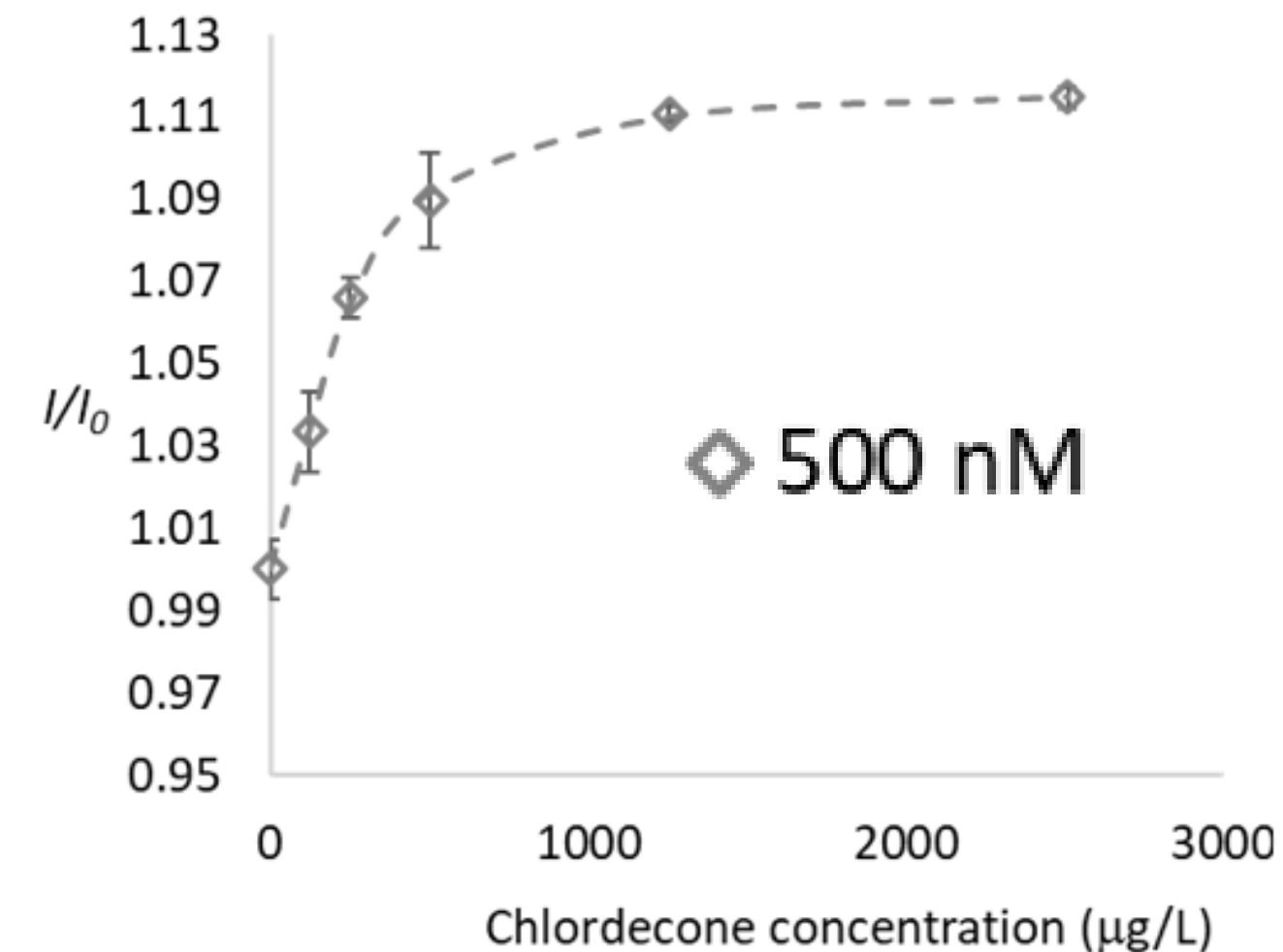
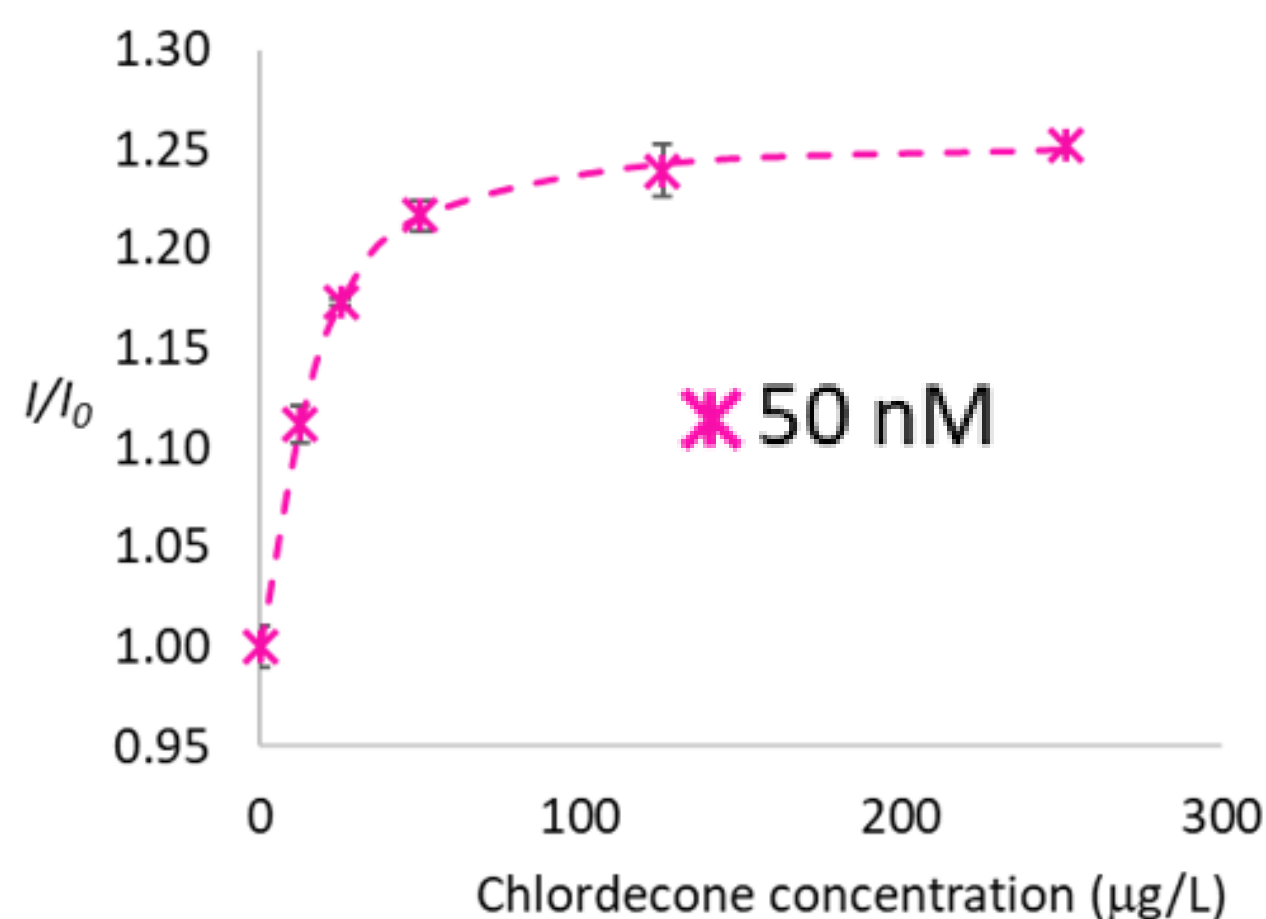
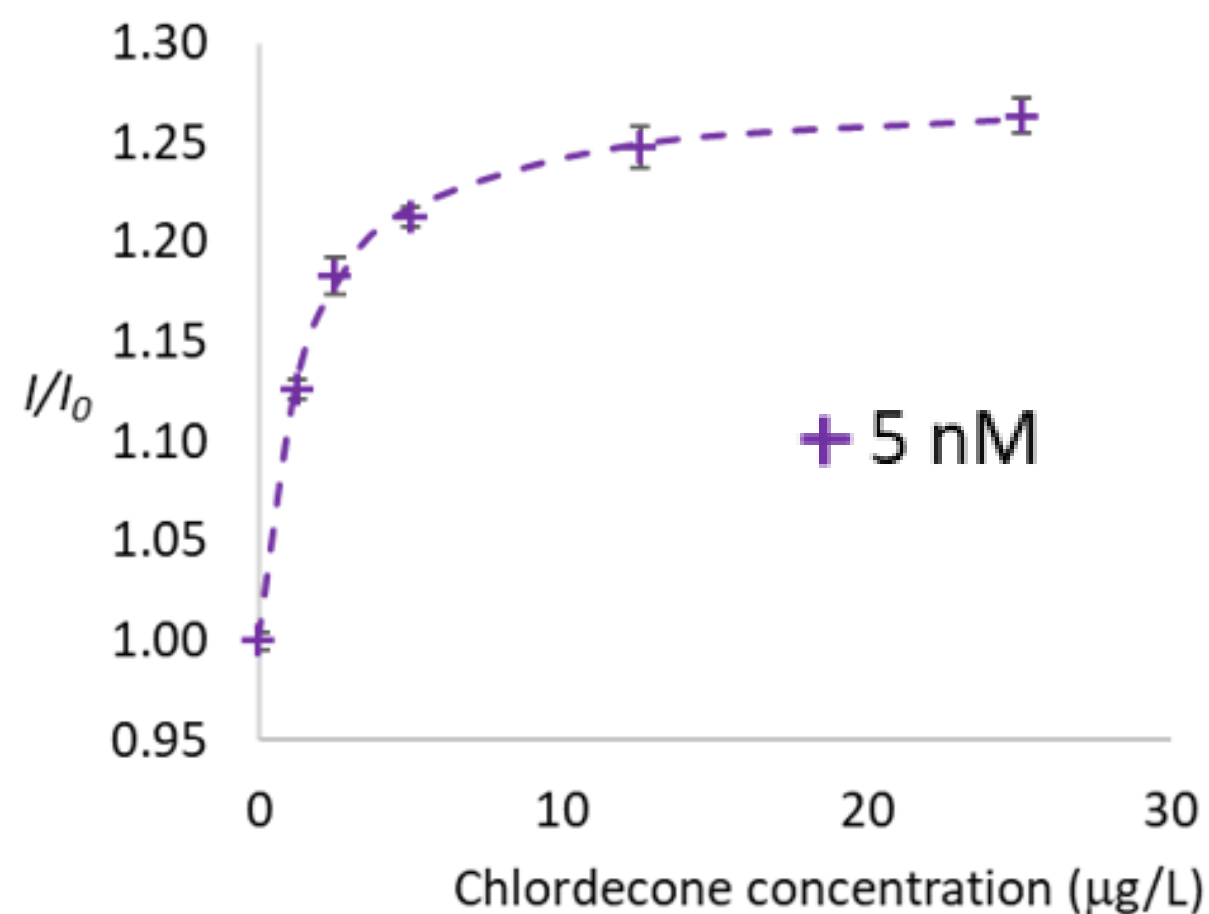


Le plus reproductible et le plus sensible

Détection de la chlordécone par fluorescence à des concentrations environnementales



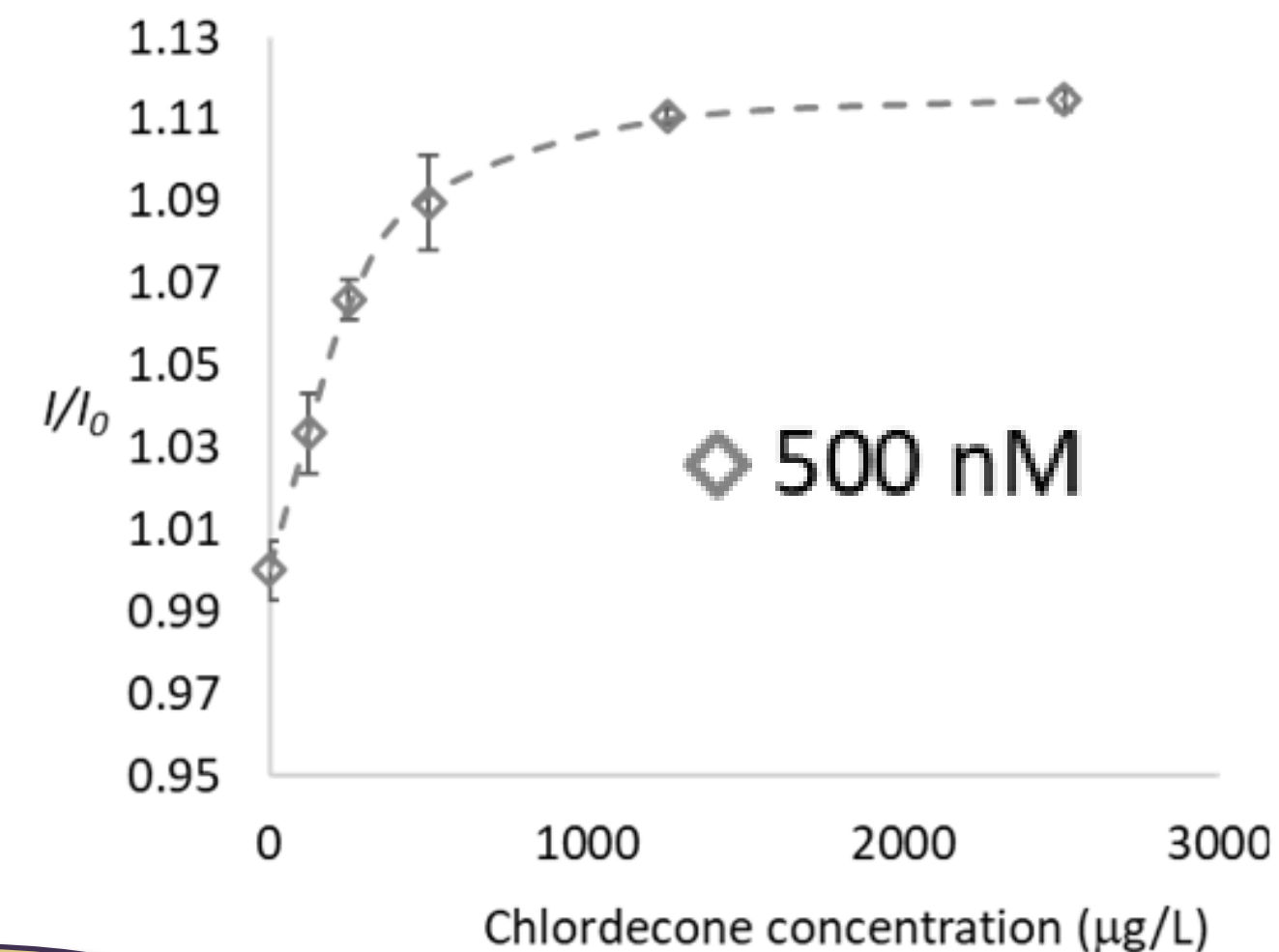
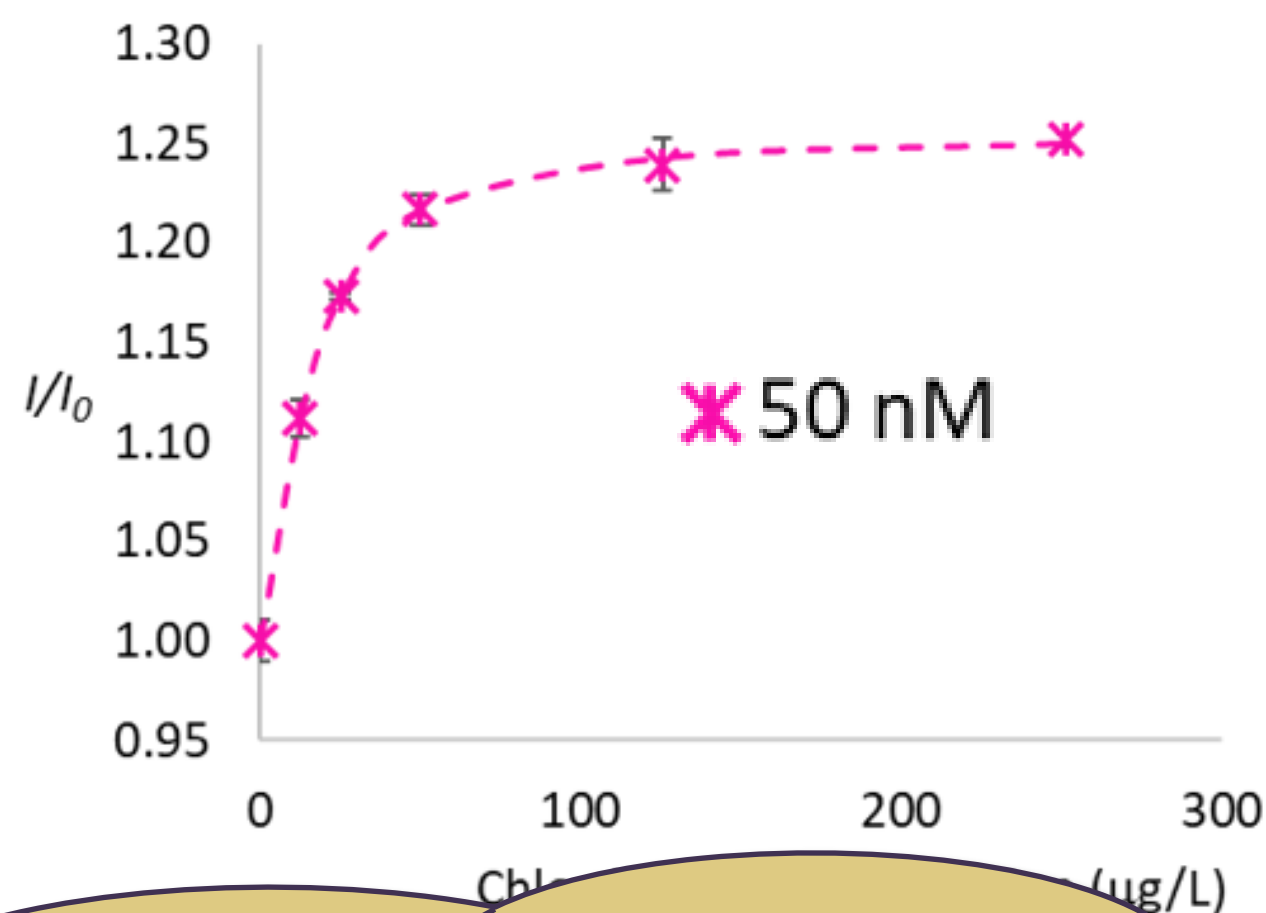
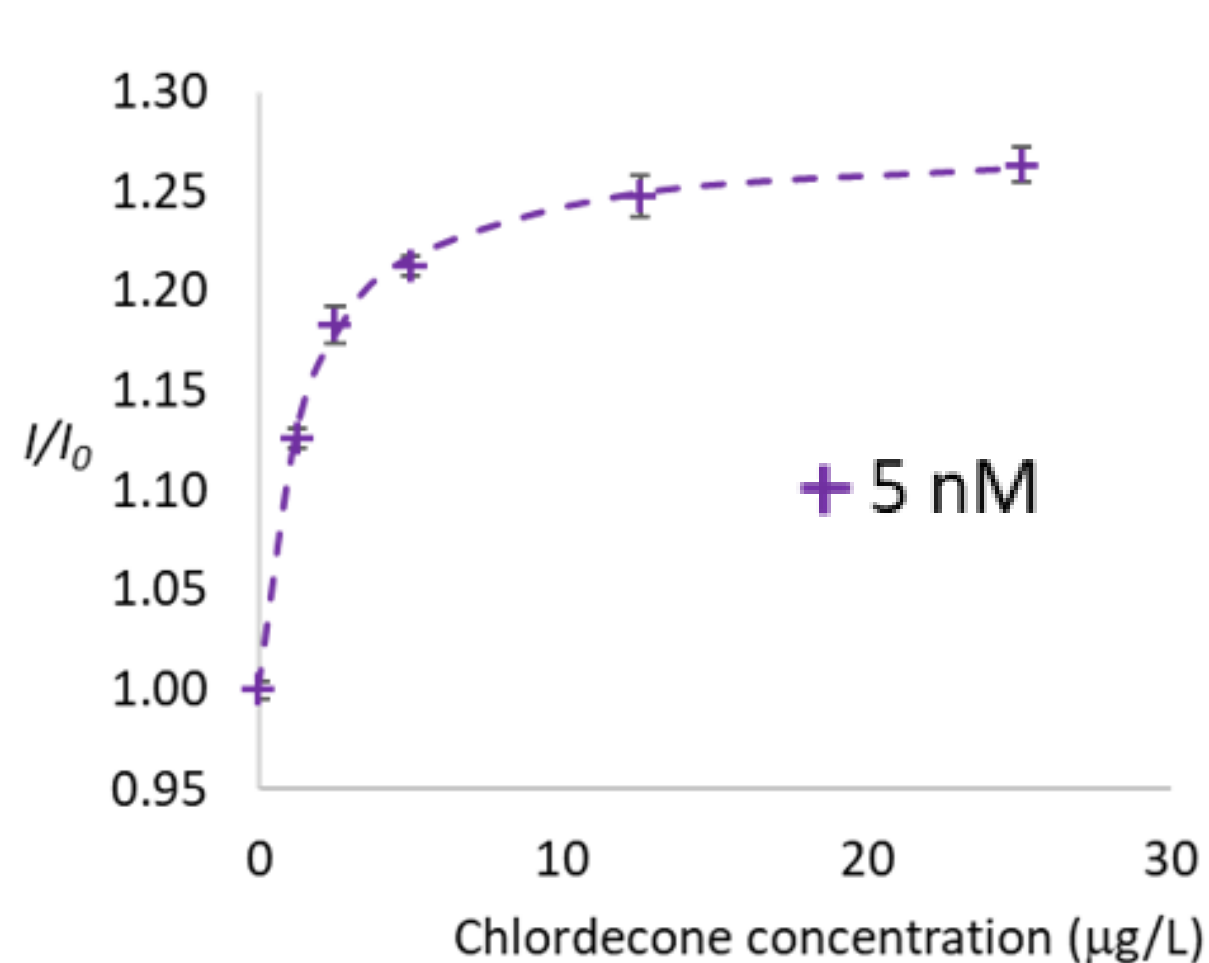
➤ Gamme de calibration pour des concentrations moyennes et hautes avec l'hémicryptophane 9



Détection de la chlordécone par fluorescence à des concentrations environnementales



➤ Gamme de calibration pour des concentrations moyennes et hautes avec l'hémicryptophane 9



En ajustant la concentration en hémicryptophane, on peut doser la CLD sur une gamme de concentration très large entre 0.05 µg/L et 2 mg/L

Détection de la chlordécone par fluorescence à des concentrations environnementales

Bilan

- Optimisation de la taille et de la nature de la cage moléculaire de type hémicryptophane
- Introduction chimique de groupements fluorophores sur le meilleur squelette d'hémicryptophane
- Détection de la chlordécone sur une gamme de concentration très large ($\sim 0.05 \mu\text{g/l} - 2 \text{ mg/L}$)



Détection de la chlordécone par fluorescence à des concentrations environnementales



Bilan

- Optimisation de la taille et de la nature de la cage moléculaire de type hémicryptophane
- Introduction chimique de groupements fluorophores sur le meilleur squelette d'hémicryptophane
- Détection de la chlordécone sur une gamme de concentration très large ($\sim 0.05 \mu\text{g/l} - 2 \text{ mg/L}$)

Perspectives

- Développer une nouvelle génération d'hémicryptophanes plus performants ($< 0.05 \mu\text{g/l} ???$)
- Etudier la sélectivité pour d'autres molécules (hydrochlordécones...)
- Utiliser des échantillons réels (effets matrices ?) et mettre au point un protocole complet de dosage

Détection de la chlordécone par fluorescence à des concentrations environnementales



Bilan

- Optimisation de la taille et de la nature de la cage moléculaire de type hémicryptophane
- Introduction chimique de groupements fluorophores sur le meilleur squelette d'hémicryptophane
- Détection de la chlordécone sur une gamme de concentration très large ($\sim 0.05 \mu\text{g/l} - 2 \text{ mg/L}$)

Perspectives

- Développer une nouvelle génération d'hémicryptophanes plus performants ($< 0.05 \mu\text{g/l} ???$)
- Etudier la sélectivité pour d'autres molécules (hydrochlordécones...)
- Utiliser des échantillons réels (effets matrices ?) et mettre au point un protocole complet de dosage

Merci pour votre attention