

**THESE DE DOCTORAT  
DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE  
MONTPELLIER**

Présentée par

**THOMAS CARON**

Pour l'obtention du grade de :  
Docteur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

Domaine : **Chimie et physicochimie des matériaux**  
Ecole doctorale : **Sciences chimiques**

---

**Développement de capteurs chimiques  
d'explosifs basés sur la détection par  
fluorescence.**

---

Thèse présentée à Montpellier le 14 décembre 2010 devant un jury composé de :

Christophe PIJOLAT	Professeur, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne	Rapporteur
Alain IGAU	Directeur de recherche, CNRS	Rapporteur
Agnès RIVATON	Directrice de recherche, CNRS	Examineur
Claude BEAUGRAND	Instrument Development Manager, ALPHA M.O.S.	Examineur
Françoise SEREIN-SPIRAU	Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier	Directeur de thèse
Pierre MONTMEAT	Ingénieur, CEA Le Ripault	Encadrant CEA
Joël MOREAU	Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier	Examineur
Eric Pasquinet	Ingénieur, CEA Le Ripault	Invité

Thèse réalisée au

**Laboratoire Synthèse et formulation**, CEA Le Ripault, BP 16, 37260 Monts

Et au

**Laboratoire Architecture Moléculaire et Matériaux Nanostructurés**, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 Rue de l'Ecole Normale, 34296 Montpellier Cedex 5



## Remerciements

*Je souhaite tout d'abord remercier messieurs Christophe Pijolat et Alain Igau pour avoir accepté d'être rapporteurs de mon travail. Je tiens également à exprimer ma plus sincère gratitude à madame Agnès Rivaton et messieurs Claude Beaugrand et Joël Moreau pour leur participation au jury de cette thèse.*

*Ce travail n'aurait pas été le même sans la participation de Pierre Montméat qui m'a guidé tout au long de ses trois années avec un grand enthousiasme. Pour m'avoir transmis tes connaissances concernant les capteurs chimiques, pour ta disponibilité et pour ton amitié je te remercie infiniment.*

*Je remercie très sincèrement Françoise Serein-Spirau pour m'avoir suivi tout au long de mon cursus à l'ENSCM et pour avoir dirigé cette thèse.*

*Je tiens également à remercier Eric Pasquinet et Jean-Pierre Lère-Porte pour leurs encouragements et leurs aides pendant la rédaction de ce manuscrit ainsi que pour leur sens de l'humour, leur amitié et le rôle qu'ils ont joués dans l'encadrement de cette thèse.*

*Je remercie également Philippe Prené et Lionel Hairault, chefs successifs du Laboratoire Synthèse et Formulation, pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire et pour m'avoir donné les moyens de mener à bien mes travaux. Je joins également à ces remerciements l'ensemble du personnel des laboratoires LSF et LPC avec qui j'ai travaillé pendant ces trois années.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à tous les analystes qui ont contribué à ce travail, Elzéar Girard, Sylvie Moulin et Pascal Palmas pour les études RMN réalisées, Eric Lalière et Jérôme Saillard pour les analyses thermiques Vincent Frotté pour les mesures de surfaces spécifiques, Christophe Métivier du LRS pour les mesures PM-IRRAS et XPS, Arie Van-der-Lee de l'IEM pour les résolutions structurales, Didier Cot pour les clichés MEB et Vincent Rouessac pour les mesures d'adsorption.*

*Je remercie également Maïté Huron pour son travail sur les méthodes de dépôt en couches minces, Marianne Guillemot pour son aide dans la rédaction de l'article paru dans Talanta, Florian Veignal pour son enthousiasme et la bonne humeur qu'il apporte au laboratoire, Gilles Gaillard pour nos nombreuses discussions scientifiques ou non-scientifiques, Myriam Bouhadid pour son travail dans le cadre de la détection de peroxydes et Christelle Barthet pour nos nombreuses discussions et son aide en informatique.*

*Merci également à ceux qui ont su apporter de la bonne humeur au bureau « stagiaires » et qui m'ont permis de passer de bons moments : Alix, Jérôme, Elodie, France-Aimée, Fanny et bien évidemment Etienne.*

*Je remercie également mes nombreux « chauffeurs », Pierre, Tiphaine, Etienne, Mathilde, Sandrine et Florian qui m'ont permis de toujours arriver à bon port.*

*Enfin, merci à Tiphaine de me supporter jours après jours, et dieu sait que ce n'est pas simple.*



# Sommaire

<b>Sommaire</b> .....	4
<b>Introduction générale</b> .....	8
<b>Chapitre 1</b> .....	12
1. Rappels de fluorescence .....	13
I. Définitions [, ].....	13
II. Inhibition de fluorescence [7, 8] .....	16
2. Etat de l'art sur la détection de composés nitroaromatiques par fluorescence .....	19
I. Détection des composés nitroaromatiques par fluorescence .....	19
II. Précédents acquis du laboratoire.....	32
III. Principal avantage et principal inconvénient de la détection de composés nitroaromatiques par fluorescence.....	37
<b>Chapitre 2</b> .....	44
Introduction .....	44
1. Méthodes de dépôt en couches minces.....	45
I. Le Spin-coating.....	45
II. Le Spray .....	47
III. Le Jet d'encre .....	49
IV. Le Dip-coating.....	50
V. La Sublimation .....	51
2. Banc de génération de vapeurs et distribution de gaz.....	54
3. Présentation du prototype de détecteur par fluorescence .....	56
I. Présentation générale.....	56
II. Principe de fonctionnement du détecteur .....	57
III. Propriétés optiques du détecteur .....	58
IV. Paramètres et séquence de mesure .....	60
4. Présentation des détecteurs par microbalance à quartz.....	61
I. Présentation générale.....	61
II. Principe de fonctionnement.....	61
III. Séquence de mesure.....	64

5. Déroulement des tests de détection.....	65
I. Procédure de test .....	65
II. Présentation et exploitation des résultats.....	65
<b>Chapitre 3</b> .....	69
Introduction .....	69
1. Choix d'un matériau de travail.....	70
I. Synthèse des matériaux sensibles.....	71
II. Facilité de mise en forme et propriétés spectrales des matériaux. ....	75
III. Performances de détection. ....	83
IV. Stabilité des matériaux suivant les conditions de stockage. ....	87
V. Détermination du matériau de travail. ....	95
2. Détermination des paramètres optimaux de mise en œuvre .....	97
I. Influence de la méthode de dépôt sur la réponse des capteurs. ....	97
II. Influence du solvant sur la qualité et les performances des films de $Di_8$ .....	110
III. Effet d'un recuit sur la qualité et les performances des films. ....	114
IV. Mesure de l'épaisseur des films de $Di_8$ . ....	117
V. Bilan .....	119
Conclusion .....	121
<b>Chapitre 4</b> .....	126
Introduction .....	126
1. Etude des phénomènes de dégradation.....	127
I. Evolution des spectres d'absorption et d'émission des films de $Di_8$ .....	127
II. Mesures infrarouge par PM-IRRAS.....	130
III. Mesures par XPS.....	132
IV. Bilan .....	137
2. Etude des phénomènes de détection.....	138
I. Mesures de surfaces spécifiques BET .....	138
II. Mesures d'adsorption sur microbalances à quartz .....	139
III. Etude des matériaux par diffraction des rayons X .....	142
IV. Proposition d'un « mécanisme » de détection.....	157
V. Présentation d'une molécule permettant d'étayer le mécanisme proposé .....	163

VI. Bilan .....	168
Conclusion .....	170
<b>Chapitre 5</b> .....	174
Introduction .....	174
1. Détermination des limites de détection au DNT et au TNT.....	175
I. Génération de vapeurs calibrées. ....	175
II. Evaluation de la réponse du capteur en fonction de la concentration en nitroaromatique. 179	
III. Détermination du bruit du système.....	181
IV. Limites de détection. ....	182
V. Bilan. ....	182
2. De l'atmosphère contrôlée vers les conditions réelles.....	184
I. Influence de l'humidité de l'air.....	184
II. Etude de la réponse du capteur soumis à divers composés à pression de vapeur saturante. ....	186
III. Influence de la distance de prélèvement.....	193
IV. Apport d'un outil de prélèvement.....	195
V. Détection de traces sur un objet souillé.....	198
VI. Etude de la fiabilité dans le temps du détecteur. ....	201
VII. Bilan. ....	204
Conclusion .....	206
<b>Chapitre 6</b> .....	208
1. Etude bibliographique et identification de molécules sensibles .....	210
I. Détection de peroxydes par fluorescence .....	210
II. Identification de molécules sensibles .....	215
2. Synthèse et caractérisation des molécules cibles .....	218
I. Synthèse et caractérisation de Ant1.....	218
II. Synthèse et caractérisation de Ant2.....	220
III. Bilan .....	229
3. Etude des performances en détection des molécules Ant1 et Ant2.....	230
I. Détection du peroxyde d'hydrogène par fluorescence avec Ant1 comme matériau sensible 230	

II. Détection de peroxyde d'hydrogène par fluorescence avec Ant2 comme matériau sensible 233	
III. Détection de peroxyde d'hydrogène par microbalance.....	240
IV. Bilan .....	246
<b>Conclusion générale</b> .....	252
Annexe 1 : Cristallographie.....	256
Annexe 2 : Synthèse organique.....	278

# Introduction générale

Au cours des dix dernières années, la lutte contre le terrorisme est devenue un enjeu crucial pour la communauté internationale. En effet, durant cette décennie le monde a été témoin d'actes terroristes sans précédent, tels que l'attaque du 11 septembre 2001 contre le *World Trade Center*, ou les attentats à la bombe ayant eu lieu à Bali en 2002, à Madrid en 2004 et à Londres en 2005. Bien que certaines tentatives aient pu être contrecarrées, telles que celle de Richard Reid en 2001, le projet d'attaque impliquant des explosifs liquides en 2006, l'attentat manqué du 25 décembre 2009, ou plus récemment, les colis piégés expédiés depuis le Yemen<sup>a</sup>, des menaces sérieuses subsistent. Face à cette menace croissante, il est essentiel de mettre en place des mesures de prévention et des moyens de surveillance permettant d'assurer la sécurité dans les lieux publics à risque tels que les aéroports ou les gares.

Avec son odorat exceptionnel, le chien reste jusqu'à présent, le moyen le plus fiable vis-à-vis de la surveillance et de l'identification de colis piégés. Cependant, l'utilisation du chien présente de sérieux inconvénients. En effet, en plus de la formation initiale permettant au chien d'identifier une ou plusieurs familles d'explosifs, un entraînement régulier est nécessaire. De plus, compte tenu de l'effort de concentration, le chien se fatigue rapidement, ce qui empêche son utilisation en continu. Enfin, chaque chien n'étant assigné qu'à un seul agent cynophile, le coût du couple maître/chien impose une limitation certaine au déploiement massif de cette technique.

C'est dans ce contexte que la France a mis en place le projet interministériel de lutte contre les menaces Nucléaire, Radiologique, Bactériologique, Chimique et Explosive (projet NRBCE) piloté par le Commissariat à l'Energie Atomique.

Fort de son expertise dans le domaine des matériaux énergétique, le CEA Le Ripault, et plus particulièrement le Laboratoire Synthèse et Formulation, travaille, depuis plusieurs années, au développement de capteurs chimiques dédiés à la détection d'explosifs en phase gazeuse. L'objectif étant de développer des systèmes de détection portatifs et autonomes

---

<sup>a</sup> Cf. le journal Libération du 1 novembre 2010.

pouvant être utilisés dans le cadre d'identification de colis piégés ou de l'analyse systématique de bagages à un point de contrôle.

Les capteurs chimiques sont des systèmes constitués d'une part d'une couche sensible dont les propriétés physico-chimiques sont modifiées par l'espèce à détecter et d'autre part, d'un transducteur permettant la conversion de cette information physico-chimique en signal électrique. Ce signal électrique est ensuite transformé, via un traitement informatique, en une information exploitable par l'utilisateur. Les modes de transduction étudiés au laboratoire sont au nombre de deux. Le premier type de transducteur est associé à la piézo-électricité avec des systèmes basés sur la microbalance à quartz et des dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW). Le second mode de transduction étudié concerne des capteurs optiques basés sur des propriétés de fluorescence de la couche sensible.

En ce qui concerne la détection d'explosifs, les molécules cibles sont relativement nombreuses et variées. Celles-ci peuvent être classées en trois grands groupes selon qu'elles soient : des explosifs, des marqueurs d'explosifs ou des précurseurs ou constituant de mélanges explosifs. Les marqueurs d'explosifs sont des molécules rajoutées à la composition explosive afin de faciliter sa détection, tel que le DMNB. Il peut également s'agir des molécules propres à la signature chimique de l'explosif, comme le DNT, caractéristique de la présence de TNT. Les précurseurs ou constituants de mélanges explosifs sont des molécules qui, à elles seules, ne constituent pas une menace, mais qui en mélange ou après réaction chimique peuvent donner lieu à une composition explosive.

Une liste non exhaustive de ces cibles est présentée dans le tableau suivant.

<b>Groupe</b>	<b>Exemples de composés</b>
<b>Explosifs</b>	2,4,6-Trinitrotoluène (TNT), Hexogène (RDX), Octogène (HMX), Triacétone triperoxyde (TATP), Hexaméthylène triperoxyde diamine (HMTD), Pentrite (PETN)
<b>Marqueurs d'explosifs</b>	Ethylène glycol dinitrate (EGDN), 4-Nitrotoluène (4-NT), 2,3-Diméthyl-2,3-dinitrobutane (DMNB), 2,4-Dinitrotoluène (DNT)
<b>Précurseurs ou constituants de mélanges explosifs</b>	Nitrométhane (NM), Nitrate d'ammonium (NA), Acétone, Peroxyde d'hydrogène

Au cours de notre étude, nous nous sommes focalisés sur la détection du TNT, et plus largement la famille des composés nitroaromatiques. Le mode de transduction que nous

avons privilégié est la fluorescence, mais comme nous le verrons aux chapitres 3 et 6, nous avons également réalisé des études comparatives entre fluorescence et microbalance à quartz.

Après avoir développé ce dispositif de détection des composés nitroaromatiques nous avons cherché à élargir son domaine d'application en travaillant à la détection d'une autre cible : le peroxyde d'hydrogène. Cette étude sur l'élaboration de nouveaux matériaux fluorescents pour la détection fait l'objet du dernier chapitre de cette thèse.



# Chapitre 1

## Etat de l'art et aspects théoriques

### Introduction

Nous commencerons ce chapitre par quelques rappels théoriques sur la fluorescence et les mécanismes de détection par fluorescence. Nous présenterons ensuite les différents matériaux référencés dans la littérature permettant la détection par fluorescence des dérivés nitroaromatiques et plus particulièrement du TNT.

Dans cet ouvrage, nous ne présenterons que l'état de l'art concernant la détection d'explosifs par fluorescence. Il existe de nombreuses autres méthodes, basées sur des techniques aussi diverses que variées, telles que les méthodes d'imagerie, d'interrogation neutronique ou de spectrométrie à mobilité ionique. Des études bibliographiques poussées étant disponibles [1, 2, 3, 4, 5, 6], nous n'avons pas jugé judicieux de présenter de nouveaux ces différentes techniques.

Enfin, il est important de signaler que les systèmes commerciaux de détection d'explosifs [1, 2, 6] sont en général encombrant et onéreux. Au contraire, les capteurs chimiques sont des systèmes plus simples, ce qui permet de facilement les miniaturiser et d'obtenir des coûts de production avantageux.

# 1. Rappels de fluorescence

## I. Définitions [7, 8].

La *luminescence* correspond à une émission de photons dans le domaine de l'ultraviolet, du visible ou de l'infrarouge à partir d'une espèce se trouvant dans un état électronique excité.

La *fluorescence* est un cas particulier de la *luminescence* pour lequel le mode d'excitation correspond à l'absorption d'un ou plusieurs photons.

L'absorption d'un photon induit ainsi une transition électronique correspondant à la promotion d'un électron d'une orbitale de la molécule, dans son état fondamental, vers une orbitale moléculaire vacante. L'efficacité de l'absorption d'un photon de longueur d'onde  $\lambda$  d'un milieu absorbant est définie par l'*absorbance*  $A(\lambda)$ . L'absorbance  $A(\lambda)$  est donnée par l'Equation 1- 1, avec  $I_0$  et  $I$  les intensités lumineuses de longueur d'onde  $\lambda$  pénétrant et émergeant du milieu absorbant.

$$A(\lambda) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Equation 1- 1 : Définition de l'Absorbance

Dans la plupart des cas, l'absorbance d'un échantillon suit la loi de Beer-Lambert (Cf. Equation 1- 2) où  $\epsilon(\lambda)$  est le *coefficient d'absorption molaire* de l'espèce absorbante (exprimé en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ),  $c$  est la concentration en espèce absorbante et  $l$  est l'épaisseur du milieu absorbant.

$$A(\lambda) = \epsilon(\lambda)lc$$

Equation 1- 2 : Equation de Beer-Lambert

Lors de l'absorption d'un photon, l'électron est promu vers une orbitale moléculaire plus haute en énergie. En général, cette transition a lieu sans changement de l'état de spin de l'électron. Ainsi, le nombre de spin,  $S^b$ , de l'espèce absorbante reste égal à 0. La multiplicité

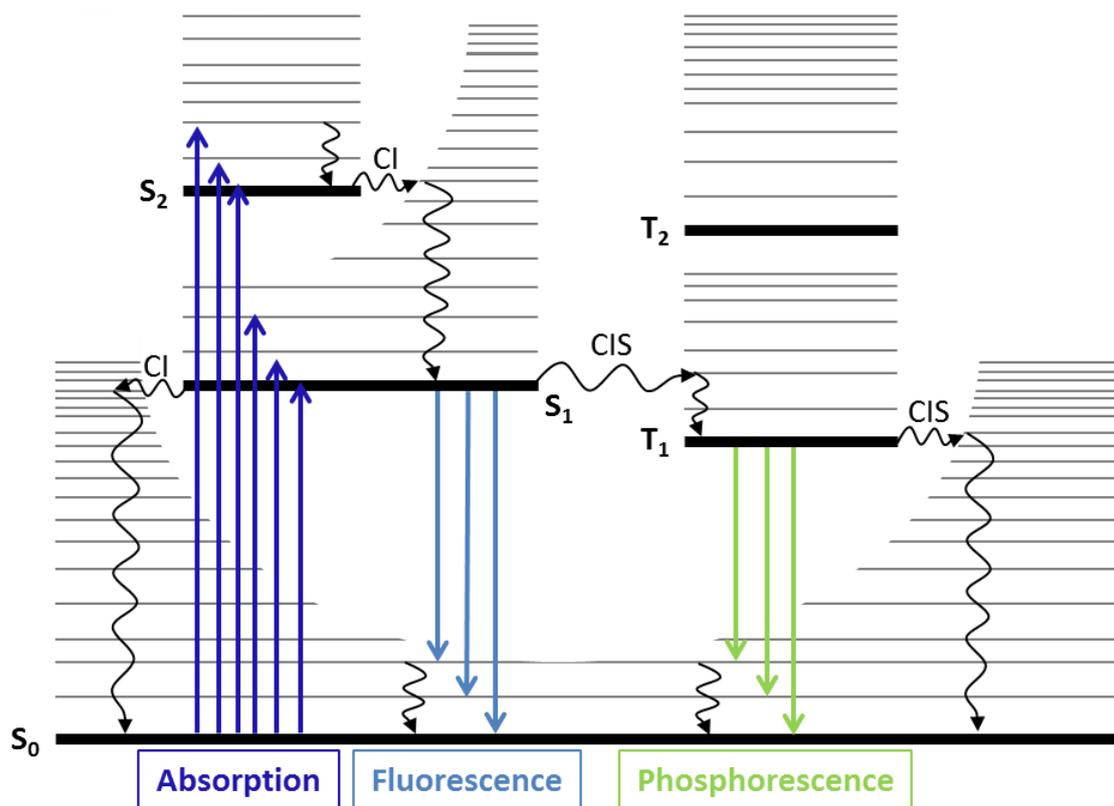
---

<sup>b</sup>  $S = \sum s_i$  avec  $s_i = +\frac{1}{2}$  ou  $-\frac{1}{2}$

$M^{\circ}$  de l'état fondamental comme de l'état excité est alors égale à 1, on parle d'état *singulet*. On note en général  $S_0$  l'état fondamental et  $S_1$ ,  $S_2$ , etc. les états excités d'énergie croissante. A chacun de ces états sont associés différents niveaux vibrationnels. Le spin d'un électron se trouvant dans un état excité singulet peut changer. L'état ainsi généré possède deux électrons de spins parallèles, le nombre de spin est alors de 1 et la multiplicité est égale à 3. On parle d'état *triplet*.

En spectroscopie d'absorption et de fluorescence il est important de considérer deux orbitales en particulier : il s'agit de l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie, ou *highest occupied molecular orbital* (HOMO) et de l'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie, ou *lower unoccupied molecular orbital* (LUMO). En effet, les transferts électroniques considérés ont, en général, lieu entre ces deux orbitales.

Nous allons maintenant nous intéresser aux différentes transitions possibles depuis l'état excité. Le diagramme de Perrin-Jablonski permet de visualiser et de comprendre ces différentes transitions électroniques. Celui-ci est représenté en Figure 1- 1.



**Figure 1- 1** : Diagramme de Perrin-Jablonski représentant les phénomènes d'absorption, de fluorescence, de phosphorescence, de conversion interne (CI) et de croisement inter-système (CIS)

<sup>c</sup>  $M = 2S + 1$

Comme nous l'avons déjà évoqué, l'absorption porte la molécule vers l'un des états vibrationnels de  $S_1$ ,  $S_2$ , etc., les désexcitations qui s'ensuivent peuvent alors être radiatives, c'est-à-dire avec émission d'un photon, ou non radiative.

La première transition à considérer est la *conversion interne*, qui est une transition non radiative entre deux états de même multiplicité de spin. En effet, lorsque l'absorption d'un photon porte un électron à un état excité supérieur à  $S_1$ , ou vers un niveau vibrationnel supérieur au niveau 0 de celui-ci, le phénomène de conversion interne permet à cet électron de redescendre au plus bas niveau vibrationnel de l'état  $S_1$ . Cette transition est en général couplée à un transfert d'énergie vers les molécules environnantes, telles que les molécules de solvant lorsque le processus a lieu en solution. Une conversion interne de  $S_1$  vers  $S_0$  est également possible, cependant, compte tenu de l'écart énergétique important entre ces deux états, celle-ci est moins probable et rentre en compétition avec d'autres processus de désexcitation.

La *fluorescence* correspond à la relaxation de  $S_1$  vers  $S_0$  accompagnée d'une émission de photons. Il est intéressant de remarquer que puisque cette transition n'a lieu que depuis l'état  $S_1$ , les propriétés l'émission ne dépendent pas de la longueur d'onde d'excitation. De plus, nous remarquerons qu'en raison des pertes d'énergie correspondant aux conversions internes, le phénomène de fluorescence aura lieu pour des longueurs d'onde plus grandes, soient des énergies plus basses, que l'absorption.

Le *croisement inter-système* est une transition non radiative entre deux niveaux vibrationnels appartenant à des états de multiplicité différents. Elle permet donc de passer d'un état singulet à un état triplet, ou inversement. Une telle transition est dite *interdite*, c'est-à-dire que la probabilité de ce type de transfert est quasi nulle. Cependant, cette transition est rendue possible par un phénomène de *couplage spin-orbite* favorisé par la présence d'atomes lourds (Br, I, Pb, etc.).

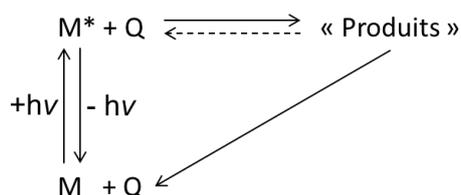
Une transition entre l'état triplet  $T_1$  et l'état fondamental  $S_0$  peut avoir lieu de façon radiative, ce phénomène est appelé *phosphorescence*. Tout comme le croisement inter-système, cette transition est peu probable. Ainsi, il est plus fréquent de rencontrer des molécules fluorescentes que phosphorescentes. Enfin, nous remarquerons que le phénomène de phosphorescence a lieu pour des longueurs d'ondes plus importantes que celles impliquant la fluorescence.

Ainsi, la désexcitation peut se faire de façon radiative ou non-radiative. Nous pouvons dès lors, définir le *rendement quantique de fluorescence*, qui correspond à la proportion de molécules excitées qui retournent à l'état fondamental avec émission de photons de fluorescence. En d'autres termes, il s'agit du rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés par la molécule en question.

Enfin, la *durée de vie de fluorescence* correspond à la durée de vie de l'espèce excitée. C'est-à-dire l'intervalle de temps moyen pendant lequel subsistera l'état S1 avant que la relaxation  $S_1 \rightarrow S_0$  n'ait lieu. Celle-ci varie de  $10^{-10}$  à  $10^{-7}$  s.

## II. Inhibition de fluorescence [7, 8]

La présence d'une entité Q, que nous nommerons inhibiteur, peut donner lieu à des processus de relaxation non radiatifs supplémentaires. Ainsi, en présence de cet inhibiteur, les propriétés de fluorescence, durée de vie et rendement quantique, d'une molécule M, sont modifiées. L'interaction se produit entre l'inhibiteur Q et la molécule à l'état excité  $M^*$  comme schématisé en Figure 1- 2.



**Figure 1- 2 :** Schéma de réaction entre l'inhibiteur Q et la molécule excitée  $M^*$

Lors de cette interaction, la formation de « produits » peut être réversible et redonner les molécules dans leur état initial, mais elle peut également être irréversible, on parle alors de réaction photochimique. Ce processus comporte souvent un transfert, d'électron, de proton, d'énergie, etc., dans ce cas une molécule est appelée donneur D et l'autre accepteur A. Les principaux processus responsables de l'inhibition de fluorescence sont résumés dans le Tableau 1- 1.

Processus photoinduits	$M^* + Q \rightarrow \text{« Produits »}$	Donneur	Accepteur
Collision avec un atome lourd (Br, I, Pb, etc.) ou un composé paramagnétique ( $O_2$ , NO, etc.)	$M^* + Q \rightarrow M + Q + \text{chaleur}$	-	-
Transfert d'électron	$D^* + A \rightarrow D^{\bullet+} + A^{\bullet-}$ $A^* + D \rightarrow D^{\bullet+} + A^{\bullet-}$	$D^*$ D	A $A^*$
Formation d'excimère	$M^* + M \rightarrow (MM^*)$	-	-
Formation d'exciplexe	$D^* + A \rightarrow (DA)^*$ $A^* + D \rightarrow (DA)^*$	$D^*$ D	A $A^*$
Transfert de proton	$AH^* + B \rightarrow A^{\bullet-} + BH^+$ $B^* + AH \rightarrow BH^{\bullet+} + A^-$	$AH^*$ AH	B $B^*$
Transfert d'énergie	$D^* + A \rightarrow D + A^*$ $M^* + M \rightarrow M + M^*$	$D^*$ $M^*$	A M

**Tableau 1- 1 :** Principaux processus responsables de l'inhibition de fluorescence.

Le premier de ces processus est un croisement inter-système favorisé par une collision avec un atome lourd présent sur une molécule environnante. Comme dans le cas intramoléculaire, ce croisement inter-système diminue le rendement de fluorescence de la molécule M.

Le transfert d'électron photoinduit, ou *photoinduced electron transfer (PET)*, est un mécanisme très important car il est très utilisé pour la détection de différentes espèces. Ce mécanisme met à profit l'exaltation des propriétés oxydo-réductrices des molécules à l'état excité. Les schémas de principe de ces transferts électroniques sont présentés en Figure 1-3. Il est important de noter que ces transferts peuvent être réversibles comme irréversibles. De plus, sur des molécules complexes comportant une partie fluorescente et une autre riche ou pauvre en électron, le processus peut avoir lieu de façon intramoléculaire.

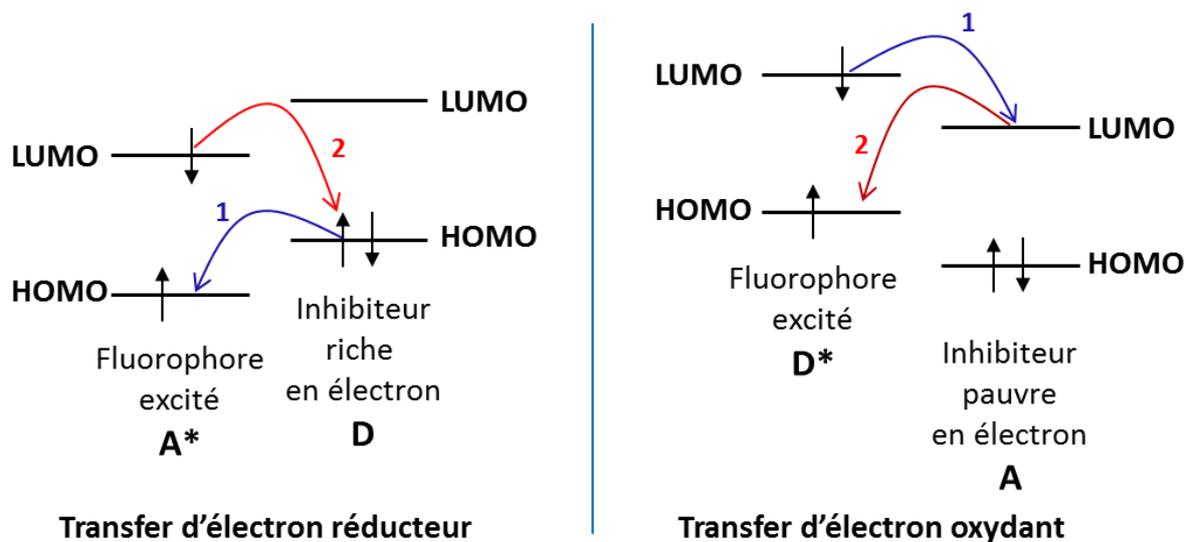


Figure 1- 3 : Schémas de principe des transferts d'électron réducteur (à gauche) et oxydant (à droite)

Un *excimère* est un dimère à l'état excité. Il est le résultat de la collision d'une molécule excité  $M^*$  et d'une molécule à l'état fondamental  $M$ . Dans le cas d'un excimère, l'énergie d'excitation est délocalisée sur les deux molécules. L'excimère présente lui aussi un signal de fluorescence, mais pour une longueur d'onde plus grande que celle de la molécule  $M$  seule.

Un *exciplexe* est un complexe à l'état excité. Il possède les mêmes caractéristiques que l'excimère, si ce n'est qu'il est composé de deux molécules différentes.

Le *transfert de proton photoinduit* fait intervenir la différence des propriétés acido-basiques de la molécule excité  $M^*$  par rapport à la molécule  $M$  dans son état fondamental. En effet, la redistribution du nuage électronique à l'état excité peut entraîner de sérieuses modifications de ces propriétés acido-basiques.

Le *transfert d'énergie* d'une molécule excitée  $D^*$  vers une molécule  $A$  est appelé *hétérotransfert*. Celui-ci est possible si le spectre d'émission de  $D^*$  recouvre partiellement le spectre d'absorption de  $A$ . Dans le cas où le donneur et l'accepteur sont identiques, le transfert est appelé *homotransfert*. Lorsque l'excitation migre successivement sur plusieurs molécules, on parle de *transport de l'énergie d'excitation*, ou de *migration d'énergie*.

Dans le cas de la détection par fluorescence, l'ensemble de ces processus est utilisable pour la conception d'un capteur. Cependant, comme nous allons le voir dans la seconde partie de ce chapitre, le processus le plus plébiscité pour la détection, notamment celle des composés nitroaromatiques, est le transfert d'électron photoinduit.

## 2. Etat de l'art sur la détection de composés nitroaromatiques par fluorescence

Dans cette partie, nous présenterons les différents matériaux, décrits dans la littérature, qui permettent la détection des composés nitroaromatiques par fluorescence. Nous rappelons également, que dans le cadre de notre projet, nous nous intéressons à la détection de ces composés en phase gazeuse afin de pouvoir les détecter, par exemple, aux abords de colis suspects.

### I. Détection des composés nitroaromatiques par fluorescence

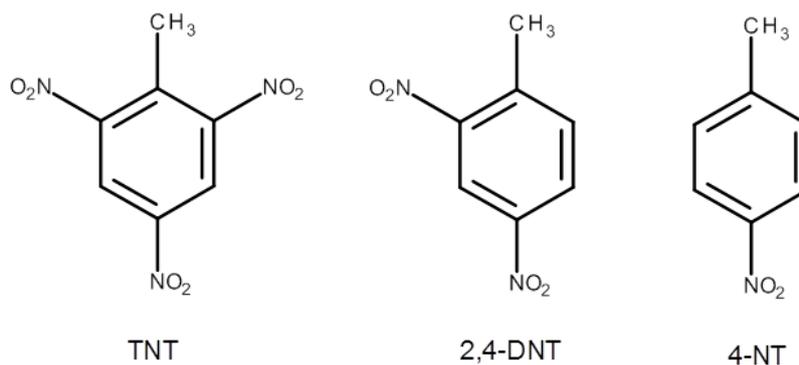
#### a) Les composés nitroaromatiques

Les composés nitroaromatiques sont des cibles d'intérêt dans le cadre de la détection d'explosifs et de la lutte contre le terrorisme. En effet, le plus connu de tous, le 2,4,6-trinitrotoluène (TNT) de par ses performances et son coût modéré, est un des explosifs les plus utilisés à des fins militaires [4]. De même, il rentre dans la composition de nombreuses mines antipersonnel [9]. Ainsi, il est possible de retrouver cet explosif dans tout attentat impliquant des explosifs d'origine militaire, il est également important de pouvoir disposer de moyens de détections performants dans le cadre du déminage d'anciens champs de bataille.

Un second composé nitroaromatique qu'il est important de pouvoir détecter est le 2,4-dinitrotoluène (DNT). En effet, ce composé est un sous-produit de la préparation du TNT, et à ce titre se retrouve comme impureté dans toute composition à base de TNT. Or, comme le DNT possède une pression de vapeur saturante plus importante que celle du TNT (respectivement 280 ppbv et 11 ppbv à 25°C [10]), il fait partie intégrante de la signature chimique du TNT [11, 12].

Enfin, le 4-nitrotoluène (4-NT) fait partie des marqueurs d'explosifs. C'est-à-dire qu'il peut être rajouté à certaines compositions explosives afin d'en faciliter la détection [13]. En effet, sa plus grande pression de vapeur ( $5,4 \cdot 10^4$  ppbv) le rend plus facile à détecter que ses homologues.

Les formules de ces trois composés nitroaromatiques sont présentées en Figure 1-4.



**Figure 1- 4 : Formules chimiques du TNT, DNT et 4-NT**

La présence de groupements nitro fortement électro-attracteurs contribue à abaisser le niveau énergétique de l'orbitale moléculaire vacante de plus basse énergie (LUMO). Ainsi, la littérature rapporte des niveaux LUMO pour le DNT et le TNT respectivement à -2,96 eV et -3,48 eV [14]. Cet abaissement énergétique des niveaux LUMO confère aux composés nitroaromatiques un caractère accepteur d'électrons très fort.

La détection des composés nitroaromatiques par fluorescence aura donc lieu préférentiellement par transfert d'électron photoinduit d'une molécule fluorescente vers le composé nitroaromatique. De ce fait, la présence d'un composé nitroaromatique aura pour effet d'inhiber la fluorescence du matériau sensible. Il est également important de noter que, pour qu'il y ait une détection, il faudra à la fois que le matériau sensible ait une affinité pour les composés nitroaromatiques, mais également qu'il possède des niveaux HOMO et LUMO en adéquation avec le niveau LUMO du composé nitroaromatique à détecter. C'est-à-dire que le matériau sensible devra posséder un niveau LUMO supérieur en énergie au niveau LUMO du composé nitroaromatique et un niveau HOMO inférieur au niveau LUMO du composé nitroaromatique (Cf. Figure 1- 3).

**b) Composés permettant la détection de composés nitroaromatiques par fluorescence.**

Nous allons maintenant nous intéresser aux différentes familles de molécules qui permettent la détection des composés nitroaromatique par fluorescence.

Les fluorophores commerciaux :

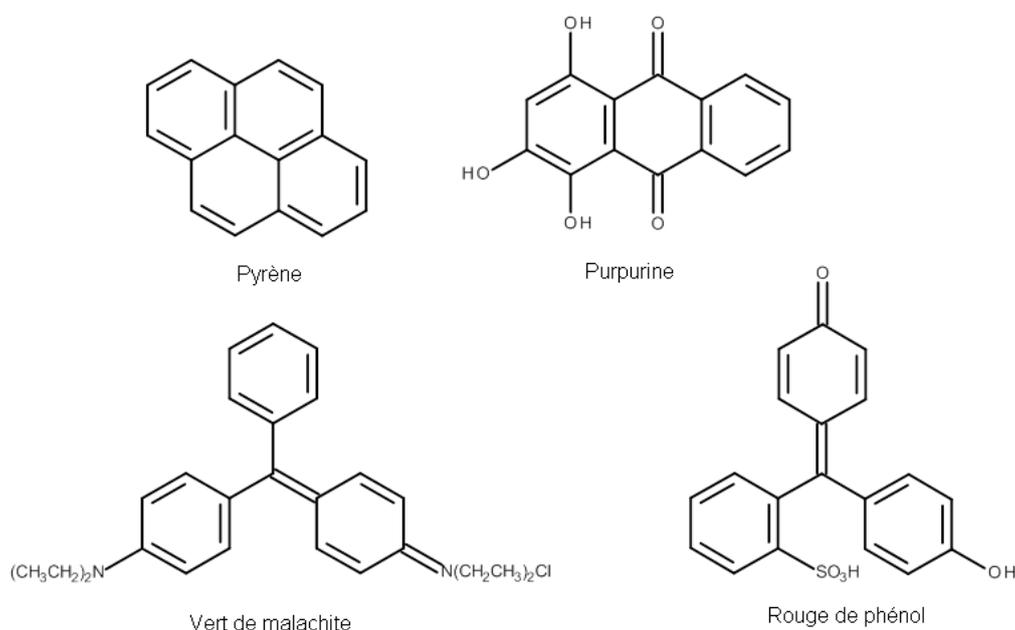
M. Meaney et V. McGuffin ont publié un screening sur différents fluorophores bien connus de la littérature afin d'évaluer leurs capacités à détecter des composés nitrés [15].

Les composés ainsi testés sont : le pyrène, différentes coumarines, la purpurine, l'acridine orange, le bleu de méthylène, le vert malachite, le rouge de phénol, la rhodamine 6G, ou encore la fluorescéine. Ces différents produits ont été testés en solution vis-à-vis de la détection de composés nitrés parmi lesquels nous retrouvons comme composés nitroaromatiques le nitrobenzène, le 4-NT et le 2,6-dinitrotoluène, isomère du 2,4-DNT.

A l'issue de ce screening, quatre molécules ont été identifiées comme présentant une inhibition de fluorescence en présence de dérivés nitrés. Il s'agit du pyrène, de la purpurine, du vert malachite et du rouge de phénol dont les formules sont présentées en Figure 1- 5.

Ces résultats semblent intéressants car il est très tentant de vouloir utiliser des fluorophores disponibles commercialement. Cependant, ces essais n'ont été réalisés qu'en phase liquide, la pertinence de leur utilisation n'est donc pas garantie pour la détection de nitroaromatiques en phase gazeuse. En effet, lorsque les fluorophores se trouvent à l'état solide ils ont tendance à s'agréger, ce qui renforce la formation d'excimères [7], et diminue le rendement de fluorescence du matériau. De plus, une telle agrégation est susceptible d'empêcher la diffusion de l'analyte dans la couche, limitant ainsi la rencontre entre la molécule à détecter et les fluorophores.

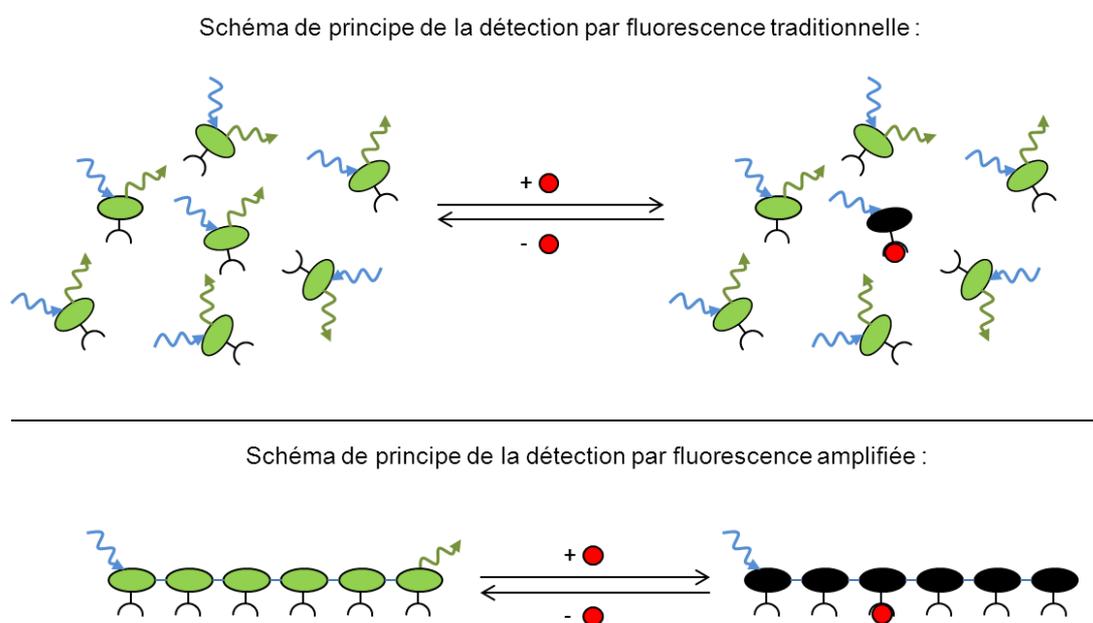
Enfin, mis à part le pyrène, les composés identifiés présentent des propriétés de fluorescence dépendantes du pH, ce qui peut s'avérer incompatible avec la réalisation d'un capteur.



**Figure 1- 5 :** Structures du pyrène, de la purpurine, du vert de malachite et du rouge de phénol.

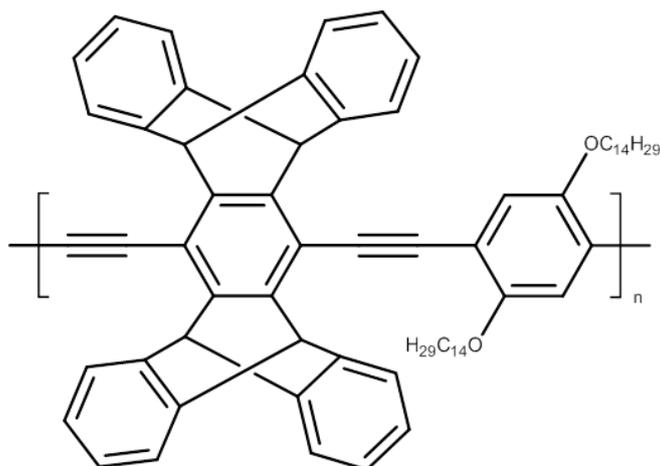
### Les poly(*p*-phénylèneéthynylènes) :

Les polymères  $\pi$ -conjugués, tels que les poly(*p*-phénylèneéthynylènes), ont été étudiés par des groupes de recherche comme celui de Swager [16, 17] dans le but d'obtenir une délocalisation de l'énergie d'excitation sur l'ensemble de la chaîne du polymère. Une telle délocalisation sur tout le squelette du polymère présente l'avantage d'amplifier le signal d'inhibition de fluorescence. La Figure 1- 6 permet de mieux comprendre ce phénomène. En effet, dans la détection par fluorescence traditionnelle, un inhibiteur va se lier préférentiellement avec une molécule fluorescente, qui joue le rôle de récepteur, pour en inhiber la fluorescence. Dans le cas des polymères conjugués qui développent une amplification de fluorescence, chaque maillon de la chaîne du polymère est un récepteur potentiel. Cependant, comme l'émission de fluorescence est commune à toute la chaîne, un seul inhibiteur est susceptible d'éteindre la fluorescence de tout le polymère.



**Figure 1- 6 :** *Comparaison de la détection par fluorescence traditionnelle et de la détection par fluorescence amplifiée*

Dans le but de détecter les composés nitroaromatiques, Swager et son équipe [18, 19, 20] ont développé des poly(*p*-phénylèneéthynylènes) incorporant des motifs iptycènes. Un exemple de la structure de ces matériaux est présenté en Figure 1- 7.

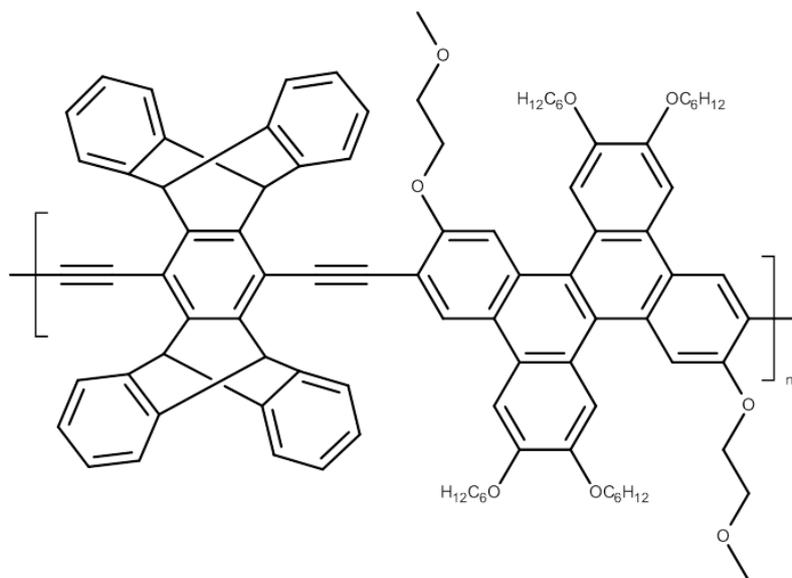


**Figure 1- 7 :** Exemple de poly(phénylèneéthynylènes) incorporant le motif iptycène développés par Swager

Les groupements iptycènes encombrants sont utilisés pour éviter l'agrégation des chaînes polymère, évitant ainsi la formation d'excimères et améliorant la solubilité du matériau. De plus, les auteurs indiquent que la présence de ces fonctions apporte de la porosité au matériau permettant ainsi une diffusion aisée de l'analyte au sein de la couche du polymère. Des valeurs de surface spécifique ou de volume poreux ne sont cependant pas rapportées.

Ces matériaux ont été utilisés vis-à-vis de la détection du DNT et du TNT en phase gazeuse. Ainsi, pour des films épais de 2,5 nm, des inhibitions de fluorescence de l'ordre de 75 à 95 % sont obtenues après une minute d'exposition aux vapeurs de composés nitroaromatiques. Cependant, les performances du matériau s'amenuisent à mesure que l'épaisseur du film augmente, ainsi, pour des films de 200 nm d'épaisseur, l'inhibition de fluorescence observée après une minute d'exposition chute à 20 %.

Dans le même esprit et afin d'améliorer les performances de leur matériau, Yamaguchi et Swager [21] ont remplacé le groupement phénylène par un groupement dibenzochrysène (Cf. Figure 1- 8). L'utilisation de ce groupement permet d'obtenir des durées de vie de fluorescence allant jusqu'à 3 ns, ouvrant une fenêtre plus large à l'état excité pour rentrer en contact avec un inhibiteur potentiel. Le dérivé du dibenzochrysène possède ainsi une sensibilité accrue aux composés nitroaromatiques.

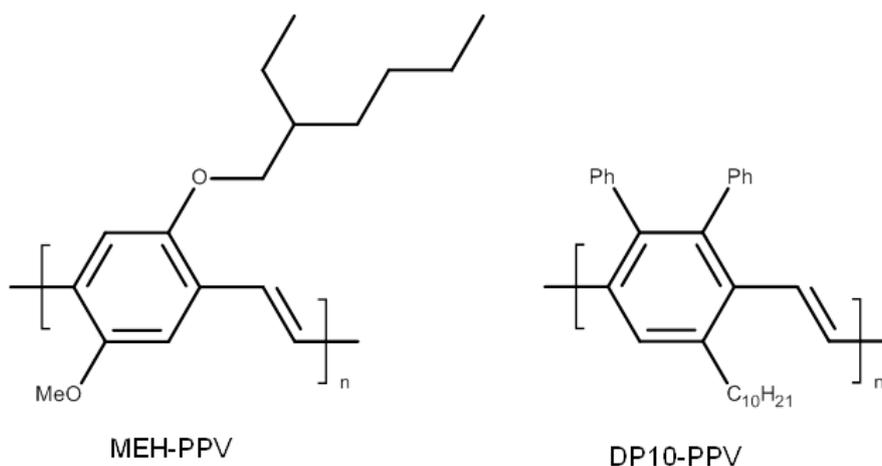


**Figure 1- 8 :** Dérivé du dibenzochrysène développé par Swager

Enfin, il est important de noter que les poly(*p*-phénylèneéthynylènes) développés par Swager sont au cœur du dispositif Fido AFP [22] commercialisé par la société ICX<sup>®</sup> Technologies. Cette commercialisation démontre la capacité de cette famille de matériaux à être utilisée en condition opérationnelle.

Les poly(*p*-phénylènevinylènes) (PPV) :

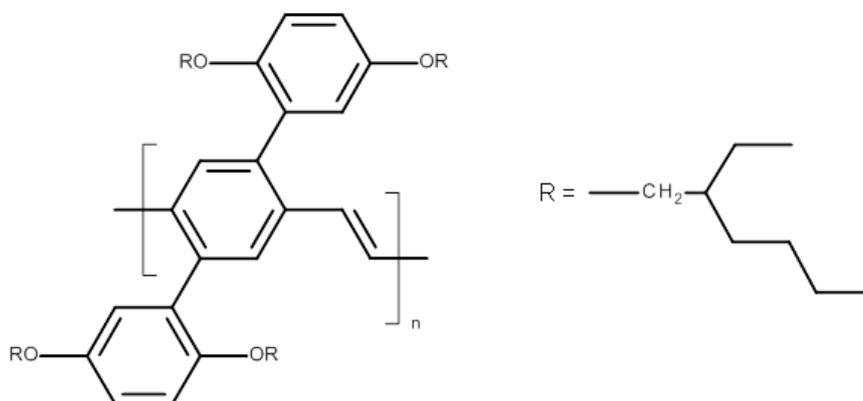
Les poly(*p*-phénylènevinylènes) ont également été étudiés dans le cadre de la détection de composés nitroaromatiques. Nous pouvons notamment citer les travaux de Chang *et al.* [23] qui ont étudié le MEH-PPV et le DP10-PPV (Cf. Figure 1- 9) pour la détection de TNT, 2,4-DNT, 2,6-DNT et 4-NT à leurs pressions de vapeur saturante respective.



**Figure 1- 9 :** Structures du MEH-PPV et du DP10-PPV

Les inhibitions de fluorescence mesurées sont plus importantes dans le cas du MEH-PPV. Les auteurs proposent deux hypothèses pour expliquer ce résultat. D'une part, les groupements alkoxy apportant une plus grande densité électronique au MEH-PPV celui-ci doit présenter une meilleure affinité vis-à-vis des composés nitroaromatiques pauvres en électrons. D'autre part, compte tenu des groupes phényles encombrants, il a été observé une mauvaise planéité de la structure du DP10-PPV, indiquant une moins bonne conjugaison du système  $\pi$  et donc un phénomène d'amplification moins important.

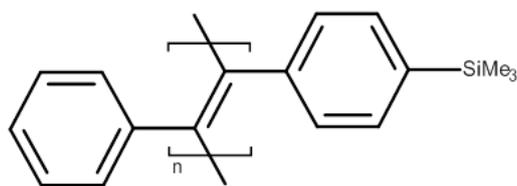
Toujours dans le domaine des PPVs, l'équipe de Swager [24] a développé le DADP-PPV (Cf. Figure 1- 10), qui est un polymère présentant un fort rendement quantique de fluorescence à l'état solide (0,8) et une durée de vie de fluorescence très courte (650 ps). Ce polymère a été utilisé pour la réalisation d'un laser dont la longueur d'onde d'émission est de 535 nm. Exposé à des vapeurs de 2,4-DNT, une réponse peut être obtenue dans un délai aussi court qu'une seconde, ce qui indique une amélioration d'un facteur 30 par rapport aux poly(*p*-phénylèneéthynylènes) développés par la même équipe de recherche.



**Figure 1- 10 :** DADP-PPV développé par Swager

### Les polyacétylènes :

La famille des polyacétylènes, notamment le poly([1-phényl-2-(4-triméthylsilylphényl)]acétylène) ou TMSDPA présenté en Figure 1- 11, a été étudiée par Liu *et al.* [25] dans le cadre de la détection de composés nitroaromatiques en phase gazeuse.



**Figure 1- 11** : Structure du poly([1-phenyl-2-(4-trimethylsilylphenyl)]acétylène) (TMSDPA)

D'après les auteurs, les groupements phényles de part et d'autre de la double liaison permettent d'éviter l'empilement des chaînes conjuguées à l'état solide et confèrent au film mince de TMSDPA une certaine perméabilité aux composés nitroaromatiques. Les dérivés aromatiques dinitrés et trinitrés évalués, en phase gazeuse, induisent une inhibition de la fluorescence du matériau, inhibition due à un transfert d'électron photoinduit depuis le TMSDPA vers le composé nitroaromatique. De plus les auteurs rapportent que la vitesse d'inhibition de fluorescence augmente avec la pression de vapeur saturante de l'analyte. Ils obtiennent ainsi le classement suivant concernant la rapidité d'inhibition des dérivés nitrés : 2,4-dinitrotoluène < 2,6-dinitrotoluène < 1,3-dinitrobenzène < 4-nitrotoluène.

#### Les polymères à empreinte moléculaire :

Les polymères à empreinte moléculaire ou MIPs, pour *Molecularly Imprinted Polymers*, sont des matériaux, qui, à l'étape de polymérisation, comporte une fonction mimant la molécule à détecter. Après la polymérisation, une fois cette fonction retirée, le matériau comporte des cavités dont la forme est caractéristique de l'analyte. Le matériau fonctionne ensuite via un mécanisme *clef-serrure*.

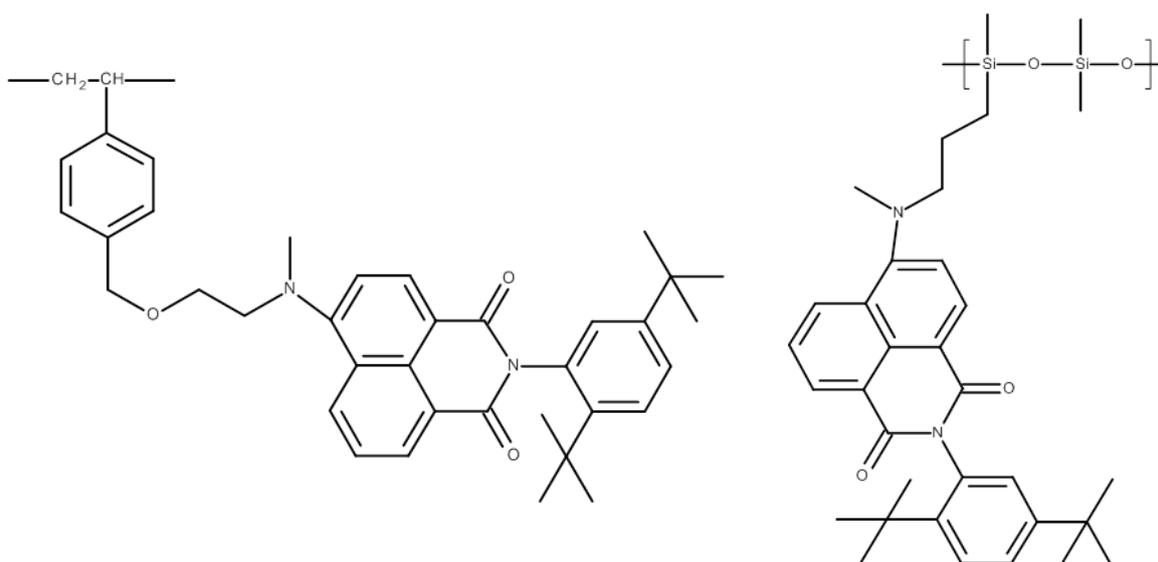
Ce type de structure a ainsi été utilisé pour la détection de composés nitroaromatiques, et notamment de TNT, par Li *et al.* [26]. Le polymère fluorescent choisi est un poly(*p*-phénylènevinylène) auquel a été greffé le groupement 2,4,6-triisopropylbenzène dans le but de mimer le TNT. Le TNT lui-même n'a pas été utilisé pour créer ces cavités car l'une des plus grosses difficultés lors de la réalisation de MIPs est de pouvoir complètement retirer la molécule empreinte. De ce fait, si à l'issue de la réalisation du matériau, des traces de TNT restaient emprisonnées dans celui-ci, elles seraient susceptibles d'inhiber la totalité de la fluorescence du MIP.

Le polymère tridimensionnel ainsi réalisé s'est montré capable de détecter le DNT et le TNT à leurs pressions de vapeur saturante respectives, avec des inhibitions de fluorescence de l'ordre de 50 % après 20 minutes d'exposition.

### Les polymères fluorescents à chaîne latérale :

Pour cette famille de polymère, la chaîne polymérique n'est pas conjuguée. Les propriétés de fluorescence sont apportées par des fluorophores greffés sur la chaîne latérale. Ainsi, Obert *et al.* [27] ont greffé des fonctions naphthalimides sur les chaînes latérales de polystyrènes ou de polysiloxanes (Cf. Figure 1- 12).

Ces composés présentent des rendements de fluorescence à l'état solide allant de 30 à 60 %. Les inhibitions de fluorescence enregistrées lorsque le DNT est utilisé comme inhibiteur, en phase gazeuse, sont comprises entre 20 et 70 % après 60 s d'exposition.



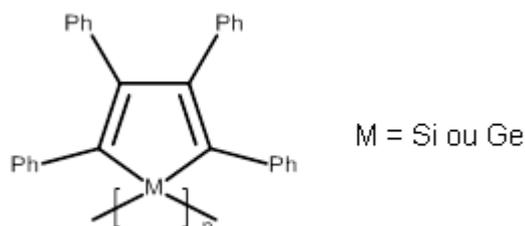
**Figure 1- 12 :** Exemples de polystyrènes (à gauche) et polysiloxanes (à droite) à chaînes latérales comportant des fonctions naphthalimides

Cette famille de molécules a également fait l'objet d'une étude au Laboratoire Synthèse et Formulation. Ainsi, le motif pyrène a été greffé sur les squelettes polysiloxane et polycarbosilane, les polymères obtenus ont démontré une grande affinité pour les composés nitroaromatiques [28, 29].

### Les polymétalloles :

L'équipe de recherche de Trogler a développé différents types de polymétalloles [30, 31, 32, 33]. Ces composés sont élaborés autour d'un squelette composé de liaisons métal-métal (Cf. Figure 1- 13). Du point de vue de la fluorescence et de la délocalisation des électrons, ces composés présentent deux points forts. D'une part ils possèdent un nuage électronique

$\pi$  important provenant des cycles aromatiques et d'autre part, ils présentent une délocalisation de type  $\sigma$ - $\sigma^*$  le long des liaisons métal-métal. Ces matériaux présentent ainsi une amplification de fluorescence. De plus, dans un article plus récent [34], les auteurs indiquent que la présence d'acides de Lewis tels que le silicium favorisent les interactions avec les atomes d'oxygènes des fonctions nitro.



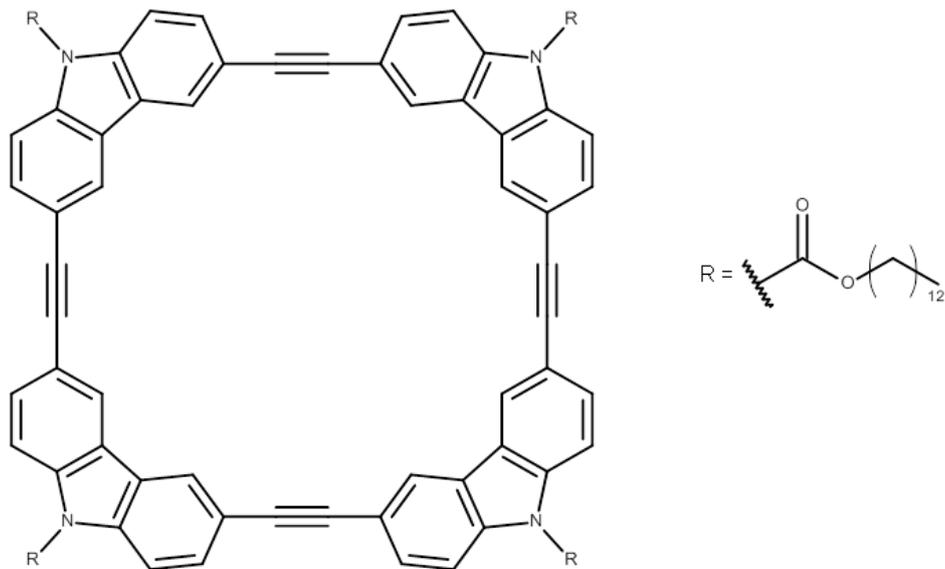
**Figure 1- 13 :** Structure des polymétalloles développés par Trogler

Ces matériaux ont été évalués vis-à-vis de la détection de composés nitroaromatiques, ils présentent de bonnes performances en phase liquide, mais le comportement de ces polymères semble bien moins bon à l'état solide.

#### Les nanofibres :

Les nanofibres sont des fibres dont le diamètre est nanométrique. Dans la littérature, nous recensons deux équipes ayant développé des nanofibres pour la détection de composés nitroaromatiques.

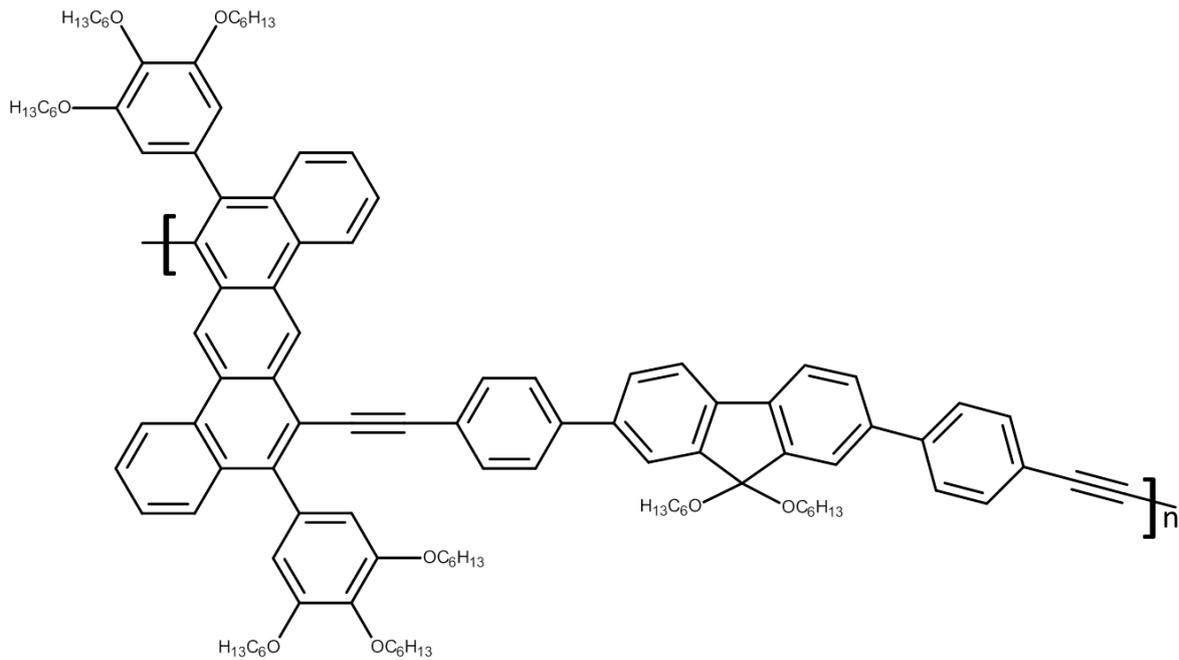
Tout d'abord, Naddo *et al.*[35] ont développé des nanofibres basées sur des tétracycles d'arylèneéthynylène comportant la fonction carbazole, ou ACTC (Cf. Figure 1- 14). Les nanofibres en question sont formées par empilement  $\pi$ - $\pi$  ( $\pi$  *stacking*) des molécules ACTC.



**Figure 1- 14 :** *Tétracycle arylèneéthynylène (ACTC) développé par Naddo et al.*

Encore une fois, la détection a lieu par transfert d'électron photoinduit depuis le matériau  $\pi$ -conjugué vers le nitroaromatique. Les inhibitions de fluorescence mesurées, vis-à-vis de la détection de TNT et de DNT en phase gazeuse, sont comprises entre 70 et 90 %. De plus, les auteurs montrent que la réponse du film ne varie pas lorsque l'épaisseur de celui-ci varie de 15 à 90 nm, ce qui peut être attribué à un phénomène d'amplification au travers de la couche sensible ou à une facilité de diffusion de l'analyte dans le film.

Long *et al.* [36] ont également développé des nanofibres dans le but de détecter des composés nitroaromatiques. Ces nanofibres sont composées d'un polymère  $\pi$ -conjugué présenté en Figure 1- 15.



**Figure 1- 15 :** Polymère composant les nanofibres réalisée par Long *et al.*

Des mesures d'inhibition de fluorescence ont été réalisées vis-à-vis du DNT en phase gazeuse pour des films réalisés par « électrospinning » et pour des films denses réalisés par Spin-coating. L'électrospinning permet d'obtenir des inhibitions de fluorescence de l'ordre de 40 % après 30 minutes d'exposition et jusqu'à 65 % lorsque le film est réalisé en présence d'un porogène. Les films réalisés par Spin-coating s'avèrent moins efficaces, ils ne permettent pas de dépasser 5 % d'inhibition de fluorescence.

#### Les Quantum Dots (QD) :

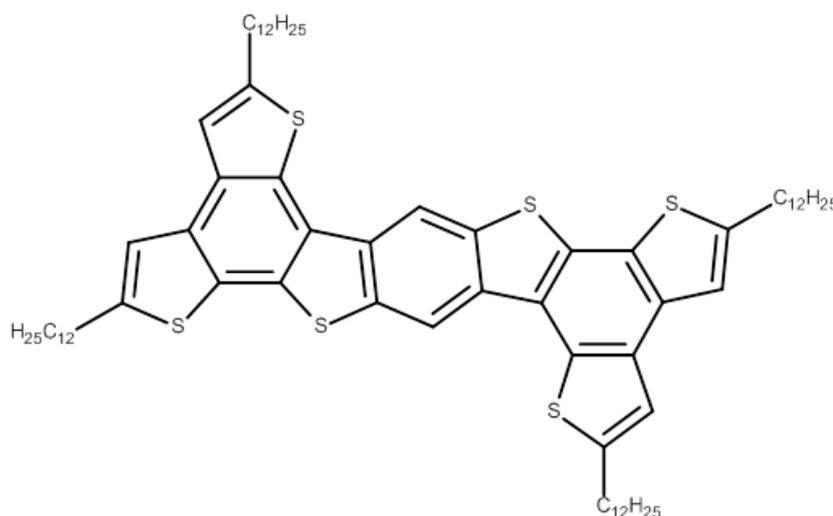
Les *Quantum Dots (QD)* sont des nanocristaux inorganiques fluorescents dont les propriétés spectrales peuvent être modélées par modification de la taille de ces nanoparticules ou par un dopage ionique de celles-ci.

Shi *et al.* [37] ont étudié, pour la détection de composés nitroaromatiques, des nanocristaux de CdSe, tandis que Tu *et al.* [38] se sont focalisés sur des nanocristaux de ZnS dopés par les ions manganèse. Les deux études ont été réalisées en solution et les quantum dots semblent présenter de fortes affinités pour les composés nitroaromatiques. Cependant, la faisabilité d'une telle détection en phase gazeuse reste à démontrer.

### Les composés moléculaires :

Comme nous l'avons vu jusqu'à présent, les matériaux utilisés pour la détection de composés nitroaromatiques sont très majoritairement des polymères. Cependant, de récents travaux se sont intéressés à des composés moléculaires (par opposition à des polymères).

Ainsi, Wang *et al.* [39] ont étudié l'oligoarène  $\pi$ -conjugué présenté en Figure 1- 16.



**Figure 1- 16 :** *Composé  $\pi$ -conjugué développé par Wang et al.*

Les auteurs ont montré que ce composé pouvait adopter, par auto-assemblage, une organisation tridimensionnelle particulière. Les propriétés de détection de cette structure tridimensionnelle vis-à-vis du TNT et du DNT, en phase gazeuse, ont été étudiées. Les auteurs rapportent ainsi des inhibitions de fluorescence par transfert d'électron photoinduit, après une minute d'exposition, de l'ordre de 50 % dans le cas du DNT et de 15 % dans le cas du TNT.

Shu et al. [40] ont, quant à eux, étudié les propriétés de détection de la 9-éthynyl-9-hydroxyanthrone (Cf. Figure 1- 17) vis-à-vis du TNT en solution. Ils rapportent ainsi une rapide chute de fluorescence par transfert d'électron photoinduit lors de l'ajout de TNT à une solution de la 9-éthynyl-9-hydroxyanthrone dans le chloroforme.

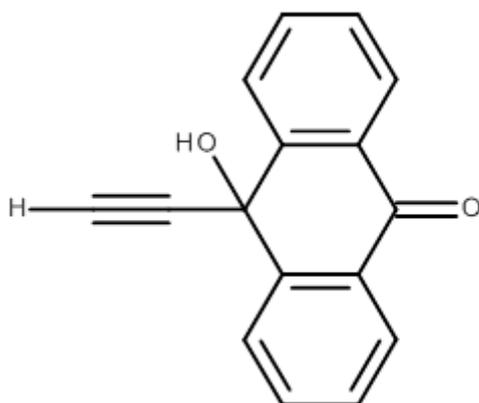


Figure 1- 17 : 9-éthynyl-9-hydroxyanthrone

### c) Bilan de l'étude bibliographique

Comme nous l'avons vu, la très grande majorité des composés référencés dans la littérature, pour la détection de composés nitroaromatiques, sont des polymères  $\pi$ -conjugués. En effet, ceux-ci présentent un certain nombre d'avantages :

- Ils possèdent en général des rendements de fluorescence importants.
- Ils sont riches en électron, ce qui leur confère une forte affinité pour les composés nitroaromatiques.
- La forte délocalisation des électrons qu'ils présentent permet d'obtenir un phénomène d'amplification de l'inhibition de fluorescence.

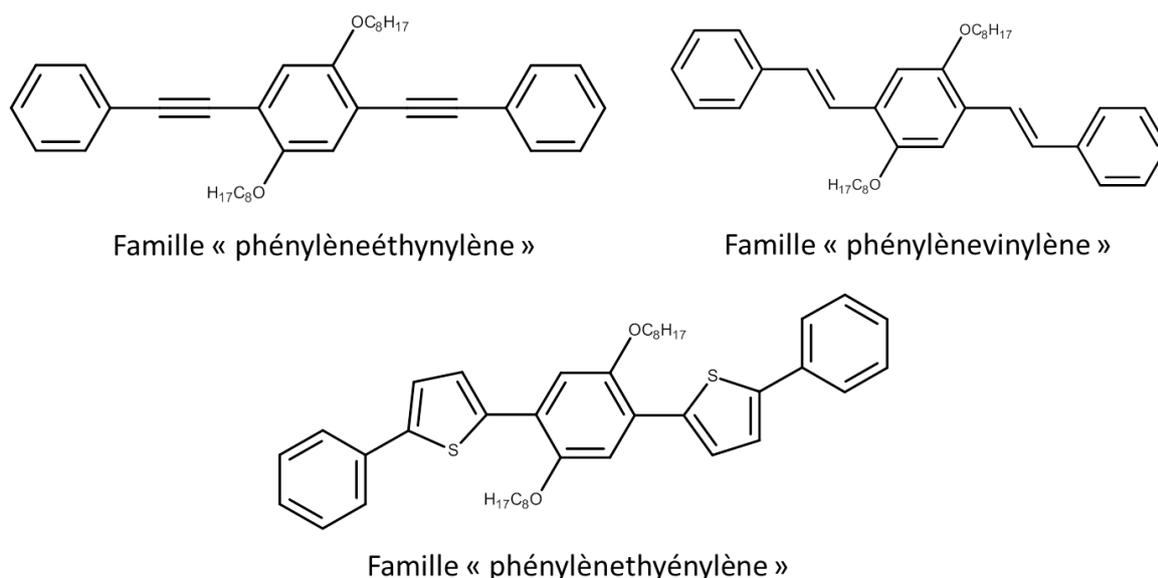
## II. Précédents acquis du laboratoire

Un travail de thèse a déjà été le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire Synthèse et Formulation du CEA Le Ripault et le l'équipe Architecture Moléculaire et Matériaux Nanostructurés de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier. Il s'agit de la thèse de doctorat de Simon Clavaguera intitulée « Conception, synthèse et caractérisation de matériaux fluorescents pour l'élaboration d'un capteur chimique d'explosifs » et soutenue le 23 octobre 2007 à Montpellier [6].

Au cours de son travail, S. Clavaguera a cherché à développer un matériau polymère  $\pi$ -conjugué fluorescent présentant une forte affinité pour les composés nitroaromatiques et, plus particulièrement, le 2,4-dinitrotoluène.

Son étude s'est déroulée en trois grandes étapes.

Dans un premier temps, il a cherché à optimiser le segment  $\pi$ -conjugué qui sera au cœur du matériau. Ainsi, il a étudié l'affinité, pour les composés nitroaromatiques, de trois types de segments conjugués : les phénylèneéthynylènes, les phénylènevinylènes et les phénylèneéthiénylènes (Cf. Figure 1- 18).



**Figure 1- 18 :** Structures des différents segments  $\pi$ -conjugués étudiés par S. Clavaguera

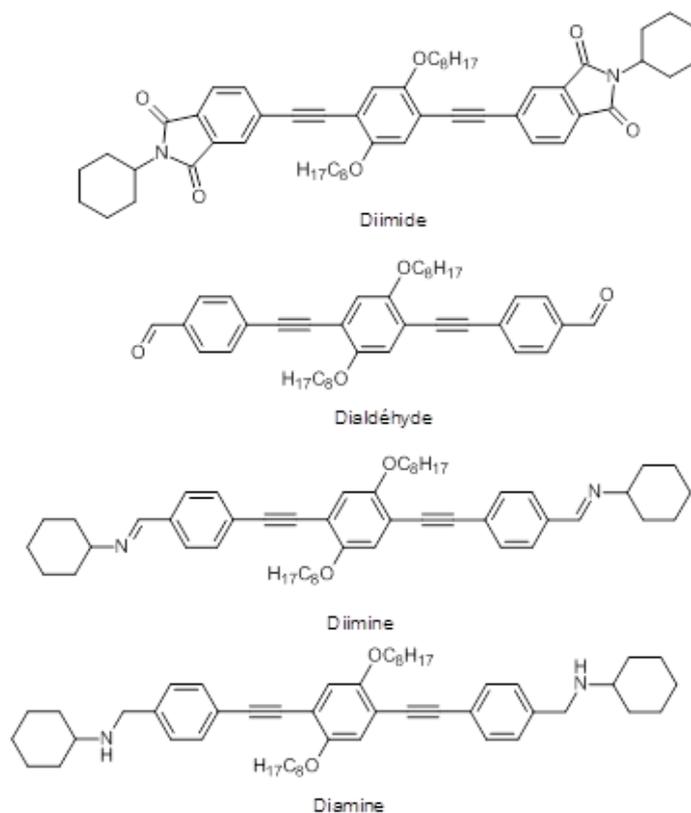
L'affinité de ces molécules pour le DNT a été étudiée en solution par mesure de l'inhibition de fluorescence suite à des ajouts successifs d'une quantité connue de DNT. De ces expériences ont été déterminées les constantes de Stern-Volmer ( $K_{sv}$ ) [7, 8]. Plus cette constante est importante plus l'inhibition de fluorescence par le DNT est efficace. Les constantes obtenues sont présentées dans le Tableau 1- 2.

Type de segment :	$K_{sv}$ (L.mol <sup>-1</sup> )
Phénylèneéthynylène	119
Phénylènevinylène	73
Phénylèneéthiénylène	44

**Tableau 1- 2 :** Constantes de Stern-Volmer obtenues pour les trois segments conjugués.

Ces résultats montrent clairement que le segment conjugué de type phénylèneéthynylène et celui qui présente le plus d'affinité pour les composés nitroaromatiques. De ce fait les matériaux sensibles ont été développés à partir de ce motif.

Plusieurs molécules ont ensuite été élaborées afin d'étudier l'influence de différents substituants présents sur les cycles aromatiques externes. Les différentes molécules étudiées sont présentées en Figure 1- 19.



**Figure 1- 19 :** Structure des segments conjugués substitués étudiés par S. Clavaguera

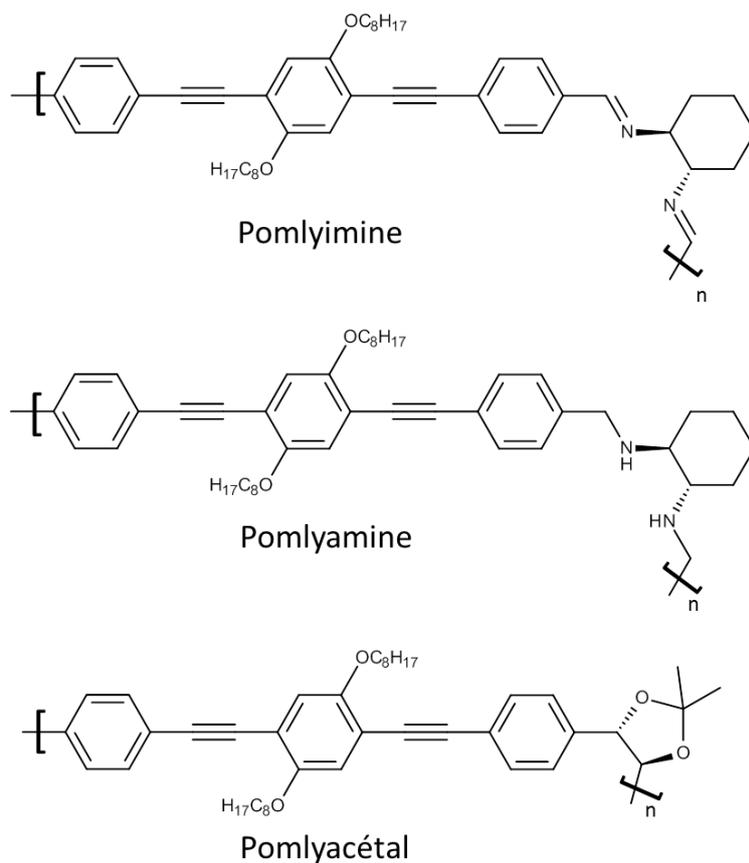
Nous remarquerons que trois de ces molécules comportent le groupement cyclohexyle. En effet, comme nous le verrons par la suite, ce groupement est partie intégrante des polymères développés par la suite. Les différentes fonctionnalités étudiées ont été choisies afin de moduler les propriétés électroniques du segment conjugué. L'affinité de ces molécules pour le DNT a également été étudiée en solution et les constantes de Stern-Volmer associées ont été déterminées. Celles-ci sont présentées dans le Tableau 1- 3.

Composé :	Ksv (L.mol <sup>-1</sup> )
Diimide	42
Dialdéhyde	35
Diimine	89
Diamine	125

**Tableau 1- 3 :** Constantes de Stern-Volmer obtenues pour les segments phénylèneéthynylènes substitués

Comme nous pouvons le voir, les structures présentant les fonctions amines et imines sont celles présentant le plus d'affinité pour les composés nitroaromatiques. Nous remarquerons également que le segment conjugué phénylèneéthynylène non substitué possède une affinité intermédiaire entre celle du composé diamine et celle du diimine. Ces trois motifs sont donc les meilleurs candidats pour l'élaboration d'un polymère.

La seconde étape de son travail de recherche a été l'élaboration et la caractérisation de polymères élaborés à partir des segments diamine, diimine et phénylèneéthynylène non substitué. Comme le présente la Figure 1- 20, les polymères sont élaborés autour d'une unité chirale de symétrie C<sub>2</sub>, de type cyclohexyle dans le cas de la polyamine et de la polyimine et de type acétal dans le cas du polyacétal. Le rôle de cette unité chirale est double. D'une part elle permet d'éloigner les segments conjugués les uns des autres et ainsi de limiter les interactions  $\pi$  entre eux. D'autre part, elle permet de créer de l'espace entre les chaînes polymères susceptible de faciliter la diffusion des analytes dans le matériau, à l'état solide.



**Figure 1- 20 : Structures des polymères étudiés.**

Le polymère polyamine, conçu autour de l'unité de répétition diamine, s'est avéré être insoluble. De ce fait, il n'a pas été possible d'étudier ce polymère.

Les deux autres matériaux, la polyimine conçu autour de l'unité de répétition diimine et le polyacétal conçu autour de l'unité de répétition phénylèneéthynylène, ont été caractérisés et leur affinité pour le DNT, en solution, a été mesurée. Les constantes de Stern-Volmer des polymères sont présentées dans le Tableau 1- 4.

<b>Polymère :</b>	<b><math>K_{sv}</math> (L.mol<sup>-1</sup>)</b>
Polyimine	68
Polyacétal	83

**Tableau 1- 4 : Constantes de Stern-Volmer obtenues pour les polymères**

Comme nous pouvons le voir, les deux polymères présentent des constantes de Stern-Volmer proches et donc des affinités comparables vis-à-vis des composés nitroaromatiques.

Dans la dernière partie de son étude, S. Clavaguera a travaillé à l'insertion de ces deux polymères au sein d'un prototype de détecteur (ce détecteur sera décrit au chapitre 2). De ce

fait, les propriétés de détection de ces deux matériaux, déposés en couches minces, ont été étudiées vis-à-vis du DNT en phase gazeuse. Les inhibitions de fluorescence mesurées, après 10 minutes d'exposition à 100 ppbv de DNT, sont présentées dans le Tableau 1- 5.

<b>Polymère :</b>	<b>Inhibition de fluorescence (%)</b>
Polyimine	41 %
Polyacétal	41 %

**Tableau 1- 5 :** *Inhibitions de fluorescence mesurées pour les polymères déposés en couches minces (DNT 100 ppbv en phase gazeuse)*

Ainsi, il a été montré que, déposés en couches minces, les deux polymères sont aussi performants l'un que l'autre vis-à-vis de la détection de DNT.

Des mesures de l'influence de l'humidité et d'interférents ont également été réalisées, indiquant une bonne sélectivité du matériau.

Comme nous le verrons au chapitre 3, cette étude préliminaire, nous servira de point de départ dans le développement du détecteur de composés nitroaromatiques.

### **III. Principal avantage et principal inconvénient de la détection de composés nitroaromatiques par fluorescence**

#### **a) Principal avantage : la sensibilité et les limites de détection**

L'un des principaux avantages avancé par les groupes de recherches développant des détecteurs de composés nitroaromatiques par fluorescence est la forte sensibilité et les limites de détections associées. Cependant, la littérature dénombre peu d'études sur les limites de détections [41] des capteurs chimiques d'explosifs.

Le Tableau 1- 6 présente les différentes limites de détection référencées, dans la littérature, pour des capteurs chimiques de TNT et de DNT.

Comme nous pouvons le voir, les dispositifs de détection par fluorescence permettent de détecter le TNT et le DNT à des concentrations inférieures à leurs pressions de vapeur saturante (respectivement 11 ppbv et 280 ppbv à 25°C [10]). A en juger par le Tableau 1- 6 les dispositifs de détection par fluorescence semblent également en mesure de rivaliser avec les autres modes de transduction. Cependant, la très grande majorité des études se

contentent d'extrapoler les valeurs de limites de détection à partir d'une ou deux concentrations de TNT ou de DNT. De ce fait, ces valeurs sont peu fiables et il serait imprudent de comparer les performances de ces dispositifs sur ce seul critère.

Référence	Mode de détection	Analyte	Limite de détection :
Content <i>et al.</i> [42]	Fluorescence	DNT	2 ppb (g)
		TNT	1 ppb (g)
Sohn <i>et al.</i> [33]	Fluorescence	TNT	50 ppb (l) et 4 ppb (g)
ICX <sup>®</sup> et Swager [43]	Fluorescence	TNT	Quelques ppq (g)
Houser <i>et al.</i> [44]	SAW	DNT	92 ppt (l)
Wang <i>et al.</i> [45]	Electrochimie	TNT	60 ppb (l)
Datskos <i>et al.</i> [46]	Gravimétrie	TNT	0,5 ppb (g)
Wilson <i>et al.</i> [47]	Biocapteur	TNT	31 ppb (l)
Goldman <i>et al.</i> [48]	Biocapteur	TNT	1 ppm (l)
Shankaran <i>et al.</i> [49]	Biocapteur	TNT	6 ppt (l)

**Tableau 1- 6** : Limites de détections référencées dans la littérature pour différents capteurs chimiques de composés nitroaromatiques. (l) : détection en phase liquide. (g) : détection en phase gazeuse

La démarche que nous avons adoptée dans le cadre de l'évaluation des limites de détection de notre détecteur de composés nitroaromatiques sera présentée au cours du chapitre 5.

### b) Principal inconvénient : la stabilité

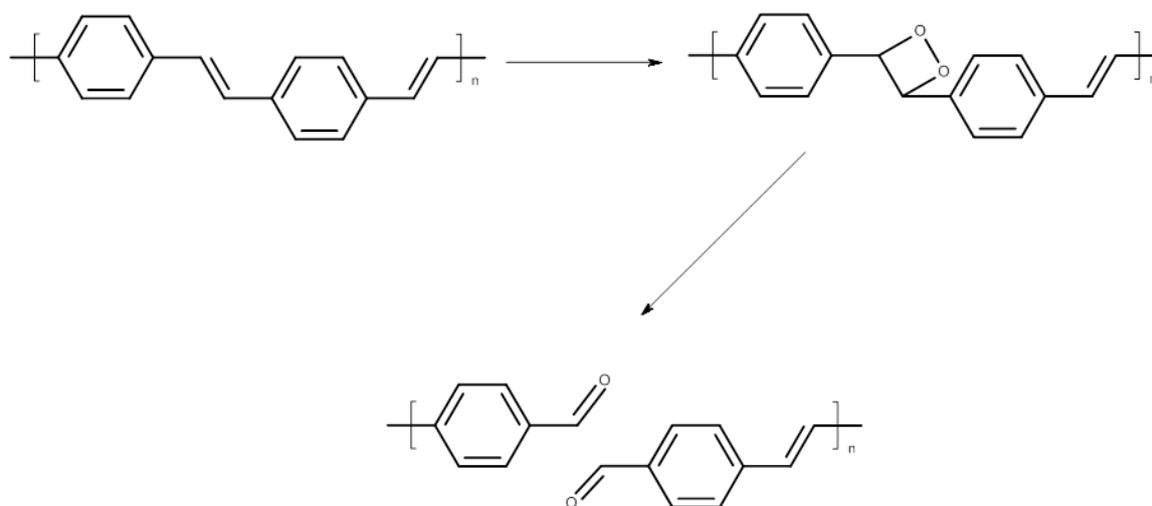
Le principal désavantage des matériaux fluorescents semble être leur stabilité. En effet, l'étude réalisée par S. Clavaguera sur les matériaux retenant notre intérêt, les phénylèneéthynylènes, a montré que ceux-ci, conservés sans protection vis-à-vis de la lumière, perdaient rapidement leur fluorescence. Ce phénomène n'a cependant pas été étudié au cours de cette précédente thèse.

Parmi les études publiées sur la dégradation des polymères  $\pi$ -conjugués, aucune ne décrit celle des phénylèneéthynylène ou des poly(*p*-phénylènevinylènes). En revanche, il existe de nombreuses références décrivant la photodégradation des poly(*p*-

phénylènevinylènes) ou PPVs, qui est une famille de matériaux, utilisés dans les systèmes O-LED<sup>d</sup> et photovoltaïques assez proche de celle étudiée par S. Clavaguera.

La photodégradation de ces matériaux a été étudiée par des méthodes spectroscopique telles que l'infrarouge [50, 51, 52, 53] ou la spectroscopie de photoélectron X (XPS) [54, 55] qui ont mise en évidence la formation de fonctions esters, acides carboxyliques et carbonyles lors du processus de dégradation.

L'étape clé de cette dégradation semble être l'insertion d'oxygène dans la double liaison [55] comme le présente la Figure 1- 21.



**Figure 1- 21** : Schéma de principe de la photodégradation des PPVs.

Dans les années 90s, l'hypothèse d'une attaque de l'oxygène sur le polymère a été avancée [55, 56] pour expliquer ce phénomène, cependant, une étude de 2001 [57] a montré qu'il s'agissait plus vraisemblablement d'une réaction entre le fluorophore excité à l'état triplet et l'oxygène de l'air.

Au cours de ce travail de thèse nous avons été amenés à étudier la stabilité de nos matériaux et nous avons cherché à comprendre le mécanisme de photodégradation des phénylèneéthynylènes. Les résultats de ces études seront présentés aux chapitres 3 et 4.

<sup>d</sup> Organic Light Emitting Devices

- 
- 1 J. Yinon (Ed), *Counterterrorist Detection Techniques of Explosives*, **2009**, Elsevier, Amsterdam
  - 2 M. Marshall, J. Oxley (Eds), *Aspects of Explosives Detection*, **2009**, Elsevier, Amsterdam
  - 3 D. Moore, *Sens. Imaging*, **2007**, 8, 9-38
  - 4 J. Gardner, J. Yinon, (Eds), *Electronic Noses & Sensors for the Detection of Explosives, Nato Science Series II. Mathematics, Physics and Chemistry*, **2004**, vol.159, Kluwer Academic Publishers
  - 5 J. Yinon, *Forensic and Environmental Detection of Explosives*, **1999**, John Wiley & sons, LTD
  - 6 S. Clavaguera, *Conception, synthèse et caractérisation de matériaux fluorescents pour l'élaboration d'un capteur chimique d'explosifs*, Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, Soutenue le 23 octobre 2007 à Montpellier.
  - 7 B. Valeur, *Molecular Fluorescence*, **2002**, Wiley-VCH
  - 8 B. Valeur, *Invitation à la Fluorescence Moléculaire*, **2003**, De Boeck & Larcier s. a.
  - 9 D. Legget, J. Cragin, T. Jenkins, T. Ranney, *Release of Explosive-Related Vapors from landmines, United States Corps of Engineers, Engineer Research and Development center*, **2001**
  - 10 P. A. Pella, *Chem. Thermodyn.*, **1977**, 9 301-305
  - 11 T. Jenkins, D. Legget, P. Miyares, M. Walsh, T. Ranney, J. Cragin, V. George, *Talanta*, **2001**, 54, 501-513
  - 12 K. Furton, L. Myers, *Talanta*, **2001**, 487-500
  - 13 *Committee on marking, rendering inert and licensing of explosive materials, National research council, Containing the threat from Illegal Bombings: An integrated national strategy for marking, tagging, rendering inert and licensing explosives and their precursors*, **1998**, National academy Press, Washington DC
  - 14 J. Sanchez, A. DiPasquale, A. Rheingold, W. Trogler, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 6459-6470
  - 15 M. Meaney, V. McGuffin, *Analytica Chimica Acta*, **2008**, 610, 57-67
  - 16 D. McQuade, A. Pullen, T. Swager, *Chem. Rev.*, 2000, 100, 2537-2574
  - 17 S. Thomas, G. Joly; T. Swager, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 1339-1386
  - 18 J. Yang, T. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 5321-5322
  - 19 J. Yang, T. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11864-11873
  - 20 V. Williams, T. Swager, *Macromolecules*, **2000**, 33, 4069-4073
  - 21 S. Yamaguchi, T. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 12087-12088
  - 22 C. Cumming, M. Fisher, J. Sikes, *Amplifying fluorescent polymer arrays for chemical detection of explosives in Electronic noses & sensors for the detection of explosives*, *Nato*

---

*science series II. Mathematics, Physics and Chemistry- vol. 159.*, **2004**, Kluwer Academic Publishers, 53-69

23 C-P. Chang, C-Y. Chao, J. H. Huang, A-K. Li, C-S. Hsu, M-S. Lin, B. R. Hsieh, A-C. Su, *Synthetic Metals*, **2004**, 144, 297-301

24 A. Rose, Z. Zhu, C. Madigan, T. Swager, V. Bulovic, *Nature*, **2005**, 434, 876-879

25 Y. Liu, Y. Mills, J. Boncella, K. Schanze, *Langmuir*, **2001**, 17, 7452-7455

26 J. Li, C. Kending, E. Nesterov, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 15911-15918

27 E. Obert, *Synthèse et caractérisation photophysique de polymères fluorescents à base de polysiloxane pour la détection de composés nitroaromatiques*, Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure de Cachan, soutenue le 4 avril 2008 à Palaiseau.

28 L. Hairault, E. Pasquinet, P. Montméat, A. Boulhana, F. Guida Pietrasanta, B. Boutevin, *Utilisation de polysiloxanes fluorescents dans des capteurs chimiques pour la détection ou le dosage de composés nitrés*, **2006**, Brevet FR2887027

29 E. Pasquinet, P. Montméat, A. Bardet, L. Hairault, R. Amedee, F. Guida, B. Boutevin, F. Ganachaud, *Polycarbosilanes utiles comme matériaux sensibles pour la détection et le dosage de composés nitrés et capteurs chimiques les comprenant*, **2009**, Brevet FR2929283

30 H. Sohn, M. Sailor, D. Magde, W. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 3821-3830

31 W. Trogler, *Luminescent inorganic polymer sensors for vapour phase and aqueous detection of TNT in Electronic noses & sensors for the detection of explosives*, *Nato science series II. Mathematics, Physics and Chemistry- vol. 159.*, **2004**, Kluwer Academic Publishers, 39-52

32 S. Toal, W. Trogler, *J. Mater Chem.*, **2006**, 16, 2871-2883

33 H. Sohn, R. Calhoun, M. Sailor, W. Trogler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2104-2105

34 J. Sanchez, A. Dipasquale, A. Mrse, W. Trogler, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2009**, 395, 387-392

35 T. Naddo, Y. Che, W. Zhang, K. Balakrishnan, X. Yang, M. Yen, J. Zhao, J. Moore, L. Zang, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 6978-6979

36 Y. Long, H. Chen, Y. Yang, H. Wang, Y. Yang, N. Li, K. Li, J. Pei, F. Liu, *Macromolecules*, **2009**, 42, 6501-6509

37 G. Shi, Z. Shang, Y. Wang, W. Jin, T. Zhang, *Spectrochimica Acta Part A*, **2008**, 70, 247-252

38 R. Tu, B. Liu, Z. Wang, D. Gao, F. Wang, Q. Fang, Z. Zhang, *Anal. Chem.*, **2008**, 80, 3458-3465

39 L. Wang, Y. Zhou, J. Yan, J. Wang, J. Pei, Y. Cao, *Langmuir*, **2009**, 25, 1306-1310

40 Y-J. Shu, Y. Liu, Y. Xiong, X-Y. Liu, Y-J. Luo, X-L. Hu, F-C. Zhong, Y. Zhang, *New Trends in Research of Energetic Matériaux*, **2010**, 39-49

41 S. Singh, *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 144, 15-28

- 
- 42 S. Content, W. Trogler, M. Sailor, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 2205-2213
- 43 *FIDO Technical overview*, Disponible sur le site de la société ICX<sup>®</sup> : [www.icxt.com](http://www.icxt.com)
- 44 E ; Houser, T. Mlsna, V. Nguyen, R. Chung, R. Mowery, A. McGill, *Talanta*, **2001**, 54, 469-485
- 45 J. Wang, M. Pumera, M. Chatrathi, A. Escarpa, M. Musameh, G. Collins, A. Mulchandani, Y. Lin, K. Olsen, *Anal. Chem.*, **2002**, 74, 1187-1191
- 46 P. Datskos, N. Lavrik, M. Sepaniak, *Sensor Lett.*, **2003**, 1, 25-32
- 47 R. Wilson, C. Clavering, A. Hutchinson, *J. Electroanal. Chem.*, **2003**, 557, 109-118
- 48 E. Goldman, A. Hayhurst, B. Lingerfelt, B. Iverson, G. Georgiou, G. Anderson, *J. Environ. Monit.*, **2003**, 5, 380-383
- 49 D. Shankaran, K. Matsumoto, K. Toko, N. Miura, *Sensors and Actuators B*, **2006**, 114, 71-79
- 50 B. Cumpston, K. Jensen, *J. Appl. Pol. Sci.*, **1998**, 69, 2451-2458
- 51 H. Low, *Thin Solid Films*, **2002**, 413, 160-166
- 52 S. Chambon, A. Rivaton, J-L. Gardette, M. Firon, L. Lutsen, *J. Pol. Sci., Part A : Pol. Chem.*, **2006**, 45, 317-331
- 53 S. Chambon, A. Rivaton, J-L. Gardette, M. Firon, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2007**, 91, 394-398
- 54 M. Atreya, S. Li, E. Kang, K. Neoh, Z. Ma, K. Tan, W. Huang, *Polymer Degradation and Stability*, **1999**, 65, 287-296
- 55 B. Cumpston, K. Jensen, *Synthetic Metals*, **1995**, 73, 195-199
- 56 R. Scurlock, B. Wang, P. Ogilby, J. Sheats, R. Clough, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 10194-10202
- 57 L. Ma, X. Wang, B. Wang, J. Chen, J. Wang, K. Huang, B. Zhang, Y. Cao, Z. Han, S. Qian, S. Yao, *Chem. Phys.*, **2002**, 285, 85-94



# **Chapitre 2**

## **Moyens spécifiques mis en œuvre : Instrumentation**

### **Introduction**

Dans ce chapitre, nous présenterons les moyens et les appareils spécifiques utilisés lors de ce travail de thèse. Nous exposerons tout d'abord les dispositifs et techniques de dépôts en couches minces utilisés, puis le banc de génération de vapeurs permettant de réaliser les tests de détection. Enfin, nous présenterons le fonctionnement des prototypes de détecteurs utilisés et le déroulement des tests de détection.

# 1. Méthodes de dépôt en couches minces

Comme nous le verrons par la suite, la réalisation de nos capteurs nécessite le dépôt de nos matériaux sous forme de couches minces sur deux types de substrats : des lames en verres<sup>a</sup> ou des microbalances à quartz<sup>b</sup>.

Au laboratoire Synthèse et Formulation du CEA Le Ripault, nous disposons de cinq méthodes de dépôts en couche mince :

- Le Spin-coating
- Le Spray
- Le jet d'encre
- Le dip-coating
- La Sublimation

Les quatre premières méthodes sont des techniques par voie humide, c'est-à-dire qu'elles nécessitent la mise en solution du matériau à déposer.

Pour chacune des cinq méthodes nous présenterons le principe de fonctionnement, les paramètres importants à contrôler ainsi que le principal avantage et inconvénient de chaque technique.

## I. Le Spin-coating

### a) Principe de fonctionnement :

Le Spin-coating est une méthode de dépôt qui permet la réalisation de couches minces par enduction centrifuge. La surface à revêtir est fixée à un support motorisé. La solution contenant le matériau à mettre en forme est déposée sur le substrat immobile ou en rotation. La mise en rotation du support provoque, sous l'action de la force centrifuge, un écoulement radial de la solution vers l'extérieur. Ainsi, pendant cette période de rotation (à vitesse constante) l'épaisseur du film décroît de façon uniforme tandis que le liquide est éjecté.

---

<sup>a</sup> Lame pour microscope Heathrow Scientific 75mmx25mmx1mm

<sup>b</sup> Microbalances 9MHz QA-A9M-AU(M), SEIKO EG&G CO., LTD.

Enfin, la rotation du substrat crée une légère dépression au-dessus de celui-ci, ce qui permet aux traces résiduelles de solvant de s'évaporer.

Le Spin-coater utilisé au laboratoire Synthèse et formulation est un appareil Braive Instruments présenté en Figure 2- 1.



**Figure 2- 1** : Spin-coater Braive Instrument.

#### **b) Paramètres importants :**

Les paramètres agissant sur l'épaisseur et la qualité du dépôt sont les suivants :

- La vitesse d'accélération : le temps que met l'appareil à atteindre la vitesse de consigne est un paramètre influant sur la qualité du dépôt. Cependant, sur notre dispositif ce paramètre n'est pas réglable. Ainsi, ce temps est compris entre 5 et 10 secondes selon la vitesse de consigne.

- La vitesse de rotation : le Spin-coater utilisé permet d'atteindre des vitesses de rotation comprises entre 10 et 1500  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ . Au cours de notre étude nous avons réalisé nos dépôts à une vitesse de rotation de 600  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ .

- Le temps de rotation : celui-ci est paramétrable de 1 seconde à plusieurs heures. Nous avons choisi de travailler avec un temps de rotation de 60 secondes pour tous les dépôts réalisés.

- Le volume de solution introduit. Ce paramètre joue sur la quantité de matière introduite et donc nécessairement sur l'épaisseur du dépôt réalisé. Pour tous nos essais, nous avons réalisé nos dépôts en statique, c'est-à-dire que nous avons déposé la solution sur l'ensemble du substrat préalablement à la mise en rotation,

de ce fait, le film recouvre la totalité du substrat. Les volumes utilisés sont de 0,5 mL pour les dépôts sur lames de verre et de 0,05 mL pour les dépôts sur microbalance à quartz.

- La concentration de la solution : au cours de notre étude nous avons fait varier la concentration des solutions utilisées afin d'obtenir les différentes épaisseurs voulues. De même, le solvant choisi influera sur la qualité des films réalisés.

**c) Principal avantage / inconvénient :**

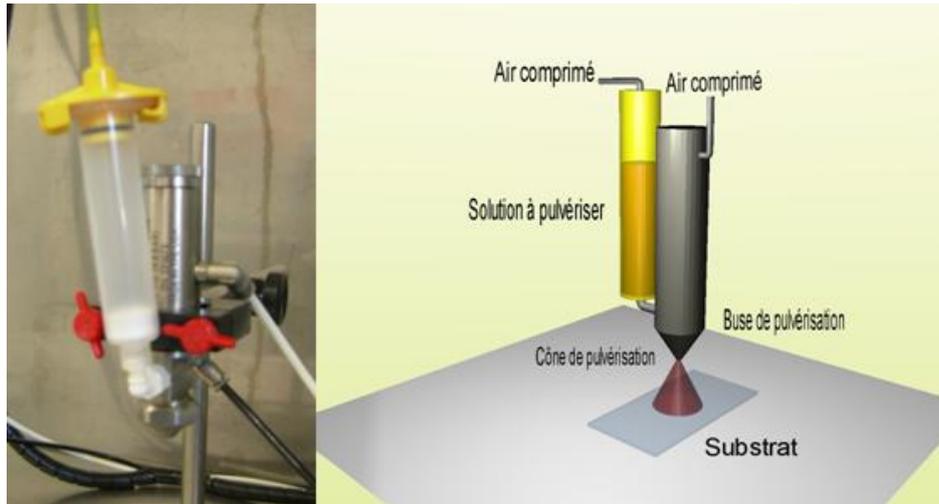
⊕ Facilité de mise en œuvre.

⊖ Consommation de matière : une grande partie du matériau utilisé est éjectée avec le solvant.

## **II. Le Spray**

**d) Principe de fonctionnement :**

Le Spray est une méthode de dépôt par pulvérisation. L'appareil que nous avons utilisé est un pulvérisateur Dosage 2000 présenté en Figure 2- 2. La solution contenant le matériau à déposer est placée dans une seringue sur laquelle est appliquée une pression permettant d'acheminer le liquide vers la buse. Au niveau de la buse, le liquide rencontre un flux d'air comprimé. La solution est ainsi convertie en gouttelettes qui sont projetées vers le substrat.



**Figure 2- 2 :** Photographie (à gauche) et schéma de principe (à droite) du dispositif de dépôt par Spray Dosage 2000.

#### e) Paramètres importants :

Parmi les paramètres régissant la qualité des dépôts réalisés par Spray nous pouvons noter :

- La pression exercée dans la seringue ainsi que celle de l'air comprimé arrivant au niveau de la buse. Ces pressions sont variables et peuvent être comprises entre 0 et 1 bar dans le corps de seringue et entre 0 et 2 bar au niveau de la buse. Au cours de nos travaux, nous avons fixé ces pressions respectivement à 0,2 et 0,7 bar, qui sont les paramètres de routine utilisés au laboratoire.

- La taille et le temps d'ouverture de la buse. Ces deux paramètres permettent de faire varier la taille des gouttelettes générées ainsi que la quantité de matière déposée. Lors de nos essais, nous avons fait varier ces deux paramètres en fonction de la quantité déposée souhaitée.

- Le nombre de pulvérisations. Par Spray, il est possible de réaliser plusieurs pulvérisations pour se rapprocher graduellement de l'épaisseur voulue.

- La concentration de la solution. Comme pour toute méthode par voie humide, la concentration de la solution utilisée influe sur la qualité et l'épaisseur du dépôt obtenu. Pour tous nos essais, nous avons travaillé avec des solutions à 5 mg/mL. Celles-ci sont préalablement filtrées<sup>c</sup> afin d'éviter toute obstruction de la buse. De même, le solvant choisi influera sur la qualité des films réalisés.

<sup>c</sup> Filtre 5  $\mu$ m

- La distance entre la buse et le substrat. Cette distance influe sur la distance entre les gouttelettes et la vitesse à laquelle elles viennent se déposer sur le substrat. Dans notre cas, cette distance est de 11 cm.

**f) Principal avantage / inconvénient :**

- ⊕ Faible consommation de matière.
- ⊖ Nettoyage du dispositif laborieux.

### **III. Le Jet d'encre**

**a) Principe de fonctionnement :**

Le Jet d'encre est une méthode apparentée au Spray, si ce n'est que la buse n'éjecte qu'une gouttelette à la fois. Le dispositif utilisé est un appareil Silliflow LHMate<sup>®</sup>, celui-ci est présenté en Figure 2- 3. Pour recouvrir la surface souhaitée, le dispositif déplace la buse en X et en Y selon une matrice définie par l'utilisateur.



**Figure 2- 3 :** Dispositif de dépôt par Jet d'encre Silliflow LHMate<sup>®</sup>.

## **b) Paramètres importants :**

Les paramètres régissant la qualité des dépôts sont :

- La taille de la buse : celle-ci influe sur la taille des gouttes et ainsi sur la quantité déposée. Lors de nos travaux, nous avons utilisé deux tailles de buse (150  $\mu\text{m}$  et 300  $\mu\text{m}$ ) selon les besoins.

- Les dimensions de la matrice. Afin de revêtir nos deux types de substrats (lames de verre et microbalances à quartz) nous avons développé deux matrices. La première matrice comprenant 25 lignes et 21 colonnes permet de réaliser les dépôts sur lames de verre. L'espacement entre chaque point est alors de 1010  $\mu\text{m}$ . Dans le cas des dépôts sur microbalance à quartz, la matrice comporte 10 lignes et 9 colonnes et les points sont espacés de 700  $\mu\text{m}$ .

- La concentration de la solution. Au cours de notre étude, nous avons fait varier les concentrations utilisées afin d'obtenir les quantités déposées voulues. Encore une fois, le choix du solvant influera sur la qualité des dépôts.

## **c) Principal avantage / inconvénient :**

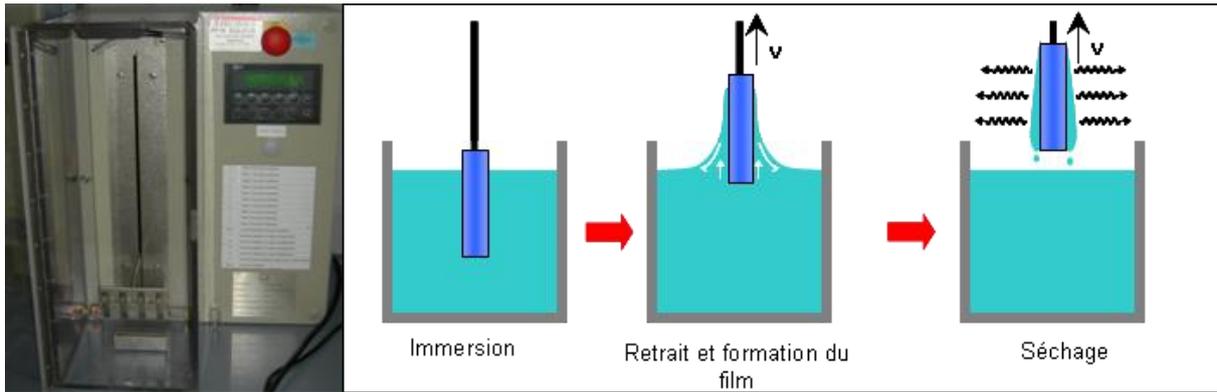
- ⊕ Faible consommation de matière.

- ⊖ Complexité de mise en œuvre (Etude préalable sur la concentration nécessaire pour éviter de boucher la buse en cours de fonctionnement).

## **IV. Le Dip-coating**

### **a) Principe de fonctionnement :**

Le Dip-coating, ou dépôt par trempage-retrait, consiste à immerger le substrat dans une solution contenant le matériau à déposer puis à le ressortir à vitesse constante. Lors du retrait une fine couche de liquide est emportée par le mouvement (Cf. Figure 2- 4). Cette fine pellicule sèche au fur et à mesure du retrait pour former le film mince à la surface du substrat. Le dispositif utilisé au laboratoire a été réalisé à façon. Celui-ci est présenté en Figure 2- 4.



**Figure 2- 4 :** Photographie (à gauche) et schéma de principe (à droite) du Dip-coater.

## b) Paramètres importants :

Les paramètres importants pour la réalisation de dépôts par Dip-coating sont :

- La vitesse de retrait. Sur le dispositif utilisé, celle-ci peut varier de 0 à 200 mm/s. Nous avons fait varier cette vitesse afin d'obtenir les épaisseurs souhaitées.
- La concentration de la solution. Pour la réalisation des dépôts nous avons utilisé des solutions à 5 mg/mL. De même, le solvant choisi influera sur la qualité des films réalisés.

## c) Principal avantage / inconvénient :

- ⊕ Facilité de mise en œuvre.
- ⊖ Consommation de matière : le substrat devant être immergé, il est nécessaire de préparer un grand volume de solution.

## V. La Sublimation

### a) Principe de fonctionnement :

Le dépôt par Sublimation est basé sur deux changements d'état successifs du matériau à déposer (solide-gaz puis gaz-solide). De ce fait, cette technique ne nécessite pas la mise en

solution du composé. Le sublimateur utilisé est un Auto 306 de marque Edwards. Il est présenté en Figure 2- 5 ainsi que le schéma de principe de la sublimation.

Dans un premier temps, le matériau est placé dans un creuset, lui-même introduit dans une enceinte dans laquelle un vide poussé est réalisé ( $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  bar). Une fois le niveau de vide souhaité atteint, le creuset est chauffé par effet Joule. Il y a alors sublimation du matériau. Les vapeurs se condensent ensuite sur toute surface « froide » et notamment le substrat qui est situé juste au-dessus du creuset.

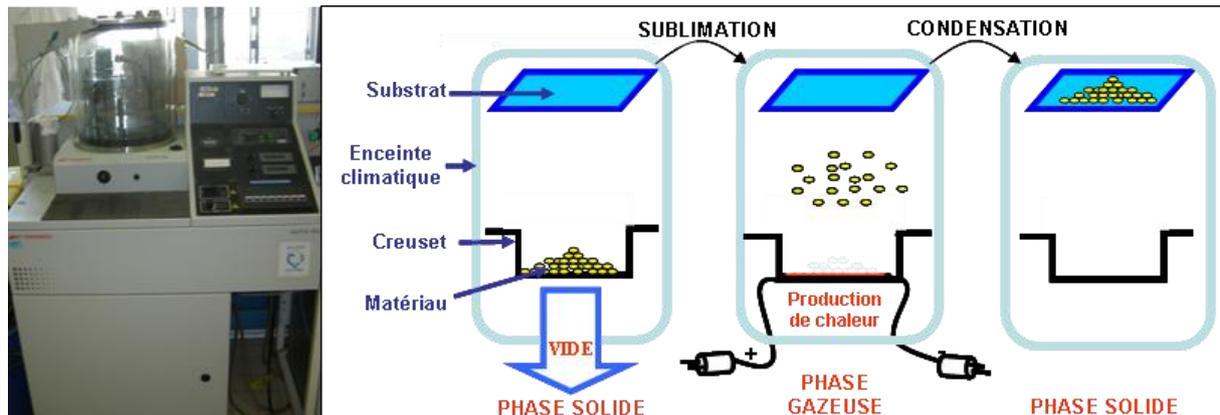


Figure 2- 5 : Photographie du Sublimateur Edwards Auto 306 (à gauche) et schéma de principe du dépôt par sublimation (à droite).

## b) Paramètres importants :

Les paramètres régissant les dépôts par sublimation sont :

- La pression dans l'enceinte. Lors de nos essais, nous avons travaillé à une pression de  $4.10^{-5}$  bar.
- La vitesse et la durée de chauffe du creuset. L'énergie fournie au matériau influe sur la vitesse de sublimation du composé. Cette énergie est transférée au matériau par effet Joule, elle est donc proportionnelle à l'intensité de courant qui traverse le creuset. La quantité de matière déposée, pour une quantité d'énergie donnée, est, quant à elle, proportionnelle à la durée de chauffe. Nous avons fait varier ces deux paramètres afin d'obtenir les épaisseurs souhaitées, la quantité déposée étant évaluée au cours du dépôt via une microbalance placée à l'intérieur de l'enceinte sous vide.

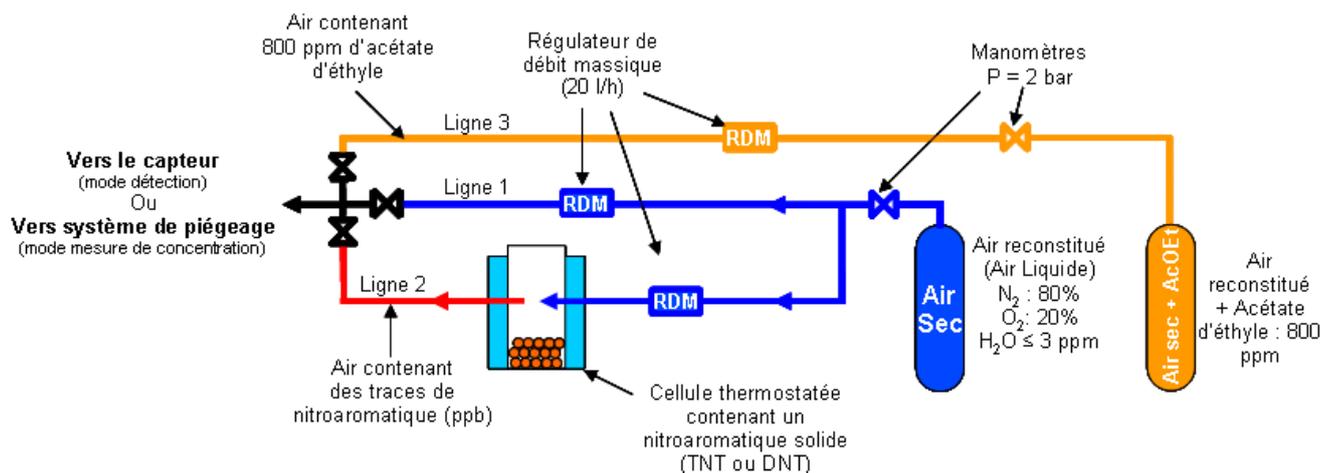
**c) Principal avantage / inconvénient :**

⊕ Absence de solvant.

⊖ Difficulté de mise en œuvre et dégradation possible du composé à déposer.

## 2. Banc de génération de vapeurs et distribution de gaz

Afin de réaliser les tests de détection, nous avons besoin d'acheminer des flux gazeux vers nos capteurs. Pour remplir cet objectif, nous avons eu recours au banc de génération de vapeurs et de distribution de gaz présenté en Figure 2- 6.



**Figure 2- 6 :** Schéma de principe du banc de génération de vapeur et de distribution de gaz.

Le banc utilisé remplit trois objectifs, chacun ayant sa ligne dédiée. Les trois lignes sont élaborées à partir de tubes en téflon<sup>d</sup> de diamètre 1/4 ou 1/8<sup>ème</sup> de pouce et de raccords Swagelock<sup>®</sup> correspondants. Les trois lignes sont également équipées de régulateurs de débit massique (RDM : Bronkhorst EL-FLOW et contrôleurs E7100 Flow Bus) permettant de fixer le débit de chaque ligne à 20 L/h.

La ligne n°1 permet de délivrer de l'air sec aux capteurs ceci est utile pour établir la ligne de base de ceux-ci ou pour étudier leurs réversibilité. Cette ligne est alimentée par une bouteille d'air sec reconstitué (Air Liquide, Alphagaz Air 1) dont la teneur en eau est inférieure à 3 ppm.

La ligne n°2 est également alimentée par la bouteille d'air sec reconstitué. Sur le trajet du flux gazeux se trouve une cellule à double enveloppe thermostaatée<sup>e</sup> contenant un nitroaromatique (DNT ou TNT) sous forme solide. Il s'établit dans cette cellule un équilibre entre le solide et la phase vapeur qui est fonction de la température de la double enveloppe.

<sup>d</sup> Le téflon a été choisi car il présente un caractère inerte et peu d'affinité vis-à-vis des espèces chimiques étudiées.

<sup>e</sup> La régulation de température est assurée par une circulation d'huile thermostaatée via un cryostat NESLAB RTE 111.

De ce fait, le flux d'air sec ressort plus ou moins chargé en nitroaromatique. Le système fonctionnant en dynamique, l'équilibre thermodynamique n'est jamais atteint. Ainsi, les concentrations en nitroaromatiques obtenues sont inférieures aux pressions de vapeurs de ceux-ci [1]. La régulation de température de la cellule permet d'assurer une assez bonne stabilité de la concentration en nitroaromatique. Ainsi, pour une température de 25°C nous obtenons des concentrations en DNT comprises entre 100 et 120 ppbv. Les méthodes de mesures de concentrations seront présentées en détail au chapitre 4. Enfin, cette régulation nous permet d'obtenir des concentrations moindres en abaissant la température de la cellule. Cette méthode est préférée aux systèmes par dilution de flux gazeux qui s'avèrent moins efficaces<sup>f</sup>.

Nous avons choisi de faire fonctionner le banc pour une période d'au moins deux heures avant utilisation de façon à stabiliser les échanges entre le flux d'air et le composé nitroaromatique solide.

La ligne n°3 permet, quant à elle, de délivrer aux capteurs un air synthétique sec contenant une concentration connue en acétate d'éthyle. Ce composé a été choisi comme interférent afin d'étudier la sélectivité de nos capteurs (Cf. chapitre 3) car il existe commercialement (Air Liquide) des bouteilles d'air reconstitué de concentration calibrée (800 ppm) nettement supérieure à celle des nitroaromatiques étudiés.

---

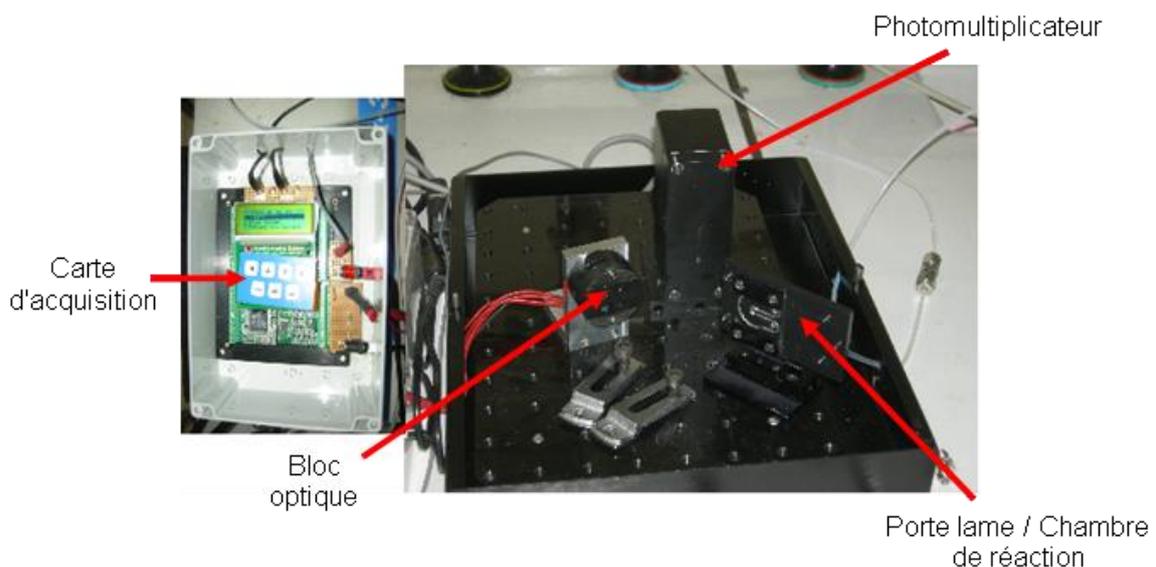
<sup>f</sup> Etudes préalables réalisées au laboratoire Synthèse et Formulation.

### 3. Présentation du prototype de détecteur par fluorescence

#### I. Présentation générale

Le prototype de détecteur utilisé au cours de cette thèse a été développé au Laboratoire d'Imagerie et des Systèmes d'Acquisition du CEA LETI [2]. Ce détecteur conçu initialement comme un multi-biocapteur a été adapté pour notre activité de détection en phase gaz. Ce prototype, présenté en Figure 2- 7, comporte quatre parties :

- Le porte lame / chambre de réaction qui est la partie contenant le capteur. Cette chambre de réaction comporte une entrée et une sortie au format 1/8<sup>ème</sup> de pouce destinées à l'acheminement des gaz.
- Le bloc optique comporte quatre diodes identiques permettant l'excitation des matériaux fluorescents utilisés.
- Le photomultiplicateur permet l'enregistrement de l'intensité de fluorescence des matériaux utilisés.
- La carte d'acquisition permet de faire l'interface entre un ordinateur et le prototype et permet de transmettre les instructions au bloc optique et au photomultiplicateur.

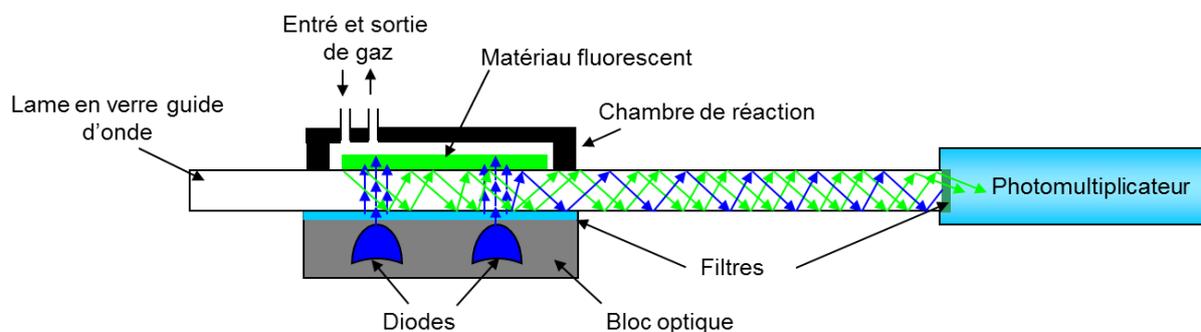


**Figure 2- 7 :** *Prototype de détecteur par fluorescence.*

La carte d'acquisition est intégrée dans un boîtier de  $14 \times 20 \times 7 \text{ cm}^3$  tandis que le bloc optique, le photomultiplicateur et la chambre de réaction sont placés dans un coffret en acier ( $26 \times 30 \times 16 \text{ cm}^3$ ) les protégeant de la lumière extérieure.

## II. Principe de fonctionnement du détecteur

Le principe de fonctionnement du détecteur est présenté en Figure 2- 8. La lame de verre revêtue du matériau fluorescent est plaquée contre le porte-lame sur la face comportant le matériau. Le porte-lame comporte une cellule fluïdique (chambre de réaction) en forme de U de dimensions  $16 \times 46 \times 0,13 \text{ mm}^3$ , soit  $95 \text{ }\mu\text{L}$ . Celle-ci comporte une entrée et une sortie de gaz permettant l'acheminement des vapeurs.

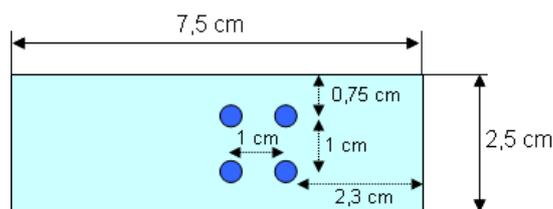


**Figure 2- 8 :** Schéma présentant le principe de fonctionnement du détecteur.

Avant de présenter le fonctionnement du détecteur, il est important de préciser la structure des capteurs utilisés. Ceux-ci sont réalisés à partir de lames en verre<sup>9</sup> sur lesquelles sont déposés les matériaux fluorescents sous forme de couches minces. Le revêtement est réalisé sur une seule des deux faces de la lame. En effet, seule une des faces sera exposée au flux gazeux.

Comme présenté en Figure 2- 9, la partie effective du capteur se limite à quatre zones sensibles, initialement prévues pour quatre matériaux distincts. Ces zones appelées plots correspondants aux zones éclairées par les diodes, de ce fait, il n'est pas nécessaire de réaliser le dépôt sur l'ensemble de la surface de la lame.

<sup>9</sup> Lame pour microscope Heathrow Scientific  $75\text{mm} \times 25\text{mm} \times 1\text{mm}$



**Figure 2- 9 :** Présentation de l'implantation des quatre zones sensibles appelées plots (Symbolisée par ●).

Le bloc optique est placé en vis-à-vis de la chambre de réaction, de manière à exciter le matériau s'y trouvant. Par un effet de guide d'onde, la fluorescence du matériau est guidée vers l'extrémité de la lame de verre. Cette dernière pénétrant dans le photomultiplicateur sur une longueur de 1 à 2 mm, celui-ci est à même de mesurer l'intensité de fluorescence du matériau.

Enfin, le dispositif présente deux filtres. Le premier placé dans le bloc optique (filtre d'excitation) permet de recentrer les longueurs d'onde provenant des diodes, tandis que le second filtre (filtre d'émission) permet de supprimer les photons issus de l'excitation. En effet, le bloc optique n'étant pas parfait, le flux de lumière obtenu n'est pas tout à fait normal à la lame. De ce fait, une partie des photons est susceptible d'être guidée vers le photomultiplicateur.

### III. Propriétés optiques du détecteur

Le bloc optique du détecteur est composé de quatre diodes électroluminescentes<sup>h</sup> d'une puissance de 0,6 mW. La lumière issue de chaque diode est focalisée par l'utilisation de deux microbilles<sup>i</sup> permettant d'obtenir un faisceau de diamètre fixe de 1,47 mm. La lumière provenant de ce faisceau est filtrée via un filtre passe bande<sup>j</sup> dont la zone de transmission est située entre 300 et 380 nm.

Le photomultiplicateur utilisé<sup>k</sup> est également équipé d'un filtre. Il s'agit d'un filtre passe haut<sup>l</sup> dont la zone de transmission se situe au-delà de 420 nm. Comme nous l'avons déjà dit,

<sup>h</sup> NSHU550A, NICHIA Corporation

<sup>i</sup> Microbille de diamètre 5 mm, réf LaSFN9, Melles Griot

<sup>j</sup> 400ALP/E, Omega Optical

<sup>k</sup> H8249-101, Hamamatsu

<sup>l</sup> OG570, Schott

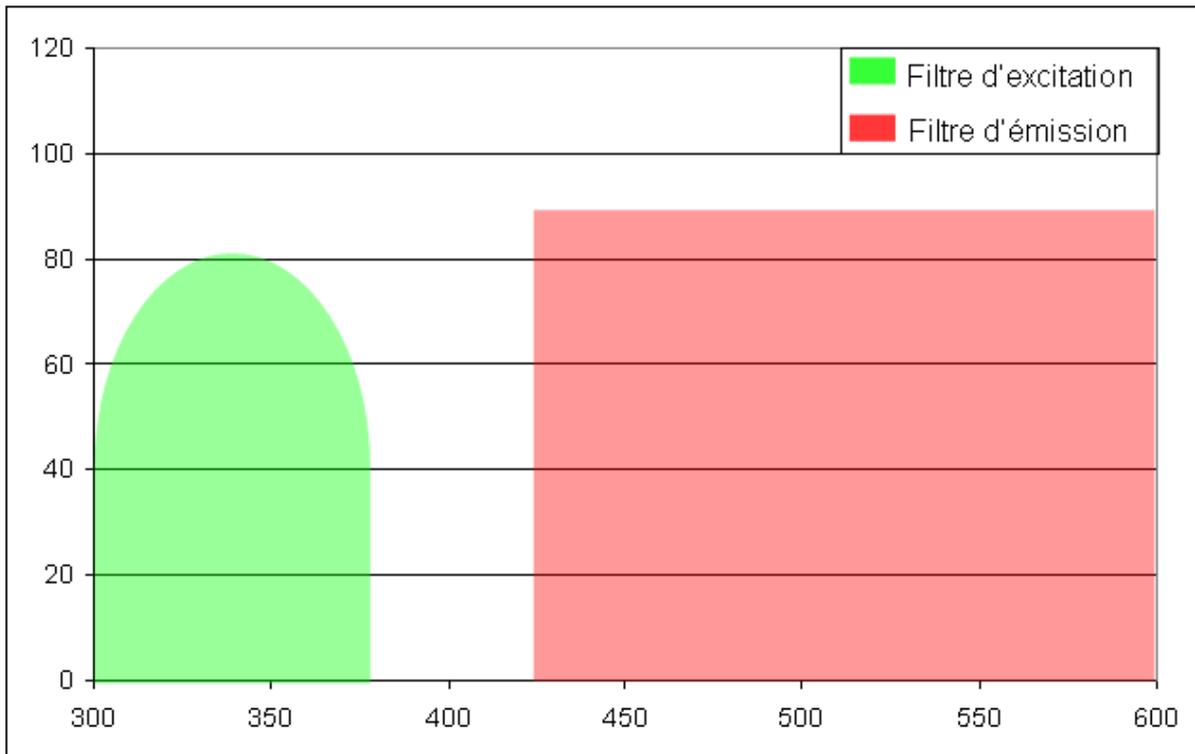
ce filtre permet de s'affranchir de toute lumière provenant des diodes. Le photomultiplicateur permet la conversion du signal lumineux en signal électrique. La relation entre ces deux valeurs est décrite par l'Equation 2- 1, avec :

- U : tension de sortie du photomultiplicateur.
- Nb de photoévénements : nombre de photons venant heurter la photocathode du photomultiplicateur sur l'intervalle de mesure.
- G : gain du photomultiplicateur (valeur comprise entre 0,3 et 1).

$$U = \frac{\text{Nb Photoévénements}}{40 \times G^{-7}}$$

**Equation 2- 1 :** Relation entre la tension de sortie du photomultiplicateur (U) et l'intensité de flux lumineux perçu par celui-ci (Nb Photoévénements).

Les propriétés de transmission des deux filtres sont présentées de façon schématique en Figure 2- 10.



**Figure 2- 10 :** Représentation schématique des zones de transmission des filtres d'excitation et d'émission du détecteur.

Nous pouvons ainsi remarquer que le détecteur à notre disposition est adapté à l'utilisation de composés fluorescents absorbant entre 300 et 380 nm et ayant une émission située au-delà de 420 nm.

#### **IV. Paramètres et séquence de mesure**

L'acquisition des données est pilotée par ordinateur de façon automatique. Cette acquisition à lieu plot par plot, c'est-à-dire que les diodes s'allument et s'éteignent les unes après les autres afin de réaliser la mesure de l'intensité de fluorescence des plots indépendamment les uns des autres.

La période et la durée d'acquisition sont deux paramètres variables définis par l'utilisateur. La durée d'une acquisition peut être comprise entre 10 et 210 ms tandis que la durée entre deux mesures peut varier de 6 secondes à plusieurs heures. Lors de nos travaux nous avons fixé la durée d'acquisition à 21 ms et la durée entre deux mesures à 1 minute. Ces paramètres permettent de limiter la photodégradation des matériaux et ainsi d'améliorer la stabilité du signal.

Le dernier paramètre modifiable est le gain du photomultiplicateur. Celui-ci est paramétrable entre 0,3 et 1 et permet de faire varier la tension de sortie du photomultiplicateur (comprise entre 0 et 10 V). Nous avons fait varier ce gain en fonction des matériaux fluorescents utilisés de façon à obtenir une tension de sortie de l'ordre de 5 V.

## 4. Présentation des détecteurs par microbalance à quartz

### I. Présentation générale

Au cours de cette thèse, nous avons travaillé sur deux dispositifs de détection par microbalance à quartz. Les deux appareils utilisés, que nous nommerons QCM3 et QCM6 pour dispositif de 3<sup>ème</sup> et 6<sup>ème</sup> générations, ont été réalisés par la société Créative-Eurécom à partir de développements réalisés au CEA Le Ripault [3, 4, 5]. Les deux appareils, présentés en Figure 2- 11, diffèrent notamment par la position de la microbalance. Sur les dispositifs QCM3, celle-ci se trouve à l'extérieur du détecteur. De ce fait le détecteur analyse l'air se trouvant aux abords de la microbalance. En ce qui concerne le QCM6, la microbalance à quartz se situe à l'intérieur du détecteur dans une chambre fluïdique d'un volume de 36 mL. Celle-ci est reliée vers l'extérieur par une entrée et une sortie au format Swagelock 1/8<sup>ème</sup> de pouce et un ventilateur assure la circulation d'air dans l'appareil. De ce fait le volume gazeux analysé est accru et maîtrisé.



Figure 2- 11 : Présentation des dispositifs de détection par microbalance à quartz QCM3 et QCM6.

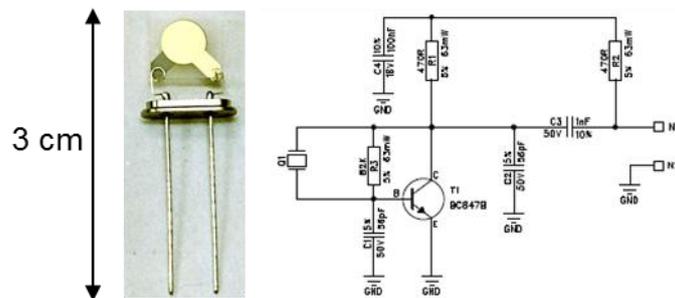
### II. Principe de fonctionnement

#### a) La microbalance à quartz :

La microbalance à quartz est un système qui met à profit les propriétés piézo-électriques du quartz. De ce fait, lorsqu'un champ électrique de fréquence adaptée est appliqué sur le quartz, celui-ci entre dans un mode de résonance mécanique à une fréquence de résonance

qui lui est propre et qui dépend de la géométrie de celui-ci [6,7]. Inversement, une contrainte mécanique se traduit par une modification de la fréquence de résonance du quartz.

Les microbalances utilisées<sup>m</sup> sont composées d'une lame de quartz (8\*8 mm<sup>2</sup>) comportant une électrode d'or (diamètre 5 mm, épaisseur 300 nm) sur chaque face. Leur fréquence de résonance propre est de 8,94 ± 0,05 MHz. Ces microbalances sont associées à un circuit électrique oscillateur qui permet l'application d'un courant alternatif aux bornes des électrodes pour maintenir le quartz en mode vibration. Une microbalance à quartz et le schéma du circuit oscillateur associé sont présentés en Figure 2- 12.



**Figure 2- 12 :** Microbalance à quartz (à gauche) et circuit oscillateur (à droite).

Lorsque la masse du quartz varie, la contrainte mécanique générée engendre une modification de la fréquence de résonance propre du quartz. Ce phénomène, qui est celui utilisé pour la détection, est décrit par la relation de Sauerbrey (Cf. Equation 2- 2) [8].

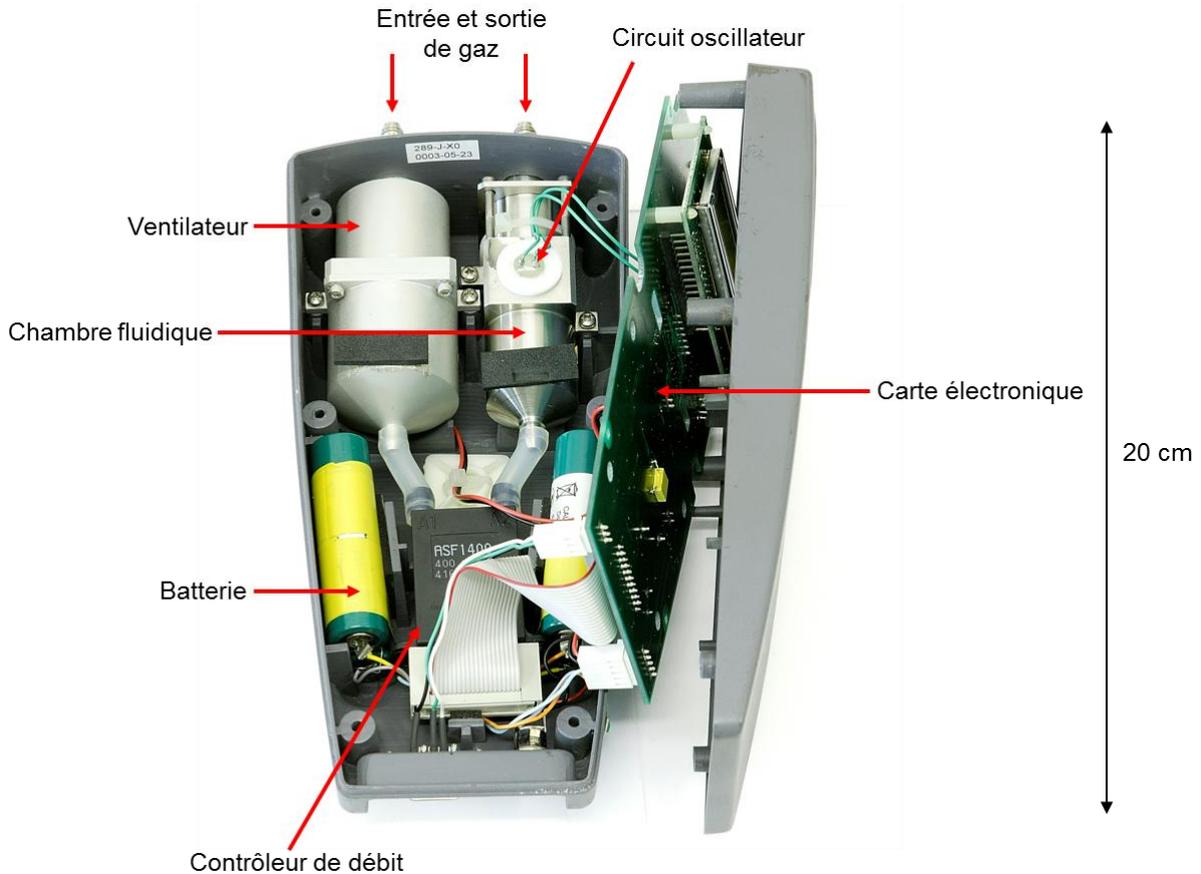
$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{S \sqrt{\rho_q \mu_q}} \Delta m$$

**Equation 2- 2 :** Relation de Sauerbrey.

- Avec :
- $f_0$ , la fréquence de résonance propre du quartz
  - $S$ , la surface de l'électrode (dans notre cas : 0,2 cm<sup>2</sup>)
  - $\rho_q$ , la densité du quartz (2,648 g.cm<sup>-3</sup>)
  - $\mu_q$ , le module de cisaillement du quartz (2,947x10<sup>11</sup> g.cm)

<sup>m</sup> Microbalances 9MHz QA-A9M-AU(M), SEIKO EG&G CO., LTD, coupe AT.

## b) Les détecteurs à microbalance à quartz :



**Figure 2- 13 :** *Vue intérieure du détecteur QCM6*

En Figure 2- 13 est présentée une vue intérieure du détecteur QCM6. Celui-ci dispose des différents éléments suivants :

- Une chambre fluïdique sur laquelle est placé le circuit oscillateur. C'est au sein de cette chambre qu'est placée la microbalance à quartz (celle-ci est introduite par une entrée située à l'arrière de l'appareil). Cette chambre est directement reliée à l'entrée de gaz, la microbalance est donc placée très tôt sur le trajet du flux gazeux.
- Un ventilateur<sup>n</sup> est placé juste avant la sortie de gaz, celui-ci permet d'assurer la circulation du flux gazeux dans le détecteur.
- Un contrôleur de débit<sup>o</sup> permet d'assurer un débit constant de 20 L/h dans le détecteur.
- La présence de deux batteries garantit au détecteur une autonomie de 48 heures en fonctionnement.

<sup>n</sup> Ventilateur MicroneI D341T

<sup>o</sup> Contrôleur de débit ASF1400

- Enfin, la carte électronique, munie d'une mémoire flash, permet de transmettre les instructions aux différents éléments cités précédemment. La présence de la mémoire flash permet de sauvegarder les données. Celles-ci peuvent ensuite être transférées à un ordinateur via une connexion de type RS232. La partie électronique comporte également un algorithme de traitement du signal, cependant celui-ci n'a pas été utilisé au cours de cette thèse.

Comme nous l'avons déjà évoqué les détecteurs QCM3 sont plus rudimentaires que leurs homologues QCM6. Ainsi, ils ne sont constitués que de la partie électronique et du circuit oscillateur.

### **III. Séquence de mesure**

Dans le cas des détecteurs QCM3, une mesure de la fréquence d'oscillation du quartz est réalisée par intervalles de 2 secondes. Pour les détecteurs QCM6, la mesure de fréquence a lieu toutes les 4 secondes et celle-ci est couplée à une mesure du débit d'air.

## 5. Déroulement des tests de détection

### I. Procédure de test

Les essais de détection par fluorescence ou par microbalance à quartz ont été réalisés en suivant la même procédure. Celle-ci comporte trois étapes :

- Etablissement de la ligne de base : le capteur est exposé à un flux d'air durant une période de 30 minutes afin d'établir la ligne de base et d'évaluer sa stabilité sous flux gazeux.
- Exposition à l'analyte : pour une période de 10 minutes, le capteur est exposé au flux d'air contenant l'analyte à détecter. La réponse du capteur est enregistrée à l'issue des 10 minutes.
- Retour sous air : le capteur est à nouveau exposé à l'air afin d'évaluer sa réversibilité. Cette période peut durer de 10 à 45 minutes selon la rapidité de la réversibilité.

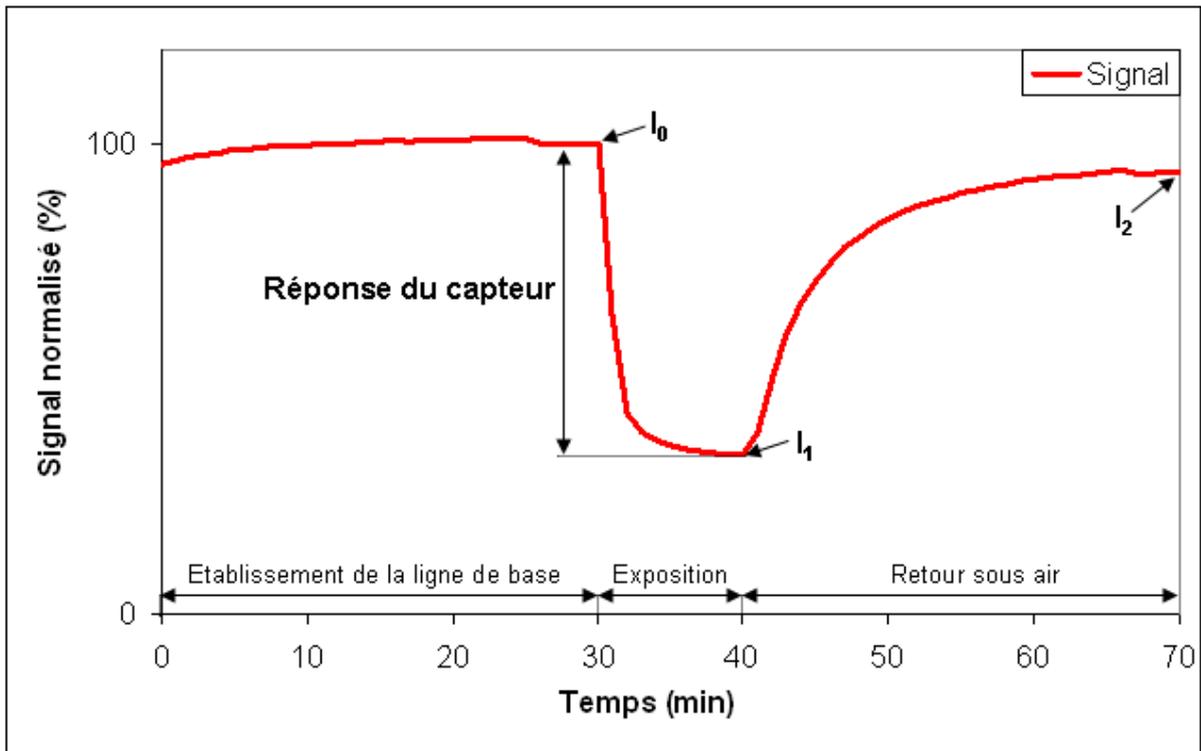
Les deux dernières étapes peuvent être reconduites autant de fois que nécessaire dans le cas d'expositions successives à différents analytes.

### II. Présentation et exploitation des résultats

#### a) Détection par fluorescence :

Nous rappelons que notre dispositif de détection par fluorescence comporte quatre zones sensibles appelées plots. Or, au cours de notre étude nous avons utilisé ce dispositif en mode mono-capteur, les quatre zones sont donc identiques. Par souci de clarté, nous ne représenterons qu'un seul des quatre plots (plot n°3) lors de la discussion des résultats.

De plus, afin de pouvoir comparer plus facilement les essais réalisés, nous avons choisi de normaliser le signal de fluorescence obtenu.



**Figure 2- 14 :** *Présentation schématique du résultat d'un test de détection réalisée par fluorescence*

En Figure 2- 14 est présenté un exemple schématisé de test de détection par fluorescence. De chaque courbe de détection obtenue trois points sont importants à relever. Il s'agit de  $I_0$ , l'intensité de fluorescence avant l'exposition à l'analyte,  $I_1$ , l'intensité du signal après l'exposition à l'analyte et  $I_2$ , l'intensité de fluorescence à l'issue du retour sous air. Ces trois valeurs permettent le calcul de la réponse et la réversibilité du capteur (Cf. Equation 2- 3). La réponse du capteur est exprimée comme le pourcentage d'inhibition de fluorescence après dix minutes d'exposition, tandis que la réversibilité du capteur correspond au taux de recouvrement du signal à l'issue du retour sous air.

$$R (\%) = \frac{I_0 - I_1}{I_0}$$

$$Rv (\%) = \frac{I_2 - I_1}{I_0 - I_1}$$

**Réponse du capteur (R)**

**Réversibilité du capteur (Rv)**

**Equation 2- 3 :** *Calculs de la réponse (R) et de la réversibilité (Rv) du capteur à partir des données de la Figure 2- 14*

## b) Détection par microbalance à quartz :

Les détecteurs QCM3 et QCM6 mesurent la fréquence de résonance du quartz au cours du temps. Cependant, afin de rendre les courbes plus lisibles, nous avons choisi de normaliser le signal. Ainsi nous représenterons la variation de fréquence en fonction du temps, soit  $\Delta f(t) = f_0 - f(t)$ . Un exemple schématisé de test de détection par microbalance à quartz est représenté en Figure 2- 15.

Comme dans le cas de la détection par fluorescence, trois points importants de la courbe sont à identifier. Il s'agit de  $f_0$ , variation de fréquence enregistrée avant l'exposition,  $f_1$ , variation de fréquence enregistrée après l'exposition et  $f_2$ , variation de fréquence enregistrée à l'issue du retour sous air. De ces trois valeurs nous pouvons déterminer la réponse et la réversibilité du capteur. La réponse du capteur est déterminée comme la variation de fréquence induite par l'exposition à l'analyte. Elle est exprimée en Hertz et correspond à la différence  $f_0 - f_1$ . La réversibilité correspond au taux de recouvrement du signal à l'issue du retour sous air elle est donnée par le ratio  $(f_2 - f_1) / (f_0 - f_1)$ .

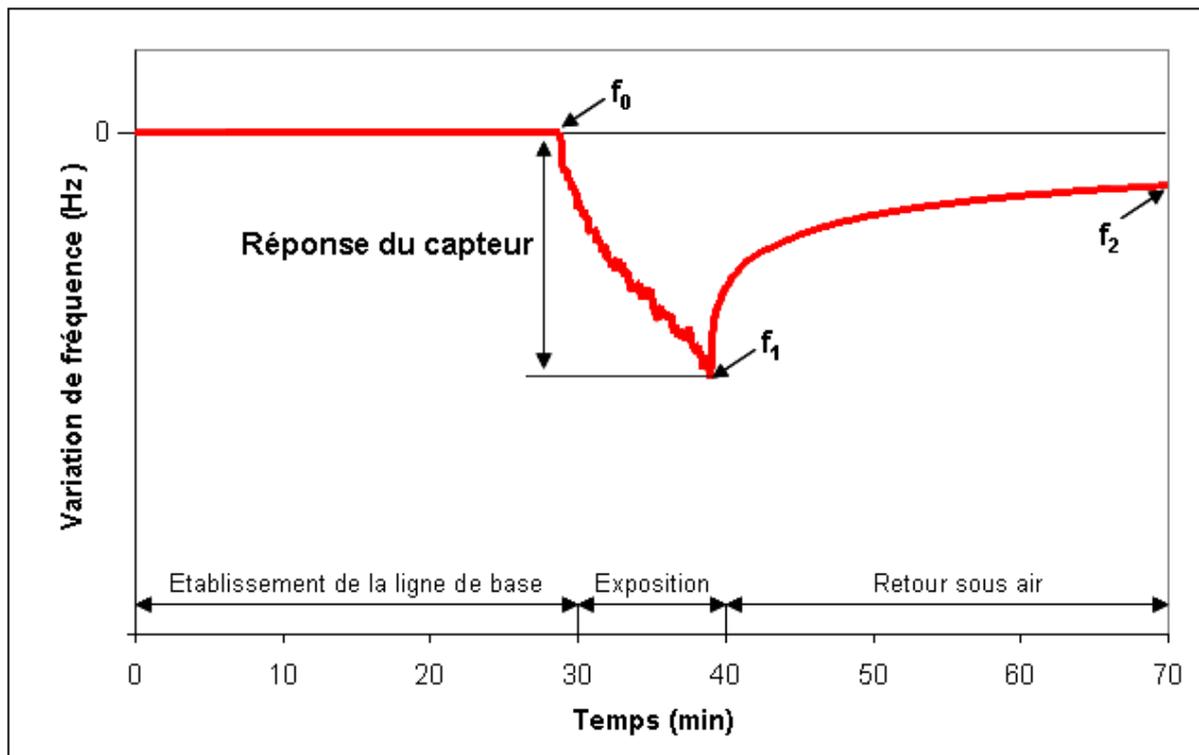


Figure 2- 15 : Représentation schématisée d'un résultat de test de détection par microbalance à quartz

- 
- 1 P. A. Pella, *Chem. Thermodyn.*, **1977**, 9, 301-305
  - 2 E. Schultz, R. Galland, D. Du Bouëtiez, T. Flahaut, A. Planat-Chrétien, F. Lesbre, A. Hoang, H. Volland, F. Perraut, *Biosens. Bioelectron.*, **2008**, 23 (7), 987–994.
  - 3 F. Parret, P. Montméat, F. Théry-Merland, A. Régien, P. Prené, *IEEE Sensors*, **2007**
  - 4 F. Parret, P. Montméat, F. Théry-Merland, A. Régien, E. Pasquinet, L. Hairault, P. Prené, *International Multi-Conference on Systems, Signals and devices, Tunis*, **2007**
  - 5 P. Montméat, F. Théry-Merland, F. Parret, A. Régien, E. Pasquinet, L. Hairault, P. Prené, *Choc*, **2007**
  - 6 T. Pauporté, D. Lincot, Microbalance à cristal de quartz, *Techniques de l'ingénieur*
  - 7 J-M. Friedt, *Introduction à la microbalance à quartz : aspects théoriques et expérimentaux.*
  - 8 G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, **1959**, 155 (2), 206-222

# Chapitre 3

## Choix d'un matériau de travail et des conditions optimales de sa mise en œuvre

### Introduction

Au cours de sa thèse, S. Clavaguera [1] a développé différents matériaux sensibles et sélectifs aux nitroaromatiques. Après avoir investigué divers segments conjugués fluorophores, son étude a porté sur la famille des phénylèneéthynylènes. Ainsi, il a développé un certain nombre d'oligomères qui diffèrent par leurs substituants présents en bout de chaîne  $\pi$ -conjuguée. Des homologues polymères ont également été développés à partir des oligomères présentant le plus d'affinité pour les nitroaromatiques. Ces polymères sont construits autour d'une unité chirale, notamment le (1R,2R)-diaminocyclohexane, permettant l'enchaînement des fluorophores.

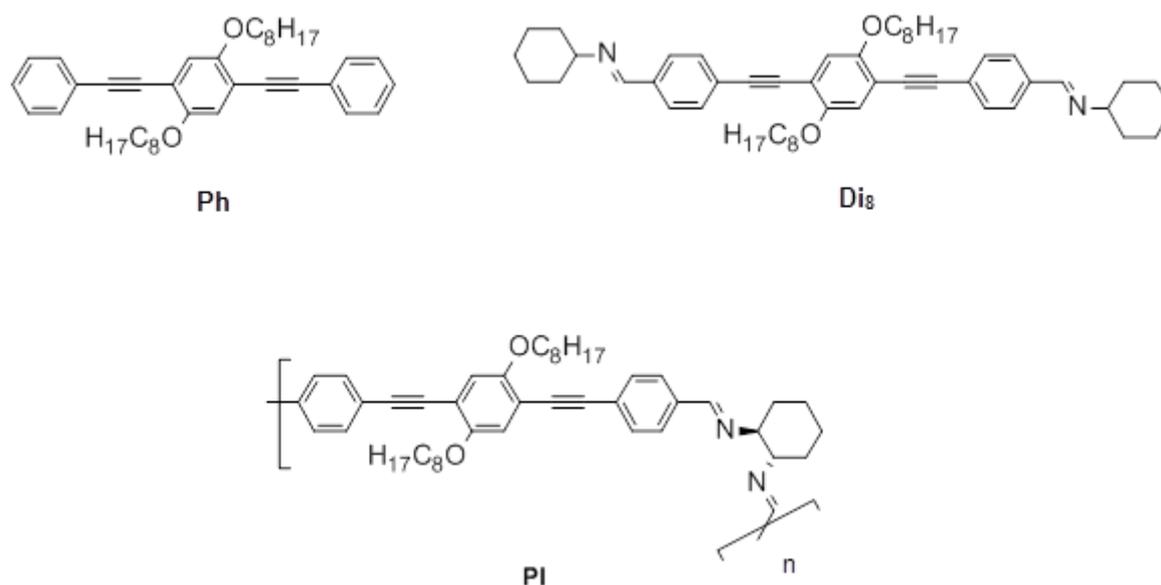
Dans le dernier chapitre de sa thèse, S. Clavaguera a également travaillé sur le prototype de détection par fluorescence présenté précédemment (cf. chapitre 2). Cependant, lors des essais de détection seuls les polymères ont été évalués vis-à-vis de la détection de nitroaromatiques en phase gazeuse (tous les composés élaborés ont toutefois été testés en solution).

Désireux de développer ce prototype de capteur de gaz et de posséder un matériau performant pouvant nous servir de référence, nous nous proposons d'évaluer, au cours de ce chapitre, trois matériaux parmi les plus encourageants développés lors de la thèse précédente. Ces matériaux seront tous évalués dans les mêmes conditions afin de pouvoir choisir objectivement un matériau de travail.

Une fois notre matériau de référence déterminé, nous déterminerons dans une seconde partie, les meilleurs moyens à déployer quant à sa mise en œuvre afin de maximiser la réponse du capteur.

## 1. Choix d'un matériau de travail

Comme nous l'avons vu en introduction, cette partie est dédiée au choix d'un matériau de travail qui sera ensuite le matériau de référence pour cette thèse. Parmi les différents motifs phénylèneéthynylènes à notre disposition, nous avons choisi d'étudier les trois composés présentés en Figure 3- 1.



**Figure 3- 1** : Structure des trois composés étudiés : le « Phénylène » (**Ph**), la « Diimine » (**Di<sub>8</sub>**) et la « Polyimine » (**PI**)

Le premier de ces trois composés, que nous appellerons Phénylène (ou **Ph**), correspond au motif phénylèneéthynylène le plus simple développé par S. Clavaguera. Il s'agit de l'unité fluorescente commune à tous les motifs synthétisés. Le second dérivé étudié, la Diimine (ou **Di<sub>8</sub>**), comporte deux fonctions cyclohexylimine de part et d'autre du segment conjugué. Enfin, nous étudierons la Polyimine (ou **PI**), version polymère de **Di<sub>8</sub>**.

Afin de déterminer lequel de ces composés est le plus à même de répondre à notre besoin, nous nous sommes appuyés sur différents paramètres tels que :

- la facilité de synthèse et de mise en forme.
- les performances en détection.
- la reproductibilité des essais.
- la stabilité dans le temps.

## I. Synthèse des matériaux sensibles.

La première étape à considérer pour l'obtention d'un matériau sensible est la préparation de celui-ci. La difficulté de synthèse pouvant varier pour deux molécules de structures proches, c'est un paramètre important à considérer dans le choix du matériau sensible.

### a) Voie de synthèse du Phénylène (Ph)

La méthode de synthèse que nous avons retenue pour la préparation de **Ph** est celle décrite par S. Clavaguera. Celle-ci comporte trois étapes présentées en Figure 3- 2.

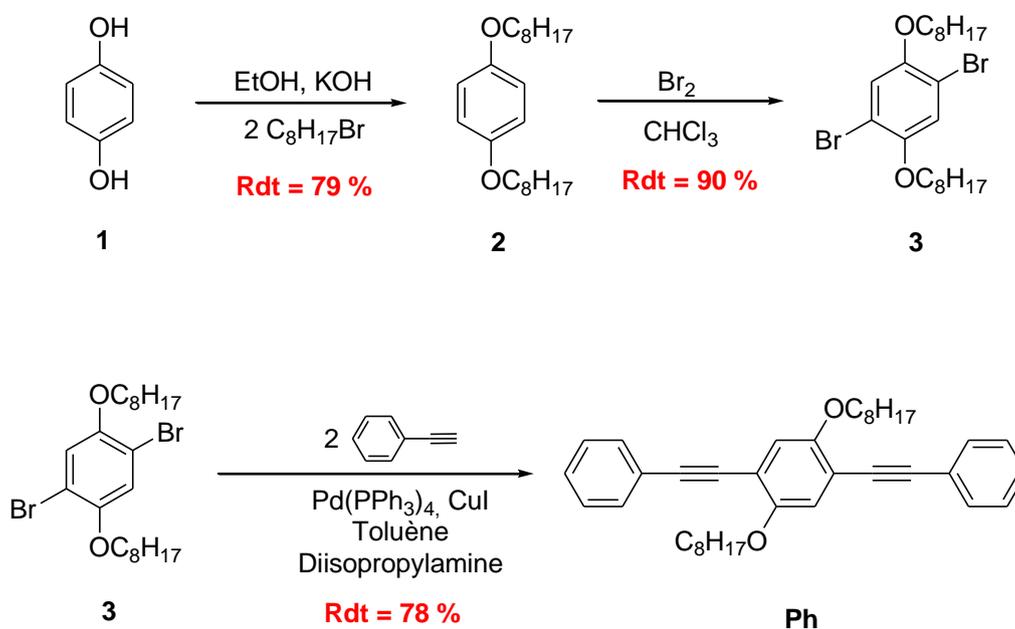


Figure 3- 2 : Synthèse du Phénylène (**Ph**)

A partir de l'hydroquinone (1), une double étherification de Williamson, suivie d'une double bromation, nous ont permis d'obtenir le 1,4-dibromo-2,5-dioctyloxybenzène (3). La dernière étape a consisté en un couplage de Sonogashira entre 3 et deux équivalents de phénylacétylène pour conduire à **Ph** avec un rendement global sur les trois étapes de 55 %.

## b) Voie de synthèse de la Diimine (**Di<sub>8</sub>**)

La préparation de **Di<sub>8</sub>** réutilise le dérivé dibromé **3** obtenu lors de la synthèse de **Ph**. A partir de cet intermédiaire, quatre étapes sont nécessaires à l'obtention de **Di<sub>8</sub>**. Celles-ci sont présentées en Figure 3- 3 et consistent en :

- Un couplage de Sonogashira pour le passage du dérivé dibromé **3** au diacétylénique protégé **4**.
- Une déprotection des fonctions alcynes par les ions fluorures pour obtenir le dialcyne vrai **5**.
- Un double couplage de Sonogashira, entre **5** et le bromobenzaldéhyde permet l'obtention du dialdéhyde **6**.
- Enfin, une condensation de la cyclohexylamine sur **6** nous amène au composé souhaité (**Di<sub>8</sub>**).

Ce schéma réactionnel correspond à celui reporté par S. Clavaguera [1], à l'exception de la déprotection des fonctions alcynes (passage de **4** à **5**). En effet, les travaux antérieurs préconisaient une déprotection par la potasse en milieu THF/méthanol/eau, tandis que nous avons préféré l'utilisation des fluorures qui conduisent à des temps de réaction plus courts (5 minutes par rapport à 5 heures). Le rendement que nous obtenons pour cette étape s'en trouve diminué (73 % par rapport à 96 %), cependant, lors de cette étude, nous n'avons pas cherché à optimiser les différentes étapes de synthèse.

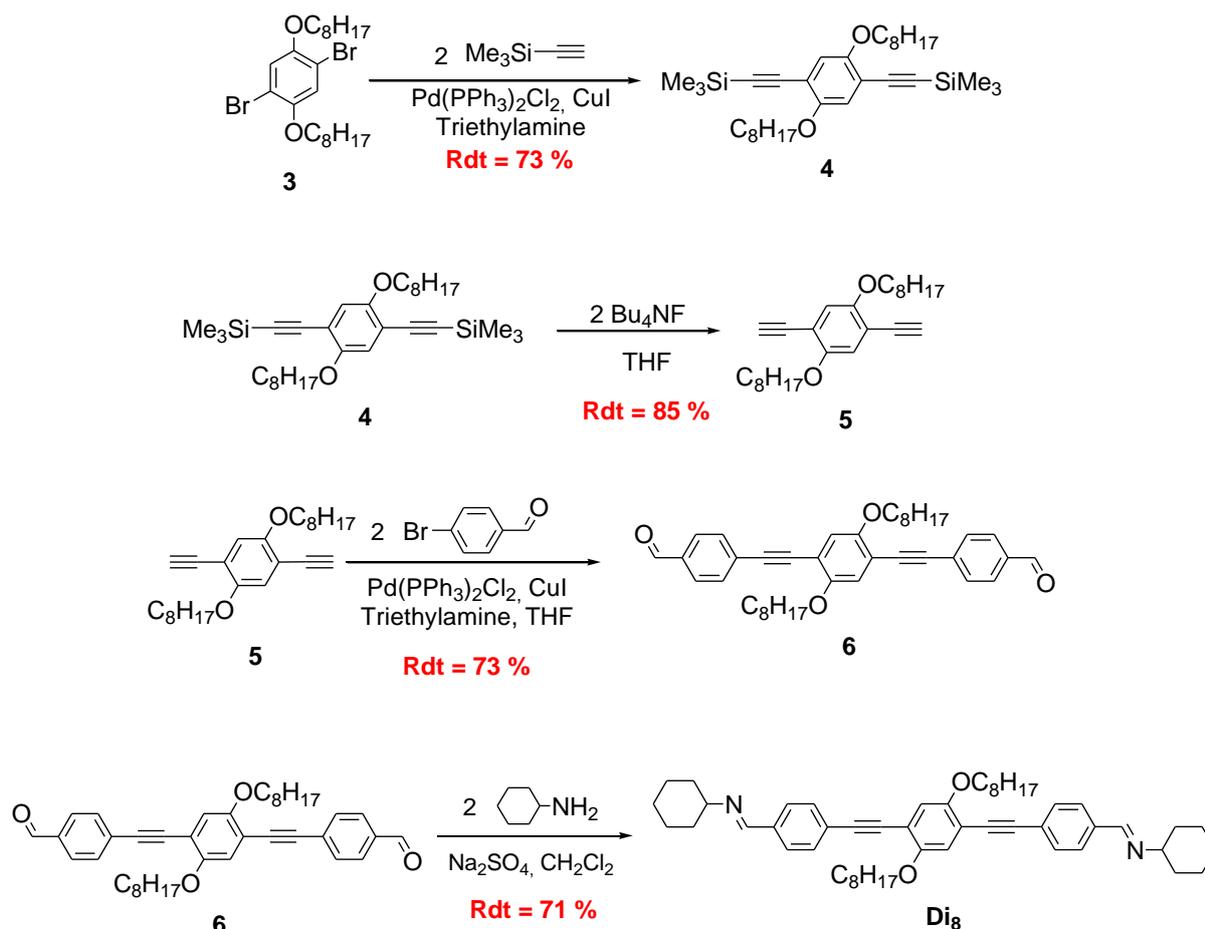


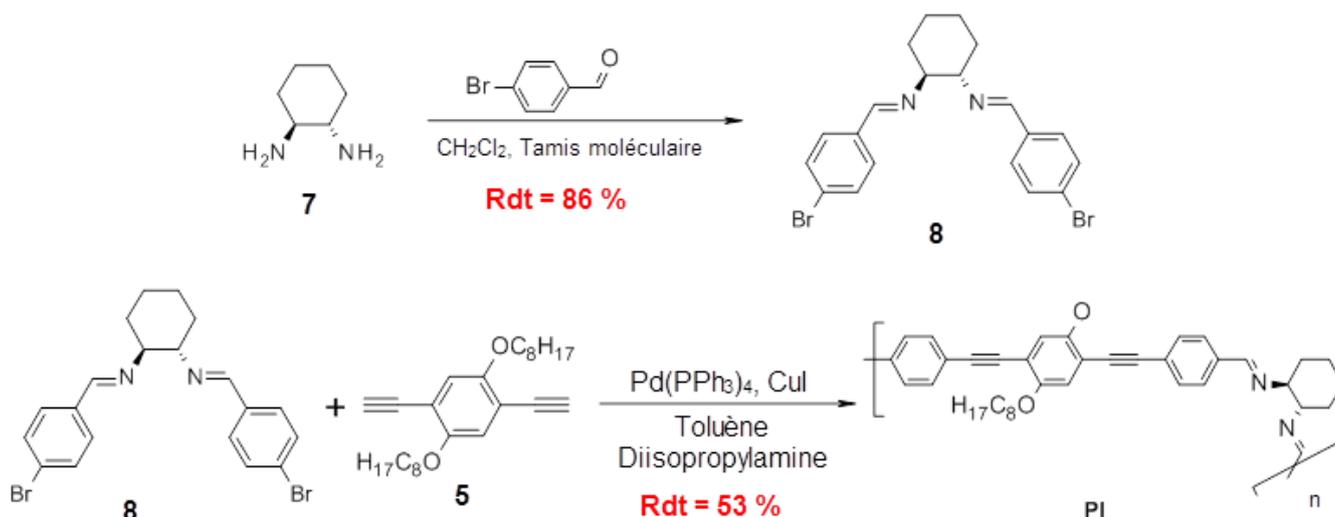
Figure 3- 3 : Synthèse de la Diimine ( $\text{Di}_8$ )

En définitive,  $\text{Di}_8$  est obtenue à partir de l'hydroquinone (1) en 6 étapes avec un rendement global de 23 %.

### c) Voie de synthèse de la Polyimine (PI)

Contrairement à  $\text{Ph}$  et  $\text{Di}_8$ , nous n'avons pas resynthétisé la Polyimine (PI), mais nous avons utilisé le lot de polymère préparé par S. Clavaguera lors de sa thèse [1]. Ainsi, les rendements que nous allons présenter sont ceux qu'il avait obtenus.

La Polyimine (PI) peut donc être préparée par synthèse convergente à partir de l'intermédiaire **5** et du dérivé **8** comme le montre la Figure 3- 4. La réaction utilisée est un couplage palladié de type Sonogashira, qui permet l'obtention du polymère grâce à la double fonctionnalité des deux réactifs mis en jeu (composé dibromé **8** et diacétylénique vrai **5**).



**Figure 3- 4 : Synthèse de la Polyimine (PI)**

Ainsi, la polyimine peut être obtenue à partir de l'hydroquinone (1) en 6 étapes avec un rendement global de 20 %.

#### d) Comparaison des voies de synthèse

Les trois composés étudiés possèdent un précurseur commun : l'hydroquinone (1). Il est donc aisé de comparer le nombre d'étapes nécessaires à l'obtention de chacun d'entre eux ainsi que les rendements globaux obtenus à partir de ce même précurseur. Ces données sont rappelées dans le Tableau 3- 1.

Composé :	Ph	Di <sub>8</sub>	PI
Nombre d'étapes	3	6	6
Rendement globale	55 %	23 %	20 %

**Tableau 3- 1 : Bilan des données relatives à la synthèse des matériaux**

De ces informations, nous pouvons conclure que le composé le plus simple à préparer est le Phénylène (**Ph**). En ce qui concerne les deux autres matériaux, les chiffres seuls ne permettent pas aisément de trancher. En effet, le nombre d'étapes nécessaire à l'obtention des produits est identique et les rendements observés sont proches. Cependant, il est important de noter que nous avons affaire dans un cas à un oligomère (**Di<sub>8</sub>**) et dans l'autre cas à un polymère (**PI**). Un oligomère aura l'avantage d'être aisé à caractériser et à purifier. De même, la synthèse d'un polymère n'exclut pas d'éventuels problèmes de reproductibilité de préparation liés aux longueurs ou aux terminaisons de chaînes [1, 2] pouvant entraîner

des différences de propriétés physico-chimiques (solubilité, facilité de mise en forme, propriétés spectrales, etc.).

En prenant en compte ces différents aspects, nous pouvons établir le classement suivant quant à la facilité de synthèse des différents matériaux sensibles :

**Ph >> Di<sub>8</sub> > PI**

## **II. Facilité de mise en forme et propriétés spectrales des matériaux.**

Après avoir comparé la difficulté de synthèse des trois matériaux, nous avons étudié leur facilité de mise en œuvre ainsi que les propriétés des films obtenus telles que l'homogénéité des dépôts ou les propriétés spectrales de ceux-ci. En effet, nous rappelons qu'en vue d'une utilisation dans le prototype de détecteur par fluorescence les matériaux doivent être déposés sous forme de films minces sur un substrat en verre de type lame de microscope.

### **a) Facilité de mise en forme**

Au laboratoire Synthèse et Formulation, nous disposons de différentes techniques de dépôt (cf. chapitre 2) permettant de réaliser les films minces dont nous aurons besoin. Idéalement, notre matériau de travail devra être compatible avec toutes ces techniques, ou tout du moins une majeure partie d'entre elles.

Quatre de nos techniques (Spray, Spin-coating, Jet d'encre et Dip-coating) sont des méthodes de dépôt par voie humide, le matériau à déposer devra donc être soluble dans un solvant. Afin de comparer les trois matériaux, nous avons mesuré les limites de solubilité dans le THF, solvant préconisé par S. Clavaguera [1] pour son pouvoir solubilisant des polymères.

Les oligomères **Ph** et **Di<sub>8</sub>** ont pu aisément être solubilisés jusqu'à une concentration de l'ordre de 50 mg/mL. Le polymère **PI** s'est montré, quand à lui, beaucoup plus difficile à dissoudre. En effet, à partir de 2,5 mg/mL nous avons dû avoir recours aux ultrasons pour favoriser la solubilisation. Au-delà de cette concentration, un insoluble persiste certainement constitué par les chaînes de polymère les plus longues. De ce fait, une filtration de la solution sur un filtre 5 µm est nécessaire avant l'utilisation de celle-ci.

La dernière méthode de dépôt à notre disposition, la sublimation, nécessite de pouvoir vaporiser le matériau à déposer. Il est bien évident que cette méthode n'est pas adaptée pour le polymère **PI**. La faisabilité des dépôts des oligomères a, quant à elle, été vérifiée.

Ainsi, nous pouvons établir le classement des matériaux quant à leur facilité de mise en forme.

$$Ph = Di_8 \gg PI$$

### **b) Qualité des dépôts**

Si nous souhaitons développer notre capteur jusqu'à un stade préindustriel, il nous faudra un matériau pouvant être déposé de façon la plus homogène et reproductible possible.

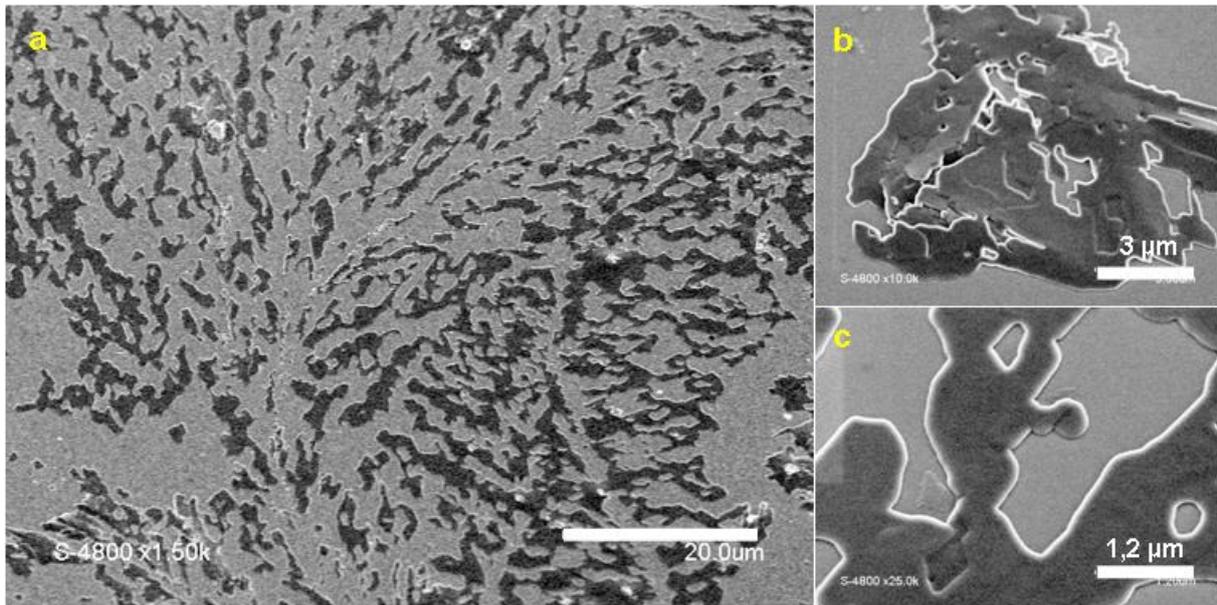
Nous insisterons notamment sur le caractère homogène des dépôts. En effet, nous rappelons que notre prototype (Cf. chapitre 2) comporte quatre zones sensibles, ou plots, dont le diamètre est de 1,47 mm. Du fait de cette faible surface sensible, un dépôt hétérogène conduira à d'énormes disparités entre les plots.

Afin d'étudier la qualité de nos dépôts, nous avons eu recours à la microscopie électronique à balayage. Des dépôts ont été réalisés sur lames de verre<sup>a</sup> (substrat utilisé dans le prototype) à partir de solutions à 5 mg/mL dans le THF. La technique de dépôt utilisée est le Spin-coating.

Les clichés réalisés sont présentés en Figure 3- 5, Figure 3- 6 et Figure 3- 7.

---

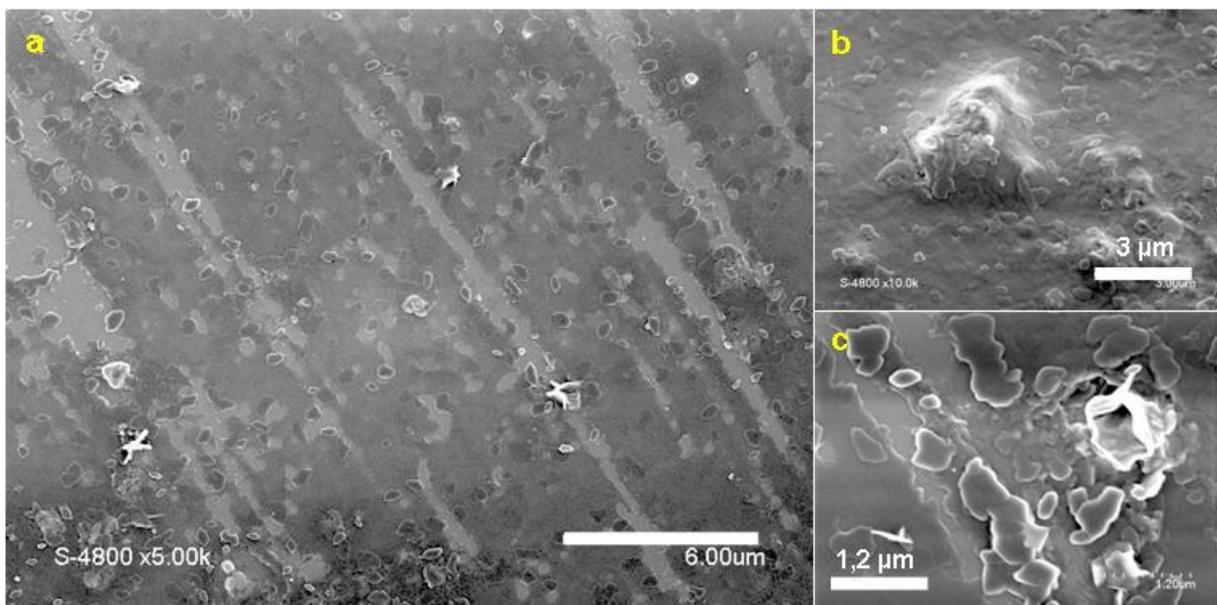
<sup>a</sup> Lame pour microscope Heathrow Scientific 75mm×25mm×1mm



**Figure 3- 5 :** Clichés MEB d'un film de **Ph**, grossissement : 1500 (a), 10000 (b) et 25000 (c).

Comme nous pouvons l'observer ci-dessus, les dépôts de **Ph** sont très hétérogènes. Le matériau (zones sombres sur les clichés) ne recouvre pas la totalité du substrat (zones claires), mais forme de petits amas probablement cristallisés (cf. Figure 3- 5– b).

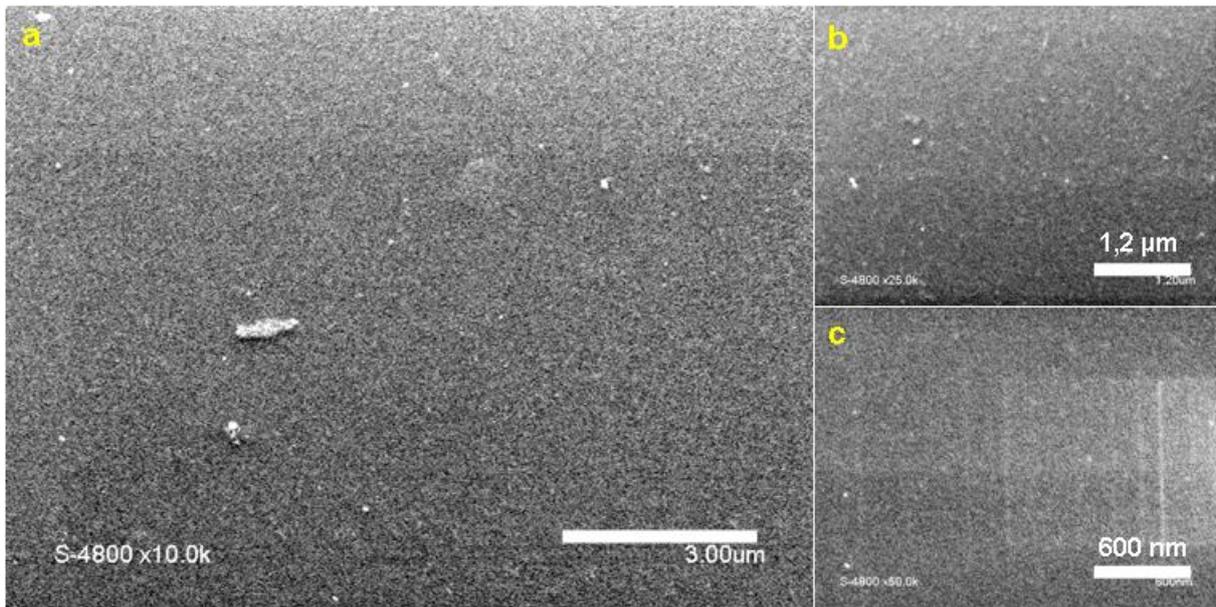
Une telle inhomogénéité dans le « film » laisse présager une morphologie des dépôts incontrôlable. La production d'une série de capteurs homogènes nous semble donc impossible à partir de ce matériau.



**Figure 3- 6 :** Clichés MEB d'un film de **Di<sub>8</sub>**, grossissement : 5000 (a), 10000 (b) et 25000 (c).

Les clichés présentés en Figure 3- 6 correspondent à un film de **Di<sub>8</sub>**. Le matériau couvre mieux le substrat que **Ph**, cependant la surface de celui-ci reste visible par endroits (zones claires). De plus, un grand nombre de petits amas, probablement cristallisés, sont visibles à la surface du dépôt, procurant à celui-ci une forte rugosité (Cf. Figure 3- 6 - b&c).

A la vue de ces clichés, la meilleure répartition de la matière nous permet d'affirmer qu'il sera plus simple de réaliser des films minces à partir de **Di<sub>8</sub>** qu'à partir de **Ph**. Cependant, comme pour **Ph**, il semble peu probable de pouvoir réaliser une série de capteurs en tous points identiques à partir de ce matériau.



**Figure 3- 7** : Clichés MEB d'un film de **PI**, grossissement : 10000 (a), 25000 (b), 50000 (c).

Les clichés MEB réalisés pour **PI** sont présentés ci-dessus. Ceux-ci manquent de netteté, car la très grande homogénéité du dépôt ne laisse aucune aspérité sur laquelle faire la mise au point. Mis à part quelques poussières (ou agrégats) visibles en surfaces, le film obtenu est parfaitement lisse et homogène.

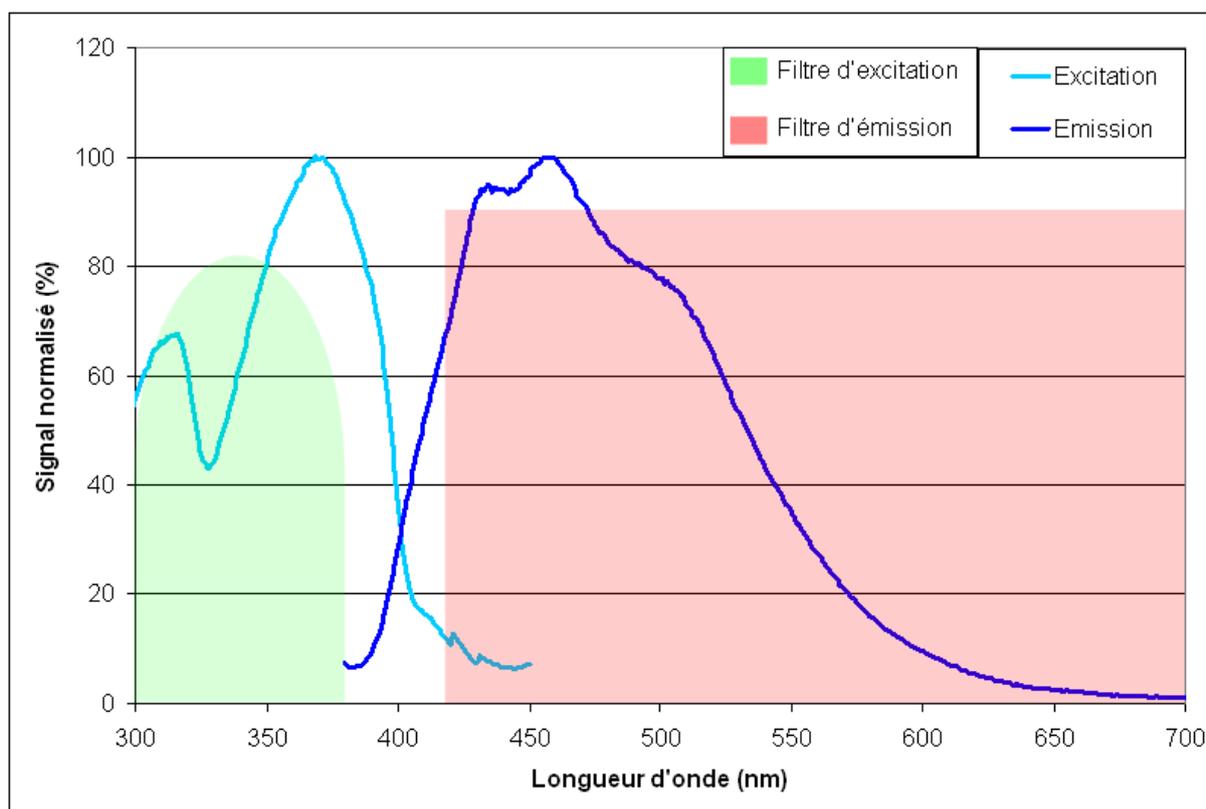
**PI** est donc le meilleur matériau du point de vue de la qualité des dépôts obtenus. Le classement suivant est ainsi obtenu :

**PI >> Di<sub>8</sub> > Ph**

### c) Propriétés spectrales des matériaux, adéquation avec le prototype

Après avoir étudié la facilité de mise en forme de nos matériaux, nous nous sommes penchés sur leurs propriétés spectrales à l'état solide. Nous rappelons que le prototype de détection par fluorescence comporte deux filtres, l'un en excitation (filtre passe bande entre 300 et 380 nm) et l'autre en émission (filtre passe haut à partir de 420 nm). Pour se rendre compte de l'adéquation des filtres du prototype, les zones de transmission de ceux-ci seront représentées sur les spectres obtenus.

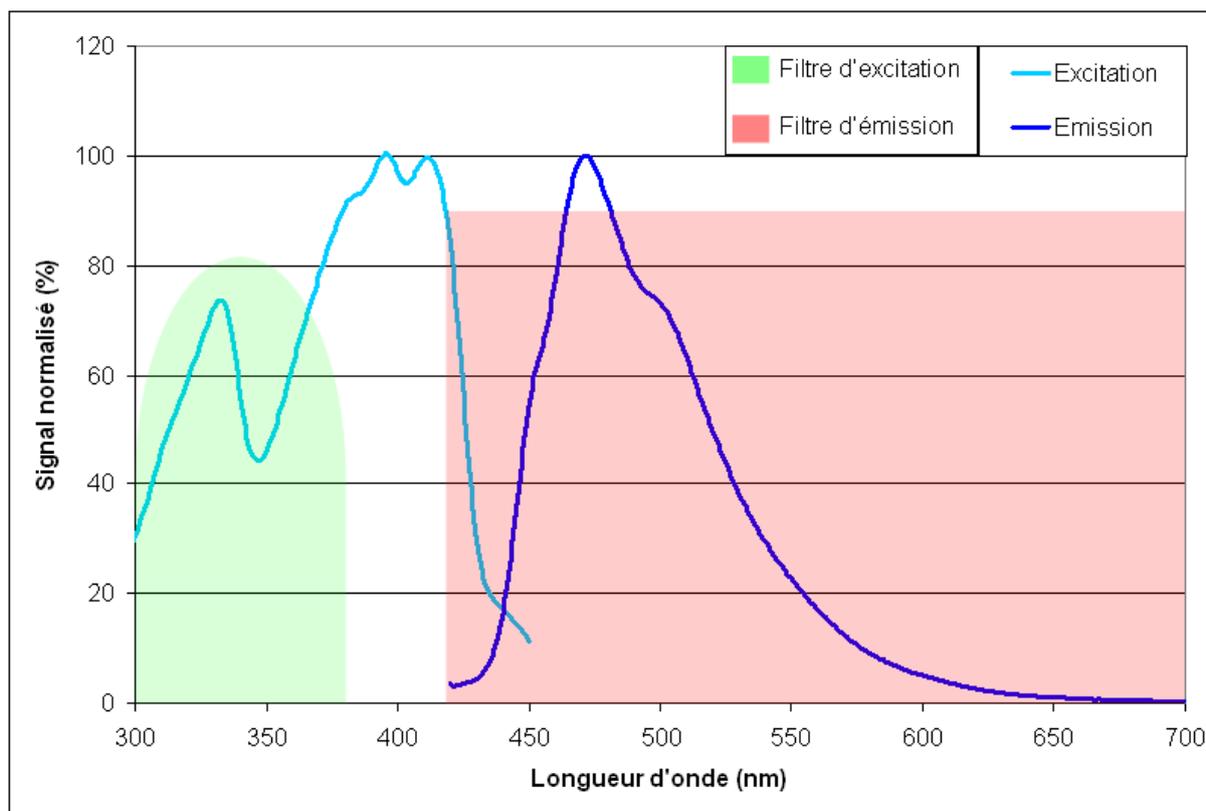
Les spectres d'émission et d'excitation ont été réalisés sur des films préparés par spin-coating à partir de solutions à 2,5 mg/mL dans le THF (ce qui correspond à des absorbances de l'ordre de 0,15 à 0,25, mesurées au maximum d'absorbance). Les spectres obtenus sont présentés en Figure 3- 8, Figure 3- 9 et Figure 3- 10.



**Figure 3- 8 :** Spectres d'excitation ( $\lambda_{em} = 457 \text{ nm}$ ) et d'émission ( $\lambda_{ex} = 370 \text{ nm}$ ) de **Ph** et zones de transmissions des filtres du prototype.

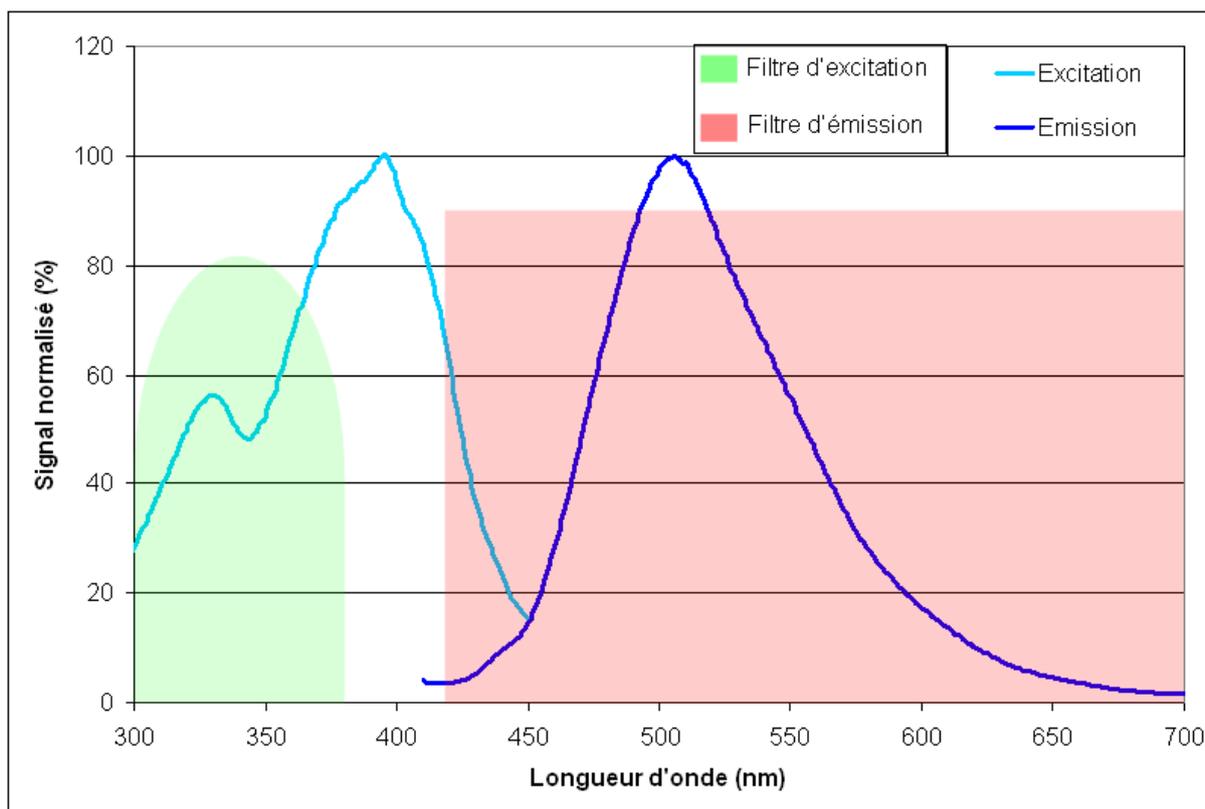
A l'état de film, **Ph** possède deux bandes d'absorption relativement larges à 317 et 370 nm. Le recouvrement de ces bandes avec le filtre d'excitation est plus que suffisant pour permettre aux diodes excitatrices de faire fluorescer le matériau. L'émission de fluorescence

comporte trois bandes qui s'étendent de 400 à 600 nm avec des maximums à 435, 460 et 500 nm. De ce fait, le filtre d'émission coupe une partie infime du signal.



**Figure 3- 9** : Spectres d'excitation ( $\lambda_{em} = 471 \text{ nm}$ ) et d'émission ( $\lambda_{ex} = 411 \text{ nm}$ ) de  $Di_8$  et filtres du prototype.

Les fonctions imines participant à la conjugaison,  $Di_8$  absorbe à des longueurs d'onde supérieures à  $Ph$  (effet bathochrome [3]). Ainsi, des maximums d'absorption à 334, 397 et 411 nm sont observés. Comme l'indique la Figure 3- 9, l'absorption de  $Di_8$  reste compatible avec le filtre d'excitation utilisé. La bande d'émission est quant à elle plus fine que celle obtenue pour  $Ph$  : le maximum est à 471 nm et présente un épaulement à 500 nm. L'émission de  $Di_8$  est parfaitement compatible avec le filtre utilisé dans le prototype.



**Figure 3- 10** : Spectres d'excitation ( $\lambda_{em} = 507 \text{ nm}$ ) et d'émission ( $\lambda_{ex} = 396 \text{ nm}$ ) de **PI** et zones de transmissions des filtres du prototype.

**PI** et **Di<sub>8</sub>** comportent les mêmes fluorophores, cependant leurs spectres d'excitation et d'émission diffèrent. On remarque donc l'absence du pic d'absorption à 411 nm pour **PI** ainsi qu'un pic d'émission unique à 507 nm. Ces dissemblances peuvent provenir de différences dans l'agencement des entités moléculaire à l'état solide, comme la présence d'agrégats (ou cristallites) observés sur les clichés MEB de **Di<sub>8</sub>** (Cf. Figure 3- 6). Néanmoins, nous remarquerons ici aussi une bonne adéquation des propriétés du matériau et des filtres du prototype.

Les propriétés spectrales des trois matériaux sont rappelées dans le Tableau 3- 2. Compte tenu de ces valeurs, les trois matériaux étudiés peuvent être utilisés dans le prototype sans que celui-ci ne nécessite de modification (longueur d'onde des diodes, filtres, etc...). Nous n'établirons donc aucun classement selon ce critère.

Cependant, nous pouvons noter que la bande principale d'absorption de nos matériaux se situe entre 350 et 425 nm, l'utilisation de diodes et de filtres d'excitation recentrés sur cette région nous paraît donc plus judicieuse pour les futures générations du prototype.

Matériau	Zone d'absorption	$\lambda_{\text{max}}$ absorption	Zone d'émission	$\lambda_{\text{max}}$ émission
<b>Ph</b>	300-400 nm	370 nm	400-650 nm	460 nm
<b>Di<sub>8</sub></b>	300-440 nm	411 nm	440-650 nm	471 nm
<b>PI</b>	300-440 nm	396 nm	440-650 nm	507 nm
<b>Filtre d'excitation (prototype)</b>	300-380 nm	-	-	-
<b>Filtre d'émission (prototype)</b>	-	-	> 420 nm	-

**Tableau 3- 2 :** *Résumé des propriétés spectrales des matériaux étudiés.*

#### d) Rendement de fluorescence

Le rendement de fluorescence d'un fluorophore correspond au ratio du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés [3]. Dans notre cas, il sera intéressant de posséder des matériaux à fort rendement de fluorescence de façon à récupérer un signal de fluorescence suffisant. En effet, la puissance des diodes excitatrices étant constante, un matériau présentant un fort rendement de fluorescence conduira à un signal de sortie plus intense et donc à un rapport signal/bruit plus avantageux.

Ces rendements de fluorescence ont été mesurés via un dispositif Hamamatsu C9920-02 sur des films réalisés, sur verre, à partir de solutions à 5 mg/mL dans le THF, il s'agit donc de rendements de fluorescence à l'état solide. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 3- 3**.

Matériau	Rendement de fluorescence
<b>Ph</b>	33 %
<b>Di<sub>8</sub></b>	41 %
<b>PI</b>	10 %

**Tableau 3- 3 :** *Rendement de fluorescence des matériaux (moyenne de deux essais).*

Nous remarquons que les oligomères **Ph** et **Di<sub>8</sub>** présentent des rendements quantiques de fluorescence bien supérieurs à celui du polymère. Cette différence, notamment entre les deux composés imines (**Di<sub>8</sub>** et **PI**) comportant le même fluorophore, peut s'expliquer par des interactions inter-fluorophores dans le cas de **PI**. Ces interactions peuvent conduire à la formation d'excimères [3] et donc à une inhibition de fluorescence. Nous retrouvons ce que

nous avons mentionné plus tôt, à savoir que les deux imines présentent des propriétés spectrales différentes. Ces différences et ces interactions inter-fluorophores peuvent être dues à une plus grande proximité des segments  $\pi$ -conjugués dans le cas de **PI** que dans le cas de **Di<sub>8</sub>**, le cyclohexyle étant porteur de deux segments conjugués dans le cas de **PI**.

Le classement des matériaux selon leurs rendements de fluorescence est donc le suivant :

$$\text{Di}_8 > \text{Ph} \gg \text{PI}$$

### III. Performances de détection.

Nous allons maintenant déterminer les performances de ces trois matériaux sensibles vis-à-vis de la détection d'un composé nitroaromatique (DNT). Les matériaux seront comparés selon les critères suivant : l'intensité de la réponse, la reproductibilité des essais, la réversibilité et la stabilité de la ligne de base.

#### a) Présentation de la démarche

Nous avons préparé 5 à 10 films minces pour chaque matériau. Ces films ont été réalisés par spin-coating à partir de solutions dans le THF. L'absorbance (au maximum d'absorbance) des dépôts obtenus était comprise entre 0,15 et 0,25 pour les trois composés.

Les capteurs ainsi préparés ont été testés vis-à-vis de la détection de DNT (100 ppbv sous air sec) le jour-même de leur préparation. Les vapeurs de DNT nécessaires ont été générées via le dispositif présenté au chapitre 2. Les tests de détections ont été réalisés pour chaque capteur en suivant la procédure classique utilisée au laboratoire : le capteur est exposé durant 30 minutes à l'air pour l'établissement de la ligne de base, puis 10 minutes d'exposition au nitroaromatique et enfin, 30 minutes à l'air pour évaluer la réversibilité du matériau.

Ainsi pour chaque test de détection nous déterminons :

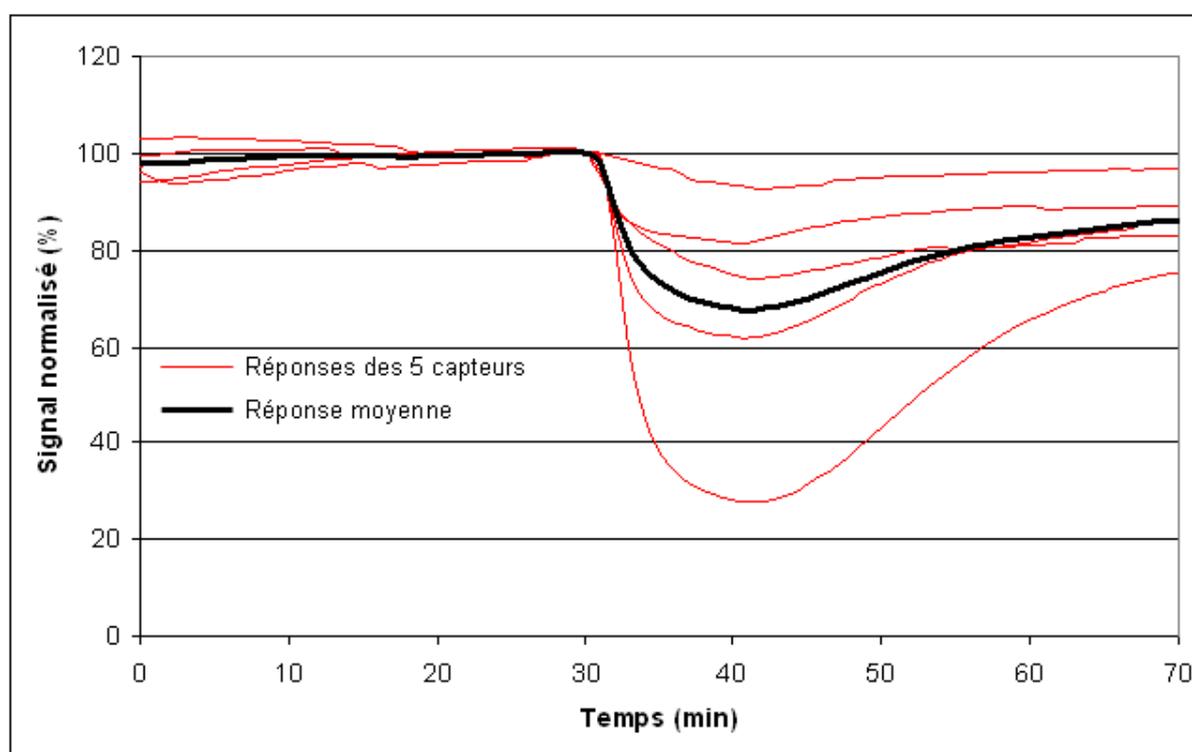
- La réponse du capteur qui correspond au pourcentage d'inhibition après 10 minutes d'exposition au DNT.
- La réversibilité du capteur après 30 minutes de retour à l'air.
- La stabilité de la ligne de base, que nous déterminons comme la pente du signal sur les trente premières minutes de l'expérience.

Enfin, pour évaluer la reproductibilité, nous avons déterminé l'écart type sur la réponse de l'ensemble des capteurs testés pour un même matériau.

Pour chaque matériau, nous présenterons l'ensemble des résultats de détection obtenus ainsi que la courbe moyenne qui en résulte.

## b) Résultats obtenus pour Ph

L'ensemble des tests de détection réalisés pour **Ph** (5 capteurs) est présenté en Figure 3- 11.



**Figure 3- 11** : Résultats de détection obtenus pour 5 capteurs utilisant **Ph** comme matériau sensible.

Tout d'abord, nous constatons que tous les essais mènent à une réponse quantifiable. **Ph** est donc bien sensible aux composés nitroaromatiques lorsqu'il est déposé sous forme de couche mince.

Cependant, nous observons une grande disparité dans les réponses obtenues. En effet, celles-ci sont comprises entre 7 et 72 % avec une réponse moyenne de 32 % et un écart type de 22. De plus, la forme des courbes obtenues diffère : pour les faibles réponses nous obtenons des décroissances linéaires voire exponentielles, tandis que pour les fortes réponses, les formes de courbes sont beaucoup plus « rondes ». Il est ainsi difficile de déterminer une courbe de détection caractéristique associée au matériau **Ph**. Ce dernier

point est gênant, car l'établissement d'un archétype de courbe de détection pour un matériau peut être nécessaire à l'élaboration d'un traitement du signal adapté.

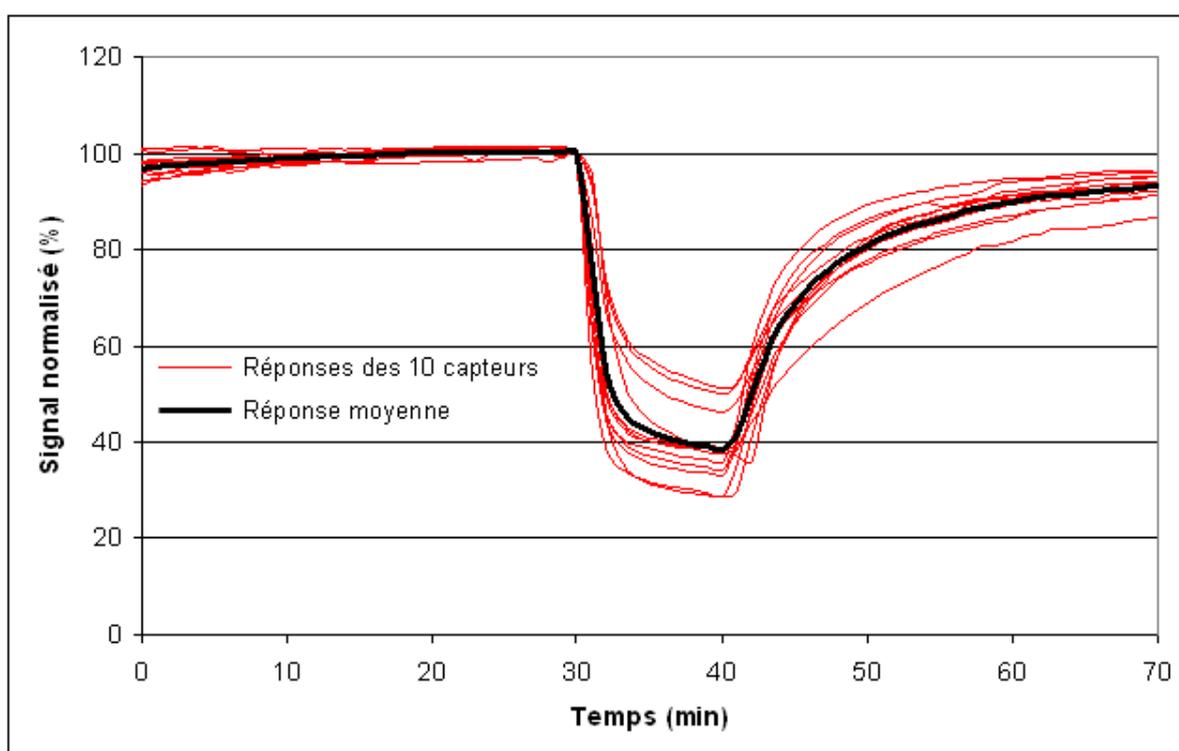
Les réversibilités mesurées varient de 33 à 66 % : là encore, la reproductibilité n'est pas satisfaisante.

Ces mauvaises reproductibilités peuvent être attribuées à la qualité médiocre des dépôts de **Ph** (cf. paragraphe 1-II-b).

Enfin, la ligne de base apparaît relativement stable avec une pente moyenne de 0,10 %/min sur les trente premières minutes d'expérience.

### c) Résultats obtenus pour $Di_8$

Les réponses obtenues pour 10 capteurs élaborés à partir de  $Di_8$  sont présentées en Figure 3- 12.



**Figure 3- 12** : Résultats de détection obtenus pour 10 capteurs utilisant  $Di_8$  comme matériau sensible.

Tous les films de  $Di_8$  testés ont donné lieu à une inhibition de fluorescence au moins égale à 50 %. Le matériau  $Di_8$  est, lui aussi, sensible aux nitroaromatiques.

Les pertes de signal enregistrées comportent deux parties : durant les 2 à 3 premières minutes d'exposition, nous observons une brusque chute de fluorescence. Après ces quelques minutes, il semble s'établir un équilibre entre les vapeurs de DNT et le matériau

sensible, conduisant à une décroissance du signal beaucoup plus douce. Cette seconde décroissance que nous qualifierons de linéaire présente une pente similaire pour tous les capteurs testés.

Les réponses mesurées sont comprises entre 50 et 71 % avec une moyenne de 61 % et un écart type de 7.

La réversibilité du matériau est presque complète. En effet, celle-ci varie de 78 à 94 % selon les capteurs avec une moyenne de 89 %.

La ligne de base est quant à elle relativement stable, la pente moyenne mesurée est de 0,11 %/min.

#### d) Résultats obtenus pour PI

En Figure 3- 13 sont représentées les réponses obtenues pour 10 capteurs utilisant **PI** comme matériau sensible.

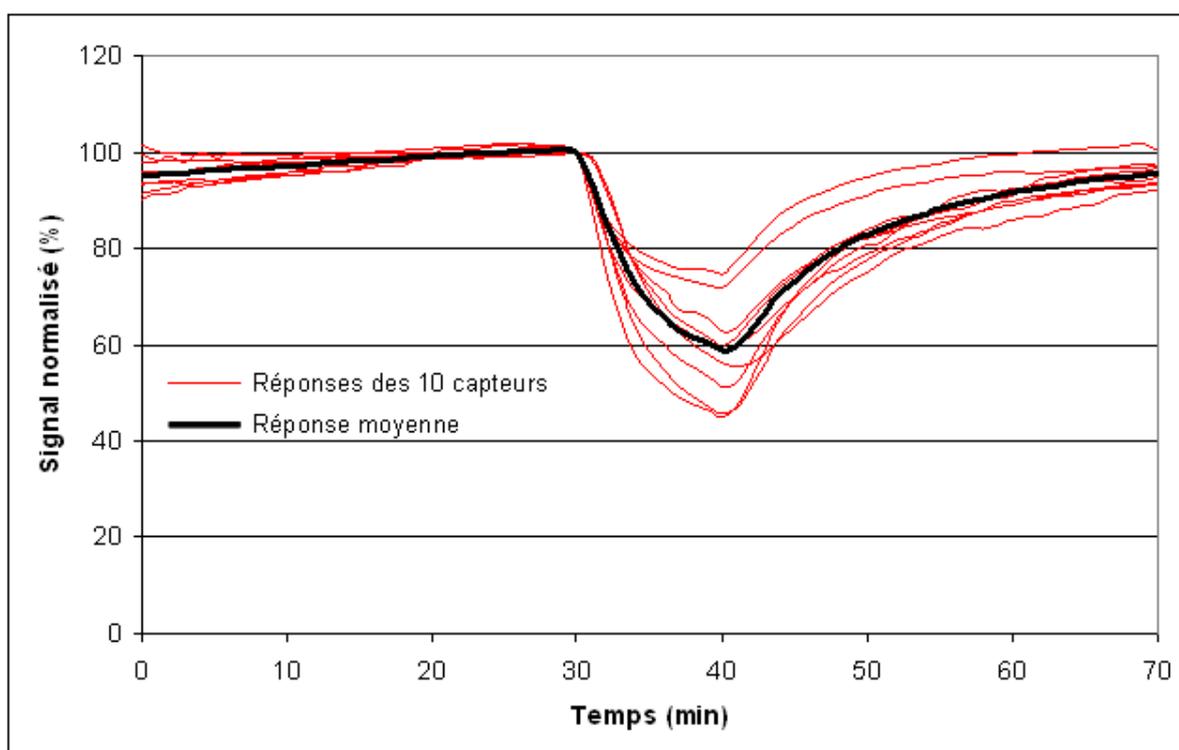


Figure 3- 13 : Résultats de détection obtenus pour 10 capteurs utilisant **PI** comme matériau sensible.

Comme pour les deux autres matériaux, tous les films de **PI** soumis au flux de composé nitroaromatique conduisent à une réponse significative.

La réponse induite par le DNT présente une pente plus douce que celle observée pour  $Di_8$ . De plus nous n'observons aucun changement de régime pour  $PI$  : la décroissance est de type exponentiel pendant toute la durée de l'exposition.

Les réponses enregistrées sont comprises entre 28 et 55 % avec une moyenne de 41 % et un écart type de 10.

Les réversibilités mesurées sont excellentes puisqu'elles varient entre 83 et 100 % avec une moyenne à 89 %.

Enfin, nous observons une ligne de base moins stable que pour les autres matériaux avec une pente moyenne de 0.16 %/min.

### e) Bilan des résultats de détection

Avec ces différentes séries de tests de détection, nous avons pu évaluer les performances de nos trois matériaux. Nous avons ainsi pu chiffrer pour chaque matériau : la réponse moyenne obtenue vis-à-vis de 100 ppbv de DNT, la réversibilité, la reproductibilité ainsi que la stabilité de la ligne de base. L'ensemble de ces résultats est présenté dans le Tableau 3- 1.

	$Ph$	$Di_8$	$PI$	Classement
Réponse moyenne	32	61	41	$Di_8 > PI > Ph$
Reproductibilité (écart type)	22	7	10	$Di_8 > PI \gg Ph$
Réversibilité moyenne	57	89	89	$Di_8 = PI > Ph$
Stabilité de la ligne de base	0,10	0,11	0,16	$Di_8 = Ph > PI$

Tableau 3- 1 : Récapitulatif des performances de détection des différents matériaux.

A partir des différents indicateurs de performances que nous avons choisis, il ressort qu'en détection le meilleur matériau est  $Di_8$  suivi de  $PI$  puis de  $Ph$ .

$$Di_8 > PI \gg Ph$$

## IV. Stabilité des matériaux suivant les conditions de stockage.

Dans le paragraphe précédent, nous avons étudié les performances de détection des matériaux le jour de leur dépôt. Cependant, dans le but de développer et de commercialiser

un détecteur, nous devons déterminer les meilleures conditions de stockage des capteurs ainsi que leur durée de vie dans ces conditions.

### a) Présentation de la démarche

Nos matériaux, comme bon nombre de composés organiques fluorescents, sont susceptibles d'être victimes de photodégradation [4, 5, 6, 7, 8], nous devons donc en tenir compte dans l'identification des conditions de stockage.

Nous avons donc choisi d'étudier l'effet de deux couples de paramètres sur la durée de vie de nos matériaux. Ces couples sont l'absence ou la présence de lumière et l'absence ou la présence d'oxygène. Nous identifions ainsi quatre modes de conservation. Pour chacun des modes nous avons préparé un film mince de chacun des matériaux afin d'étudier l'influence de ces paramètres sur la durée de vie de ces films et de déterminer le meilleur des quatre modes de conservation.

Pour cette étude nous utiliserons la terminologie suivante :

-  $O_2+h\nu$  : Les capteurs sont conservés individuellement dans des boîtes de Pétri en verre<sup>b</sup>, sous air, sans précaution vis-à-vis de la lumière du jour.

-  $O_2-h\nu$  : Les capteurs sont conservés individuellement dans des boîtes de Pétri en verre<sup>b</sup>, sous air. La protection vis-à-vis de la lumière du jour est assurée par un emballage en aluminium.

-  $Ar+h\nu$  : Les capteurs sont conservés individuellement dans des ballons en verre<sup>c</sup> (bouchés hermétiquement par des septums en caoutchouc<sup>d</sup>), sous argon, sans précaution vis-à-vis de la lumière du jour.

-  $Ar-h\nu$  : Les capteurs sont conservés individuellement dans des ballons en verre<sup>c</sup> (bouchés hermétiquement par des septums en caoutchouc<sup>d</sup>), sous argon. La protection vis-à-vis de la lumière du jour est assurée par un emballage en aluminium.

---

<sup>b</sup> Boîtes de Pétri Duroplan, SCHOTT Duran®

<sup>c</sup> Ballons de 100 mL en verre borosilicate 3.3

<sup>d</sup> Bouchons à jupe Saint-Gobain Verneret réf. 407030

Les différents capteurs sont testés à intervalles réguliers (un à plusieurs jours entre chaque test) afin d'évaluer leurs réponses vis-à-vis du DNT (100 ppbv sous air sec). Pour chaque test nous déterminerons ainsi l'efficacité et la fluorescence restante du capteur (cf. Equation 3- 1).

$$\text{Efficacité}_{j=n} (\%) = \frac{\text{Réponse du capteur}_{j=n}}{\text{Réponse du capteur}_{j=0}}$$

$$\text{Fluorescence restante}_{j=n} (\%) = \frac{\text{Fluorescence}_{j=n}}{\text{Fluorescence}_{j=0}}$$

**Equation 3- 1 :** *Equations utilisées pour le calcul de l'efficacité et de la fluorescence restante des capteurs au cours du temps (j=0 : jour du dépôt).*

## b) Résultats obtenu pour Ph

Les capteurs étudiés ont été réalisés par spin-coating à partir de solutions dans le THF. L'absorbance à 370 nm (maximum d'absorption) était comprise entre 0,15 et 0,25.

La stabilité dans le temps des capteurs à base de **Ph** n'a pas pu être étudié au-delà de quelques heures. En effet, nous avons constaté que des capteurs conservés dans le prototype éteint (ce qui revient à  $O_2-h\nu$ , sous air en l'absence de lumière) perdaient très rapidement leurs propriétés de détection.

Par exemple, un capteur possédant une réponse initiale de 37 % a vu celle-ci chuter à 5 % en cinq heures, soit une perte d'efficacité de 87%. Sur le même intervalle de temps, la fluorescence du matériau est moins affectée (perte de 15% du niveau de la fluorescence initiale). Après avoir passé une nuit dans le prototype, les capteurs utilisant **Ph** comme matériau sensible étaient incapable de détecter le DNT à 100 ppbv.

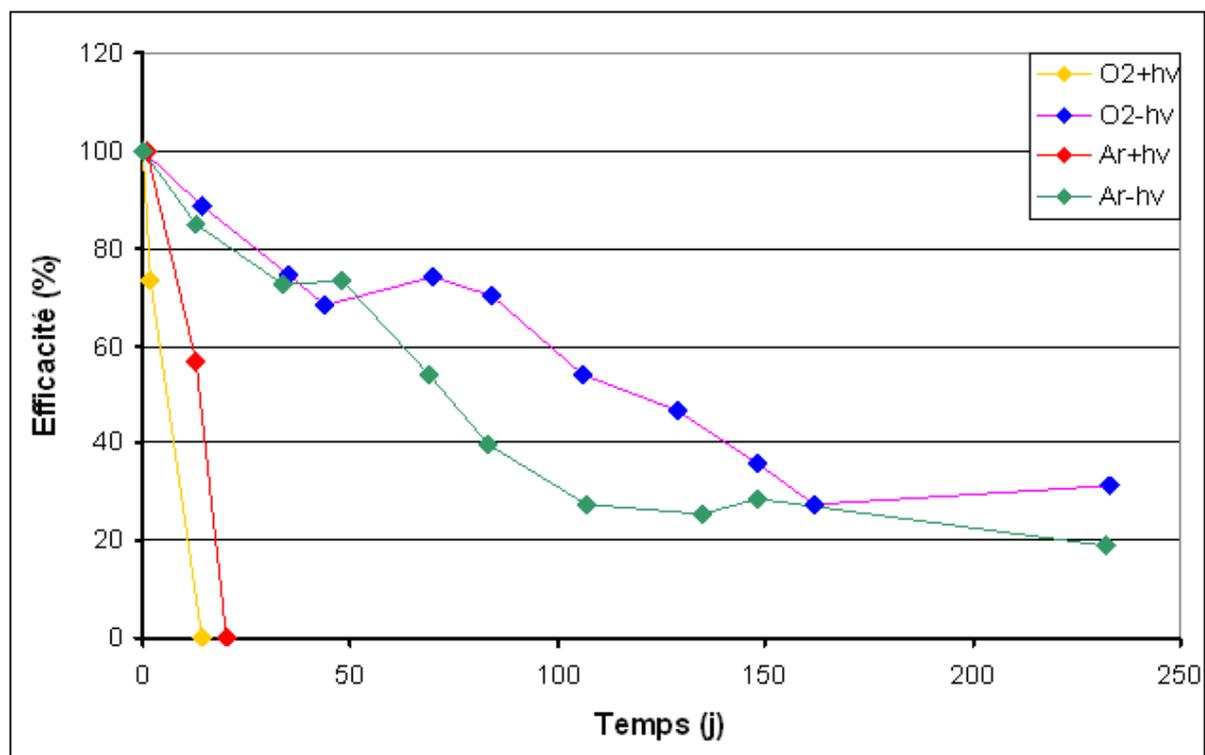
Sur un si petit intervalle de temps et avec une perte de fluorescence si faible, il semble peu probable que les capteurs soient victimes d'un phénomène de dégradation. Cependant, une restructuration du film n'est pas à exclure. Le dépôt ainsi restructuré pourrait perdre ses propriétés de détection, soit par une diminution de la surface d'échange solide/gaz, soit par une moins bonne accessibilité des segments  $\pi$ -conjugués : nous rappelons que l'établissement d'un complexe  $\pi$ - $\pi$  entre le matériau et le nitroaromatique est nécessaire au transfert d'électron photoinduit [9].

Les capteurs à base de **Ph** présentent donc une durée de vie inférieure à 24 heures, ce qui rend impossible le développement industriel d'un détecteur utilisant ce matériau.

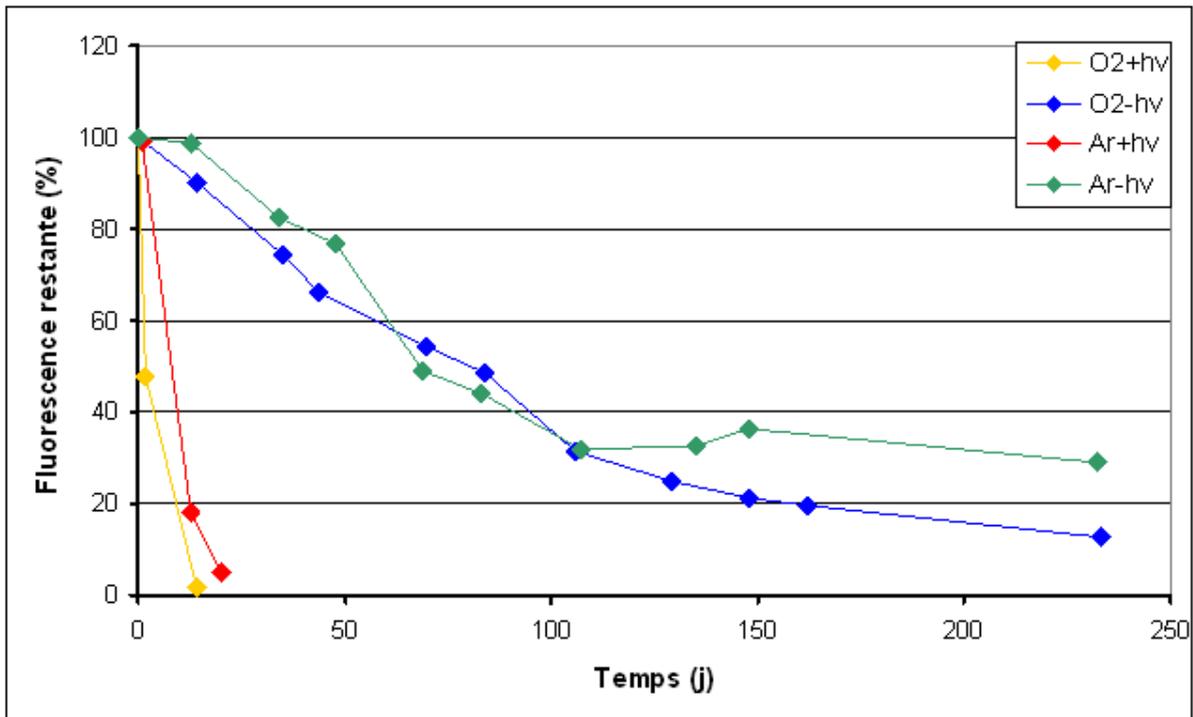
### c) Résultats obtenu pour $Di_8$

Les capteurs utilisant  $Di_8$  comme matériau sensible ont été réalisés par spin-coating à partir de solutions dans le THF. Après dépôt, l'absorbance des films à 411 nm (maximum d'absorption) était comprise entre 0,18 et 0,24. Les réponses initiales des films vis-à-vis de la détection de 100 ppbv de DNT étaient comprises entre 61 et 67 % d'inhibition de fluorescence.

Les évolutions des efficacités et des fluorescences des films sont présentées en Figure 3- 14 et Figure 3- 15.



**Figure 3- 14 :** Evolutions des efficacités des films de  $Di_8$  vis-à-vis de la détection de DNT (100 ppbv) en fonction des conditions de stockage.



**Figure 3- 15 :** Evolutions des fluorescences des films de  $Di_8$  en fonction des conditions de stockage.

La Figure 3- 14 nous indique que c'est la lumière qui joue un rôle primordial dans la perte d'efficacité et dans la dégradation des films de  $Di_8$ . En effet, les capteurs conservés sans précautions vis-à-vis de la lumière ( $O_2+h\nu$  et  $Ar+h\nu$ ) perdent rapidement leur capacité de détection et sont, après une vingtaine de jours, incapables de détecter le DNT à 100 ppbv. Leurs homologues conservés à l'abri de la lumière ( $O_2-h\nu$  et  $Ar-h\nu$ ) conservent quant à eux des efficacités supérieures ou égales à 20 % jusqu'à 230 jours après leur réalisation.

En l'absence de lumière ( $-h\nu$ ), nous n'observons aucune différence entre les films conservés sous air ( $O_2$ ) ou sous argon ( $Ar$ ). En effet, si l'argon permet d'augmenter de 5 à 7 jours la durée de vie des capteurs conservés sans protection vis-à-vis de la lumière, aucune amélioration n'est obtenue pour leurs homologues conservés à l'obscurité.

Dans tous les cas, ces pertes d'efficacité sont corrélées avec une perte de fluorescence des capteurs.

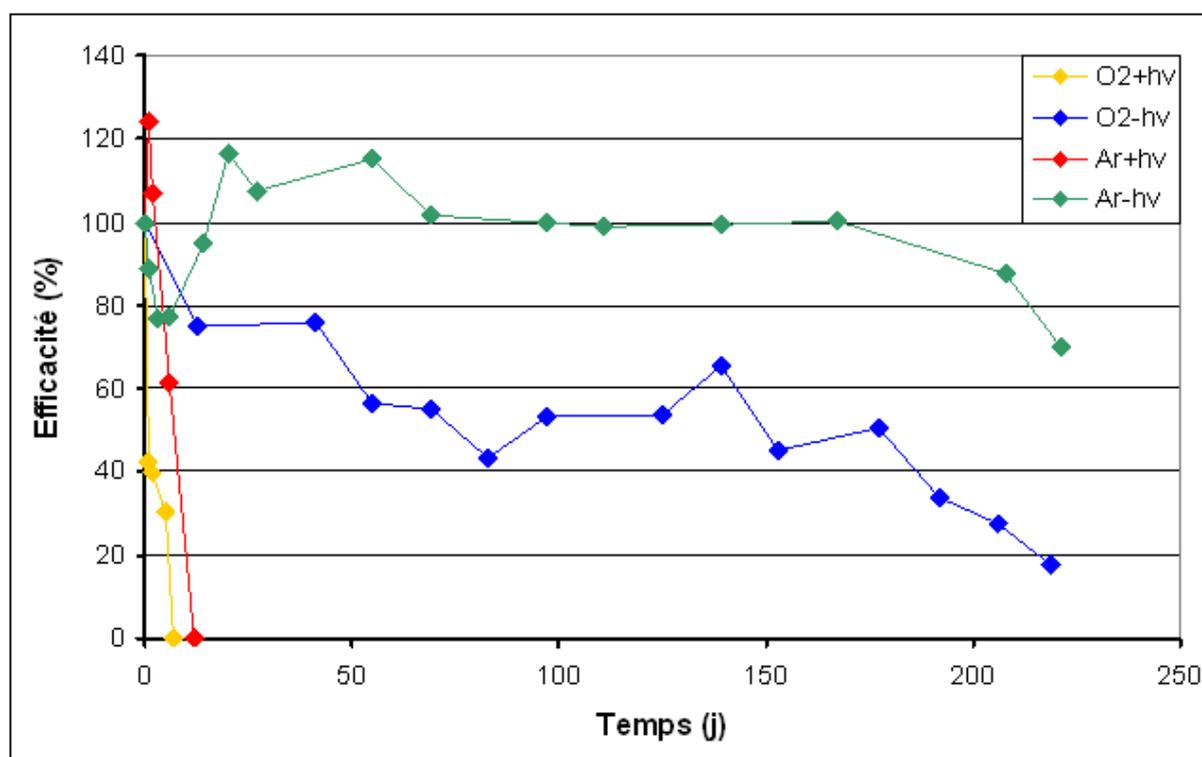
Toutes ces observations nous indiquent que le processus lié au vieillissement de nos capteurs est un phénomène de photo-oxydation : une dégradation résultant de l'action conjointe de l'oxygène et de la lumière.

Ainsi, les conditions de stockage que nous préconisons pour ces capteurs sont celles correspondant à  $O_2-h\nu$ , c'est-à-dire une conservation des films sous air à l'abri de la lumière. Nous remarquerons que ces conditions correspondent à l'état dans lequel se trouve le capteur lorsque le prototype est éteint.

#### d) Résultats obtenu pour PI

Les capteurs à base de **PI** que nous avons étudiés ont été élaborés par spin-coating à partir de solutions dans le THF. L'absorbance des films obtenus à 396 nm (maximum d'absorption) était comprise entre 0,18 et 0,23 après dépôt. Les réponses initiales des capteurs étudiés vis-à-vis de la détection de DNT à 100 ppbv, étaient comprises entre 33 et 55 %.

Les évolutions des efficacités et des fluorescences des films sont présentées en Figure 3- 16 et Figure 3- 17.



**Figure 3- 16 :** Evolutions des efficacités des films de **PI** vis-à-vis de la détection de DNT (100 ppbv) en fonction des conditions de stockage.

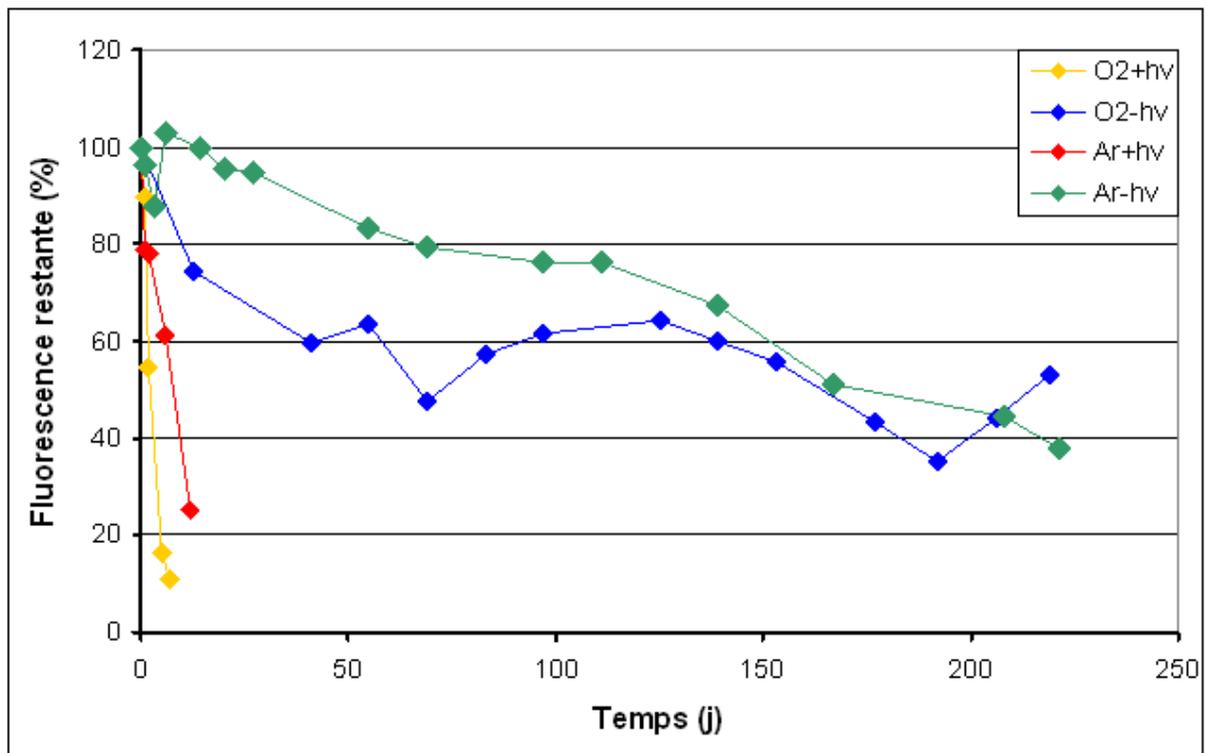


Figure 3- 17 : Evolutions des fluorescences des films de **PI** en fonction des conditions de stockage.

Nous remarquons en Figure 3- 16, que comme ceux utilisant **Di<sub>8</sub>**, les capteurs utilisant **PI** comme matériau perdent très rapidement leur capacité de détection lorsqu'ils sont conservés à la lumière. Ainsi, leur durée de vie est inférieure à 15 jours. Les capteurs conservés à l'abri de la lumière conservent, quant à eux, des efficacités allant de 20 % pour les capteurs conservés sous air à 70 % pour les capteurs conservés sous argon, et ce jusqu'à 220 jours après leur préparation.

L'effet de l'argon est plus net sur les films de **PI** que sur ceux de **Di<sub>8</sub>**. En effet, les films conservés sous argon conservent de meilleures efficacités que leurs homologues conservés sous air.

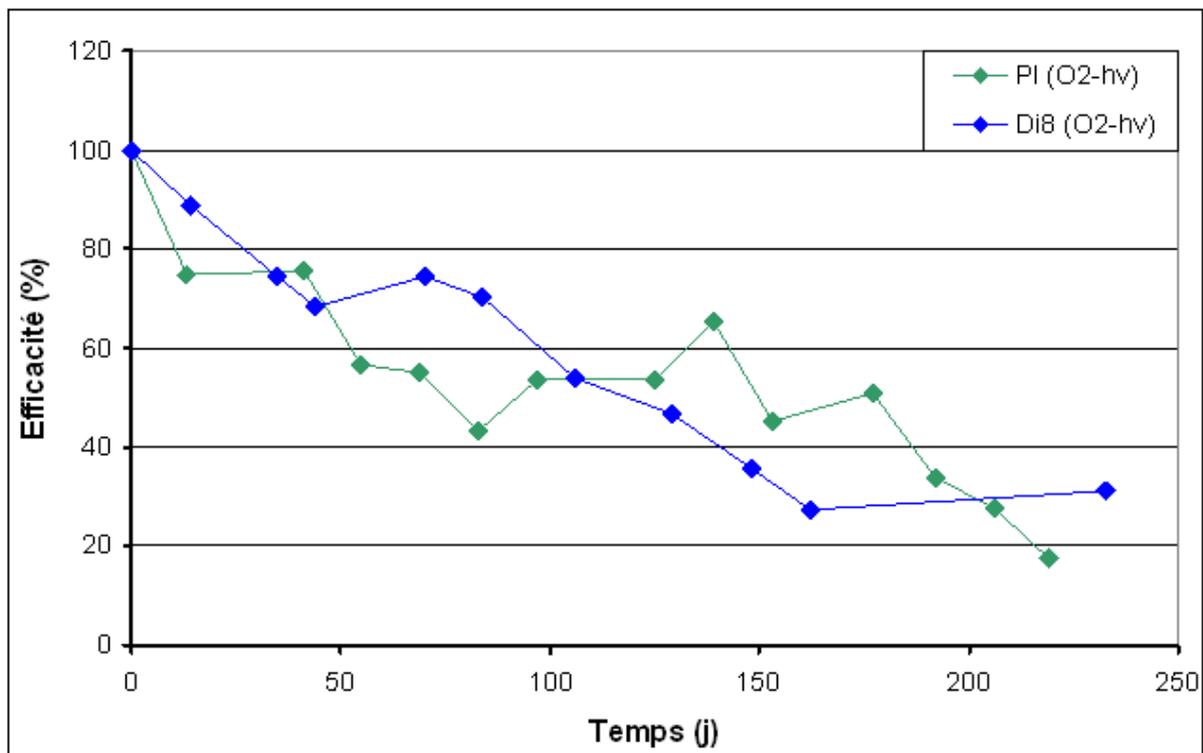
Encore une fois cette perte d'efficacité est corrélée à une chute importante de fluorescence (Cf. Figure 3- 17), sauf en ce qui concerne le capteur Ar-hv, qui conserve une bonne efficacité tandis que sa fluorescence décroît.

Ainsi, nous préconisons de conserver les capteurs à base de **PI** sous atmosphère inerte à l'abri de la lumière.

### e) Bilan de l'étude de stabilité

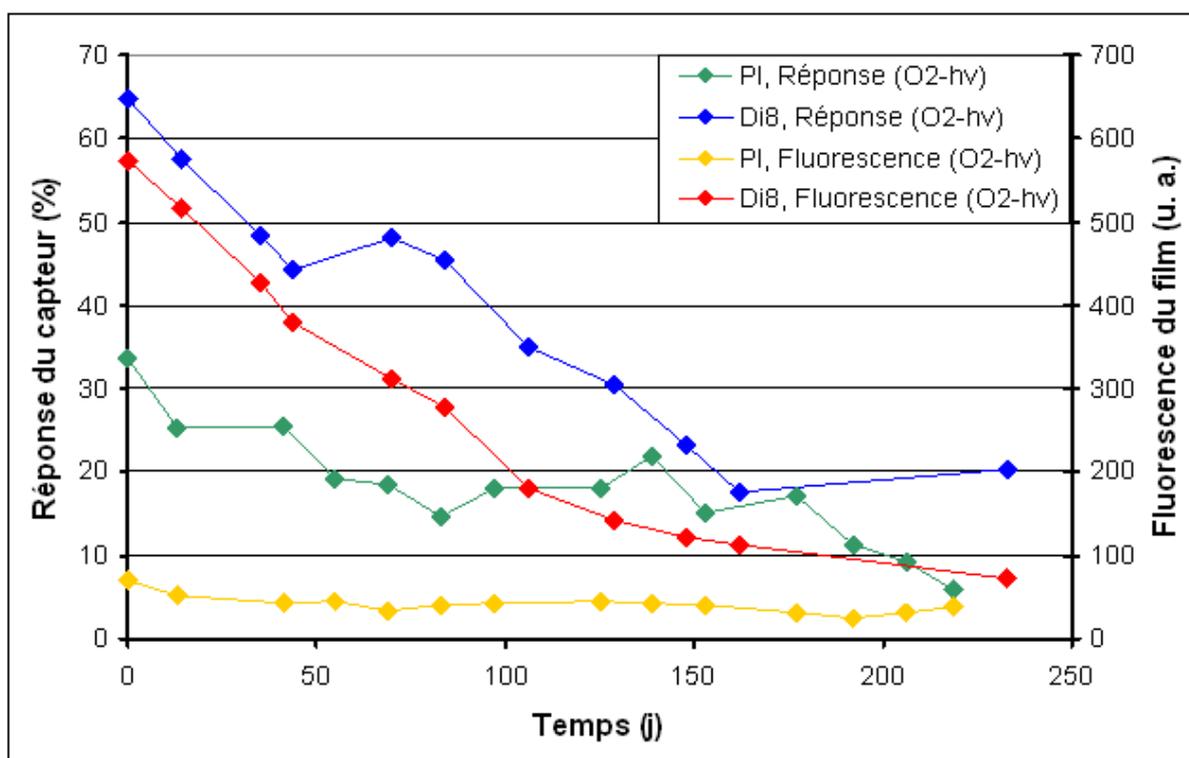
Tout d'abord, il ressort de notre étude que les films de **Ph** ne sont pas stables dans le temps. En effet, ceux-ci perdent leur capacité de détection en quelques heures, ce qui les rend inutilisables en détection.

Les deux autres matériaux (**Di<sub>8</sub>** et **PI**) ont démontré, lorsqu'ils sont conservés à l'abri de la lumière, leur capacité à détecter le DNT à 100 ppbv jusqu'à 200 jours après la préparation des capteurs.



**Figure 3- 18** : Evolutions des efficacités des capteurs à base de **Di<sub>8</sub>** et **PI** conservés sous air à l'abri de la lumière.

Comme nous pouvons le voir en Figure 3- 18, les deux matériaux évoluent au même rythme lorsqu'ils sont conservés sous air à l'abri de la lumière, ces conditions correspondant à un stockage dans le détecteur éteint. Ils sont donc équivalents en termes de stabilité. Cependant, nous avons déjà montré aux paragraphes 1-II-d) et 1-III-e) que le matériau **Di<sub>8</sub>** présentait des performances initiales telles que le rendement de fluorescence et la réponse du capteur supérieures à celles de **PI**. Il semble donc judicieux de comparer les données brutes, non normalisées, afin de juger des évolutions des performances d'un matériau par rapport à l'autre. Ces résultats sont présentés en Figure 3- 19.



**Figure 3- 19 :** Evolutions des réponses (vis-à-vis du DNT à 100 ppbv) et des fluorescences des films de **PI** et **Di<sub>8</sub>** conservés sous air à l'abri de la lumière. Absorbance 0,22 pour les deux films.

Nous constatons que la réponse obtenue pour un capteur revêtu de **Di<sub>8</sub>** est supérieure à celle obtenue pour son homologue revêtu de **PI**, et cela jusqu'à 150 jours après préparation. La fluorescence de **Di<sub>8</sub>** reste, quant à elle, supérieure à celle de **PI** pendant les 230 jours qu'a duré l'étude. Nous rappelons qu'un niveau de fluorescence élevé après plusieurs mois est important pour conserver un ratio signal/bruit avantageux.

Le classement que nous obtenons en regard de la stabilité des matériaux est donc le suivant :

$$\text{Di}_8 = \text{PI} \gg \text{Ph}$$

## V. Détermination du matériau de travail.

Dans cette partie nous avons cherché à déterminer, parmi trois matériaux d'une même famille (dont deux oligomères et un polymère) lequel serait le plus adapté pour répondre à notre besoin pour la détection de nitroaromatiques en phase gazeuse. De ce fait, nous avons comparé différents paramètres tels que la facilité de synthèse, de mise en forme, les

performances en détection et la stabilité. Les résultats de cette étude sont présentés dans le Tableau 3- 4. Pour chaque paramètre, nous avons identifié par une case **verte** le meilleur des trois matériaux, les autres sont identifiés par une case **rouge**.

		Ph	Di <sub>8</sub>	PI
<b>Facilité de synthèse</b>				
<b>Mise en forme</b>	<b>Facilité de mise en œuvre</b>			
	<b>Qualité des dépôts</b>			
<b>Rendement de fluorescence à l'état solide</b>		33%	41%	10%
<b>Performances en détection</b>	<b>Réponse</b>	32%	61%	41%
	<b>Reproductibilité</b>			
	<b>Réversibilité</b>	57%	89%	89%
	<b>Stabilité de la ligne de base</b>			
<b>Stabilité</b>		< 24 h	> 200 jours	> 200 jours

**Tableau 3- 4 :** *Résumé des points positifs et négatifs des matériaux étudiés.*

Des résultats présentés dans le Tableau 3- 4 il découle que le matériau **Di<sub>8</sub>** est le plus capable de répondre à notre besoin. En effet, ce matériau est facile à mettre en œuvre, il possède un bon rendement de fluorescence à l'état solide, il présente les meilleures performances de détection et il s'est montré capable de détecter le DNT (100 ppbv) jusqu'à 230 jours après avoir été mis en forme (conservation à l'abri de la lumière).

Ainsi, nous choisissons **Di<sub>8</sub>** comme matériau de travail vis-à-vis de la détection de nitroaromatiques pour le reste de l'étude.

## 2. Détermination des paramètres optimaux de mise en œuvre

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons comparé trois matériaux à notre disposition et nous avons déterminé que  $Di_8$  était le plus adapté pour répondre à notre problématique de détection de composés nitroaromatiques.

Dans cette partie, nous allons nous pencher sur l'étude des paramètres de mise en forme de ce composé. Ainsi, nous chercherons à déterminer parmi les méthodes de dépôt dont nous disposons, celle qui permettra d'optimiser la réponse de détection. De même l'influence du solvant utilisé lors de la mise en forme sera examinée ainsi que l'utilité d'un recuit des films.

### I. Influence de la méthode de dépôt sur la réponse des capteurs.

Nous avons cherché à déterminer les paramètres de mise en œuvre qui permettent d'obtenir les meilleures performances de détection. Les paramètres étudiés sont :

- Le mode de transduction. Jusqu'à maintenant nous avons utilisé la fluorescence comme mode de transduction. Cependant, comme nous l'avons évoqué au chapitre 1, nous avons accès à des dispositifs à microbalances à quartz. Ainsi, ces deux modes de transductions seront étudiés afin de déterminer lequel des deux est le plus adapté à notre matériau.

- La technique de dépôt. Nous rappelons que les méthodes à notre disposition sont : le Spin-coating, le Spray, le Jet d'encre, la Sublimation et le Dip-coating.

- L'épaisseur du film (quantité de matière déposée).

#### a) Présentation de la démarche

Deux à trois capteurs correspondant à chacune des trois épaisseurs étudiées sont préparés pour chacune des méthodes de dépôt et pour chacun des deux modes de transduction. La quantité de matière déposée est indirectement évaluée par spectrométrie UV pour les capteurs utilisés en fluorescence. Les trois épaisseurs étudiées correspondent à des absorbances mesurées à 411 nm (maximum d'absorption) de  $0,15 \pm 0,05$  ;  $0,25 \pm 0,05$  et  $0,50 \pm 0,05$ . Pour les films réalisés sur microbalance à quartz, le matériau n'est déposé

que sur une des deux faces et la quantité déposée est mesurée par différence entre la fréquence du quartz nu et la fréquence une fois revêtu. Les épaisseurs étudiées correspondent à des variations de fréquence de  $10 \pm 1$  kHz ;  $15 \pm 1$  kHz et  $20 \pm 1$  kHz, soit des masses déposées comprises entre 10 et 20  $\mu\text{g}$ .

Pour obtenir ces épaisseurs, nous avons fait varier :

- la concentration de la solution utilisée pour les dépôts par Jet d'encre et Spin-coating.
- le nombre de couches déposées pour le Spray.
- la vitesse de retrait pour le Dip-coating.
- le temps de dépôt pour la Sublimation.

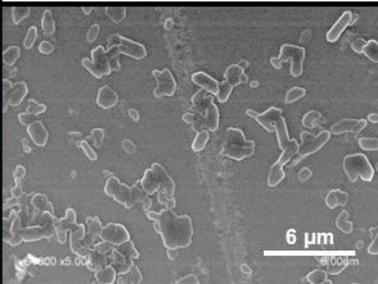
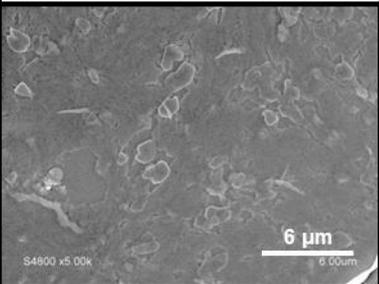
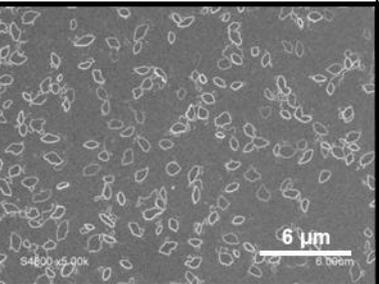
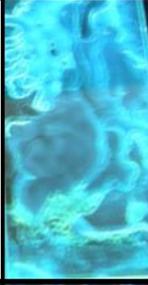
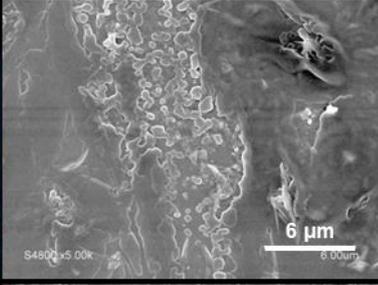
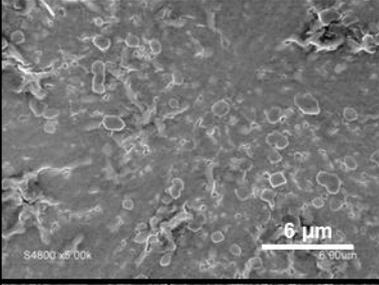
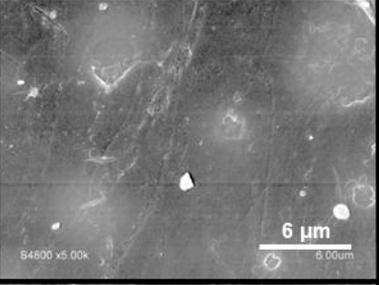
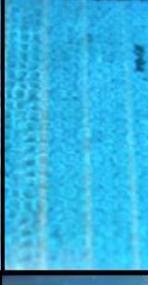
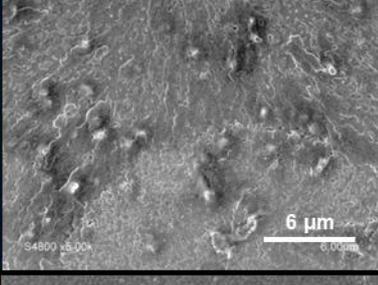
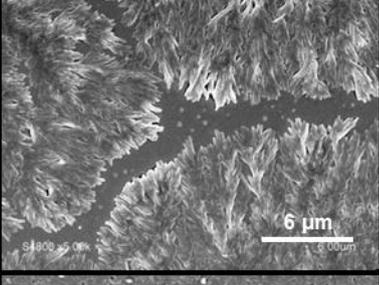
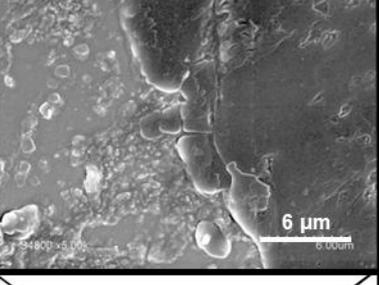
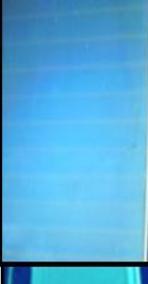
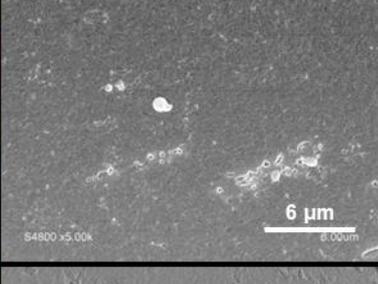
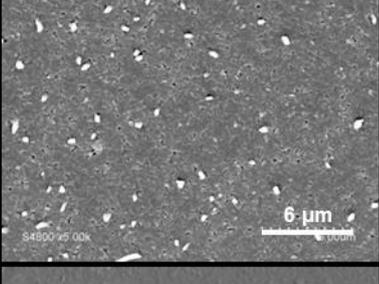
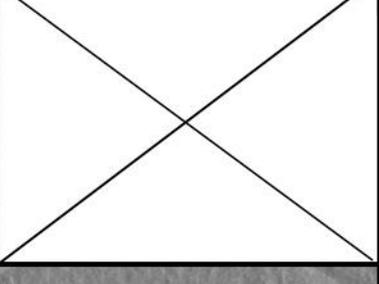
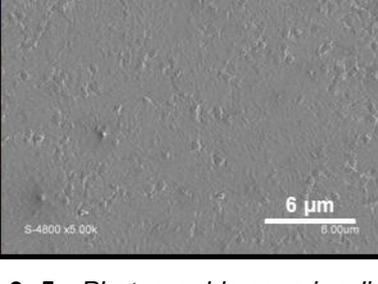
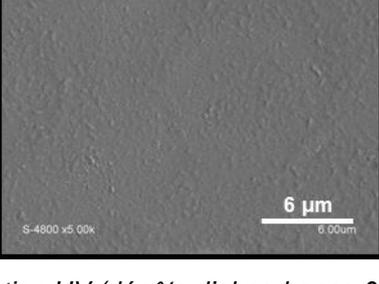
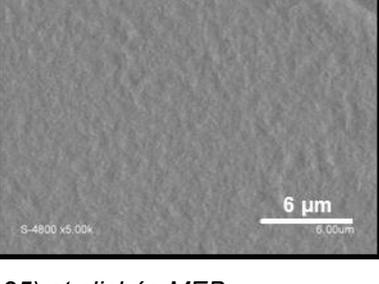
Au cours de cette étude, nous n'avons pas cherché à optimiser ou à étudier l'influence des paramètres inhérents à chaque technique, tels que la vitesse de rotation pour le Spin-coating, la taille de la buse pour le jet d'encre, etc.

Pour toutes les méthodes de dépôt par voie humide, le solvant utilisé est le THF.

Les performances de détection des capteurs sont ensuite évaluées vis-à-vis de deux tests de détection sous air sec : le premier à 100 ppbv de DNT et le second à 800 ppmv d'acétate d'éthyle. Cet interférent permettra de déterminer la sélectivité obtenue. Le dispositif de génération de vapeur utilisé est celui décrit au chapitre 2 et les capteurs sont testés selon la procédure classique utilisée au laboratoire (Cf. chapitre 2).

## **b) Qualité des dépôts**

Afin d'apprécier la qualité des films obtenus via les différentes méthodes de dépôt, nous avons réalisé des photographies optiques de ceux-ci sous irradiation UV ( $\lambda = 365$  nm) ainsi que des clichés MEB. Ces photographies et clichés sont présentés dans le Tableau 3- 5 pour l'ensemble des films obtenus. En ce qui concerne la Sublimation, il n'a pas été possible d'obtenir de film d'absorbance supérieure à 0,3. Ne seront donc présentés que les résultats pour les absorbances  $0,15 \pm 0,05$  et  $0,25 \pm 0,05$ .

	Photos (sous UV)	Clichés MEB (grossissement 5000)		
		Abs = $0,15 \pm 0,05$	Abs = $0,25 \pm 0,05$	Abs = $0,50 \pm 0,05$
Spin-coating				
Spray				
Jet d'encre				
Sublimation				
Dip-coating				

**Tableau 3- 5 :** Photographie sous irradiation UV (dépôts d'absorbance 0,25) et clichés MEB (grossissement 5000) de capteurs réalisés à partir de  $Di_8$  pour la détection par fluorescence.

Tout d'abord, si nous nous penchons sur les photographies optiques présentées dans le Tableau 3- 5, nous pouvons remarquer que les dépôts réalisés par Spin-coating, Sublimation et Dip-coating sont très homogènes d'un point de vue macroscopique. En ce qui

concerne les films réalisés par Jet d'encre, on identifie très clairement les gouttes de matériau déposées sur le substrat de verre. Enfin, la photographie du dépôt par Spray révèle un dépôt très hétérogène.

Comme nous l'avons vu précédemment, les clichés MEB des dépôts réalisés par Spin-coating révèlent la présence d'amas (probablement cristallisés) dont la taille peut varier de quelques centaines de nanomètres à un micron selon l'épaisseur du film. La présence de ces amas confère de la rugosité au film, augmentant ainsi la surface d'échange avec la phase gazeuse.

Les films réalisés par Spray comportent eux aussi à leur surface des objets de taille supérieure à la centaine de nanomètres. Cependant les clichés réalisés révèlent également des zones très homogènes présentant une forte densité de matière. Ces zones denses présentent peu de surface accessible.

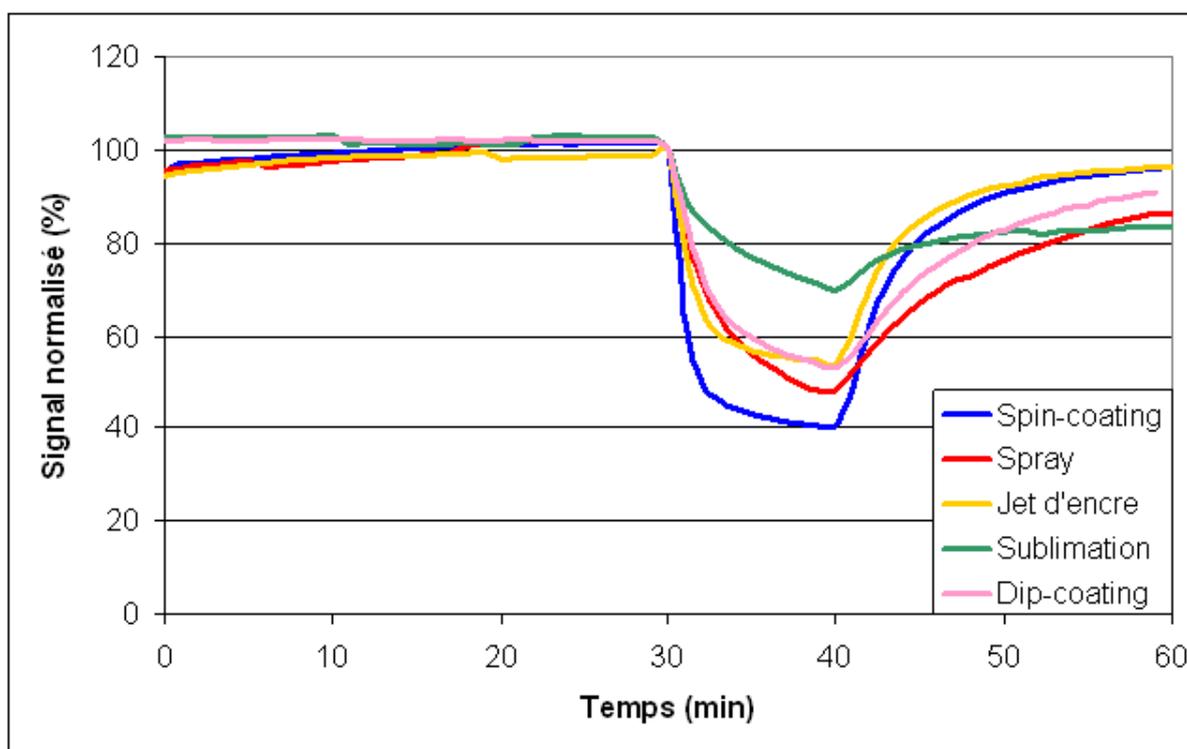
A l'échelle microscopique comme macroscopique, la délimitation des gouttes déposées par jet d'encre est très nette. Les dépôts réalisés par cette technique présentent, à la surface du film, des dendrites de taille supérieure à 1  $\mu\text{m}$ . Cependant, comme nous l'avons observé pour les dépôts réalisés par Spray, les films réalisés par Jet d'encre présentent des zones de forte densité.

Les films réalisés par sublimation révèlent une surface relativement homogène avec cependant la présence en surface d'objets (probablement des cristallites) de petite taille : entre dix et cent nanomètres.

Enfin, les films obtenus par Dip-coating présentent des surfaces très homogènes. Néanmoins, nous pouvons remarquer à la surface de ces films des objets de forme comparable à ceux observés pour les dépôts par Spin-coating mais de taille plus petite puisqu'ils atteignent au maximum 500 nm.

### **c) Résultats obtenus par fluorescence**

En Figure 3- 20 sont représentées les réponses au DNT obtenues par fluorescence pour chacune des méthodes de dépôt étudiées.

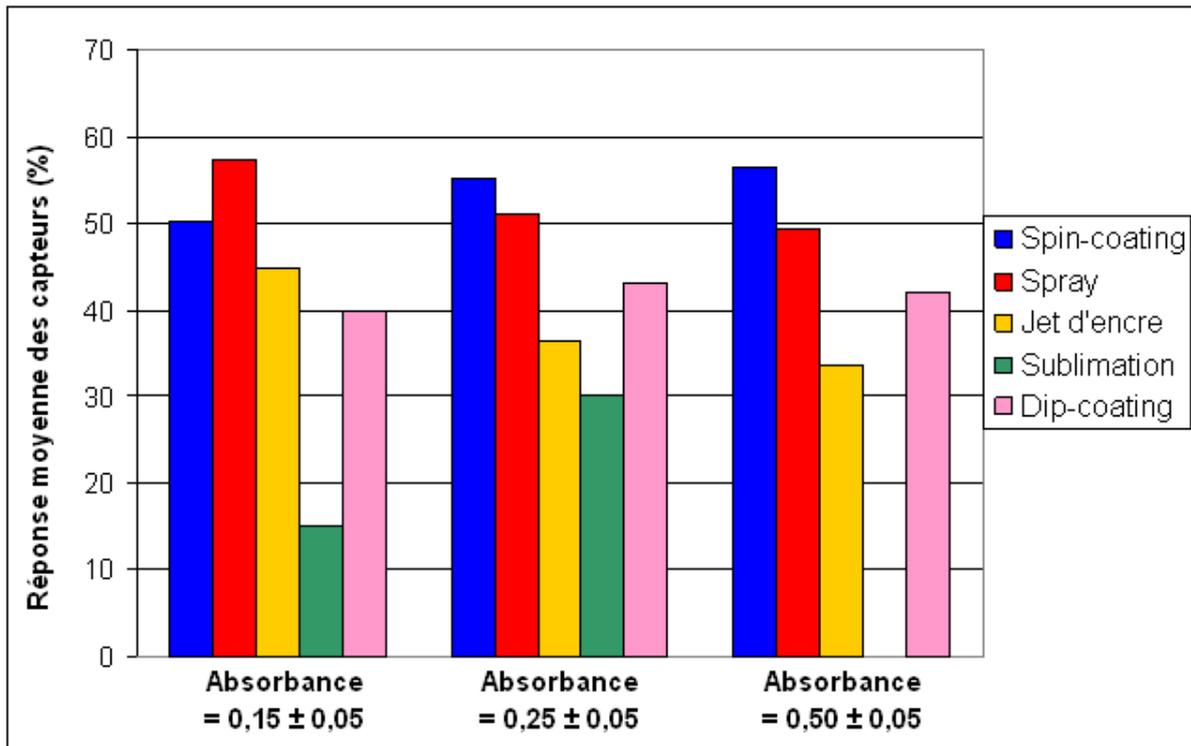


**Figure 3- 20** : Comparaison des réponses obtenues par fluorescence (DNT 100 ppbv) pour les différentes techniques de dépôts (absorbance des films de  $Di_8$  :  $0,25 \pm 0,05$ ).

Pour toutes les techniques de dépôt utilisées, une nette inhibition de fluorescence est observée. Cependant, les réponses observées se différencient selon trois points :

- L'intensité de la réponse après dix minutes d'exposition.
- Les formes des courbes diffèrent également : nous observons dans le cas des dépôts par Spin-coating et Jet d'encre une brusque chute de fluorescence dans les deux premières minutes, suivie d'une décroissance linéaire. Pour les autres techniques, la décroissance initiale, plus douce se poursuit sur toute la durée de l'exposition.
- Enfin, la réversibilité dépend de la méthode de dépôt employée. Celle-ci est : supérieure à 90 % pour le Spin-coating et le Jet d'encre, comprise entre 70 et 80 % pour le Spray et le Dip-coating, tandis qu'elle n'excède pas les 50 % pour la Sublimation.

En Figure 3- 21 sont présentées les réponses moyennes au DNT (100 ppbv) obtenues pour chaque méthode de dépôt et pour les trois absorbances étudiées. Nous rappelons qu'il n'a pas été possible d'obtenir des films d'absorbance supérieure à 0,3 par Sublimation.



**Figure 3- 21 :** Comparaison des réponses moyennes (à 100 ppbv de DNT) des capteurs fluorescents élaborés selon les différentes méthodes de dépôt.

Comme nous pouvons le remarquer, les techniques de dépôts conduisant aux réponses de plus forte amplitude sont le Spin-coating et le Spray (50 à 58 % d'inhibition de fluorescence), tandis que la Sublimation se révèle être la technique menant à de moins bonnes performances (15 à 30 % d'inhibition). Ces résultats semblent très peu dépendants de l'épaisseur (absorbance) des films étudiés. « L'épaisseur » optimale correspond donc au meilleur compromis entre intensité du signal de fluorescence et quantité de matière nécessaire à la réalisation du dépôt. Dans notre cas, ce compromis correspond à une absorbance de 0,2.

Nous remarquons que les techniques conduisant aux meilleures réponses (Spin-coating et Spray) sont celles dont les clichés MEB ont révélé une forte rugosité. La sublimation, qui conduit à un dépôt plus lisse et homogène s'avère être la technique la moins performante.

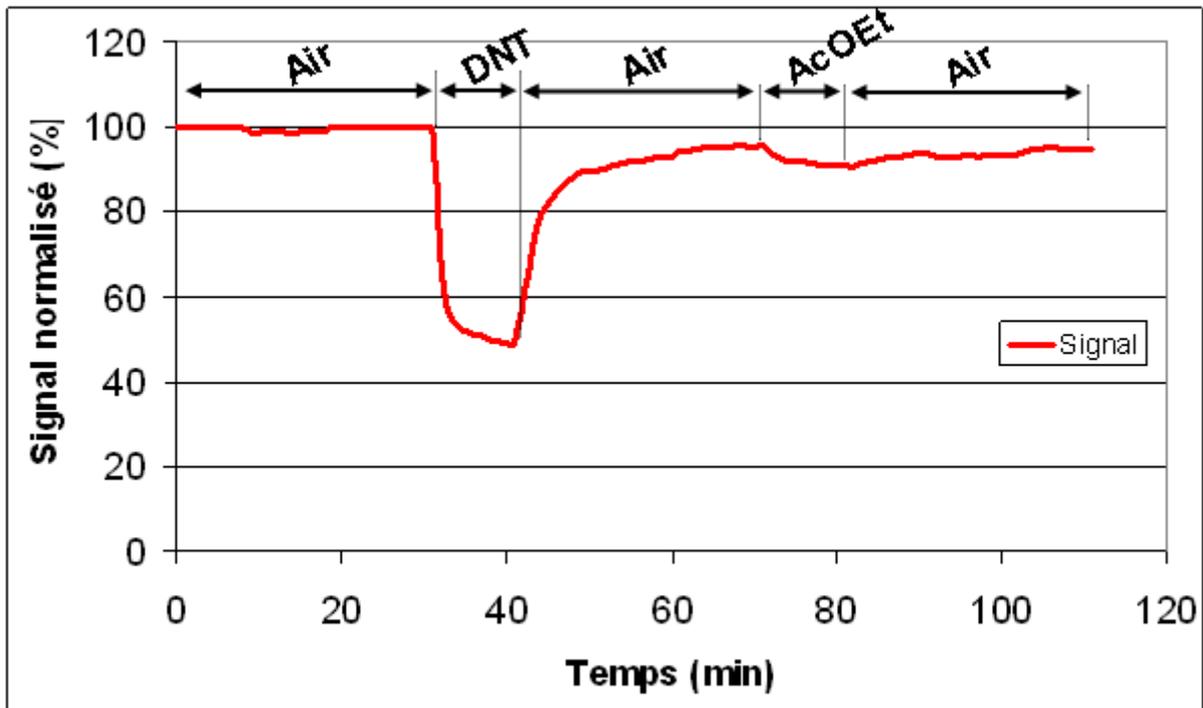


Figure 3- 22 : Exemple de réponses obtenues au DNT (100 ppbv) et à l'acétate d'éthyle (800 ppmv) pour un film d'absorbance  $0,25 \pm 0,05$  élaboré par spin-coating.

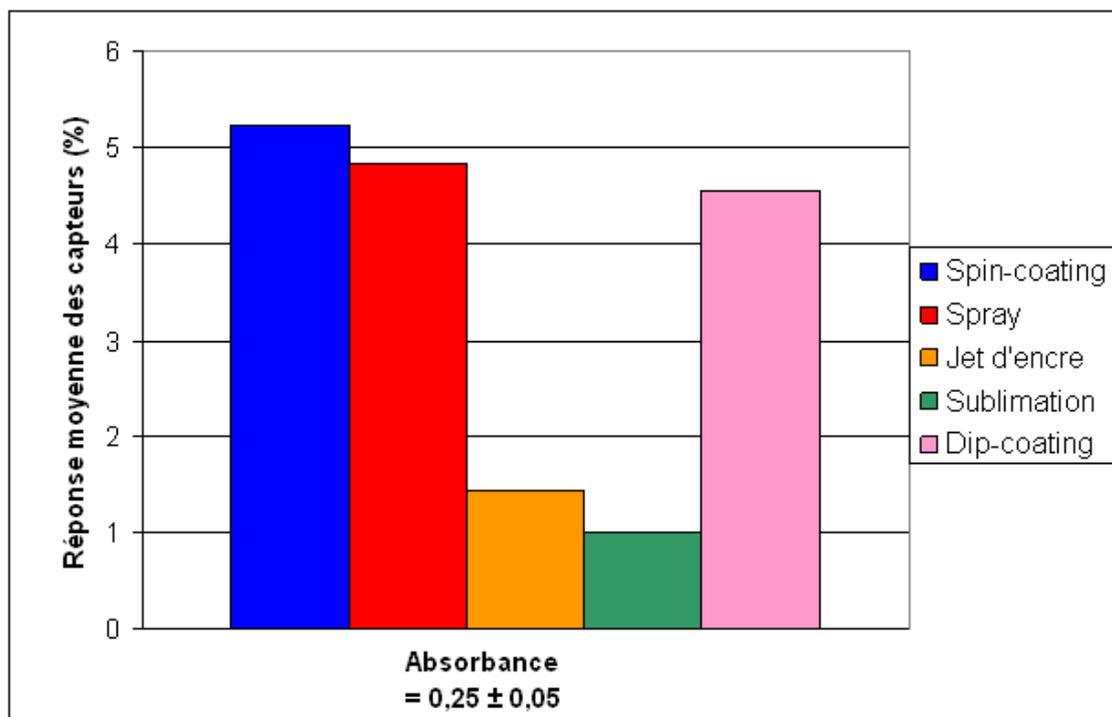


Figure 3- 23 : Comparaison des réponses moyennes (à 800 ppmv d'acétate d'éthyle) des capteurs fluorescents préparés selon les différentes méthodes de dépôt.

La Figure 3- 22 présente un exemple de réponses obtenues au DNT (100 ppbv) et à l'acétate d'éthyle (800 ppmv). Les réponses obtenues pour l'acétate d'éthyle (800 ppmv), en

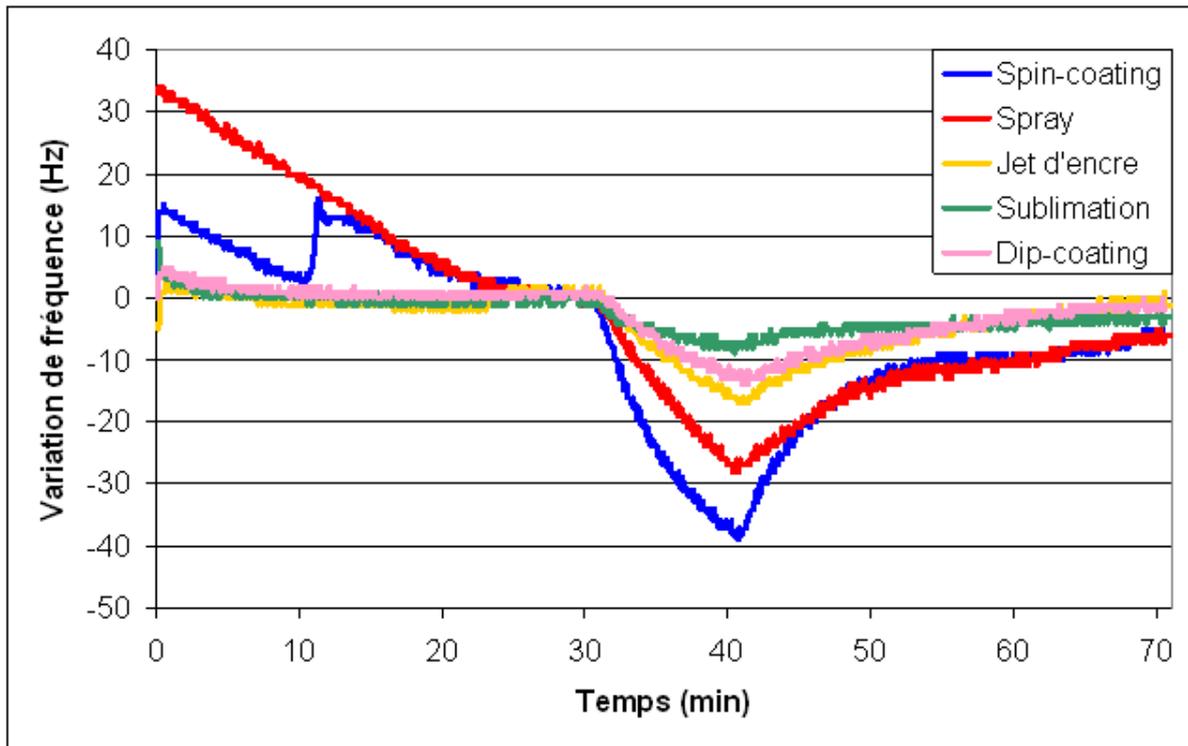
fonction des méthodes de dépôt étudiées, pour les films d'absorbance égale à  $0,25 \pm 0,05$  sont présentées en Figure 3- 23 (des résultats semblables sont obtenus quelle que soit l'épaisseur des films). Nous pouvons remarquer que l'acétate d'éthyle conduit à des réponses de très faibles amplitudes (1 à 5 % d'inhibition). La forme de la réponse à l'acétate d'éthyle semble exponentielle, comme-celle obtenue pour le DNT, cependant la très faible intensité de la réponse ne permet pas de l'affirmer. De plus le classement des méthodes de dépôt selon la réponse à l'acétate d'éthyle est le même que celui que nous obtenons pour le DNT.

Pour évaluer la sélectivité, nous ne pouvons pas nous contenter de comparer les réponses obtenues car les deux analytes, DNT et acétate d'éthyle, ne sont pas testés à la même concentration. Les valeurs pertinentes à comparer sont celles des sensibilités c'est-à-dire, le rapport de la réponse à la concentration en analyte. A partir des Figure 3- 21 et Figure 3- 23 nous pouvons déterminer ces sensibilités au DNT et à l'acétate d'éthyle pour les films d'absorbance  $0,25 \pm 0,05$ . Ainsi nous obtenons des sensibilités comprises entre 0,30 et 0,55 %/ppbv pour le DNT (à 100 ppbv) et entre  $1.10^{-6}$  et  $5.10^{-6}$  %/ppbv pour l'acétate d'éthyle. Le matériau  $Di_8$  est donc cent à deux cent mille fois plus sensible au DNT qu'à l'acétate d'éthyle quelle que soit la méthode de dépôt utilisée.

#### **d) Résultats obtenus par microbalance à quartz**

Préalablement aux essais sur les microbalances à quartz revêtues de  $Di_8$ , nous avons réalisé un test de détection au DNT (100 ppbv) et à l'acétate d'éthyle (800 ppmv) sur une microbalance vierge. Aucune réponse n'a été enregistrée pour le DNT, tandis qu'une perte de fréquence de 6 Hz est mesurée lors de l'exposition à l'acétate d'éthyle.

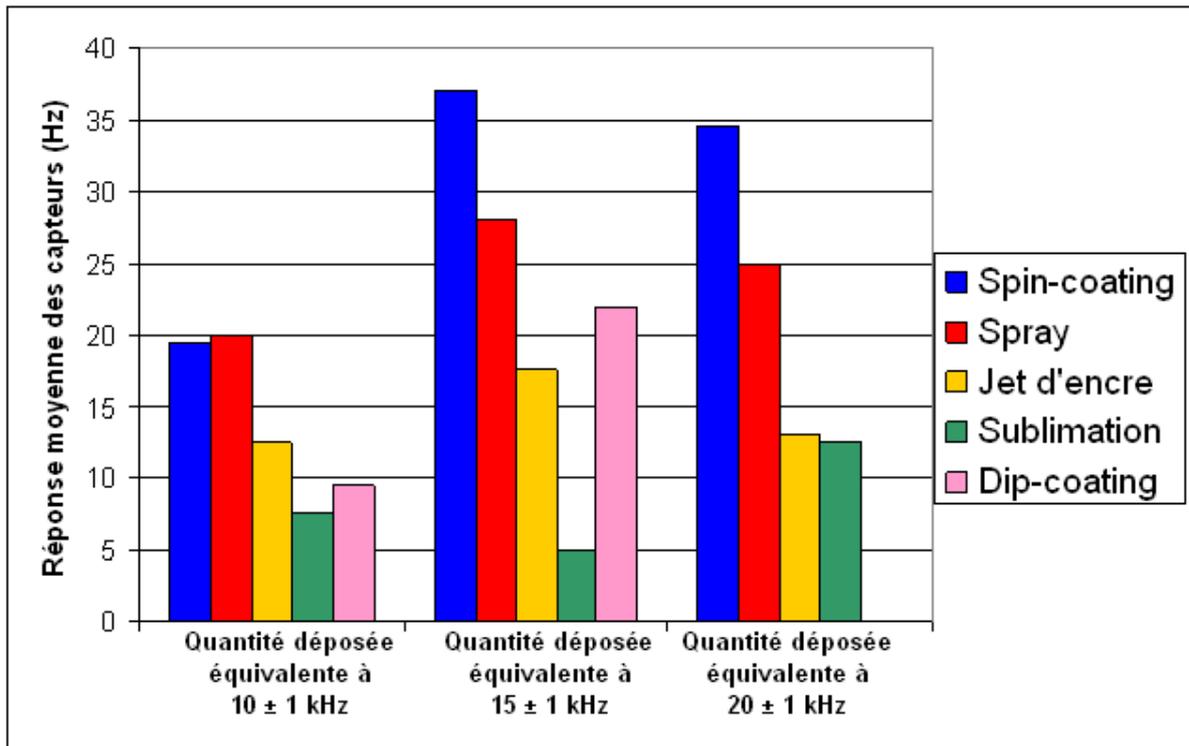
En Figure 3- 24 sont représentées les réponses au DNT obtenues par microbalance à quartz pour chacune des méthodes de dépôts étudiées.



**Figure 3- 24 :** Comparaison des réponses obtenues par microbalance à quartz (DNT 100 ppbv) pour les différentes techniques de dépôts (quantité déposée de  $Di_8$  équivalente à  $15 \pm 1$  kHz).

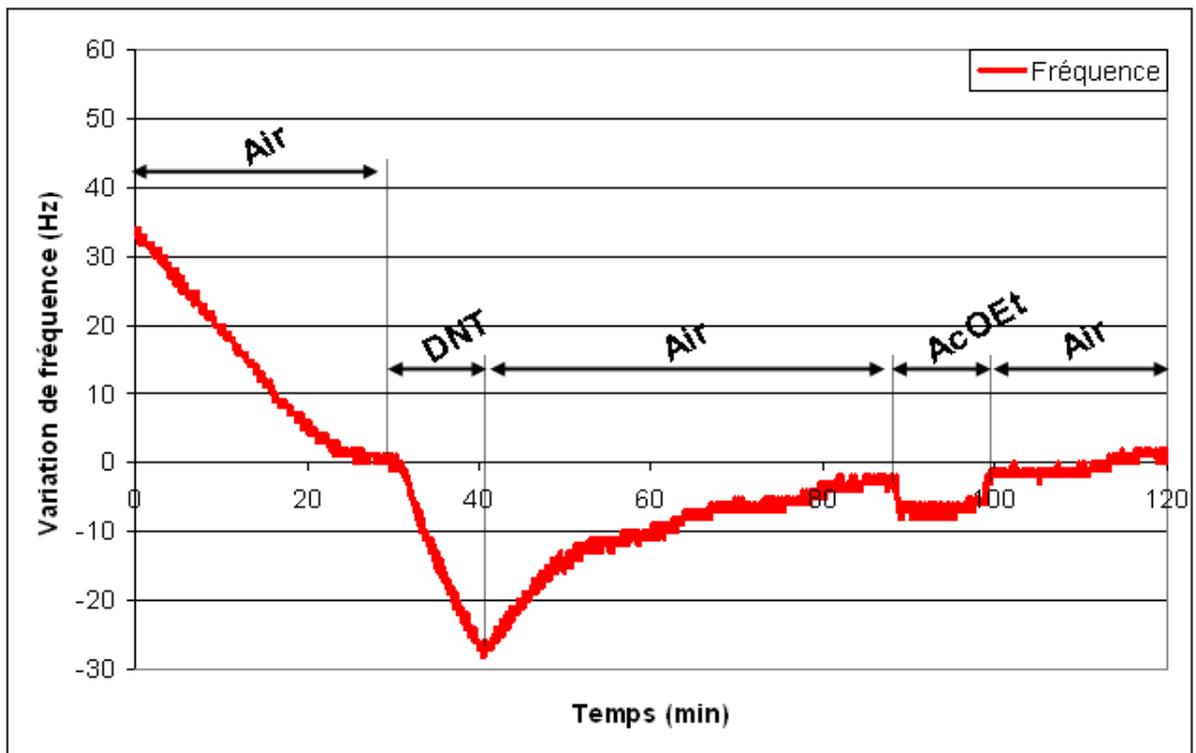
Tout comme en fluorescence, en microbalance le matériau  $Di_8$  se montre sensible quelle que soit la méthode de dépôt. Encore une fois nous pouvons remarquer que l'intensité de la réponse et la réversibilité dépendent de la technique de dépôt employée. De plus, nous remarquons que la qualité de la ligne de base n'est pas la même pour toutes les méthodes. En effet, les microbalances préparées par Dip-coating, Jet d'encre et Sublimation conduisent à des lignes de base assez stables, tandis que celles élaborées par Spray et Spin-coating présentent des lignes de base plus accidentées. Ces deux dernières microbalance à quartz sont celles présentant une meilleure sensibilité au DNT (Cf. Figure 3-24), il est cependant probable qu'elles soient également plus sensibles à l'environnement ou aux perturbations extérieures.

Les réponses moyennes au DNT obtenues pour chacune des méthodes de dépôt et pour les trois épaisseurs étudiées sont présentées en Figure 3- 25. En ce qui concerne les dépôts par Dip-coating, il n'a pas été possible expérimentalement d'obtenir de film dont la quantité déposée corresponde à  $20 \pm 1$  kHz. De ce fait, nous ne présenterons pour cette technique que les résultats obtenus pour des masses déposées équivalentes à  $10 \pm 1$  et  $15 \pm 1$  kHz.



**Figure 3- 25 :** Comparaison des réponses moyennes (à 100 ppbv de DNT) des capteurs à microbalance à quartz préparés selon les différentes méthodes de dépôt (matériau :  $Di_8$ ).

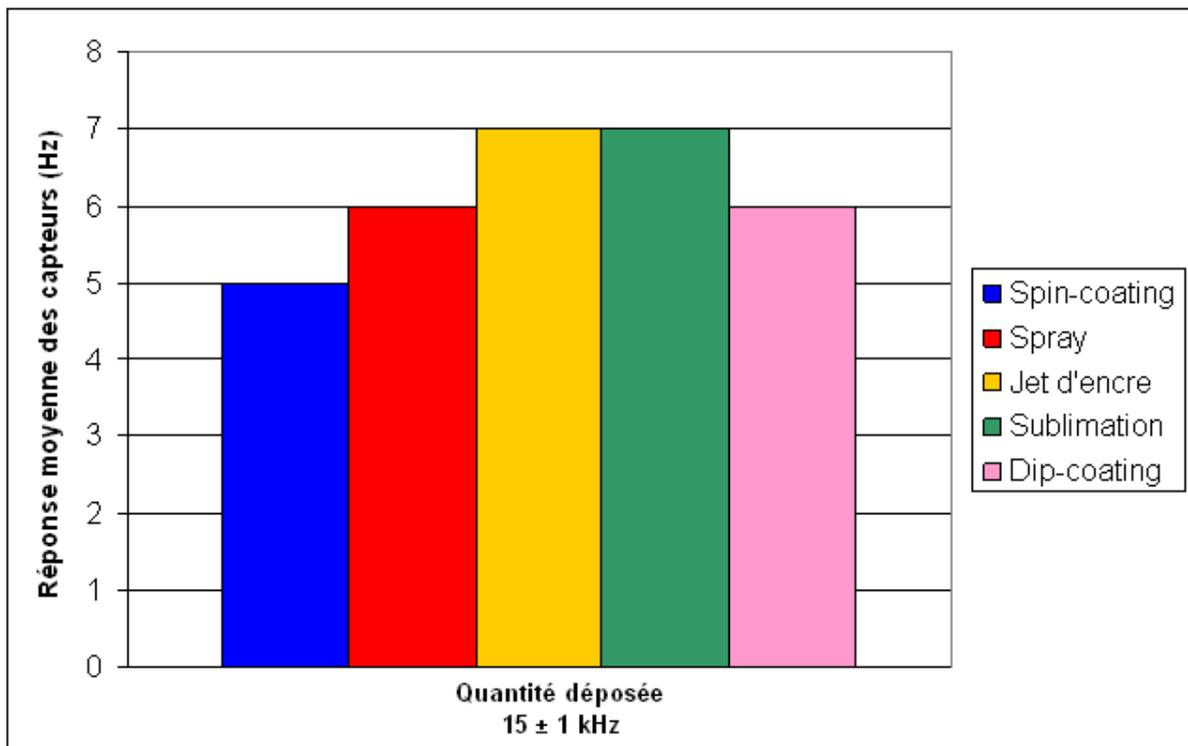
Nous retrouvons ici les résultats obtenus en fluorescence : le Spray et le Spin-coating sont les techniques de dépôt qui conduisent aux meilleures réponses du capteur (comprises entre 20 et 37 Hz). De nouveau, c'est la Sublimation qui fournit les réponses les plus faibles (5 à 12 Hz). En ce qui concerne l'effet de l'épaisseur, nous remarquons que les réponses optimales sont obtenues pour une quantité déposée équivalente à  $15 \pm 1$  Hz.



**Figure 3- 26 :** Exemple de réponses obtenues au DNT (100 ppbv) et à l'acétate d'éthyle (800 ppmv) pour une microbalance à quartz revêtue de  $Di_8$  par Spray (quantité déposée équivalente à  $15 \pm 1$  kHz)

Nous avons représenté en Figure 3- 26 un exemple de réponse obtenue pour une microbalance à quartz revêtue par Spray (quantité déposée équivalente à  $15 \pm 1$  kHz) au DNT (100 ppbv) et à l'acétate d'éthyle (800 ppmv). Comme nous pouvons le remarquer, la réponse mesurée à l'acétate d'éthyle est plus faible que celle obtenue au DNT, 5 Hz par rapport à 27 Hz. De plus, la forme en créneau de la réponse à l'acétate d'éthyle ne correspond pas à celle obtenue pour le DNT.

Les réponses obtenues à l'acétate d'éthyle (800 ppmv) pour les capteurs dont la quantité déposée correspond à  $15 \pm 1$  kHz sont présentées en Figure 3- 27.



**Figure 3- 27 :** Comparaison des réponses moyennes (à 800 ppmv d'acétate d'éthyle) des capteurs à microbalance à quartz préparés selon les différentes méthodes de dépôt.

Les réponses obtenues sont comprises entre 5 et 7 Hz. Nous rappelons que la réponse d'une microbalance vierge à l'acétate d'éthyle est de 6 Hz. De ce fait, nous remarquons que le dépôt de  $Di_8$  (quelle que soit la méthode de revêtement employée) ne modifie en rien cette réponse. Ceci nous indique que le film de  $Di_8$  n'est pas sensible à l'acétate d'éthyle.

Comme pour les résultats en fluorescence, nous pouvons calculer les sensibilités des capteurs au DNT et à l'acétate d'éthyle. Nous obtenons ainsi une sensibilité au DNT comprise entre 0.05 et 0.4 Hz/ppbv tandis qu'elle est d'environ  $7 \cdot 10^{-6}$  Hz/ppbv pour l'acétate d'éthyle. Ainsi, utilisé comme capteur gravimétrique,  $Di_8$  présente une sensibilité vingt mille fois supérieure au DNT qu'à l'acétate d'éthyle.

#### e) Bilan et détermination de la meilleure méthode de dépôt

Le Tableau 3- 6 présente les performances des films (d'absorbance  $0,25 \pm 0,05$  pour la fluorescence et de masse déposée équivalente à  $15 \pm 1$  kHz pour la microbalance) obtenues pour chacune des méthodes de dépôt ainsi que les facilités de mise en œuvre des différentes techniques. Pour comparer les deux modes de transduction nous ne comparerons pas les réponses, qui sont des grandeurs non comparables, mais les rapports

signal/bruit. Comme nous le verrons plus en détail au cours du chapitre 4 le bruit du dispositif fluorescent est de 2,5 % tandis que celui du dispositif à microbalance est de 2 Hz [10].

La facilité de mise en œuvre reflète le temps nécessaire à la préparation et au nettoyage de l'appareil ainsi que le degré d'expertise requis pour son utilisation.

Par répétabilité des procédés nous entendons la capacité du dispositif, toutes conditions inchangées, à produire deux capteurs d'épaisseur identique (mesures d'absorbance ou de masse déposée identique).

La consommation de matière est évaluée par rapport à la quantité de composé nécessaire à la réalisation de chaque dépôt.

Technique de dépôt	Mode de transduction	Performances		Procédé					
		Rapport Signal/Bruit (DNT)	Réversibilité (%)	Facilité de mise en œuvre	Reproductibilité	Consommation de matière			
Spin-coating	Fluorescence	22	94	Bon	Bon	Moyen			
	Microbalance	18	84						
Spray	Fluorescence	20	73	Moyen	Moyen	Bon			
	Microbalance	14	78						
Jet d'encre	Fluorescence	15	92	Moyen	Moyen	Bon			
	Microbalance	9	94						
Sublimation	Fluorescence	12	46	Mauvais	non évaluée	Moyen			
	Microbalance	2	57						
Dip-coating	Fluorescence	17	80	Bon	Bon	Mauvais			
	Microbalance	11	83						

**Tableau 3- 6 :** Comparatif des différentes techniques de dépôt en termes de performances et facilité de mise en œuvre du procédé.

Il apparaît clairement que le Spin-coating et le Spray sont les deux techniques amenant aux meilleures performances. Du point de vue du procédé, le Spin-coating est une méthode plus simple à mettre en œuvre ; de plus, elle présente une meilleure répétabilité. C'est la technique que nous privilégierons pour la suite de nos travaux.

En ce qui concerne le mode de transduction, nous remarquons que le rapport signal/bruit est en faveur de la fluorescence quelle que soit la méthode de dépôt utilisée. C'est donc le mode de transduction à privilégier.

Enfin, comme nous l'avons déjà évoqué, l'épaisseur correspondant à une absorbance de 0,2 nous semble être un bon compromis entre performance et consommation de matière.

## II. Influence du solvant sur la qualité et les performances des films de $Di_8$ .

Dans le paragraphe précédent, nous avons déterminé la méthode de dépôt permettant d'obtenir les meilleures performances de détection. La technique retenue, le Spin-coating, est une méthode par voie humide, il nous semble donc pertinent de déterminer l'influence du solvant utilisé sur la qualité et les performances des films.

### a) Présentation de la démarche

Nous avons choisi de travailler avec une gamme de solvant la plus large possible. Cependant, le matériau  $Di_8$  s'étant révélé insoluble dans les solvants très polaires (acétonitrile, DMSO, etc.) ou les solvants protiques tel que les alcools, nous avons donc restreint nos choix aux éthers, aux solvants chlorés et aux aromatiques. Parmi ces solvants nous en avons choisi cinq permettant d'obtenir une gamme de volatilité relativement large. Ces solvants sont les suivants :

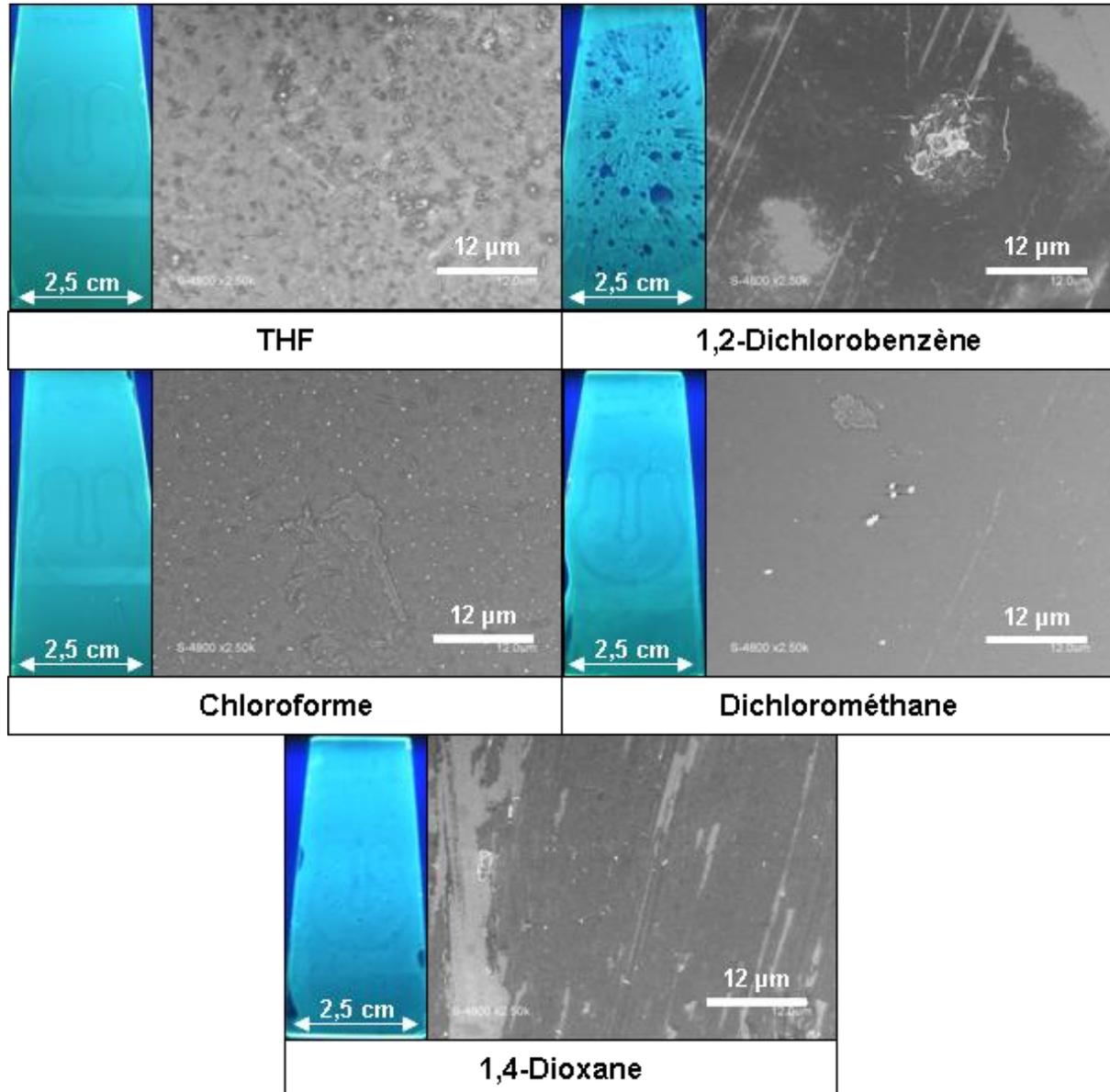
- Le THF, solvant de référence jusqu'à présent, éther ( $t_{eb} = 64^{\circ}C$ ).
- Le 1,2-dichlorobenzène, solvant aromatique halogéné ( $t_{eb} = 180^{\circ}C$ ).
- Le chloroforme, solvant halogéné ( $t_{eb} = 61^{\circ}C$ ).
- Le dichlorométhane, solvant halogéné ( $t_{eb} = 40^{\circ}C$ ).
- Le dioxane, éther ( $t_{eb} = 101^{\circ}C$ ).

Nous avons préparé deux à trois capteurs fluorescents pour chacun des solvants choisis. Ceux-ci ont été réalisés par Spin-coating et les concentrations des solutions ont été ajustées de manière à obtenir des films d'absorbance égale à 0,2 (conformément aux résultats de l'étude sur la mise en forme).

Chaque capteur élaboré a ensuite été testé vis-à-vis de la détection du DNT (100ppbv).

## b) Qualité des dépôts

Comme nous l'avons fait lors de l'étude sur les différentes méthodes de dépôt, nous avons réalisé des photographies sous irradiation UV ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) et des clichés MEB des différents films réalisés. Ces résultats sont présentés en Figure 3- 28.



**Figure 3- 28 :** Photographies sous irradiation UV ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) et clichés MEB (grossissement 2,5 k) des films réalisés pour les cinq solvants étudiés.

A l'échelle macroscopique, nous remarquons une certaine homogénéité des films, sauf pour celui réalisé à partir d'une solution dans le 1,2-dichlorobenzène. Ce dernier présente de larges zones (de 1 à 5 mm<sup>2</sup>) non recouvertes de matériau. La taille de ces zones non revêtues n'est pas compatible avec une utilisation dans le prototype. En effet, les surfaces

de certaines zones étant supérieures à la surface des plots du prototype (1,47 mm de diamètre), il se peut que le signal de fluorescence de certains plots soit nul.

Les clichés MEB réalisés présentent cinq qualités de films très différentes.

Nous retrouvons sur les films réalisés à partir de solutions dans le THF la présence d'amas de matière dont la taille peut varier de quelques centaines de nanomètres à un micromètre.

Comme le laissaient présager les photographies optiques des films réalisés à partir de solutions dans le 1,2-dichlorobenzène, les dépôts sont très hétérogènes. Ceux-ci présentent de vastes zones non revêtues (zones claires), ainsi que des zones présentant une forte rugosité due à la présence d'amas probablement cristallisés.

Lorsque le chloroforme est utilisé comme solvant, le film obtenu présente une forte rugosité. Celle-ci est générée par la présence de petits objets de taille inférieure à 200 nm. Ces objets sont comparables à ceux observés lors de dépôts par Sublimation (Cf. Tableau 3- ). Nous remarquons également sur ces films la présence d'objets de taille bien plus importante pouvant aller de 1 à 15 micromètres de long.

Les films obtenus avec le dichlorométhane pour solvant montrent une surface très homogène présentant peu de rugosité. Quelques rares objets sont observés en surface, ceux-ci ont des tailles comprises entre 1 et 10 micromètres et sont semblables à ceux observés pour les dépôts dans le chloroforme.

Enfin, les films réalisés à partir de solutions dans le 1,4-dioxane présentent une surface hétérogène caractérisée par la présence de zones non revêtues de plusieurs centaines de micromètres carrés.

A la vue de ces résultats, il semble que l'hétérogénéité des films soit liée à la température d'ébullition du solvant employé. Ainsi, pour des solvants très volatils il est possible d'obtenir des films très homogènes, tandis que lorsque nous utilisons des solvants plus lourds comme le 1,4-dioxane ou le 1,2-dichlorobenzène, l'homogénéité des films devient médiocre. De plus il apparaît que la forme et la taille des objets présents en surface dépend du type de solvant utilisé (éther/solvant halogéné).

### **c) Résultats de détection**

Tous les capteurs réalisés ont conduit à un signal vis-à-vis de la détection du DNT (100 ppbv). Les signaux obtenus ne diffèrent que par l'intensité de la réponse et la réversibilité des capteurs. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3- 2.

Solvant :	THF	1,2-Dichlorobenzène	Chloroforme	Dichlorométhane	1,4-Dioxane
$t_{eb}$ (°C)	64	180	61	40	101
Réponse moyenne des capteurs au DNT (%)	50 ± 1	64 ± 7	51 ± 1	40 ± 1	50 ± 1
Réversibilité moyenne (%)	77	71	83	84	80

**Tableau 3- 2 :** Performances des films de  $Di_8$  réalisés pour les cinq solvants étudiés.

Les capteurs ayant donné lieu à la réponse de plus forte amplitude sont ceux obtenus à partir de solutions dans le 1,2-dichlorobenzène. Le THF, le chloroforme et le 1,4-dioxane permettent d'obtenir des capteurs dont les réponses sont semblables. Les capteurs réalisés à partir de solutions dans le dichlorométhane sont, quant à eux, les moins performants. Il semble que les réponses les meilleures soient obtenues pour les films présentant le plus d'hétérogénéité. Cependant, les films réalisés à partir de solutions dans le 1,2-dichlorométhane sont également ceux présentant une moins bonne reproductibilité, certainement due au manque d'homogénéité des films.

La réversibilité des capteurs semble, quant à elle, peu affectée par le solvant utilisé pour la réalisation de ceux-ci.

#### d) Bilan

Cette étude nous a montré que la morphologie des films obtenus par Spin-coating dépend de la volatilité du solvant utilisé. Les solvants légers tels que le dichlorométhane permettent d'obtenir des films très homogènes, tandis que des solvants dont le point d'ébullition est supérieur à 100°C (1,2-dichlorobenzène et 1,4-dioxane) conduisent à des films très hétérogènes avec une mauvaise couverture du substrat.

Les réponses de détection obtenues vis-à-vis du DNT (100ppbv) sont semblables pour des films élaborés à partir de solutions dont la température d'ébullition des solvants est comprise entre 60 et 100°C.

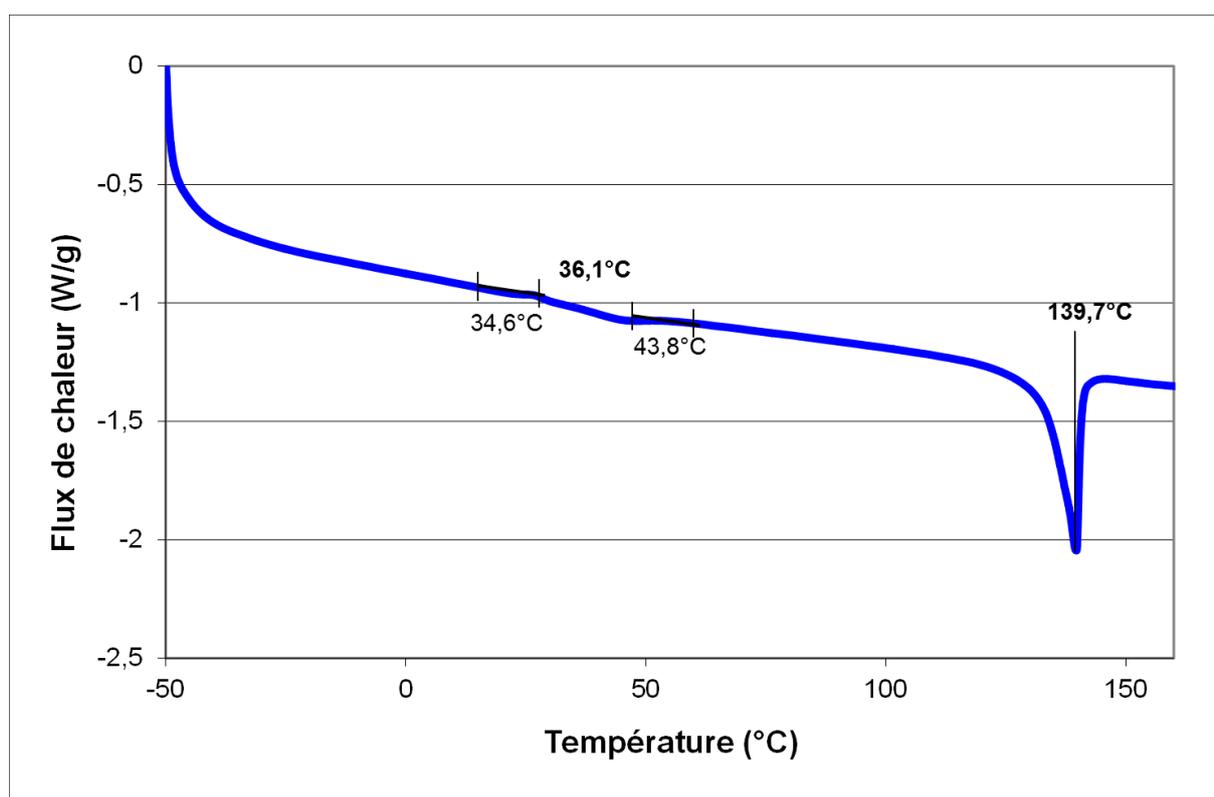
Compte tenu de ces observations, nous préconisons l'utilisation du chloroforme ou du THF qui permettent de générer des films relativement homogènes avec de bonnes performances de détection. Pour le reste de notre étude nous préférons le THF.

### III. Effet d'un recuit sur la qualité et les performances des films.

Nous avons cherché à connaître l'effet d'un recuit sur les films de  $Di_8$ . Le recuit permet de délivrer le film de certaines contraintes résultant de la mise en forme et d'atteindre un état thermodynamiquement plus stable.

#### a) Présentation de la démarche

Afin de déterminer la température optimale à laquelle effectuer notre recuit et apprécier la stabilité thermique de  $Di_8$ , nous avons eu recours à la DSC. La courbe d'analyse thermique obtenue dans la gamme de température  $[-50^{\circ}\text{C} ; 160^{\circ}\text{C}]$  et pour une rampe de température de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  est présentée en Figure 3- 29.



**Figure 3- 29 :** Courbe d'analyse thermique obtenu pour  $Di_8$  (poudre) avec une rampe de température de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

La courbe d'analyse thermique de  $Di_8$  présente deux phénomènes endothermiques.

Le premier endotherme ( $36,1^{\circ}\text{C}$ ) peut correspondre à deux phénomènes : une transition cristalline ou une transition vitreuse. Afin de déterminer la nature de ce phénomène nous avons enregistré le thermogramme en retour, de  $160^{\circ}\text{C}$  à  $0^{\circ}\text{C}$ . Cette deuxième analyse

thermique a mis en évidence un pic exothermique à 31,7°C, nous avons donc affaire à une transition cristalline réversible [11].

Le second pic endothermique correspond à la fusion du matériau à 139,7°C.

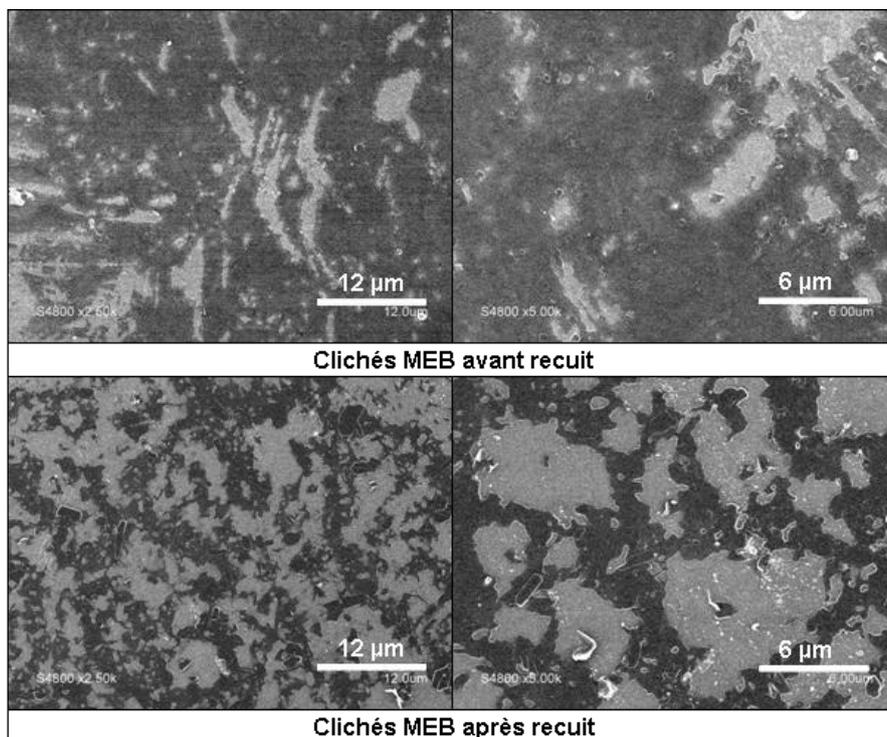
Une température idéale de recuit se situera entre ces deux phénomènes.

Ainsi, les paramètres de recuit que nous avons choisi sont une température de 70°C et un temps de recuit d'une nuit.

Un film de  $Di_8$  d'absorbance 0,2 a été réalisé par Spin-coating à partir d'une solution dans le THF. Préalablement au recuit les spectres d'émission et d'absorption sont réalisés, ainsi qu'un test de détection (DNT, 100 ppbv). Les mêmes essais sont reconduits après recuit. Des clichés MEB de dépôts avant et après recuit ont également été effectués.

## b) Résultats

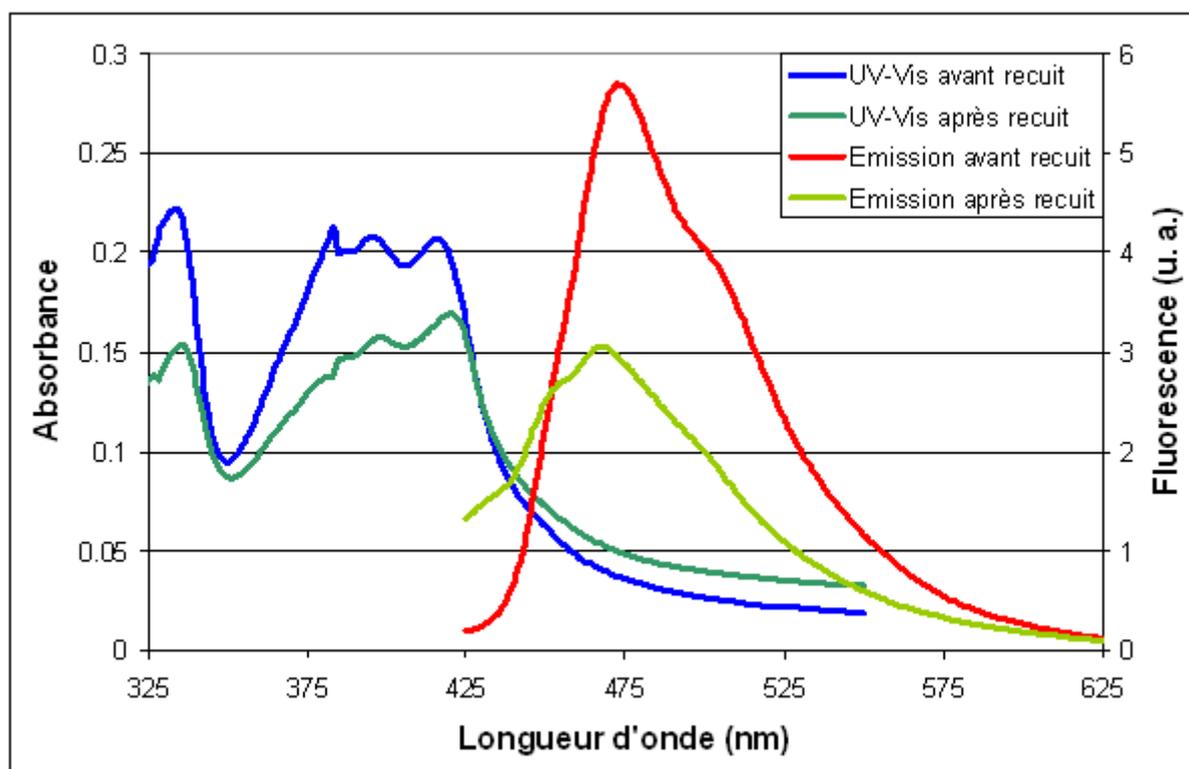
Les clichés MEB réalisés avant et après recuit sont présentés en Figure 3- 30.



**Figure 3- 30 :** Clichés MEB réalisés sur des films de  $Di_8$  avant (en haut) et après recuit (en bas).  
Grossissement : 2500 (à gauche) et 5000 (à droite).

La Figure 3- 30 montre que le film après recuit présente une moins bonne couverture du substrat, il présente ainsi une surface d'échange moins importante que son homologue non recuit. Une restructuration du matériau a bien lieu lors de l'étape de recuit.

Les spectres d'absorption et d'émission obtenus avant et après recuit sont présentés en Figure 3- 31.



**Figure 3- 31 :** Spectres d'émission et d'absorption d'un film de  $Di_8$  avant et après un recuit d'une nuit à 70°C.

Le spectre d'absorption après recuit présente les mêmes bandes d'absorption que le spectre initial. Cependant, nous constatons une chute d'absorbance de l'ordre de 20 à 30 %. De même nous enregistrons une perte de fluorescence de 50 % après recuit. Nous noterons également l'apparition d'un épaulement (450 nm) sur le spectre d'émission du film recuit.

Enfin, les tests de détection au DNT réalisés sur les films recuits présentent une perte d'efficacité de l'ordre de 30 % par rapport aux films non recuits.

Il nous semble peu probable que la restructuration du film observée par MEB soit seule responsable des pertes d'absorbance et de fluorescence mesurées. Il est cependant possible que le recuit effectué soit responsable d'un phénomène de thermo-oxydation

[12,13], phénomène qui permet d'expliquer à la fois les pertes d'absorbance, de fluorescence et d'efficacité des films recuits.

En définitive, le recuit semble néfaste aux films de  $Di_8$ .

#### IV. Mesure de l'épaisseur des films de $Di_8$ .

Au laboratoire Synthèse et Formulation, nous disposons de deux profilomètres (AltiSurf500 et Dektak 8). Cependant, comme nous l'avons vu tout au long de ce chapitre, les films de  $Di_8$  présentent une forte rugosité (Cf. clichés MEB réalisés). Cette rugosité est, par endroit, nettement supérieure à l'épaisseur moyenne des films, rendant ainsi la mesure d'épaisseur par profilométrie impossible. De même, une analyse de la tranche des films par MEB ne permettrait pas de déterminer l'épaisseur.

Ainsi, afin de déterminer l'épaisseur moyenne de nos films minces, nous avons eu recours à l'XPS.

##### a) Présentation de la démarche

Nous avons préparé une série de films minces par Spin-coating à partir de solutions dans le THF. Nous avons adapté les concentrations de ces solutions afin d'obtenir une gamme d'absorbance comprise entre 0,02 et 0,8. Les échantillons ont ensuite été analysés par XPS.

L'épaisseur des échantillons est ensuite évaluée via un pic XPS caractéristique du substrat. En effet, lors d'une analyse XPS, si la couche de matériau organique est suffisamment fine, inférieure à quelques dizaines de nanomètres, il est possible de détecter des électrons émis par le substrat. Dans notre cas nous avons travaillé sur le pic « Si 2p » du silicium du substrat en verre. L'Equation 3- 2 décrit la relation entre l'intensité de ce pic et l'épaisseur de l'échantillon.

$$I_{Si2p}(e) = I_{Si2p}(0) \times \exp(-e/\lambda)$$

**Equation 3- 2 :** Equation permettant le calcul de l'atténuation du signal du substrat (Silicium) sous une couche organique.

Dans l'Equation 3- 2, le terme  $I_{Si2p}(e)$  correspond au signal du silicium mesuré pour un film d'épaisseur  $e$  tandis que  $I_{Si2p}(0)$  correspond à l'intensité du signal mesuré en l'absence de dépôt.  $\lambda$  correspond, quant à lui, au libre parcours des électrons de « Si 2p » dans une couche organique (valeur estimée de  $\lambda$  : 3,4 nm).

A partir de ces trois valeurs, il est possible de déterminer l'épaisseur de l'échantillon.

## b) Résultats

Les épaisseurs mesurées par XPS en fonction de l'absorbance des films préparés sont présentées en Figure 3- 32.

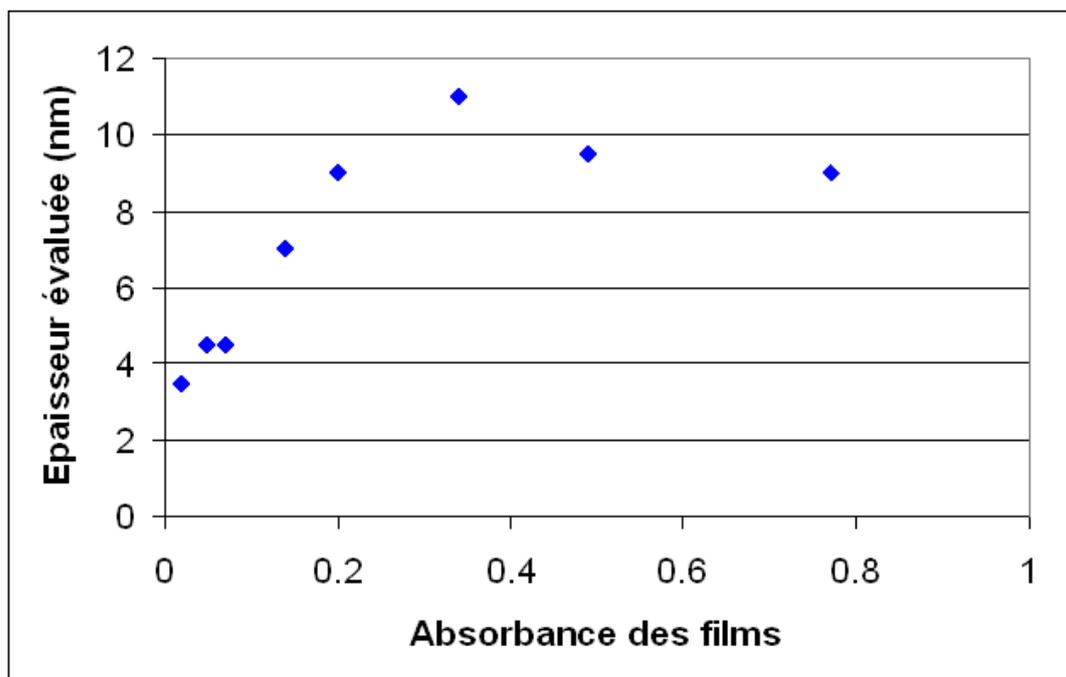


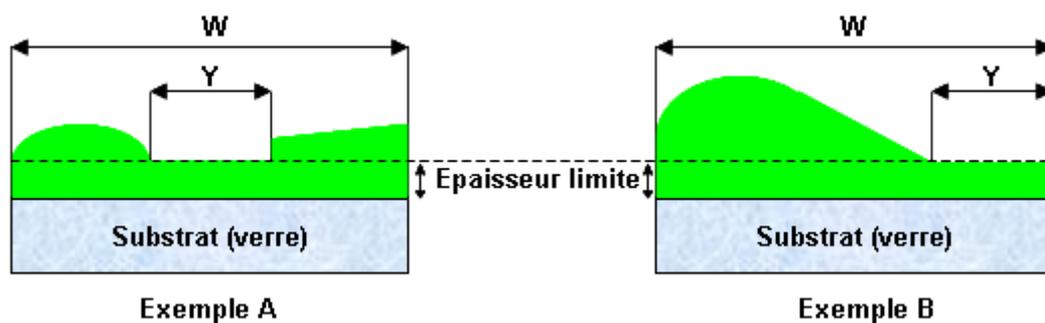
Figure 3- 32 : Epaisseurs mesurées en XPS en fonction de l'absorbance des films de  $Di_8$ .

La Figure 3- 32 nous indique que l'épaisseur moyenne des films de  $Di_8$  croît linéairement pour les absorbances comprises entre 0,02 et 0,2. Au-delà de ce seuil, l'épaisseur se stabilise autour de 10 nm. La partie linéaire nous semble parfaitement cohérente, cependant il nous semble peu probable que l'épaisseur moyenne se stabilise par la suite alors que l'absorbance des films augmente considérablement.

Cependant, si nous considérons la valeur d'épaisseur obtenue pour un film d'absorbance 0,3 (11 nm) et que nous considérons l'Equation 3- 2, nous remarquons que nous atteignons les limites du modèle. En effet, pour  $e = 11$  nm, le rapport  $I_{Si2p}(e) / I_{Si2p}(0)$  atteint une valeur de 2 %. Au-delà de cette épaisseur il devient très difficile de mesurer ce ratio car le signal

« Si 2p » est presque totalement atténué. De plus, nous rappelons que les films de  $D_{i_8}$  sont très rugueux, ceux-ci peuvent donc comporter des zones d'épaisseur supérieure à l'épaisseur limite et d'autres régions conduisant à un signal « Si 2p ». Ainsi, si nous considérons les deux exemples très schématiques présentés en Figure 3- 33, nous pouvons comprendre que bien que l'épaisseur moyenne réelle de l'échantillon augmente, l'épaisseur évaluée par XPS reste la même.

En effet, l'épaisseur moyenne réelle de l'exemple A est inférieure à celle de l'exemple B. Cependant les deux exemples présentent des zones conduisant à des signaux « Si 2p » de même dimension. Du point de vue de la technique XPS et de l'Equation 3- 2, ces deux exemples présentent la même épaisseur  $e$ .



**Figure 3- 33 :** Schémas de films d'épaisseurs moyennes différentes pouvant conduire à des signaux de type « Si 2p » équivalents.  $W$  : Zone analysée par XPS ;  $Y$  : Zone conduisant à un signal « Si 2p »

Enfin, nous rappelons que nous avons choisi de travailler avec des films d'absorbance égale à 0,2. **Ainsi, les capteurs utilisés comportent une épaisseur de matériau de l'ordre de 9 nm.**

## V. Bilan

Dans cette partie, nous avons étudié les paramètres de mise en forme de notre matériau de travail ( $D_{i_8}$ ).

Dans un premier temps, nous avons étudié les différentes techniques de dépôt en couches minces à notre disposition. Il s'est avéré que la réponse des capteurs fluorescents vis-à-vis de la détection de DNT (100 ppbv) ainsi que la morphologie du film étaient fortement influencées par la méthode de dépôt choisie. Les films réalisés par Spin-coating et par Spray sont ceux pour lesquels nous avons obtenu les meilleures performances de détection. Le Spin-coating étant une méthode plus aisée à mettre en œuvre, c'est celle que nous avons privilégié. Au cours de cette étude, nous avons également montré que

l'épaisseur du film (évaluée via l'absorbance de celui-ci) avait peu d'influence sur la réponse des capteurs fluorescents.

La même démarche a été adoptée pour un autre mode de transduction : la microbalance à quartz. Les conclusions sur les méthodes de dépôt sont sensiblement les mêmes que celles obtenues par fluorescence. Cependant, les rapports signal/bruit obtenus par microbalance à quartz étant moins avantageux que ceux obtenus par fluorescence, nous ne privilégierons pas ce mode de transduction pour **Di<sub>8</sub>**.

Après avoir étudié la méthode de dépôt, nous avons étudié l'influence du solvant utilisé lors de la mise en forme par Spin-coating. Parmi les cinq solvants étudiés, le chloroforme et le THF sont ceux qui permettent d'obtenir les meilleures performances de façon reproductible.

De ces deux études, il ressort que les réponses des capteurs les plus importantes sont obtenues pour les films les moins homogènes. En d'autres termes, plus la rugosité, ou la surface développée par le film, est importante et meilleures sont les réponses en détection.

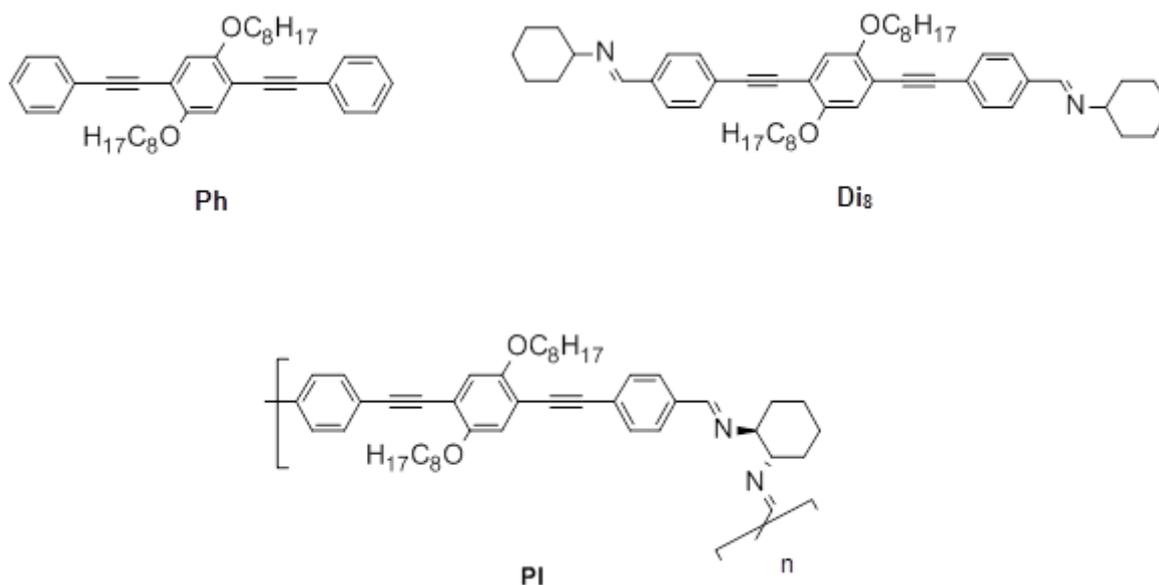
L'effet d'un recuit sur les films de **Di<sub>8</sub>** a également été étudié. Cependant, celui-ci a entraîné un phénomène de thermo-oxydation dégradant fortement le matériau déposé en couche mince.

Enfin, l'épaisseur des films a été mesurée par XPS montrant que les capteurs fluorescents utilisés présentent une épaisseur moyenne de 9 nm.

## Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons cherché à déterminer, parmi trois matériaux développés par S. Clavaguera [1] celui qui serait le plus adapté pour répondre à notre besoin vis-à-vis de la détection de composés nitroaromatiques en phase gazeuse.

Les trois matériaux étudiés sont rappelés en Figure 3- 34.



**Figure 3- 34 :** Structure des trois matériaux évalués : le Phénylène (**Ph**), la Diimine (**Di<sub>8</sub>**) et la Polyimine (**PI**)

Ces composés ont été évalués dans les mêmes conditions selon différents critères tels que :

- La difficulté de synthèse des matériaux.
- Leur facilité de mise en forme.
- La qualité des films obtenus.
- Les performances de détection : réponse au DNT (100 ppbv), réversibilité et reproductibilité.
- La stabilité des capteurs élaborés.

Les résultats obtenus montrent que le matériau le plus performant en détection est la Diimine (**Di<sub>8</sub>**), suivie de son équivalent polymérique (**PI**). Le Phénylène (**Ph**), quant à lui,

présente une réponse moyenne inférieure à celle obtenue pour les deux autres composés, ainsi qu'une très mauvaise reproductibilité.

Les essais de stabilité ont montré que les deux composés imine conservés à l'abri de la lumière étaient toujours capables de détecter le DNT (100 ppbv) jusqu'à 200 jours après l'élaboration du capteur. Au contraire, il n'a pas été possible de réutiliser des capteurs élaborés à partir de **Ph** au-delà d'une dizaine d'heure.

A l'issue de cette comparaison nous avons choisi **Di<sub>8</sub>** comme matériau de référence pour la détection de composés nitroaromatiques.

Dans une seconde partie, nous avons étudié les paramètres de mise en forme de ce matériau afin d'obtenir les meilleures performances de détection (vis-à-vis du DNT à 100 ppbv). Nous avons ainsi déterminé que les films de **Di<sub>8</sub>** d'absorbance 0,2 (épaisseur moyenne : 10 nm) réalisés par Spin-coating à partir d'une solution dans le THF répondaient le mieux à notre besoin.

A l'issue de ce chapitre, un certain nombre de points restent à éclaircir concernant notamment les différences de réponses obtenues pour deux composés proches tels que **Di<sub>8</sub>** et **Ph**, le vieillissement de nos matériaux ou encore les performances de détection vis-à-vis d'un explosif réel tel que le TNT. Nous tenterons de répondre à certaines de ces interrogations au cours des chapitres 3 et 4.

- 
- 1 S. Clavaguera, *Conception, synthèse et caractérisation de matériaux fluorescents pour l'élaboration d'un capteur chimique d'explosifs*, Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, Soutenue le 23 octobre 2007 à Montpellier.
  - 2 S. Wakim, *Elaboration de structures conjuguées chirales à partir de dérivés du trans (1R,2R)-1,2-diaminocyclohexane. Evaluation des propriétés catalytiques et optiques*, Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, Soutenue le 28 mai 2002 à Montpellier.
  - 3 B. Valeur, *Molecular fluorescence*, **2002**, Wiley-VCH (Ed)
  - 4 N. Ljungqvist, T. Hjertberg, *Macromolecules*, **1995**, 28, 5993-5999
  - 5 B. Cumpston, K. Jensen, *Synth. Met.*, **1995**, 73, 195-199
  - 6 T. Caronna, M. Forte, M. Catellani, S. Meille, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 991-995
  - 7 L. Ma, X. Wang, B. Wang, J. Chen, J. Wang, K. Huang, B. Zhang, Y. Cao, Z. Han, S. Qian, S. Yao, *Chem. Phys.*, **2002**, 285, 85-94
  - 8 A. Rivaton, S. Chambon, M. Manceau, J-L. Gardette, N. Lemaître, S. Guillerez, *Polymer Degradation and Stability*, 95, 278-284
  - 9 S. Thomas, G. Joly, T. Swager, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1339-1386
  - 10 F. Parret et al, *Récents Progrès en Génie des Procédés – Numéro 96 – 2007* ; ISBN 2-910239-70-5, Ed. SFGP, Paris, France
  - 11 G. Höhne, W. Hemminger, H-J. Flammersheim, *Differential scanning calorimetry an introduction for practitioners*, Springer (Ed), **1996**
  - 12 S. Chambon, A. Rivaton, J-L. Gardette, M. Firon, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2007**, 91, 394-398
  - 13 M. Manceau, A. Rivaton, J-L. Gardette, S. Guilleret, N. Lemaitre, *Polymer Degradation and Stability*, **2009**, 94, 898-907





# Chapitre 4

## Etude des phénomènes de dégradation et de détection

### Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons comparé les propriétés de mise en forme et de détection de différents composés issus de la même famille de phénylèneéthynylènes. Au cours de cette comparaison, nous avons montré que ces matériaux étaient sujets à un phénomène de dégradation : la photo-oxydation.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons la démarche que nous avons adoptée pour mieux comprendre ce phénomène.

De plus, lors de notre étude visant à choisir un matériau de référence, nous avons également montré que les composés **Ph** et **Di<sub>8</sub>**, bien qu'ayant un motif fluorescent commun (structures rappelées en Figure 4- 1), présentaient des réponses en détection différentes (réponses moyennes respectives : 32 et 61 %).

Dans une seconde partie, nous présenterons les expériences mises en place afin d'expliquer ces différences et de comprendre les phénomènes impliqués lors de la détection.

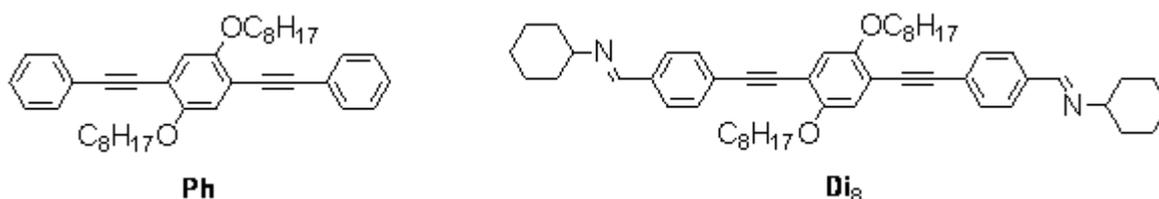


Figure 4- 1 : Structure des composés **Ph** et **Di<sub>8</sub>**.

# 1. Etude des phénomènes de dégradation

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, Notre matériau de référence, **Di<sub>8</sub>**, est utilisé en détection sous forme de couches minces. En conséquence, nous avons choisi de nous intéresser aux phénomènes de dégradation de **Di<sub>8</sub>** en couches minces<sup>a</sup>. De ce fait nous nous sommes intéressés à des techniques d'analyses de surfaces telles que le PM-IRRAS ou le XPS, en effet, nous rappelons que l'épaisseur des films étudiés a été estimée à 9 nm (Cf. chapitre 3).

## I. Evolution des spectres d'absorption et d'émission des films de **Di<sub>8</sub>**

Dans un premier temps, nous avons cherché à mesurer plus finement les évolutions des spectres d'absorption et d'émission des films de **Di<sub>8</sub>**.

### a) Présentation de la démarche

Pour cette étude nous avons réalisé un film de **Di<sub>8</sub>** d'absorbance 0,21 par Spin-coating (Solvant : THF). Après avoir enregistré les spectres d'absorption et d'émission du film dès sa réalisation, celui-ci est placé dans une boîte de Pétri en verre<sup>b</sup> sans protection vis-à-vis de la lumière du jour (conditions identiques à celles de l'étude de stabilité décrite au chapitre 3-1-IV). Des spectres d'absorption et d'émission sont ensuite réalisés à des intervalles de temps correspondant à 6 h, 1 jour, 4 jours et 6 jours.

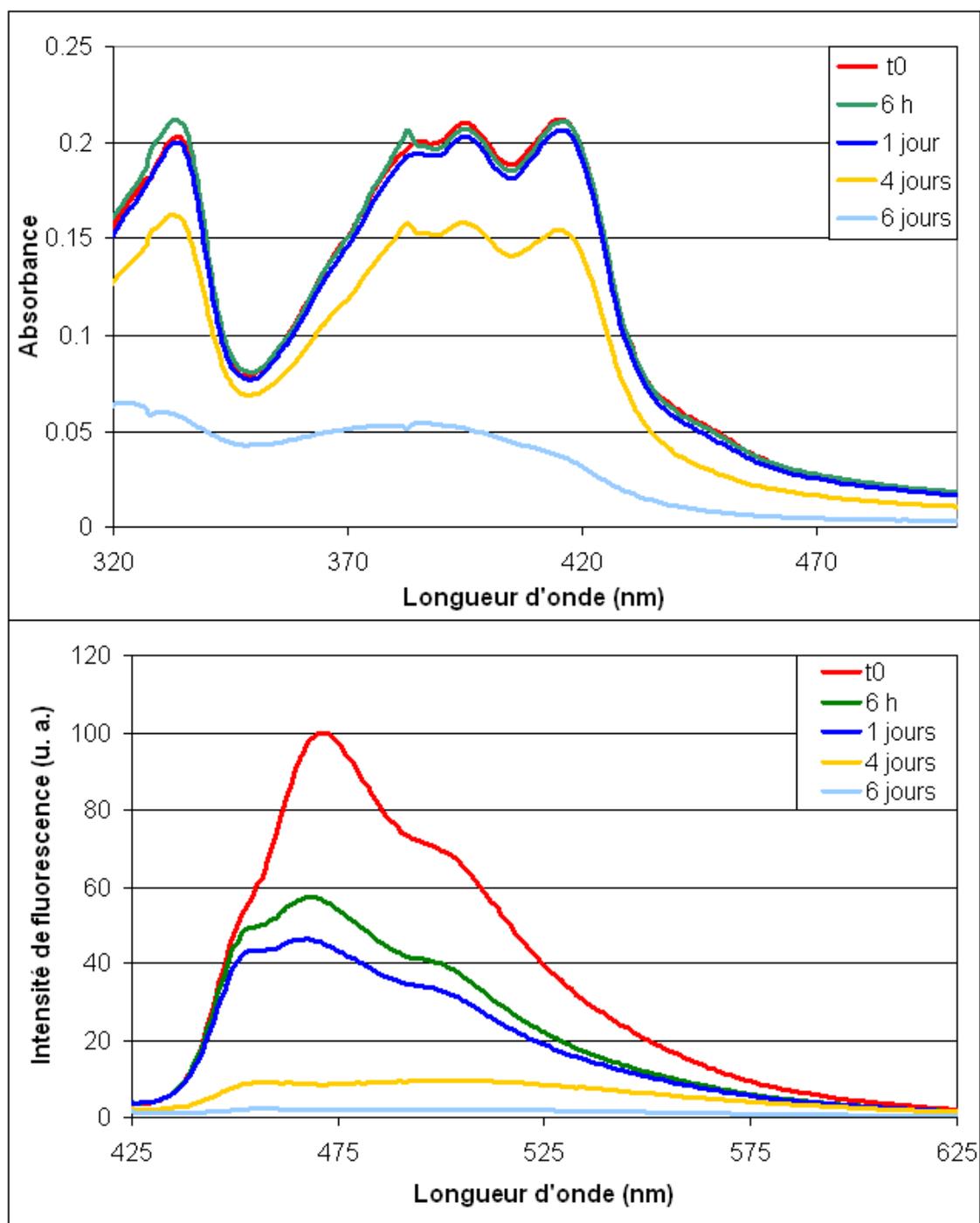
### b) Résultats

Les évolutions des spectres d'absorption et d'émission sont présentées en Figure 4- 2.

---

<sup>a</sup> Des études de dégradation en milieu liquide ont également été réalisées, notamment en RMN. Cependant, aucune dégradation du composé n'a été constatée.

<sup>b</sup> Boîtes de Pétri Duroplan, SCHOTT Duran®



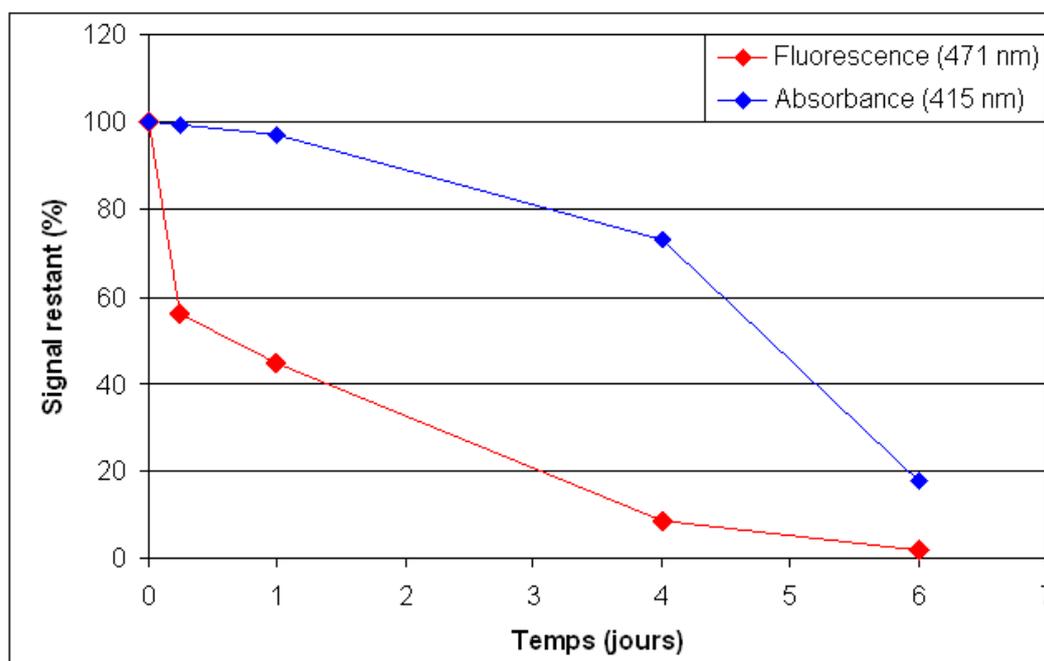
**Figure 4- 2 :** *Evolutions des spectres d'absorption (en haut) et d'émission (en bas) d'un film de Di<sub>8</sub> conservé sous air sans protection vis-à-vis de la lumière.*

Comme nous pouvons le remarquer, des modifications notables apparaissent sur les spectres.

En ce qui concerne l'absorption, les spectres obtenus 6 heures et 1 jour après dépôt sont identiques au spectre initial. Après quatre jours d'exposition à la lumière, le spectre présente une perte générale d'absorbance d'environ 30 %. Enfin, après 6 jours, les bandes caractéristiques du composé ne sont plus discernables.

Les propriétés d'émission du film évoluent, quant à elles, beaucoup plus rapidement que les propriétés d'absorption. Après seulement 6 heures, l'intensité de fluorescence générale a chuté de 44 %. Après une journée, il ne reste que 45 % de la fluorescence initiale, tandis qu'au-delà de 4 jours le signal est inférieur à 10 % de ce qu'il était à l'origine. Cette évolution correspond à ce que nous avons constaté au chapitre 2. De plus, nous pouvons constater un léger décalage ipsochrome de 2 à 5 nm entre  $t_0$ ,  $t = 6$  h et  $t = 1$  jour.

Les évolutions des intensités des maximums d'absorption et d'émission du film sont présentés en Figure 4- 3.



**Figure 4- 3 :** Evolution des maximums d'absorption (415 nm) et d'émission (471 nm) du film de **Di8** étudié

Comme nous l'avons déjà évoqué, nous assistons à une chute exponentielle de la fluorescence, tandis que la perte d'absorbance est, quant à elle, beaucoup plus lente. Pour expliquer ce phénomène nous pouvons formuler deux hypothèses :

- Premièrement, il est possible que les produits de dégradation de **Di8** piégés dans le film soient susceptibles d'inhiber la fluorescence du matériau non dégradé.
- On peut aussi envisager que les produits formés au début du processus de dégradation aient des structures voisines de celle de **Di8**, et donc des spectres d'absorption équivalents, mais des rendements de fluorescence très faibles (fort taux de transition non-radiatives), voire nuls (en cas de rupture de l'étendue de conjugaison).

## II. Mesures infrarouge par PM-IRRAS

### a) Présentation de la démarche

Afin d'étudier les modifications chimiques liées au processus de vieillissement et pour tenter d'identifier les composés issus de cette dégradation, nous avons eu recours à une technique d'infrarouge par réflexion : le PM-IRRAS [1, 2]. Cette technique dédiée à l'analyse des surfaces est parfaitement adaptée à l'étude de films aussi minces que les nôtres dont l'épaisseur a été estimée à 9 nm. Ces essais ont été réalisés en collaboration avec le Laboratoire de Réactivité des Surfaces de l'université de Paris VI.

Le dispositif utilisé est un spectrophotomètre Thermo-Scientific Nexus fonctionnant entre 4 000 et 650  $\text{cm}^{-1}$  en mode de réflexion spéculaire avec modulation de la polarisation (PM-IRRAS). Enfin, la mesure par réflexion nécessite de déposer le matériau à étudier sur un substrat métallique réfléchissant.

Pour cette étude, nous avons réalisé le spectre infrarouge d'un film de  $\text{Di}_8$ , déposé sur lame d'or<sup>c</sup>, à différents intervalles de temps. Entre chaque analyse, le matériau est conservé dans une boîte de Pétri sans protection particulière vis-à-vis de la lumière extérieure.

### b) Résultats

En Figure 4- 3 sont représentés les spectres infrarouge obtenus pour le film non vieilli puis après une semaine et un mois<sup>d</sup> de vieillissement à la lumière du jour. Comme nous pouvons le constater, bien que nous ayons déjà montré que les propriétés de fluorescence disparaissent très rapidement (4 à 6 jours) lorsque le film est exposé à la lumière du jour, les spectres infrarouges obtenus présentent très peu de différences.

En effet, si nous comparons, le film non vieilli et le film obtenu après une semaine d'ensoleillement, nous remarquons que toutes les bandes caractéristiques de  $\text{Di}_8$  sont inchangées. Cependant, nous pouvons noter un élargissement du pic situé à 1700  $\text{cm}^{-1}$

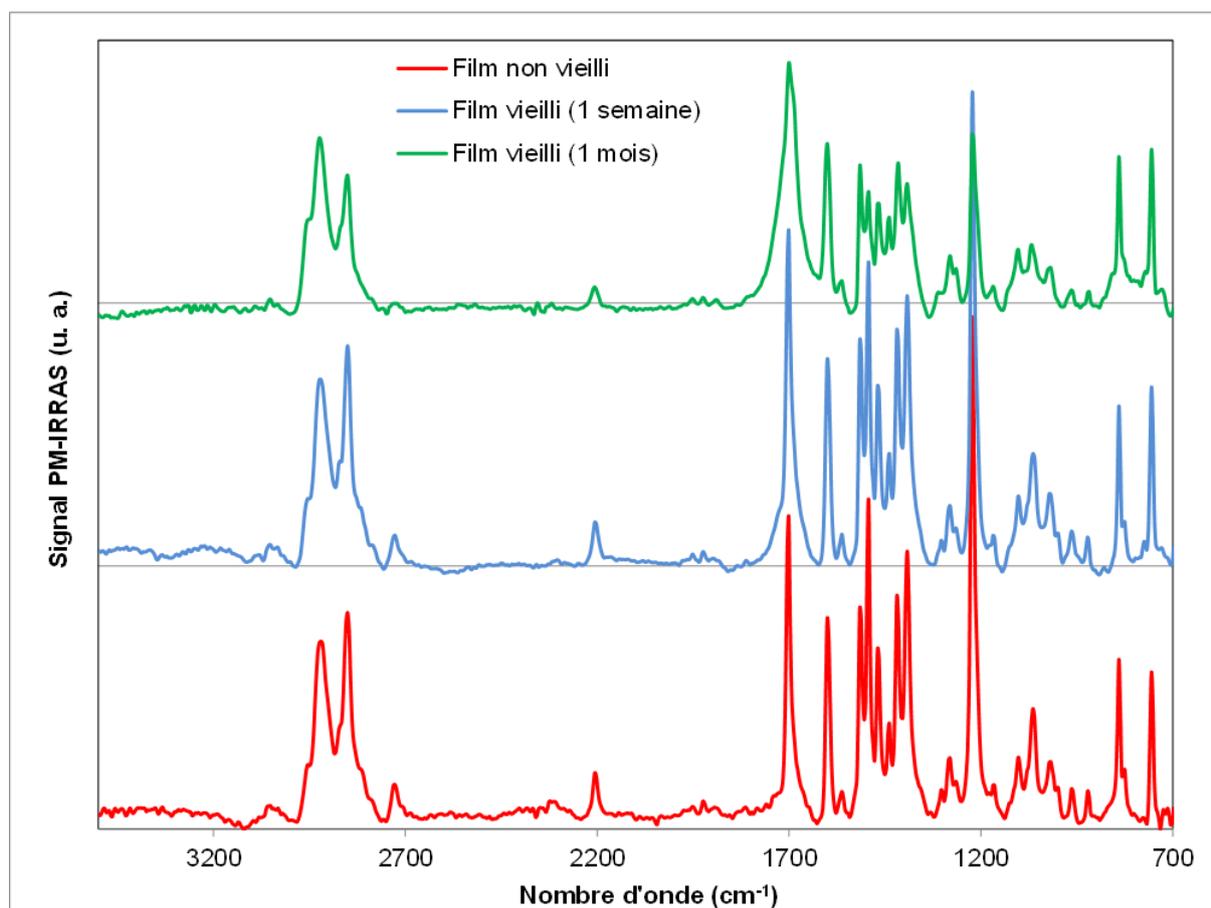
---

<sup>c</sup> Réf : Arrandee, substrats de verre (11 x 11  $\text{mm}^2$ ) recouverts d'une épaisseur de 50 nm de chrome par-dessus laquelle est déposée une couche d'or de 200 nm d'or.

<sup>d</sup> Des spectres intermédiaires ont été réalisés, mais compte tenu de l'évolution extrêmement lente de l'allure générale nous avons choisi de ne pas les représenter.

(bande caractéristique de la fonction imine). Cet élargissement nous indique l'apparition d'une fonction carbonyle (C=O) ou ester (COO).

Le spectre obtenu après un mois de vieillissement n'a presque pas évolué par rapport à celui obtenu après une semaine. Nous pouvons tout de même remarquer que la dissymétrie de la bande à  $1700\text{ cm}^{-1}$  est beaucoup plus prononcée après un mois d'ensoleillement. De plus, nous pouvons voir que l'intensité de l'ensemble des bandes caractéristiques a diminué.



**Figure 4- 4 :** Spectres infrarouges (PM-IRRAS) obtenus pour un film de  $\text{Di}_8$  à divers intervalles de temps.

Mis à part la bande carbonyle, cette expérience ne nous permet pas d'identifier les bandes caractéristiques des composés issus de la dégradation de  $\text{Di}_8$ . Pour expliquer cette absence de nouvelle bande nous pouvons formuler deux hypothèses :

- Premièrement, il est possible qu'une partie des composés d'oxydation soit des fragments de faibles masses moléculaires, susceptibles de passer en phase gazeuse. Ils seraient ainsi indétectables par infrarouge dans ces conditions d'analyse.

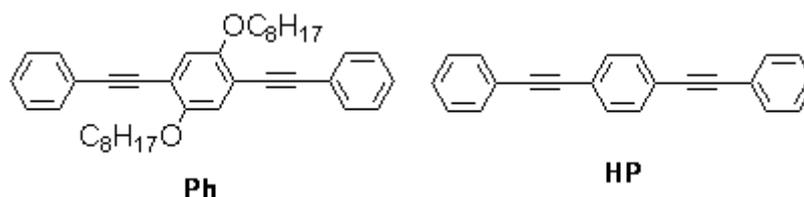
- Il est également possible que la proportion de composés dégradés soit extrêmement faible (inférieure à quelques pour cents). De ce fait, seules les bandes présentant une très forte intensité, telles que la bande caractéristique de la fonction carbonyle, seraient décelables.

### III. Mesures par XPS

#### a) Présentation de la démarche

Le film de **Di<sub>8</sub>** vieilli utilisé pour l'étude par PM-IRRAS a également été analysé par XPS [3, 4] et celui-ci a été comparé avec un film dont le dépôt a été réalisé la veille et conservé à l'abri de la lumière. Nous nous sommes plus particulièrement intéressé au pic du carbone C1s afin d'obtenir des informations sur les modifications du squelette carboné de **Di<sub>8</sub>**. En effet, la technique XPS est une technique d'analyse de surface qui permet d'identifier et de quantifier les différents éléments chimiques qui sont présent et d'obtenir des informations sur leur environnement chimique.

Pour pouvoir affiner les résultats nous avons réalisé les mêmes analyses sur des films vieillis et fraîchement déposés de deux autres composés : **Ph** et le 1,4-bis(phényléthynyl)benzène, homologue de **Ph** mais exempt de chaîne éther latérale. Ce dernier composé, que nous nommerons **HP**, a été préparé par couplage de Sonogashira selon la méthode décrite par Zhang et Huang [5]. Ces deux composés, dont les structures sont présentées en Figure 4- 5, ont été analysés afin de déterminer l'influence et le devenir des groupements cyclohexylimine et octyloxy dans la dégradation du composé **Di<sub>8</sub>**.

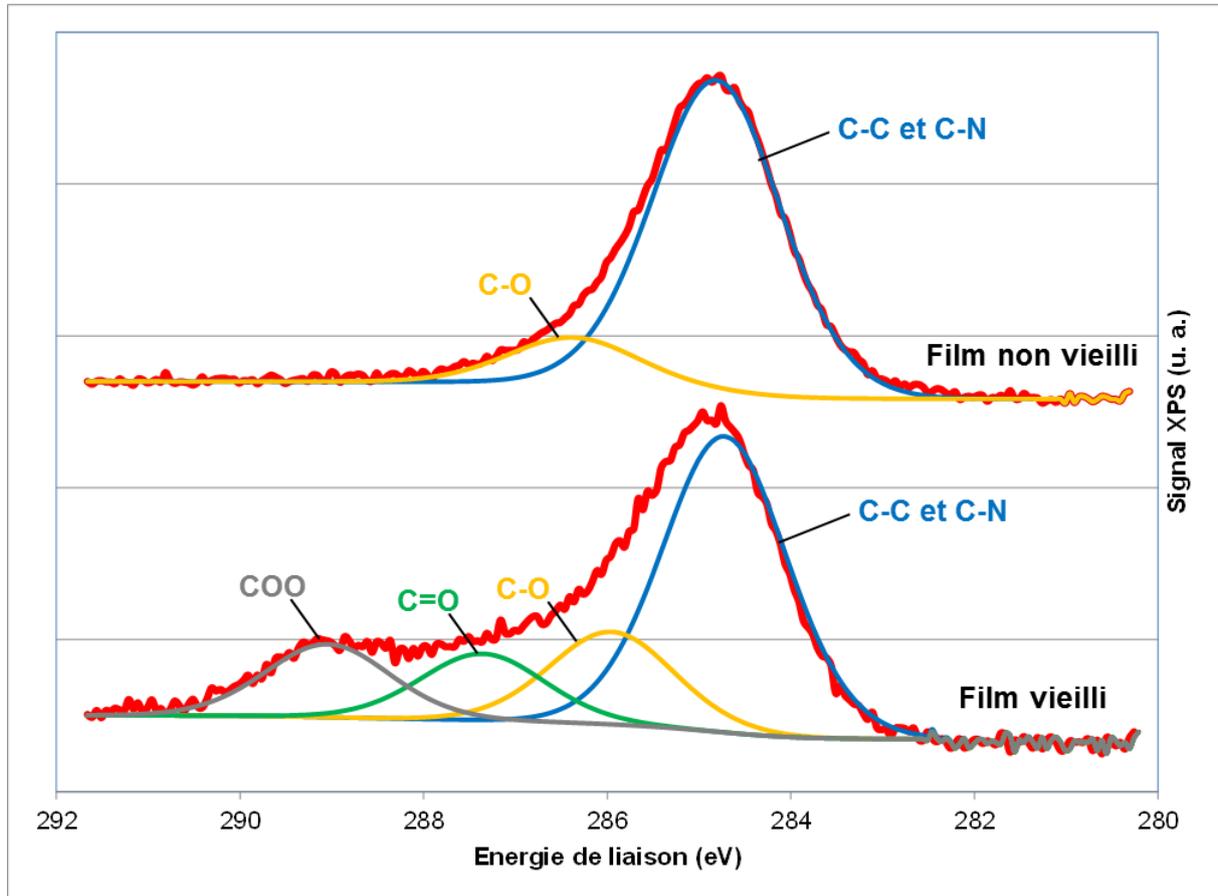


**Figure 4- 5 :** Structure des composés **Ph** et **HP**.

L'ensemble des mesures XPS a été réalisé au Laboratoire de Réactivité des Surfaces de l'université de Paris VI.

## b) Résultats obtenus pour $Di_8$

Les signaux XPS C1s obtenus pour les films de  $Di_8$ , vieilli et non vieilli, sont présentés en Figure 4- 6.



**Figure 4- 6 :** Pics XPS C1s déconvolués obtenus pour des films de  $Di_8$ , vieilli (en bas) et non vieilli (en haut)

Comme nous pouvons le remarquer, le signal XPS C1s obtenu comporte deux contributions. La première composante (Signal à 285 eV) correspond à la contribution des atomes de carbone impliqués dans des liaisons carbone-carbone<sup>e</sup> et carbone-azote<sup>e</sup>. La seconde contribution (Signal à 286,1 eV) est attribuée aux atomes de carbone liés à des atomes d'oxygène par liaisons  $\sigma$ . Ces contributions sont parfaitement compatibles avec la structure de  $Di_8$ .

Le signal C1s obtenu pour le film vieilli comporte, quatre contributions. En effet, aux deux signaux correspondant aux liaisons de type C-C/C-N et C-O, viennent se rajouter deux contributions correspondant à des liaisons de type carbonyle, C=O (Signal à 287,5 eV), et

<sup>e</sup> Liaisons  $\sigma$  ou  $\pi$

ester ou acide carboxylique, COO (Signal à 289,2 eV). De plus, nous pouvons remarquer que le signal correspondant aux liaisons de type éther (C-O) a doublé d'intensité tandis que celui correspondant aux liaisons C-C/C-N voit son intensité diminuer.

Dans le Tableau 4- 1 sont présentés les pourcentages atomiques théoriques (C, N et O) correspondants à la structure de **Di<sub>8</sub>** ainsi que ceux mesurés pour les films vieilli et non vieilli.

Echantillon	% C théorique	% O théorique	% N théorique	% C mesuré	% O mesuré	% N mesuré
<b>Di<sub>8</sub></b> film non vieilli	92,8	3,6	3,6	89	9,7	1,3
<b>Di<sub>8</sub></b> film vieilli	-	-	-	62,5	33,3	4,2

**Tableau 4- 1 :** Comparaison des pourcentages atomiques théoriques en Carbone, Oxygène et Azote et expérimentaux mesurés pour les films de **Di<sub>8</sub>** vieilli et non vieilli.

Tout d'abord, nous remarquons que, pour le film non vieilli, réalisé la veille de la mesure XPS, nous enregistrons un large excès d'oxygène, tandis que les pourcentages enregistrés pour l'azote et le carbone sont inférieurs aux valeurs théoriques. Ces différences peuvent être attribuées à un début de dégradation. En effet, nous rappelons que nous avons montré au chapitre 2 que, bien que le phénomène soit beaucoup plus lent, une dégradation du matériau a lieu, même lorsqu'il est conservé à l'abri de la lumière.

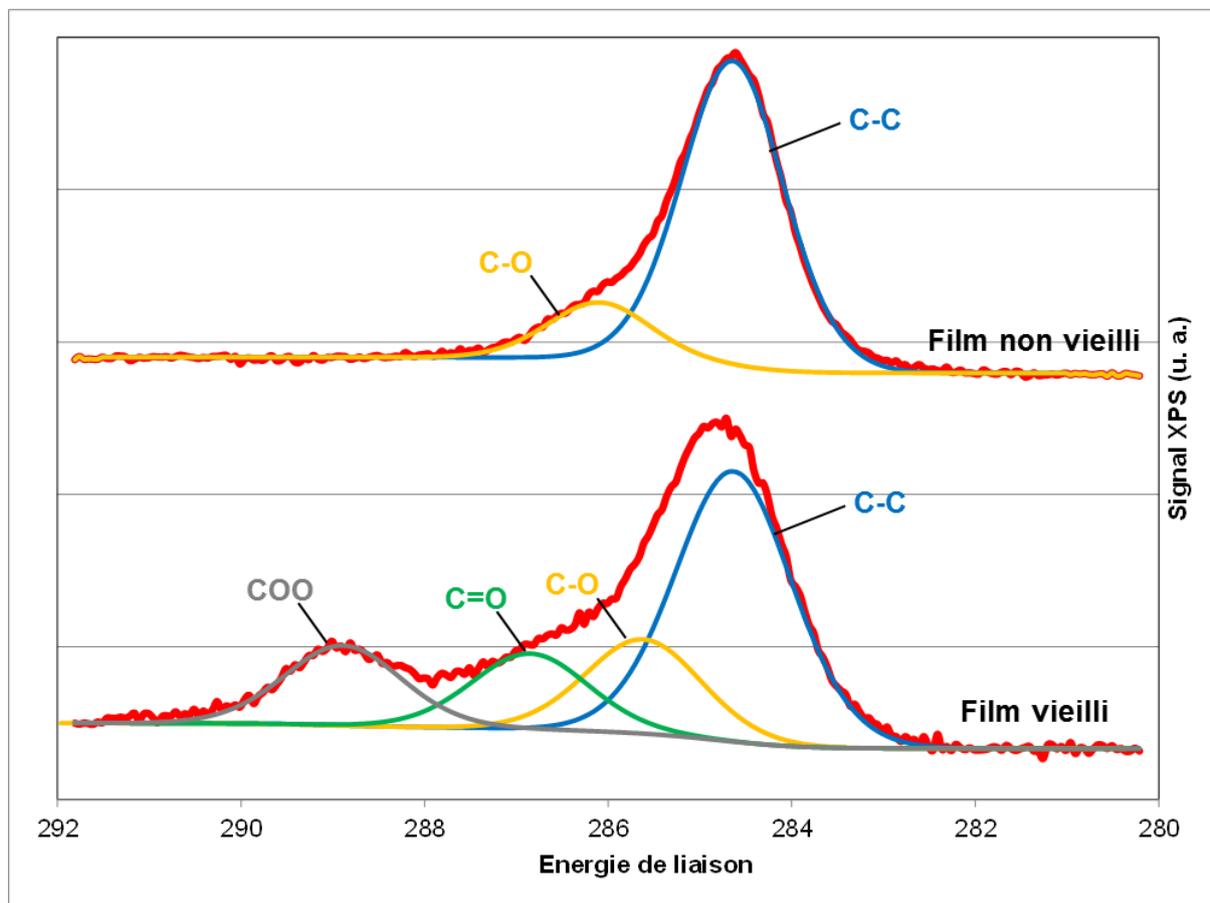
Les valeurs obtenues pour le film vieilli nous indiquent une forte augmentation du taux d'oxygène, ce qui est corrélé avec l'apparition des pics C1s attribués à des contributions de type carbonyles ou esters et acides carboxylique.

Toutes ces observations traduisent un phénomène de photo-oxydation comparable à celui qui est déjà connu pour les polyphénylènevinylènes (PPV) [6, 7].

### c) Résultats obtenus pour Ph

Comme nous venons de l'évoquer, le composé **Di<sub>8</sub>** est l'objet d'un phénomène de photo-oxydation qui se traduit par l'apparition, en XPS, de signaux caractéristiques des fonctions carbonyle et acide ou ester carboxylique. Cependant, cette oxydation peut avoir lieu sur différentes parties du composé telles que la partie  $\pi$ -conjuguée, les chaînes latérales octyloxy ou les fonctions cyclohexylimines.

Ainsi, des mesures XPS ont été réalisées sur le composé **Ph**, exempt de fonctions cyclohexylimine afin d'évaluer la contribution de celles-ci dans le phénomène de dégradation. Les résultats obtenus sur des films de **Ph**, vieilli et non vieilli, sont présentés en Figure 4- 7.



**Figure 4- 7 :** Pics XPS C1s déconvolués obtenus pour des films de **Ph** vieilli (en bas) et non vieilli (en haut)

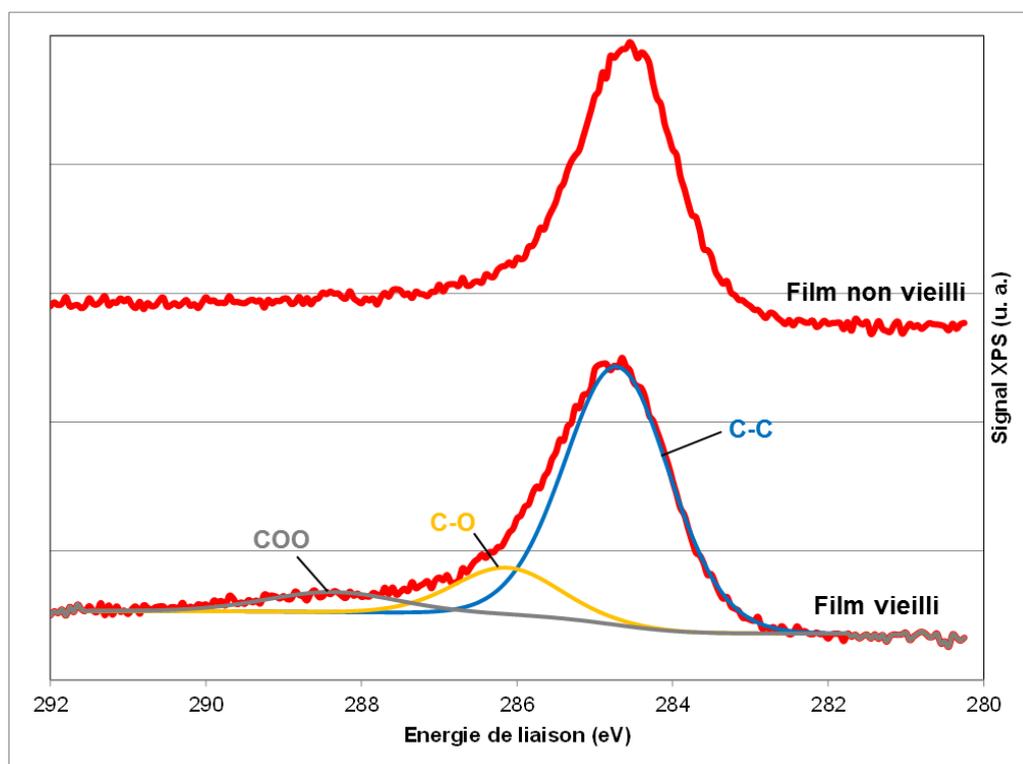
A la vue des signaux XPS obtenus pour les films vieilli et non vieilli de **Ph**, nous pouvons conclure que les deux matériaux **Ph** et **Di<sub>8</sub>** évoluent de manière comparable. En effet, pour le film non vieilli, nous dénombrons deux composantes pour le pic C1s : le signal à 284,7 eV indique une contribution due aux atomes de carbone impliqués dans des liaisons carbone-carbone, tandis que le signal à 286 eV est la signature d'atomes de carbone liés à un oxygène par liaison  $\sigma$ . Le film vieilli, quant à lui, présente deux contributions supplémentaires, l'une due aux fonctions carbonyles (Signal à 287 eV) et l'autre due aux fonctions acides ou esters carboxyliques (Signal à 289 eV).

De ce fait, nous pouvons conclure que, dans le cadre de la dégradation de **Di<sub>8</sub>**, les fonctions cyclohexylimines ne sont pas, à elles seules, responsables d'un pic d'oxydation (C=O ou COO).

#### d) Résultats obtenus pour HP

Afin d'identifier si une oxydation avait lieu au sein de la partie  $\pi$ -conjuguée du matériau **Di<sub>8</sub>**, nous avons examiné le dérivé **HP**. En effet, ce composé étant dépourvu de tout substituant, une oxydation de celui-ci ne peut avoir lieu que sur la partie  $\pi$ -conjuguée.

Les signaux XPS C1s obtenus pour les films de **HP**, vieilli et non vieilli, sont présentés en Figure 4- 8.



**Figure 4- 8 :** Pics XPS C1s déconvolués obtenus pour des films de **HP** vieilli (en bas) et non vieilli (en haut)

Comme nous nous y attendions, le signal XPS C1s du film non vieilli ne comporte qu'une seule composante. En revanche, sur le spectre du film vieilli, outre le signal initial correspondant aux liaisons carbone-carbone, nous remarquons l'apparition de deux signaux. L'un correspondant à des liaisons de type éther (Signal à 286,3 eV) et l'autre pouvant être attribué aux fonctions acides ou esters carboxyliques (Signal à 288,6 eV).

Ces résultats démontrent qu'un phénomène d'oxydation a lieu sur la partie  $\pi$ -conjuguée du composé sans que nous puissions déterminer si celui-ci intervient sur les triples liaisons ou au niveau des cycles aromatiques.

De plus, l'absence de contribution carbonyle sur le film de **HP** vieilli semble indiquer que la chaîne latérale octyloxy est à l'origine de l'apparition de cette fonction sur les films vieillis de **Ph** et **Di<sub>8</sub>**.

#### IV. Bilan

Dans cette partie, nous avons cherché à mieux comprendre le phénomène de vieillissement du composé **Di<sub>8</sub>**.

Un suivi des propriétés d'absorption et d'émission d'un film mince nous a montré que la fluorescence, propriété utile de notre matériau, déclinait très rapidement (disparition quasi complète après une semaine d'exposition à la lumière du soleil). Les propriétés d'absorption diminuaient également, mais à un rythme beaucoup plus lent.

L'étude, par PM-IRRAS, de l'évolution du spectre infra-rouge d'un film de **Di<sub>8</sub>** a mis en évidence une dissymétrie de la bande à  $1700\text{ cm}^{-1}$  pouvant avoir pour origine l'apparition d'une bande associée à la vibration d'élongation du groupement carbonyle ( $\nu_{\text{C=O}}$ ,  $1700\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ ), traduisant une oxydation du film. Cependant, cette évolution a lieu sur des délais très longs (plusieurs semaines) par rapport au temps nécessaire à la disparition de la fluorescence. Ce dernier point nous laisse supposer que les produits de dégradations sont des inhibiteurs potentiels de la fluorescence.

Enfin, par la comparaison de mesures XPS réalisées sur des films vieillis et non vieillis de **Di<sub>8</sub>**, **Ph** et **HP**, nous avons démontré qu'un phénomène de photo-oxydation avait lieu sur la partie  $\pi$ -conjuguée des composés phénylèneéthynylènes.

L'ensemble des observations réalisées au cours de cette étude de vieillissement sont rassemblées dans le Tableau 4- 2.

Composés		Observations réalisées par :	
		PM-IRRAS	XPS
<b>Di<sub>8</sub></b>	film non vieilli	-	Excès d'oxygène
	film vieilli	Apparition d'une bande carbonyle	Apparition de signaux esters et carbonyles
<b>Ph</b>	film non vieilli	-	-
	film vieilli	-	Apparition de signaux esters et carbonyles
<b>HP</b>	film non vieilli	-	-
	film vieilli	-	Apparition de signaux esters

**Tableau 4- 2 :** Observations réalisées lors de l'étude de vieillissement

## 2. Etude des phénomènes de détection

Comme nous l'avons évoqué en introduction, nous nous attacherons dans cette partie à comprendre pourquoi deux composés de structures très proches tels que **Ph** et **Di<sub>8</sub>** présentent des comportements différents en détection (réponses moyennes respectives : 32 et 61 % d'inhibition de fluorescence).

Nous chercherons notamment à expliquer pourquoi après ce que nous avons supposé être une restructuration du film (Cf. chapitre 2), le matériau **Ph** perdait toute capacité de détection. Cette restructuration s'avérant très rapide (quelques heures), tous les films de **Ph** étudiés dans ce chapitre ont été préparés au moins 24 heures avant analyse afin que cette restructuration ait le temps de s'opérer.

### I. Mesures de surfaces spécifiques BET

#### a) Présentation de la démarche

Le principe de fonctionnement de nos capteurs repose sur une interaction électronique entre le matériau sensible et le composé nitroaromatique à détecter. La probabilité de rencontre entre les deux entités sera d'autant plus grande que la surface développée par le matériau sensible sera importante. De ce fait, il est intéressant de déterminer la surface spécifique de nos composés et d'évaluer l'influence de groupements tels que les cyclohexylimines sur cette surface spécifique. En effet, il a été montré [8] que la présence de groupements encombrants tels que les motifs ipycènes développés par Swager [9,10,11] permettaient d'accroître la surface spécifique de matériaux  $\pi$ -conjugués.

De façon à évaluer la porosité des deux matériaux, nous avons choisi de déterminer les surfaces spécifiques de **Di<sub>8</sub>** et **Ph** sous forme de poudre, par adsorption d'azote dans le cadre de la théorie BET [12].

#### b) Résultats

Les résultats des mesures de surface spécifique sont présentés dans le Tableau 4- 3.

Matériau	Surface spécifique mesurée (m <sup>2</sup> /g)
Ph	0,38 ± 0,03
Di <sub>8</sub>	2,89 ± 0,07

Tableau 4- 3 : Résultats des mesures BET

Les composés **Ph** et **Di<sub>8</sub>** présentent de très faibles surfaces spécifiques, cependant nous pouvons remarquer que la présence des fonctions cyclohexylimines permet d'augmenter cette surface spécifique d'un ordre de grandeur. Cette donnée nous permet de formuler une première hypothèse quant à la différence entre les caractéristiques des deux matériaux utilisés en détection : **Di<sub>8</sub>** serait un matériau plus performant en détection car il présente une surface spécifique plus importante.

## II. Mesures d'adsorption sur microbalances à quartz

Nous venons de montrer que le composé **Di<sub>8</sub>** sous forme de poudre présentait une surface spécifique supérieure à celle de **Ph**. Cependant, la réalisation de nos capteurs nécessite le dépôt des matériaux sous forme de couches minces. De ce fait, il est important de comparer les propriétés d'adsorption de ces matériaux sous forme de films minces, vis-à-vis d'un analyte plus représentatif de nos cibles que le diazote.

Pour atteindre cet objectif, nous avons utilisé un dispositif de mesure d'adsorption sur microbalance à quartz<sup>f</sup> [13]. Ce dispositif, qui s'apparente à une mesure d'adsorption de type BET, présente deux avantages majeurs :

- Les mesures sont réalisées sur un matériau déposé en couche mince.
- Tout gaz, ou composé suffisamment volatil, peut être utilisé comme molécule sonde, sous réserve de compatibilité chimique avec les matériaux composant le banc de mesures.

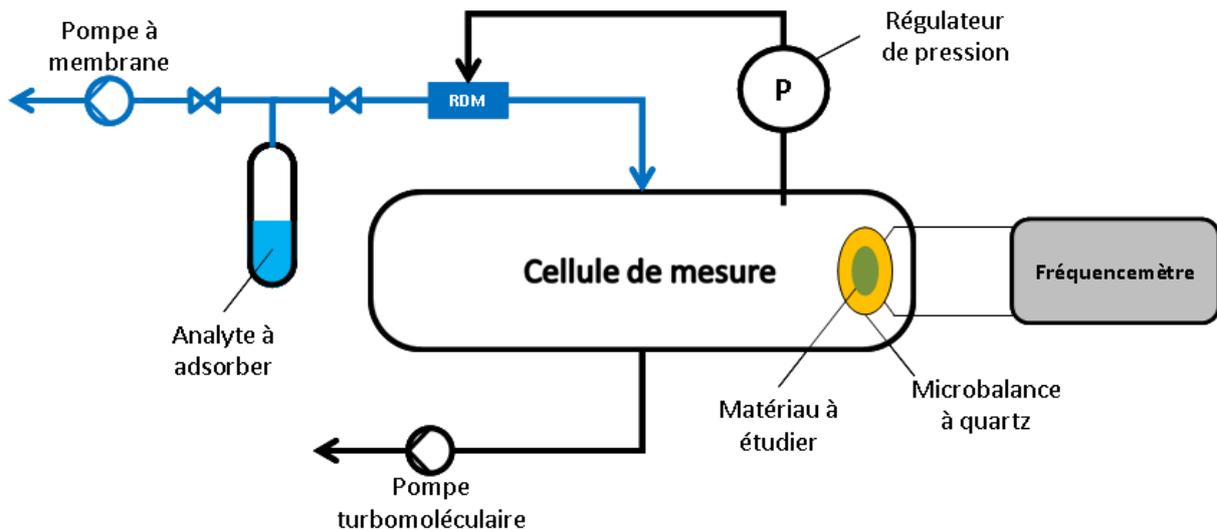
### a) Présentation du dispositif et de la démarche

Présentation du dispositif :

---

<sup>f</sup> Dispositif développé par Vincent Rouessac [13], disponible à l'Institut Européen des Membranes de Montpellier (IEMM).

En Figure 4- 9 est schématisé le dispositif utilisé.



**Figure 4- 9 :** *Dispositif de mesure d'adsorption sur microbalance à quartz*

Au cœur du dispositif se trouve une microbalance à quartz<sup>g</sup> dont la fréquence d'oscillation est de 6 MHz. Le matériau à étudier est déposé au centre de la microbalance sur une surface d'un diamètre de 8 mm (surface de l'électrode). La microbalance est placée dans une cellule dont le volume est de 0,5 L et la fréquence est mesurée en temps réel via un fréquencesmètre<sup>h</sup>. La cellule de mesure comporte une sortie reliée à une pompe turbomoléculaire<sup>i</sup>, une entrée reliée à une cellule contenant l'analyte à adsorber et un capteur de pression d'une précision de  $10^{-6}$  bar. La ligne d'arrivée de l'analyte comporte un régulateur de débit massique asservi au capteur de pression et une pompe à membrane.

#### Déroulement de la mesure :

En début d'expérience, la cellule de mesure est placée sous un vide secondaire de l'ordre de  $10^{-5}$  bar. Le vide est également réalisé dans la cellule dédiée à l'analyte, puis on laisse la pression de vapeur de l'analyte emplir la cellule.

Durant la phase de mesure, la pression dans la cellule va augmenter, par palier, jusqu'à atteindre la pression de vapeur de l'analyte. L'obtention de ces paliers est gérée par le régulateur de débit massique asservi au capteur de pression. A chaque palier, une fois

<sup>g</sup> Microbalance à quartz AUDA6, Neyco, Diamètre : 14 mm, fréquence d'oscillation : 6 MHz, coupe AT

<sup>h</sup> Fréquencesmètre Maxtek TM-400

<sup>i</sup> Alcatel Drytel 1025

l'équilibre atteint, une acquisition de la fréquence du quartz et de la pression est réalisée par un ordinateur.

Les mêmes paliers peuvent ensuite être réalisés en désorption, par pompage progressif des vapeurs contenues dans la cellule.

Lorsque la pression augmente, le nombre de molécules venant s'adsorber à la surface du film augmente entraînant une diminution de la fréquence de la microbalance à quartz. La loi de Sauerbrey (Cf. chapitre 1 Equation 1- 2) est alors utilisée pour faire correspondre les variations de fréquence à la masse d'analyte adsorbée. Comme pour les mesures BET, la masse d'analyte adsorbée est ramenée à la masse de matériau utilisée.

#### Démarche :

Dans le cadre de notre étude, il serait intéressant de réaliser ces mesures sur le DNT ou le TNT, cependant le dispositif n'est pas capable de mesurer de si faibles pressions (les pressions de vapeurs saturante du DNT et du TNT sont respectivement de 280 ppbv et 11 ppbv à 25°C [14]). De ce fait, nous avons utilisé le toluène (pression de vapeur saturante : 37 mbar à 25°C [15]) afin de conserver le caractère aromatique de l'analyte.

### **b) Résultats**

Les profils d'adsorption du toluène à la surface de **Di<sub>8</sub>** et de **Ph** sont présentés en Figure 4- 10. Les profils obtenus semblent correspondre à des isothermes de type II ou III [12], que l'on obtient en général pour des adsorbants non poreux ou macroporeux (taille des pores supérieure à 50 nm). En ce qui nous concerne, compte tenu des résultats BET, **Ph** et **Di<sub>8</sub>** sont non poreux.

Comme nous pouvons le constater, le composé **Di<sub>8</sub>** présente une plus grande capacité d'adsorption que son homologue **Ph**. Néanmoins, il est important de noter que, pour ces films, nous ne retrouvons pas la différence d'un ordre de grandeur comme nous l'avons observé pour les mesures BET. De plus, pour les faibles valeurs de pression, inférieures à 10 mbar, les différences entre les deux courbes sont moins marquées. Sachant que les analytes qui nous intéressent (TNT et DNT) présentent des pressions de vapeurs cent mille fois plus faibles que celle du toluène, nous ne pensons pas que ces différences de propriétés d'adsorption puissent expliquer à elles seules la différence de comportement en détection des deux matériaux **Ph** et **Di<sub>8</sub>**.

En effet, même si le film de **Ph**, après restructuration, présente une capacité d'adsorption plus faible que celui de **Di<sub>8</sub>**, celle-ci reste non négligeable et devrait donner lieu à une réponse en détection conséquente.

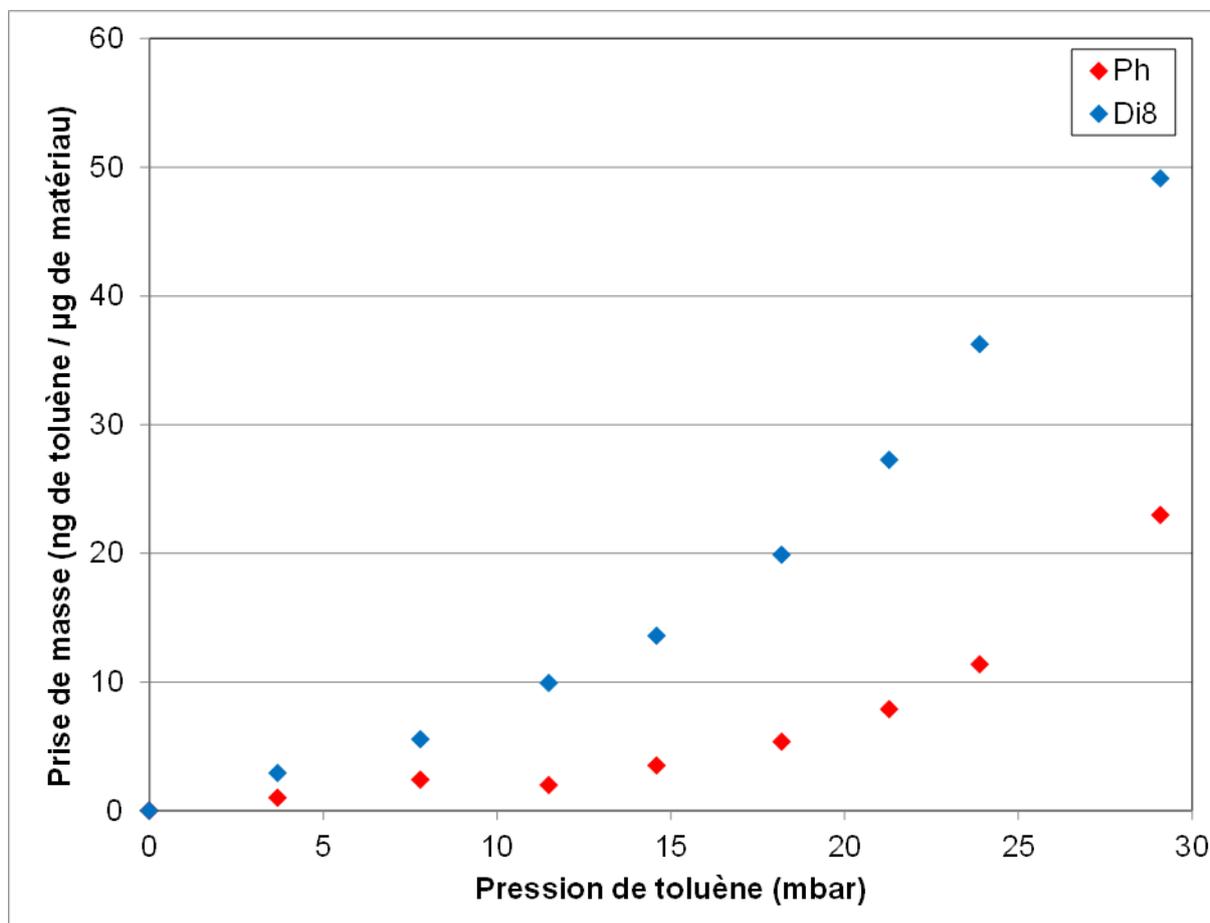


Figure 4- 10 : Profil d'adsorption du toluène à la surface des films de **Di<sub>8</sub>** et **Ph**.

### III. Etude des matériaux par diffraction des rayons X

Nous rappelons qu'au chapitre 3, nous avons étudié des clichés MEB réalisés sur des films de **Di<sub>8</sub>** et de **Ph**. Lors de cette étude, nous avons identifié à la surface des films des amas que nous avons supposés être cristallisés.

Ainsi, nous avons cherché à connaître les propriétés cristallines de ces deux molécules afin d'apprécier l'influence d'une éventuelle cristallisation sur les propriétés de détection.

## a) Présentation de la démarche

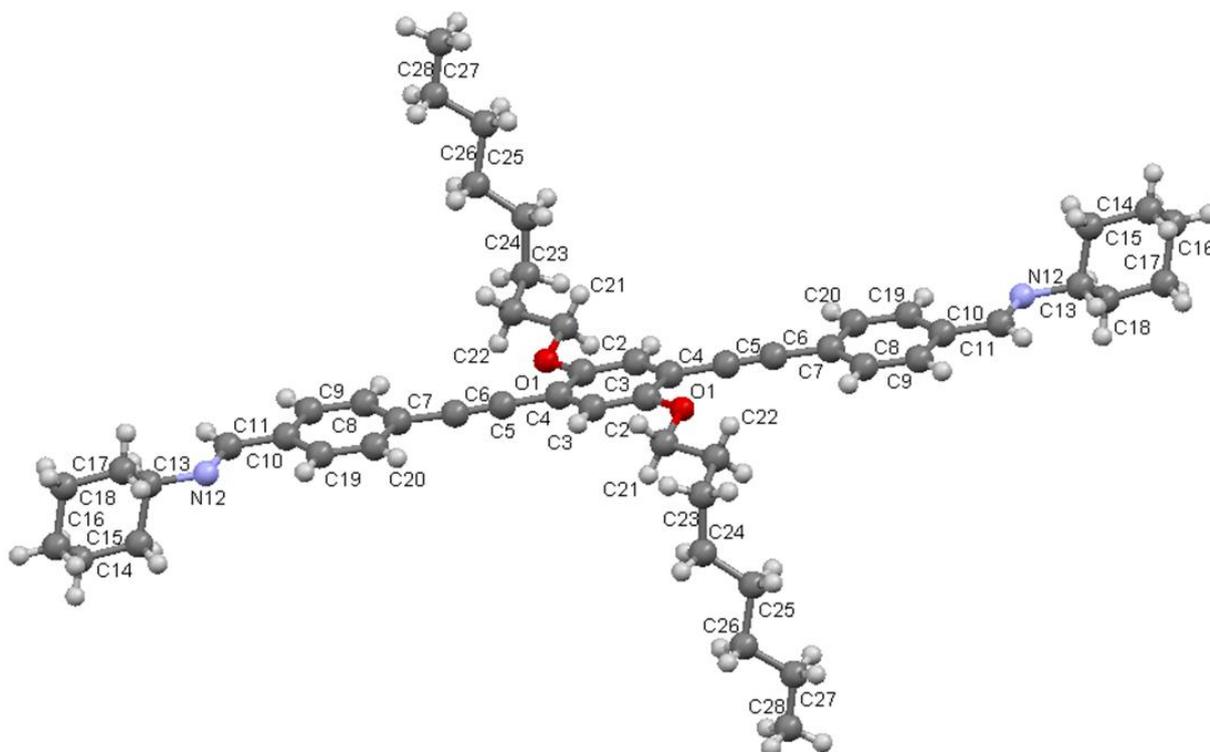
Dans un premier temps, nous avons cristallisé les deux composés sous forme de monocristaux par évaporation lente de solutions saturées (solvant : mélange éthanol / dichlorométhane). Des analyses cristallographiques ont ensuite été réalisées à l'Institut Européen des Membranes de Montpellier.

Après enregistrement des taches de diffraction, les structures cristallines ont pu être déterminées. Nous nous sommes ensuite intéressés à la comparaison des propriétés cristallines des composés **Ph** et **Di<sub>8</sub>**. Enfin, nous nous sommes penchés sur le caractère cristallin des films obtenus à partir de ces deux matériaux.

## b) Description de la structure cristalline de Di<sub>8</sub>

### Description de l'unité asymétrique :

En Figure 4- 11 est représentée la molécule de **Di<sub>8</sub>** dans la conformation qu'elle adopte au sein du monocristal.



**Figure 4- 11 :** Conformation de la molécule de **Di<sub>8</sub>** sous sa forme cristallisée

Comme nous pouvons le remarquer, les trois noyaux aromatiques de **Di<sub>8</sub>** se trouvent dans le même plan (angle de 6° entre le noyau central et les noyaux externes), ce qui est

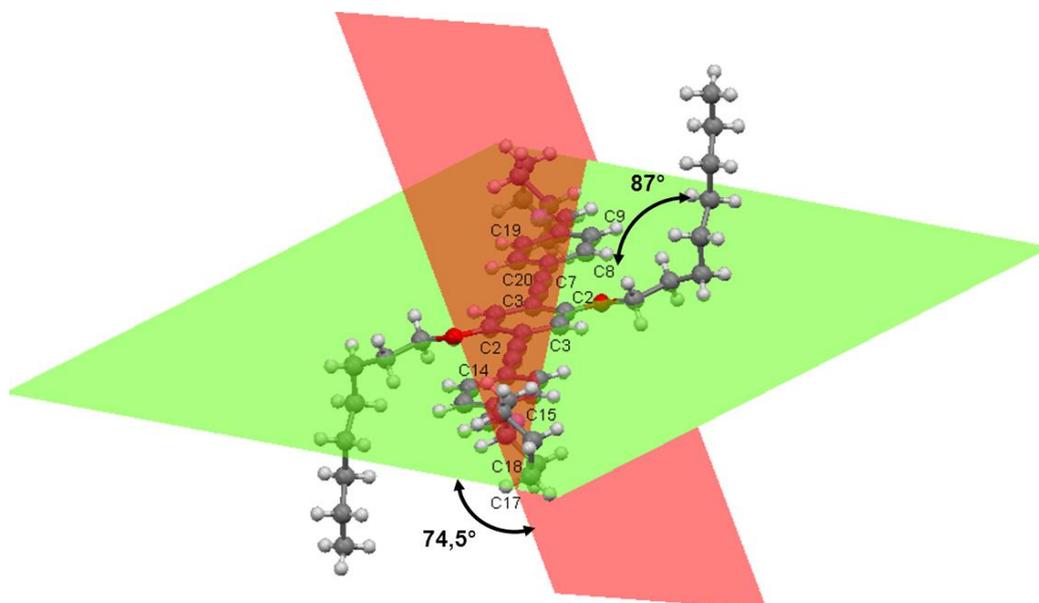
compatible avec une structure présentant une forte délocalisation des électrons  $\pi$ . Les deux fonctions imines prenant part à la conjugaison, celles-ci se trouvent également dans le plan des cycles aromatique.

Nous remarquerons également que la structure comporte un centre d'inversion situé au centre du noyau aromatique central.

La Figure 4- 12, présente la structure de **Di<sub>8</sub>** sous un angle de vue permettant de mesurer deux paramètres intéressants.

Tout d'abord, il s'agit de l'angle existant entre le groupement cyclohexyle et la partie  $\pi$ -conjuguée de la molécule. Pour mesurer cet angle, nous avons utilisé les plans moyens formés d'une part, par les trois noyaux aromatiques (plan figuré en vert) et d'autre part par les carbones 14, 15, 17 et 18 du cyclohexyle. L'angle mesuré est ainsi de  $74,5^\circ$ , ce qui indique une gêne stérique induite par les motifs cyclohexyle limitant l'empilement des motifs  $\pi$ -conjugués.

Le second paramètre mesurable est l'angle du « coude » que présente la chaîne alkoxyde latérale. Celui-ci, mesuré entre les atomes C22 et C26, est de  $87^\circ$ , contrairement à ce que l'on pouvait attendre. En effet, dans le cas de chaînes alkoxydes, il est plus fréquent que celles-ci soient linéaires, comme le rapporte la littérature pour des phénylèneéthynylènes de structures très voisines de **Ph** [16].



**Figure 4- 12** : Représentation de **Di<sub>8</sub>** et des plans formés par les noyaux aromatiques (en vert) et par la fonction cyclohexyle (en rouge).

### Description de la maille :

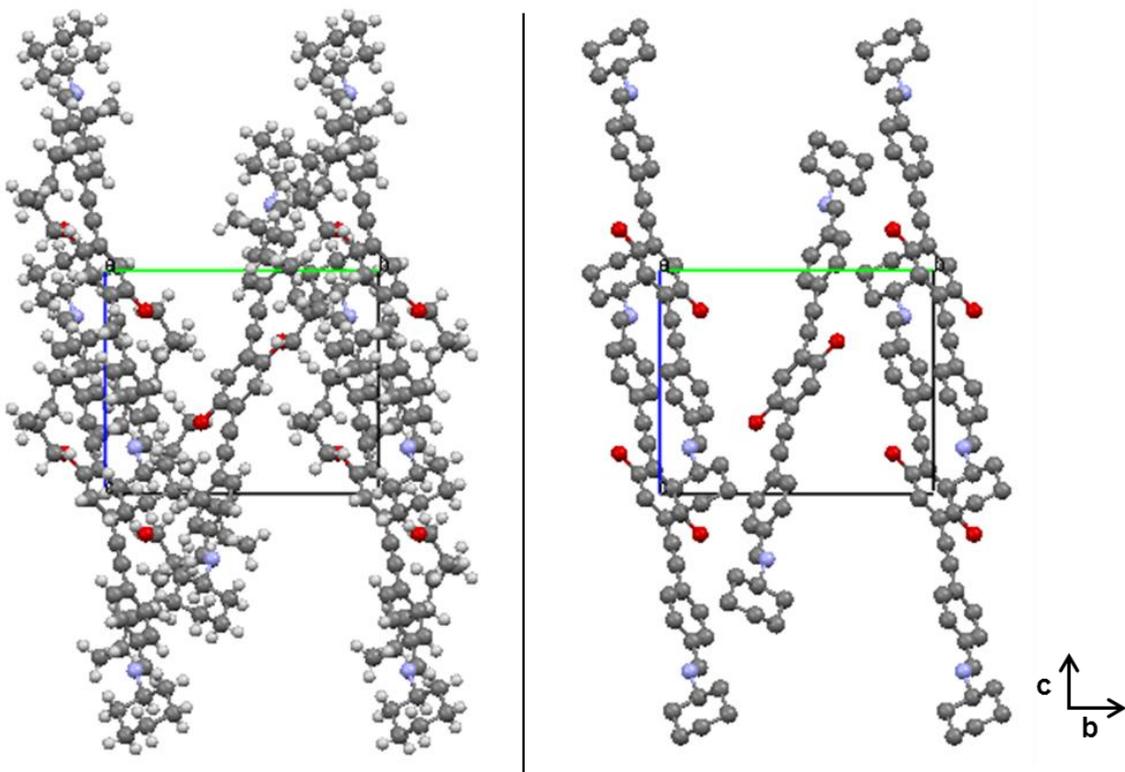
La molécule de **Di<sub>8</sub>** cristallise dans le système monoclinique avec  $P 2_1/c$  pour groupe d'espace. Les paramètres de la maille sont présentés dans le Tableau 4- 4.

Paramètre	Valeur
<b>a (Å)</b>	17.7020(10)
<b>b (Å)</b>	12.6449(10)
<b>c (Å)</b>	10.7792(10)
<b>α (°)</b>	90
<b>β (°)</b>	104.839(10)
<b>γ (°)</b>	90
<b>Volume de la maille (Å<sup>3</sup>)</b>	2332,4(3)

**Tableau 4- 4 :** Paramètres de maille de **Di<sub>8</sub>**.

Afin de comprendre l'organisation moléculaire de **Di<sub>8</sub>** dans le cristal, nous allons présenter des projections de la maille selon les trois axes de celle-ci (a, b et c). Pour chaque axe, nous présenterons deux projections, l'une présentant la maille complète et l'autre s'affranchissant des hydrogènes et des chaînes alkoxytes pour une meilleure visibilité. Nous proposerons ensuite une représentation schématique de l'ensemble de la maille.

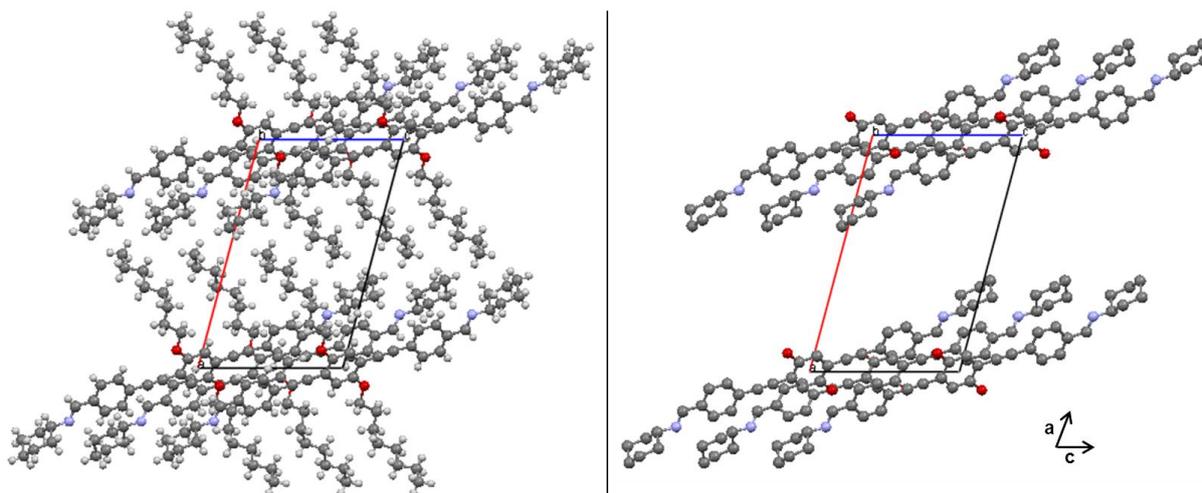
En Figure 4- 13 sont représentées les projections réalisées selon l'axe a.



**Figure 4- 13 :** Projection de la maille de  $\text{Di}_8$  selon l'axe  $a$ . A gauche : maille complète, à droite : maille simplifiée.

Comme nous pouvons le constater sur les projections selon l'axe  $a$ , il y a cinq molécules de  $\text{Di}_8$  sur la face définie par les axes  $b$  et  $c$ . A chaque coin de cette face, que nous nommerons face  $\{b,c\}$ , nous retrouvons le noyau aromatique central d'une molécule de  $\text{Di}_8$ . Ces quatre molécules sont parallèles les unes aux autres. Cependant, les noyaux aromatiques de deux molécules parallèles entre elles ne présentent pas de recouvrement, laissant présager une agrégation de type J [17]. Nous supposons que cette absence de recouvrement est due à la gêne stérique occasionnée par les fonctions cyclohexyle. Enfin, la cinquième molécule est au centre de la face  $\{b,c\}$  et son inclinaison par rapport aux quatre autres molécules donne à l'ensemble des cinq molécules une forme en « S ».

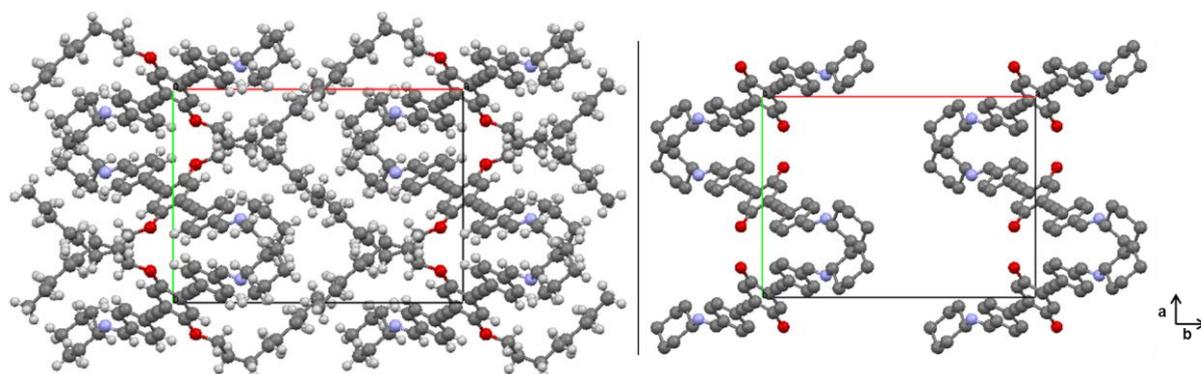
En Figure 4- 14 sont présentées les projections réalisées selon l'axe  $b$ .



**Figure 4- 14 :** Projection de la maille de  $Di_8$  selon l'axe  $b$ . A gauche : maille complète, à droite : maille simplifiée.

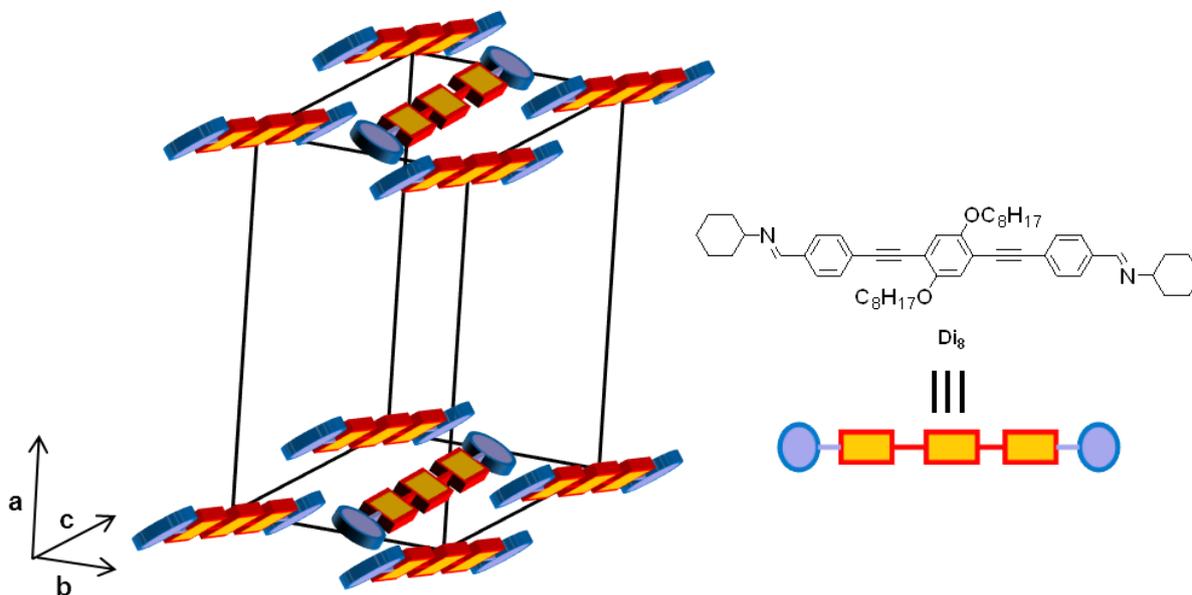
Les projections selon l'axe  $b$  nous montrent que le cristal de  $Di_8$  présente une organisation lamellaire selon l'axe  $a$ . L'espace entre chaque feuillet est occupé par les chaînes latérales alkoxyles en interactions les unes avec les autres. Ces interactions sont des interactions faibles de type force de Van-der-Waals. La présence de ces interactions permet d'expliquer en partie l'angle formé par les chaînes alkoxyles de la molécule.

La Figure 4- 15 présente les projections obtenues selon l'axe  $c$ . Ces projections permettent de mieux se rendre compte de deux conclusions que nous avons déduites des Figure 4- 13 et Figure 4- 14. A savoir que: les interactions présentes entre les chaînes alkoxyles que l'on peut apprécier sur la projection de la maille complète (à gauche) d'une part, et la forme en « S » que présentent les cinq molécules sur la face  $\{b,c\}$  (projection de droite) d'autre part.



**Figure 4- 15 :** Projection de la maille de  $Di_8$  selon l'axe  $c$ . A gauche : maille complète, à droite : maille simplifiée.

En Figure 4- 16 nous avons représenté une version schématique de la maille de **Di<sub>8</sub>**. Sur ce schéma, les cycles aromatiques sont figurés par des rectangles orange tandis que les motifs cyclohexyle sont représentés par des cercles bleus.



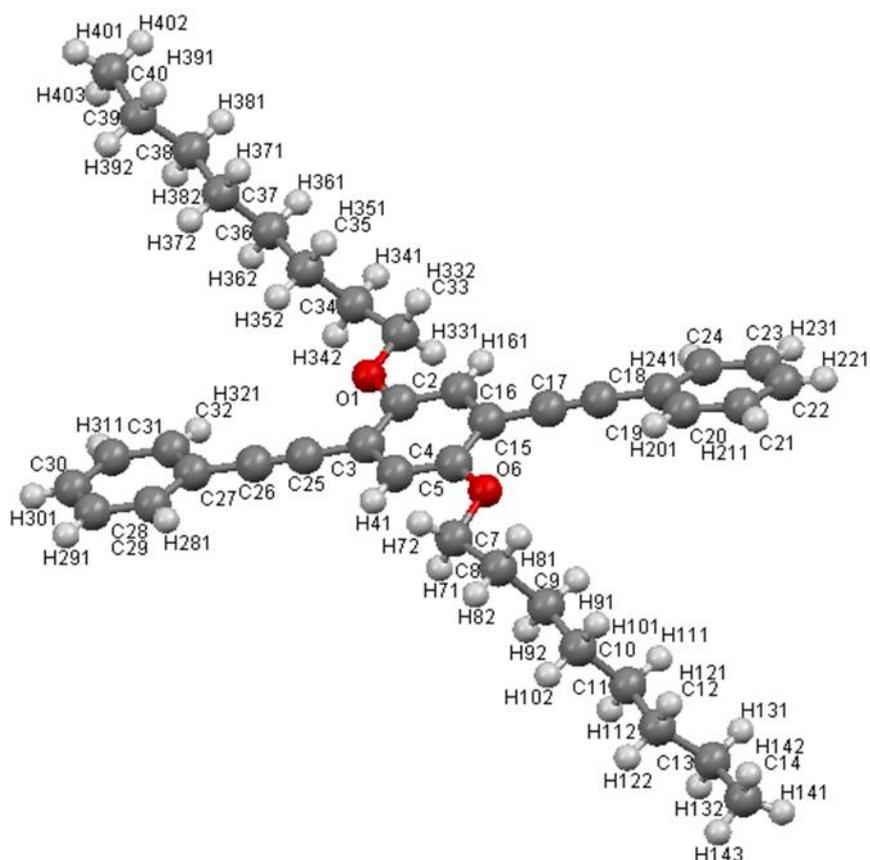
**Figure 4- 16 :** Représentation schématique de la maille de **Di<sub>8</sub>**.

Comme nous pouvons le voir, huit molécules de **Di<sub>8</sub>** se trouvent à chaque coin du parallélépipède tandis que deux molécules se trouvent aux centres des faces supérieures et inférieures (faces {b,c}). Ainsi, le monocristal de **Di<sub>8</sub>** est de type monoclinique centré comportant 2 molécules par maille.

### c) Description de la structure cristalline de Ph

#### Description de l'unité asymétrique :

En Figure 4- 17 la molécule de Ph est représentée dans la conformation qu'elle adopte au sein du monocristal.



**Figure 4- 17 :** Conformation de la molécule de **Ph** sous sa forme cristallisée

En ce qui concerne la molécule de **Ph**, nous pouvons noter que :

- Les trois cycles aromatiques ne sont pas tout à fait coplanaires. En effet, les deux angles de torsions existant entre les deux cycles extérieurs et le cycle central sont de  $12,3^\circ$  et de  $20,9^\circ$ .
- Les atomes de la chaîne latérale sont coplanaires et adopte une conformation de type zigzag. De plus, la chaîne forme un angle de  $60^\circ$  avec le plan moyen des noyaux aromatiques.

Description de la maille :

Tout comme **Di<sub>8</sub>**, la molécule de **Ph** cristallise dans le système monoclinique avec  $P 2_1/c$  pour groupe d'espace. Les paramètres de la maille sont présentés dans le Tableau 4- 5.

Paramètre	Valeur
a (Å)	11.5470(11)
b (Å)	8.3239(7)
c (Å)	33.525(4)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	96.785(11)
$\gamma$ (°)	90
Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	3199.7(6)

Tableau 4- 5 : Paramètres de maille de **Ph**.

Comme nous l'avons fait pour **Di<sub>8</sub>**, nous allons présenter les projections de la maille de **Ph** selon ses trois axes cristallographiques (a, b et c) puis nous proposerons une représentation schématique de la maille. Comme précédemment, nous présenterons deux types de projection, l'une réalisée à partir de la maille complète et l'autre à partir d'une maille simplifiée s'affranchissant des hydrogènes et des chaînes alkoxyles. Le second type de projection permettant une visualisation plus claire de la maille.

En Figure 4- 18 sont présentées les projections selon l'axe a.

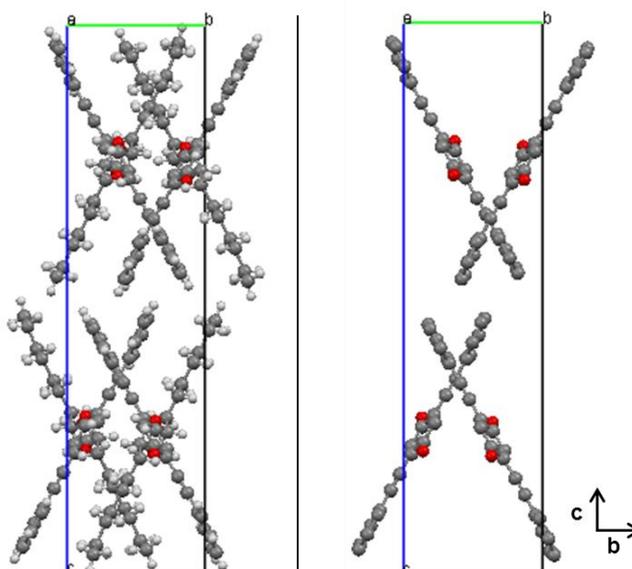


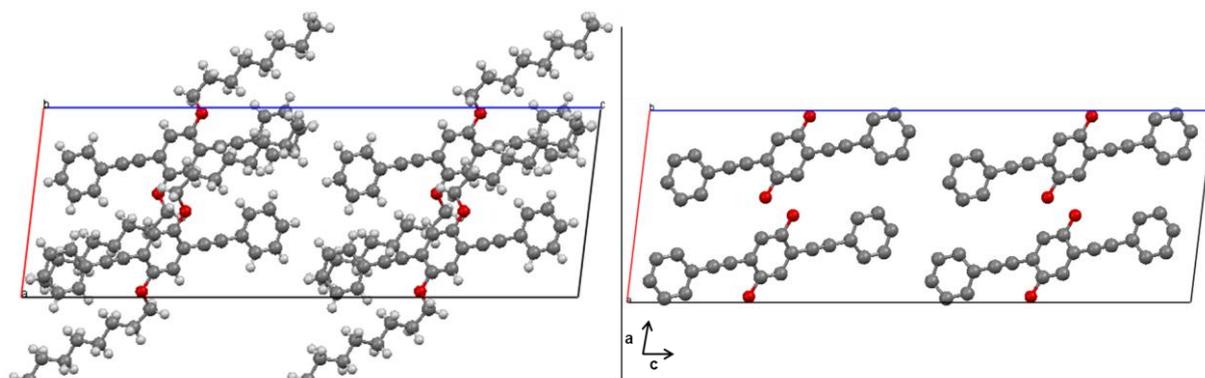
Figure 4- 18 : Projection de la maille de **Ph** selon l'axe a. A gauche : maille complète, à droite : maille simplifiée

Comme nous pouvons le constater sur la projection de la maille complète, l'orientation des chaînes alkoxyles par rapport au plan moyen des noyaux aromatiques confère aux molécules de **Ph** une conformation en « X ». De même, sur la projection simplifiée de la maille nous remarquons que les parties  $\pi$ -conjuguées de deux molécules de **Ph** sont

organisées en forme de « X ». Enfin, ces projections nous montrent que le cristal de **Ph** présente une organisation lamellaire selon l'axe c, les feuillets étant composés de « X » juxtaposés.

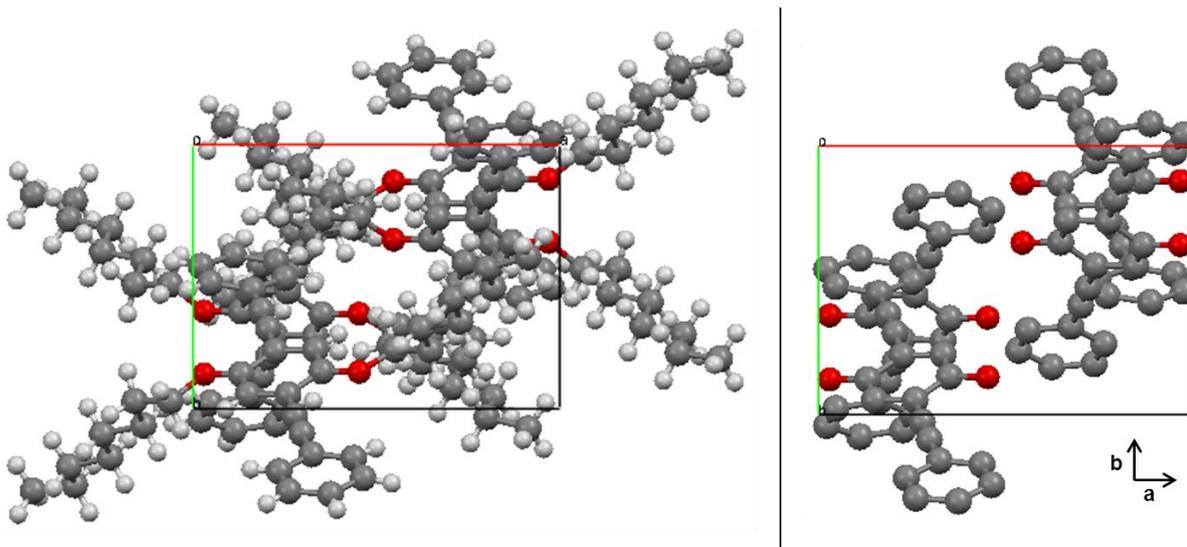
Les projections de la maille réalisées selon l'axe b, présentées en Figure 4- 19, nous donnent deux indications :

- Les noyaux aromatiques, et plus largement l'ensemble de la partie  $\pi$ -conjuguée de la molécule fait face au plan défini par les axes a et c.
- Les chaînes alkoxyles d'une molécule sont relativement proches des noyaux aromatiques de la molécule adjacente avec des distances mesurées allant de 3 à 4 Å.



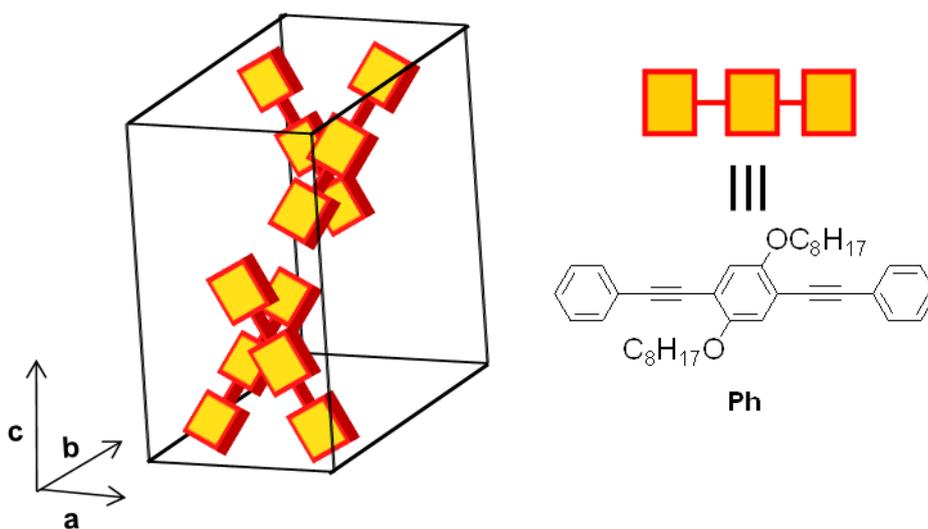
**Figure 4- 19 :** Projection de la maille de **Ph** selon l'axe b. A gauche : maille complète, à droite : maille simplifiée

En Figure 4- 20 sont présentées les projections réalisées selon l'axe c. Cependant, celles-ci ne nous apportent pas d'information supplémentaire par rapport à l'organisation des molécules.



**Figure 4- 20 :** Projection de la maille de **Ph** selon l'axe *c*. A gauche : maille complète, à droite : maille simplifiée

En Figure 4- 21 est représenté une version schématisée de la maille de **Ph**. Pour apporter de la clarté à ce schéma nous n'avons pas représenté les chaînes alkoxyles. Les noyaux aromatiques sont schématisés par des rectangles orange.



**Figure 4- 21 :** Représentation schématisée de la maille de **Ph**.

Ainsi, le monocristal de **Ph** comporte quatre molécules par maille, parallèles deux à deux, organisées sous la forme de deux X.

#### d) Comparaison des propriétés des cristaux de $\text{Di}_8$ et de $\text{Ph}$

Avant de comparer les propriétés des cristaux, il est important de préciser que les diffractogrammes des rayons X réalisés sur poudre pour  $\text{Ph}$  et  $\text{Di}_8$  correspondent à ceux des monocristaux. De ce fait, nous pouvons affirmer que les monocristaux que nous avons isolés sont bien représentatifs des deux matériaux.

Nous avons rassemblé dans le Tableau 4- 6 des valeurs, calculées à partir des données cristallographiques, relatives à la densité et à l'espace libre au sein des deux matériaux.

Composé :	$\text{Di}_8$	$\text{Ph}$
Densité du matériau ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	1.072	1.110
Compacité (%)	63.2	66.1
Volume accessible (%)	1,2	0

Tableau 4- 6 : Propriétés des cristaux de  $\text{Ph}$  et  $\text{Di}_8$ .

Les deux premières lignes du Tableau 4- 6 nous indiquent que, le matériau  $\text{Ph}$  présente une densité légèrement supérieure à  $\text{Di}_8$  ainsi qu'une plus grande compacité. Ainsi, nous pouvons conclure que la présence des fonctions cyclohexylimine permet « d'aérer » le matériau, ce qui est compatible avec les mesures BET réalisés.

Nous pouvons également noter que  $\text{Di}_8$  présente un volume accessible de 1,2 %, soit  $28,8 \text{ \AA}^3$  par maille, nul dans le cas de  $\text{Ph}$ . Pour comprendre l'origine de ce volume accessible, nous avons représenté en Figure 4- 22 une projection selon l'axe c de 64 mailles de  $\text{Di}_8$ . Ces 64 mailles, qui correspondent à quatre motifs selon chaque axe, et la représentation « spacefill » permettent de se rendre compte de l'espace occupé par les molécules de  $\text{Di}_8$ . Ainsi, nous pouvons remarquer sur la projection proposée en Figure 4- 22 la présence de canaux traversant le cristal de part en part générant ainsi une porosité ouverte.

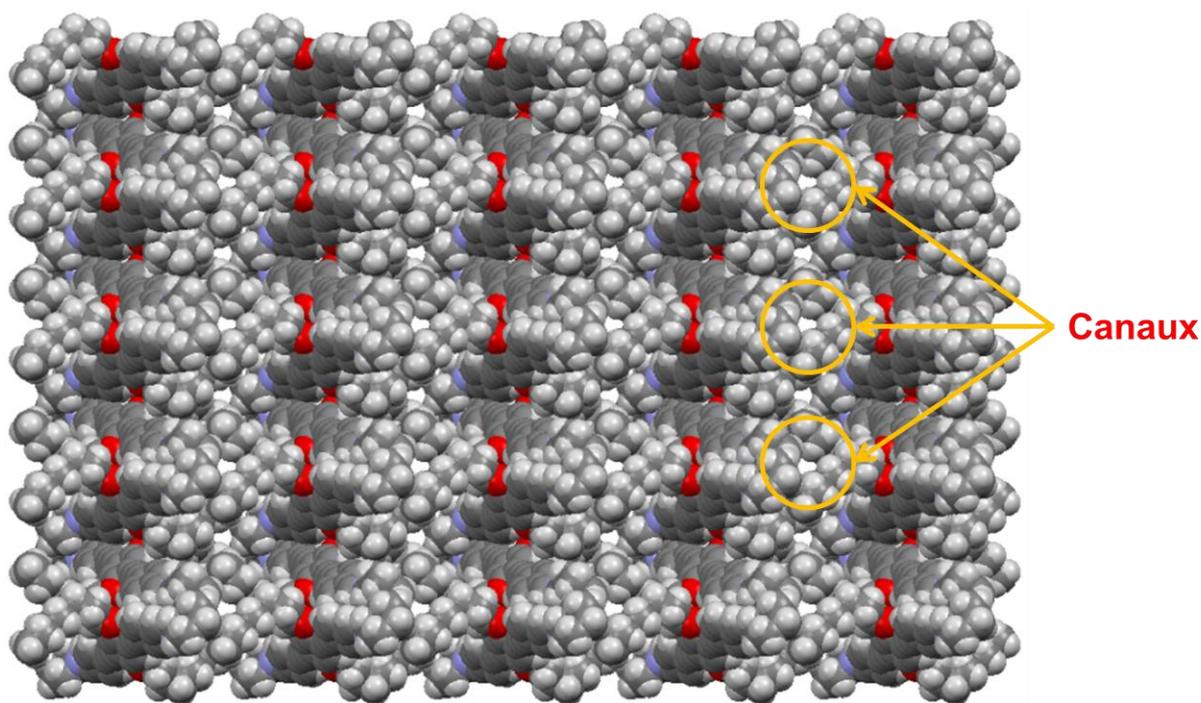


Figure 4- 22 : Représentation de 64 mailles (4\*4\*4) de  $\text{Di}_8$  projetées selon l'axe  $c$ .

De tels canaux n'ayant pas été mis en évidence pour le composé **Ph**, nous avons supposé dans un premier temps que ceux-ci étaient en partie responsables de la plus grande surface spécifique de  $\text{Di}_8$  et contribuaient aux meilleures performances de détection de ce composé. Cependant, le rayon moyen de ces canaux étant de 1 Å, il nous a paru peu probable qu'une molécule organique telle que celle du DNT puisse diffuser au sein de ces canaux.

Néanmoins, lors de l'étude de la maille de  $\text{Di}_8$ , nous n'avons mis en évidence aucune interaction forte, les seules forces d'interaction étant des forces de Van-der-Waals. De ce fait, nous nous sommes demandé si la structure de  $\text{Di}_8$  pouvait présenter suffisamment de flexibilité pour permettre aux composés nitroaromatiques tel que le DNT de pénétrer au sein du cristal. Pour répondre à cette question, nous avons enregistré les diffractogrammes des cristaux de  $\text{Di}_8$  soumis à une atmosphère de DNT pour évaluer une éventuelle augmentation des paramètres de maille.

Pour réaliser cette expérience, nous avons placé les cristaux de  $\text{Di}_8$  sous un dôme transparent dans la gamme des rayons X et nous avons enregistré un premier diffractogramme de référence. Du DNT a ensuite été disposé sous le dôme. Puis, après un délai de 24 heures nécessaire à l'équilibre des vapeurs du composé nitroaromatique, un diffractogramme de  $\text{Di}_8$  a de nouveau été réalisé.

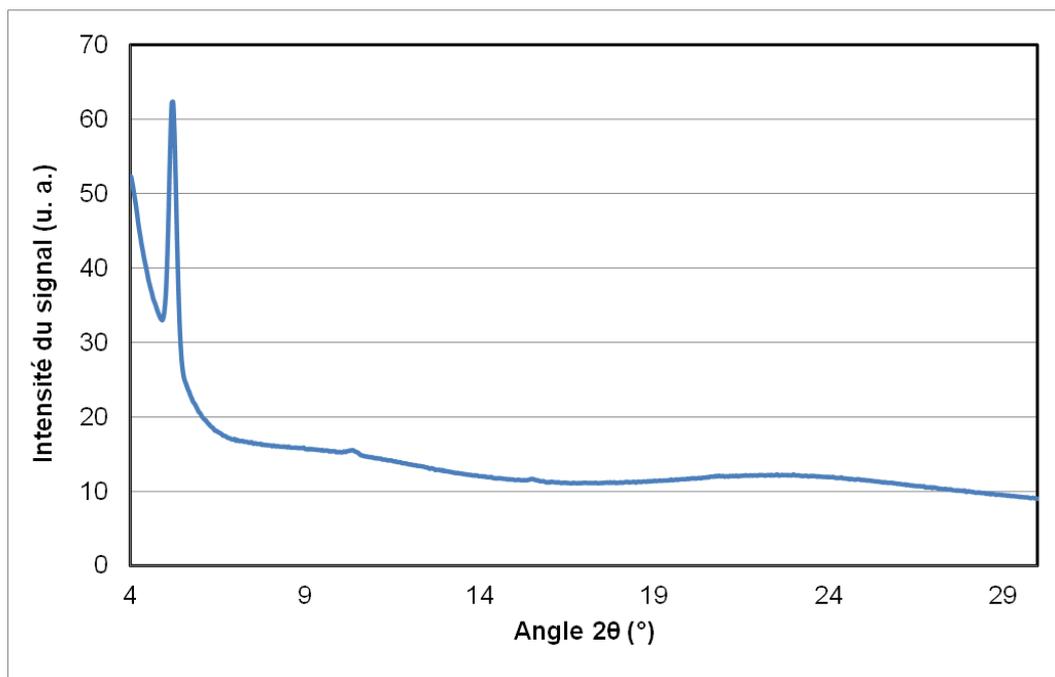
A l'issue de cette expérience, les deux diffractogrammes étaient équivalents. L'essai a été reconduit avec un temps d'exposition au DNT de sept jours. Le même résultat a été obtenu, ce qui nous indique que le DNT ne pénètre pas au sein du cristal.

### e) Etude des films par diffraction des rayons X

Des diffractogrammes ont été réalisés sur des films de **Ph** et **Di<sub>8</sub>**. Les films ont été réalisés par Spin-coating à partir de solutions dans le THF. Les absorbances des films après dépôts, mesurées à 411 nm pour **Di<sub>8</sub>** et à 370 nm pour **Ph**, étaient voisines de 0,2.

#### Résultats obtenus pour Di<sub>8</sub> :

Comme nous pouvons le voir en Figure 4- 23, le diffractogramme réalisé sur un film mince de **Di<sub>8</sub>** présente un unique pic intense pour une valeur de  $2\theta$  égale à  $5,2^\circ$ . Ce pic correspond au pic principal du diagramme de poudre, ce qui nous indique que la forme cristalline observée pour le film mince correspond à celle des monocristaux que nous avons isolés. De plus, la forte intensité de ce pic nous indique un fort taux de cristallisation.



**Figure 4- 23 :** Diffractogramme réalisé sur un film mince de **Di<sub>8</sub>**.

La présence d'un unique pic de diffraction nous indique que la couche est texturée, c'est-à-dire qu'il existe un plan d'orientation préférentiel des cristallites parallèle au substrat. Ce plan réticulaire a pour indices de Miller  $h,k,l = (1,0,0)$ .

De ce diffractogramme, nous pouvons également déterminer la taille moyenne des cristallites via la formule de Scherrer (Cf. Equation 4- 1), où  $\lambda$  est la longueur d'onde du

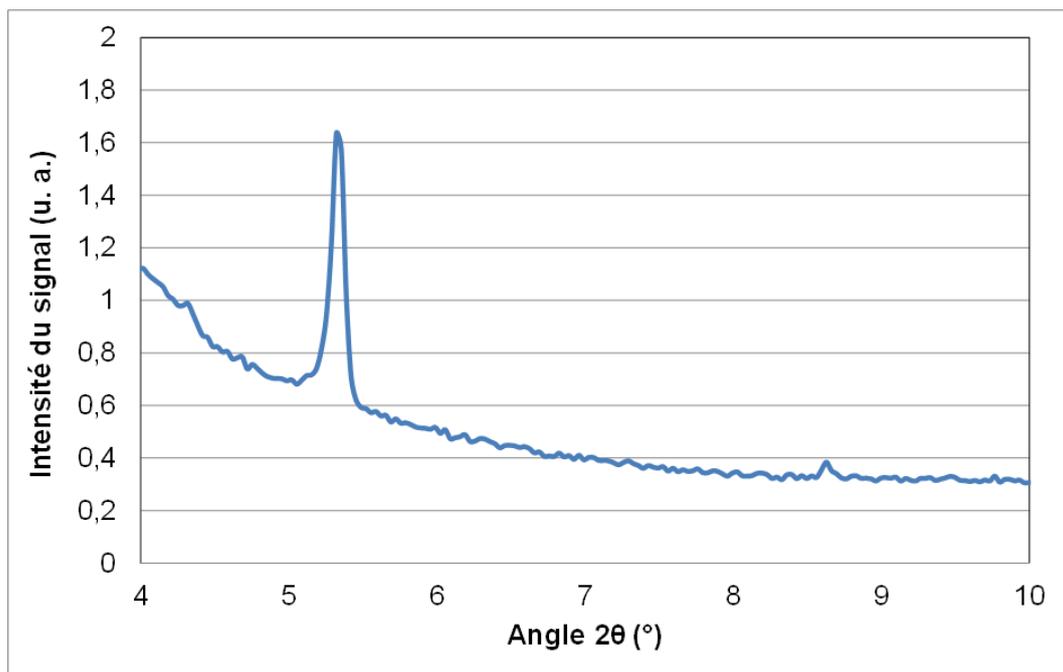
rayon incident et  $\Delta(2\theta)$  correspond à la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction. Pour le film de **Di<sub>8</sub>** étudié, nous pouvons mesurer une taille moyenne des cristallites de 30 nm. Cette valeur est inférieure à la taille des amas que nous avons identifiés par MEB. Cependant il est probable que ces amas que nous avons observés soient constitués de nombreuses cristallites. De même, il est possible que les cristallites possèdent une forme très allongée et une faible épaisseur, la taille moyenne serait de l'ordre de 30 nm mais la forme générale serait plus compatible avec nos observations MEB.

$$T = \frac{0,89\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta}$$

**Equation 4- 1** : Formule de Scherrer.

Résultats obtenus pour **Ph** :

La Figure 4- 24 présente un diffractogramme obtenu pour un film mince de **Ph**.



**Figure 4- 24** : Diffractogramme réalisé sur 'un film mince de **Ph**

Le diffractogramme du film de **Ph** ne présente qu'un seul pic de diffraction. Comme pour **Di<sub>8</sub>**, les films de **Ph** présentent un plan d'organisation préférentiel des cristallites. Ce plan réticulaire a pour indices de Miller  $h,k,l = (0,0,2)$ .

De même, nous pouvons déterminer la taille moyenne des cristallites, celle-ci est de 85 nm. Ainsi, **Ph** conduit à des cristallites plus grandes que **Di<sub>8</sub>**, ce qui est compatible avec ce que nous avons observé par microscopie électronique à balayage (MEB).

#### IV. Proposition d'un « mécanisme » de détection.

Les expériences que nous avons réalisées, nous indiquent que :

- Les deux matériaux étudiés présente de faibles surfaces spécifiques.
- Les films réalisés à partir de **Ph** et de **Di<sub>8</sub>** présentent un caractère cristallin.
- Les couches étudiées sont texturées.
- Un composé nitroaromatique tel que le DNT ne pénètre pas dans la couche.

De ce fait, nous pouvons conclure que le mécanisme de détection a lieu à l'extrême surface du dépôt.

##### a) Organisation moléculaire à la surface de la couche

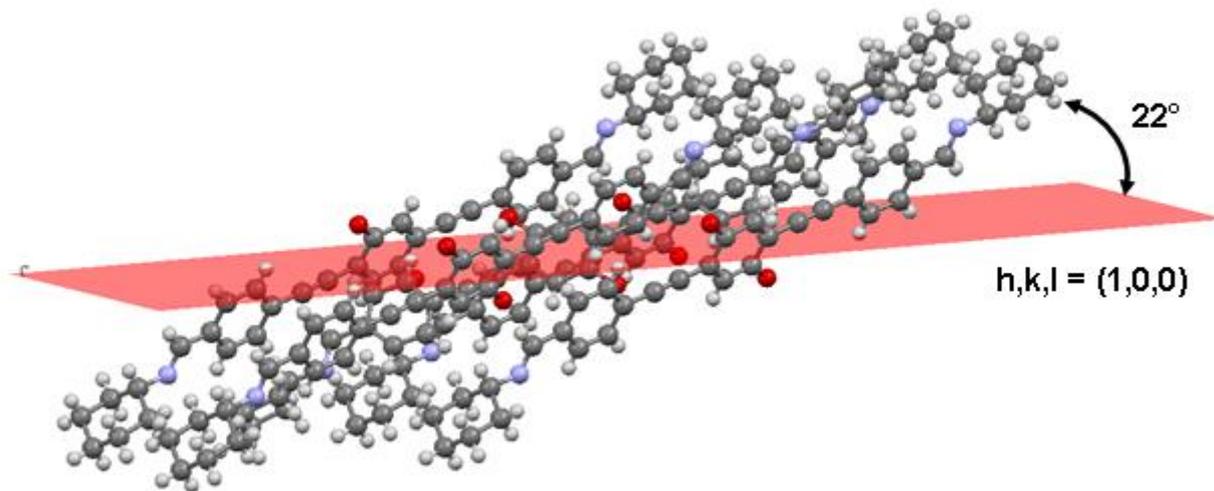
Afin de pouvoir comprendre les différences de réactivité entre les deux composés, nous nous sommes intéressés à l'organisation des molécules à la surface des couches de **Di<sub>8</sub>** et de **Ph**.

Grâce aux résultats de diffraction des rayons X sur film, nous savons que les couches sont texturées, c'est-à-dire qu'il existe une orientation préférentielle, parallèle au substrat, selon les plans  $h,k,l = (1,0,0)$  pour **Di<sub>8</sub>** et  $h,k,l = (0,0,2)$  pour **Ph**. Nous avons donc cherché à savoir comment étaient organisées les molécules par rapport à ces plans.

##### Organisation de **Di<sub>8</sub>** :

Dans le film de **Di<sub>8</sub>** cristallisé, le plan réticulaire d'indices de Miller  $h,k,l = (1,0,0)$  est parallèle au substrat. Ce plan réticulaire correspond à la face  $\{b,c\}$  de la maille monoclinique de **Di<sub>8</sub>** (Cf. paragraphe 2-III-b). C'est-à-dire qu'il correspond aux plans qui constituent l'organisation lamellaire de **Di<sub>8</sub>** selon l'axe a.

La Figure 4- 25 présente l'organisation des molécules de **Di<sub>8</sub>** par rapport à ce plan réticulaire. Pour plus de clarté, les chaînes alkoxydes latérales n'ont pas été représentées.

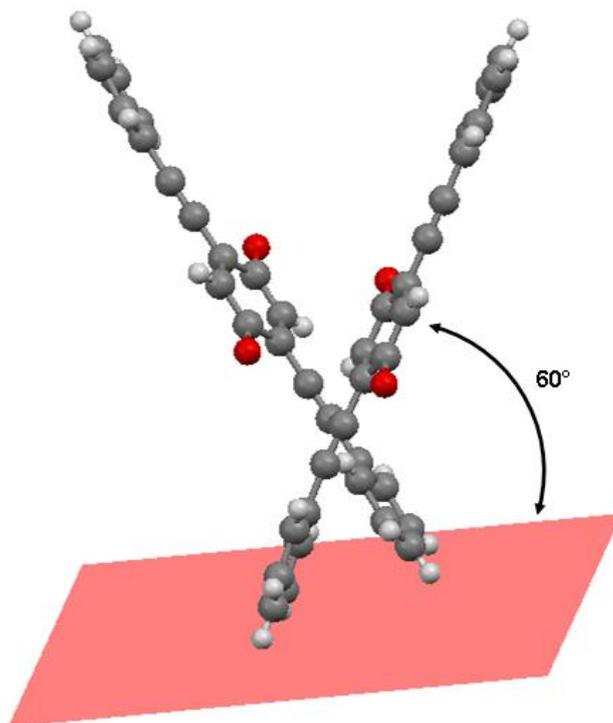


**Figure 4- 25 :** Organisation des molécules de la maille de **Di<sub>8</sub>** par rapport au plan réticulaire d'indices de Miller  $h,k,l = (1,0,0)$ .

Comme nous pouvons le constater, le plan moyen des molécules forme un angle de  $22^\circ$  avec le plan réticulaire d'indices de Miller  $h,k,l = (1,0,0)$ , lui-même parallèle au plan du substrat. De ce fait, la partie  $\pi$ -conjuguée de la molécule est presque parallèle au plan parallèle au plan du substrat.

#### Organisation de **Ph** :

Dans le film de **Ph** cristallisé, le plan d'indices de Miller  $h,k,l = (0,0,2)$ , parallèle à la face  $\{a,b\}$  de la maille monoclinique du monocristal, est parallèle au substrat. Comme pour **Di<sub>8</sub>**, ce plan est parallèle aux plans définissant l'organisation lamellaire du cristal. L'orientation des molécules par rapport à ce plan est présentée en Figure 4- 26. Pour plus de clarté, les chaînes alkoxydes latérales n'ont pas été représentées.



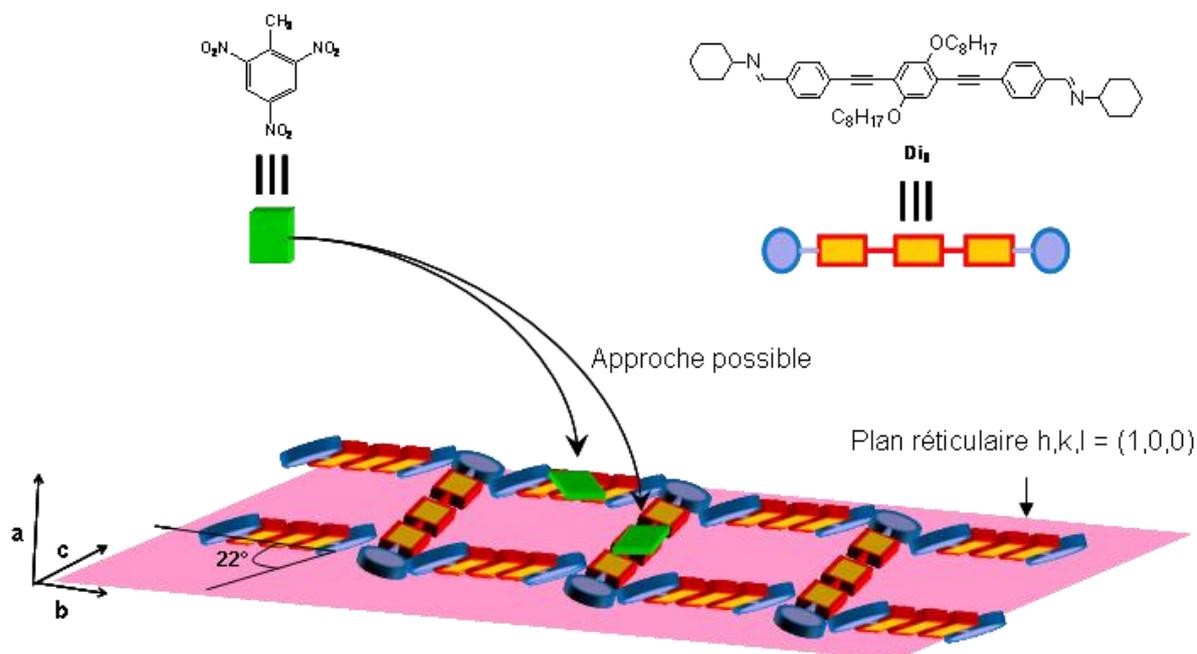
**Figure 4- 26** : Organisation des molécules de la maille de **Ph** par rapport au plan réticulaire d'indices de Miller  $h,k,l = (0,0,2)$ .

Nous pouvons remarquer que l'organisation des molécules de **Ph** est différente de celles des molécules de **Di<sub>8</sub>**. En effet, tandis que les molécules de **Di<sub>8</sub>** sont presque parallèle au plan réticulaire  $(1,0,0)$ , les molécules de **Ph**, quant à elles, sont quasiment perpendiculaire au plan  $(0,0,2)$ . De ce fait, nous mesurons un angle de  $60^\circ$  entre la partie conjuguée de **Ph** et le plan d'indices de Miller  $h,k,l = (0,0,2)$ .

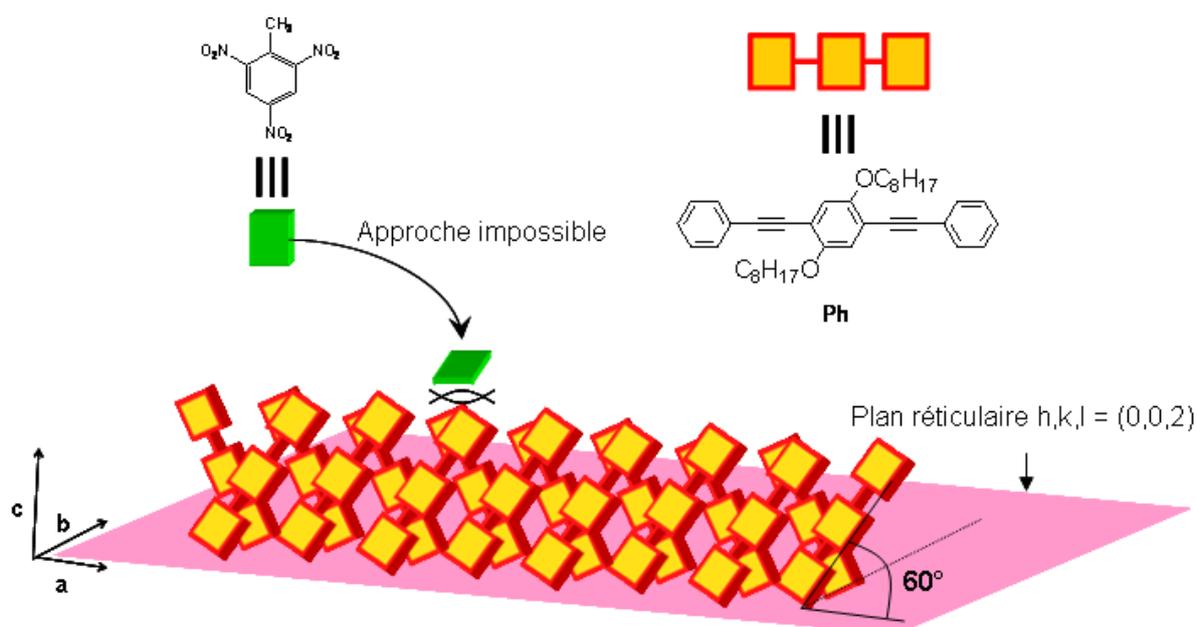
### **b) Proposition d'un mécanisme de détection**

Les films de **Ph** et de **Di<sub>8</sub>** que nous avons étudiés sont fortement texturés et de faible épaisseur, (environ 10 nm). De ce fait, nous pouvons supposer que l'organisation préférentielle existe sur toute l'épaisseur du film et qu'à l'extrême surface de celui-ci, les molécules sont arrangées conformément à ce que nous avons observé en Figure 4- 25 et Figure 4- 26.

Nous proposons en Figure 4- 27 et Figure 4- 28 des représentations schématiques de la surface des films de **Ph** et **Di<sub>8</sub>**.



**Figure 4- 27 :** Représentation schématique de l'organisation moléculaire des molécules à la surface du film de **Di<sub>8</sub>** et schématisation de l'approche du TNT.



**Figure 4- 28 :** Représentation schématique de l'organisation moléculaire des molécules à la surface du film de **Ph** et schématisation de l'approche du TNT.

Nous pouvons penser que l'interaction entre le TNT et les molécules  $\pi$ -conjuguées telles que **Di<sub>8</sub>** et **PH**, fait intervenir les nuages  $\pi$  des molécules. De ce fait, le TNT doit pouvoir approcher des parties  $\pi$ -conjuguées de **PH** et **Di<sub>8</sub>**.

Comme nous l'avons déjà évoqué, les molécules de **Di<sub>8</sub>** sont presque parallèles au plan d'indices de Miller  $h,k,l = (1,0,0)$  et ne forment avec celui-ci qu'un angle de  $22^\circ$ . Ainsi, les

segments  $\pi$ -conjugué de **Di<sub>8</sub>** nous apparaissent accessible vis à-vis d'une molécule nitroaromatique telle que le TNT arrivant par le dessus du plan.

Les molécules de **Ph** quant à elles, sont inclinées par rapport au plan d'indices de Miller  $h,k,l = (0,0,2)$  formant un angle de  $60^\circ$  avec celui-ci. De plus nous avons déjà mentionné que les molécules de **Ph** s'associaient deux à deux pour former des « X ». De ce fait, les segments  $\pi$ -conjugués de **Ph** paraissent peu accessibles vis-à-vis d'une molécule de composé nitroaromatique venant d'au-dessus du plan.

Ainsi, nous supposons que le film cristallisé de **Di<sub>8</sub>** présente une organisation moléculaire favorable à la détection tandis que l'organisation moléculaire dans le film de **Ph** est plus défavorable à celle-ci.

#### Amplification du phénomène :

Le mécanisme que nous venons de proposer permet de se rendre compte de ce qui se passe à l'extrême surface du matériau. Nous avons également montré que les films ne présentaient pas de caractère poreux et que de ce fait, le composé nitroaromatique ne pouvait pas pénétrer à l'intérieur de la couche.

Cependant, nous avons mesuré sur nos films des inhibitions pouvant aller jusqu'à des valeurs de 70 % de perte de fluorescence.

Or il est impossible que 70 % des molécules se trouvent à l'extrême surface du film. En effet, en supposant que le film soit parfaitement cristallisé, si nous considérons l'épaisseur de celui-ci, que nous avons estimée à environ 9 nm et, si nous tenons compte du paramètre de maille  $a$  du cristal de **Di<sub>8</sub>**, paramètre selon lequel l'organisation lamellaire est observée, nous pouvons estimer que le film de **Di<sub>8</sub>** présente une épaisseur équivalente à cinq mailles cristallines. Ce calcul simple nous permet d'estimer à 17 % le nombre de molécules présentes à l'extrême surface du film.

Les fortes inhibitions de fluorescence observées peuvent s'expliquer par la possibilité d'une migration de l'exciton [18] à l'intérieur du film<sup>j</sup>.

En effet, Zhan et Swager [19] ont montré que, pour des poly(phénylèneéthynylène)s présentant une organisation tridimensionnelle, les propriétés de détection vis-à-vis du TNT, du matériau agrégé était meilleures que celles du matériau non agrégé. Ces meilleures

---

<sup>j</sup> Une migration d'exciton correspond, dans un cristal, à un transfert d'énergie de type  $D^* + A \rightarrow D + A^*$  sur une distance supérieure aux paramètres de maille. Ainsi, l'énergie d'excitation peut diffuser sur des longueurs allant jusqu'à une centaine de nanomètres.

performances ont été attribuées à une longueur de diffusion de l'exciton plus importante dans le cas du matériau agrégé.

Plus récemment, les travaux de Guo *et al.* [20] ont démontrés la migration de l'exciton ainsi qu'un phénomène d'amplification du signal de détection du TNT pour une famille de dendrimères fluorescents, dont les fluorophores sont espacés d'environ 2 nm.

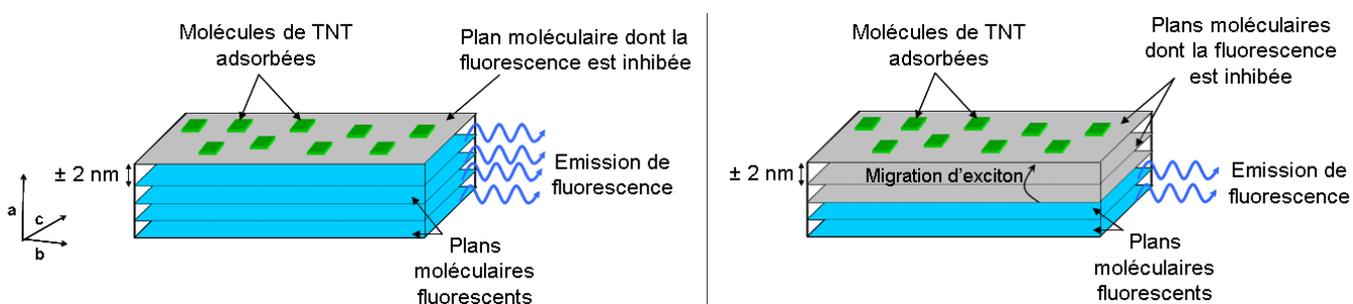
Enfin, Lunt, Benziger et Forrest [21] rapportent que pour un semi-conducteur organique cristallisé, la longueur de diffusion de l'exciton augmente avec la longueur des cristallites et peut atteindre des valeurs allant jusqu'à 20 nm.

Ainsi, les travaux de ces différents groupes nous indiquent qu'une migration de l'exciton peut avoir lieu sur une distance supérieure à l'épaisseur de nos films, pour des fluorophores espacés de 2 nm les uns des autres (cette distance est supérieure au paramètre  $a$  (1,77 nm) de la maille de  $\text{Di}_8$ ) et ainsi conduire à une amplification du signal de détection.

De ce fait il est probable que les performances de détection de  $\text{Di}_8$  soient attribuées à un phénomène de migration de l'exciton. Dans le cas de  $\text{Ph}$ , il est également possible qu'une migration de l'exciton ait lieu. Cependant comme nous l'avons expliqué préalablement, l'organisation moléculaire en surface du film ne permet pas à l'analyte d'atteindre aisément la partie  $\pi$ -conjuguée de la molécule de  $\text{Ph}$ .

De plus, nous rappelons que nous avons montré au chapitre 3 que l'épaisseur du film de  $\text{Di}_8$  n'avait pas d'influence sur la réponse du film utilisé comme capteur fluorescent. En considérant le phénomène de migration de l'exciton, ce résultat devient parfaitement compréhensible.

En **Figure 4- 29** sont présentés deux schémas permettant de mieux se rendre compte du phénomène d'amplification lié à une migration de l'exciton dans la couche.



**Figure 4- 29 :** Représentations schématiques de l'inhibition de fluorescence du film sans migration d'exciton (à gauche) et avec migration d'exciton (à droite).

## V. Présentation d'une molécule permettant d'étayer le mécanisme proposé

### a) Présentation de la démarche

Nous avons proposé dans le paragraphe précédent un « mécanisme » de détection s'appuyant sur l'organisation des molécules à l'extrême surface du film. Pour tenter d'étayer cette hypothèse nous avons choisi d'étudier une molécule de structure proche de celle de **Di<sub>8</sub>** afin d'étudier ses performances de détection ainsi que l'organisation moléculaire des films obtenus. La molécule choisie, que nous nommerons **Di<sub>1</sub>**, est un homologue de **Di<sub>8</sub>** possédant une chaîne latérale plus courte (Cf. Figure 4- 30).

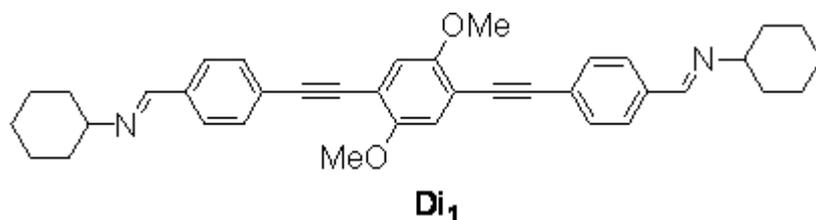
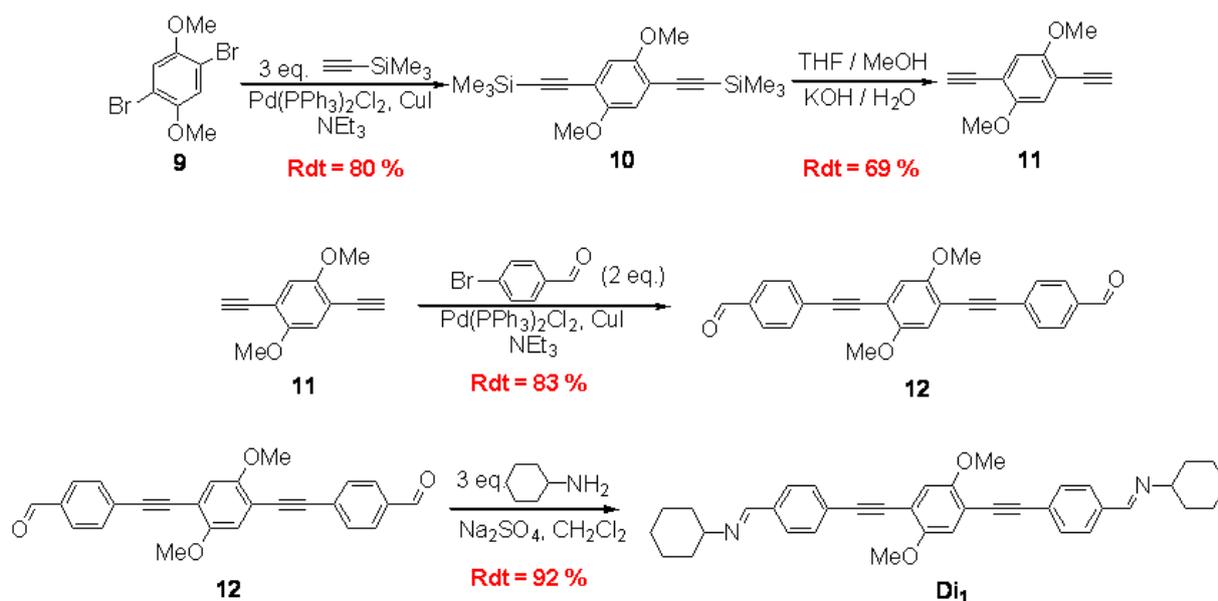


Figure 4- 30 : Structure du composé **Di<sub>1</sub>**.

### b) Synthèse de la molécule de **Di<sub>1</sub>**

La voie de synthèse retenue pour la préparation de **Di<sub>1</sub>** est inspirée de celle que nous avons décrite pour **Di<sub>8</sub>**. Celle-ci est présentée en Figure 4- 31.

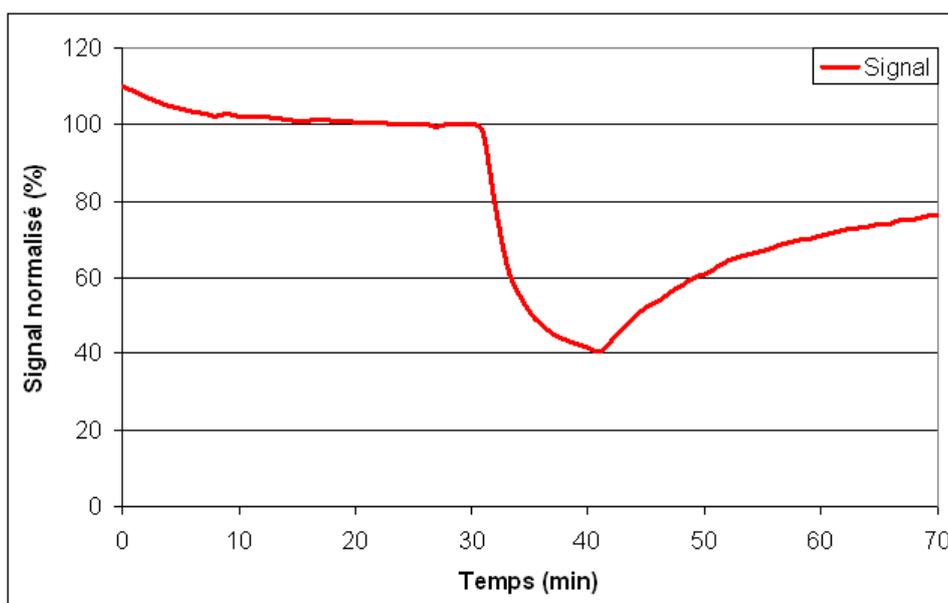


La préparation de  $Di_1$  est réalisée à partir du 1,4-dibromo-2,5-diméthoxybenzène **9** en 4 étapes avec un rendement global de 43 %. Les quatre étapes consistent en :

- Un couplage de Sonogashira pour le passage du dérivé dibromé **9** au diacétylénique protégé **10**.
- Une déprotection des fonctions alcynes par les ions hydroxydes dans un mélange THF / méthanol / eau pour obtenir le dialcyne vrai **11**.
- Un double couplage de Sonogashira, entre **11** et le bromobenzaldéhyde pour l'obtention du dialdéhyde **12**.
- Enfin, une condensation de la cyclohexylamine sur **12** nous conduit au composé **Di<sub>1</sub>**.

### c) Performances de détection de $Di_1$

Les performances en détection du matériau  $Di_1$  vis-à-vis de la détection de DNT (100 ppbv) ont été évaluées dans les conditions décrites au chapitre 2 lors de la comparaison de nos matériaux. Un exemple de réponse obtenue vis-à-vis de la détection du DNT (100 ppbv) est présenté en Figure 4- 32.



**Figure 4- 32 :** Exemple de résultat de détection obtenu pour un film de **Di<sub>1</sub>** vis-à-vis de la détection de DNT à 100 ppbv

Nous avons ainsi évalué la réponse moyenne des capteurs élaborés à partir de **Di<sub>1</sub>** à 65 % d'inhibition de fluorescence avec un écart type de 6. De plus, nous avons vérifié qu'après 3 jours de conservation à l'abri de la lumière le matériau conservait ses propriétés de détection.

Ainsi, nous pouvons conclure que le matériau **Di<sub>1</sub>** présente un comportement comparable à celui de **Di<sub>8</sub>** vis-à-vis de la détection.

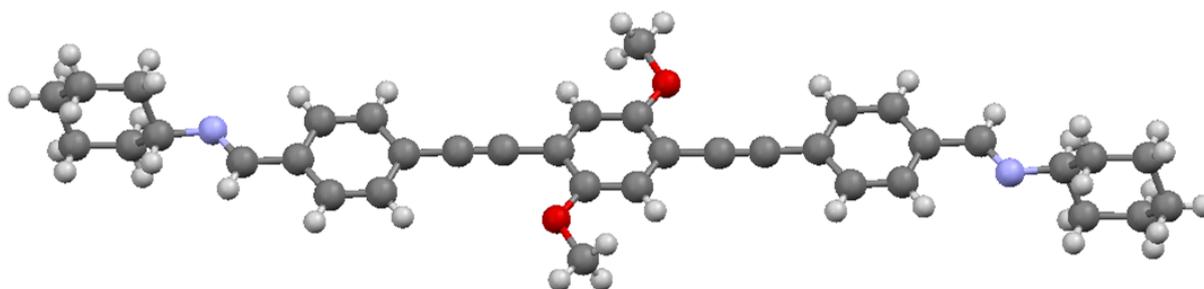
Enfin, nous remarquerons que la chaîne alkoxyde latérale ne semble pas avoir d'influence sur les propriétés de détection des composés étudiés.

#### **d) Etude cristallographique de Di<sub>1</sub>**

Des monocristaux de **Di<sub>1</sub>** ont été obtenus par recristallisation du composé dans le diméthylformamide et la structure cristalline a pu être déterminée.

##### Description de l'unité asymétrique :

La molécule de **Di<sub>1</sub>**, dans la conformation qu'elle revêt au sein du monocristal, est présentée en Figure 4- 33.



**Figure 4- 33** : Conformation de la molécule de **Di<sub>1</sub>** sous sa forme cristallisée

Conformément à ce que nous pouvons attendre pour une structure  $\pi$ -conjuguée, la molécule présente une bonne planéité des noyaux aromatiques (angle de  $5^\circ$  entre le noyau central et les noyaux externes).

Le plan des cyclohexyles forme un angle de  $89^\circ$  avec le plan moyen de la molécule, ce qui limite les possibilités de recouvrement interfluorophores.

Enfin, nous pouvons remarquer que le méthyle constituant la chaîne latérale se trouve dans le plan moyen de la molécule. Ce dernier point semble favorable à l'approche du TNT.

#### Description de la maille :

Tout comme **Di<sub>8</sub>** et **Ph**, la molécule de **Di<sub>1</sub>** cristallise dans le système monoclinique avec  $P 2_1/c$  pour groupe d'espace. Puisque nous souhaitons nous intéresser à l'organisation du film en surface, nous ne décrivons pas la maille de **Di<sub>1</sub>** comme nous l'avons fait pour **Ph** et **Di<sub>8</sub>**, nous avons cependant résumé dans le Tableau 4- 7 les paramètres importants du cristal.

Paramètre	Valeur
<b>a (Å)</b>	14,2836 (10)
<b>b (Å)</b>	10,8477 (10)
<b>c (Å)</b>	10,4355 (10)
<b><math>\alpha</math> (°)</b>	90
<b><math>\beta</math> (°)</b>	97,303 (10)
<b><math>\gamma</math> (°)</b>	90
<b>Volume de la maille (Å<sup>3</sup>)</b>	1603,8 (3)
<b>Nombre de molécules par maille</b>	2
<b>Compacité (%)</b>	64,2
<b>Densité du cristal (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	1,15

**Tableau 4- 7** : Propriétés du cristal de **Di<sub>1</sub>**

Comme les deux autres composés, **Di<sub>1</sub>** présente une organisation lamellaire, selon l'axe a. Cette organisation est présentée en Figure 4- 34.

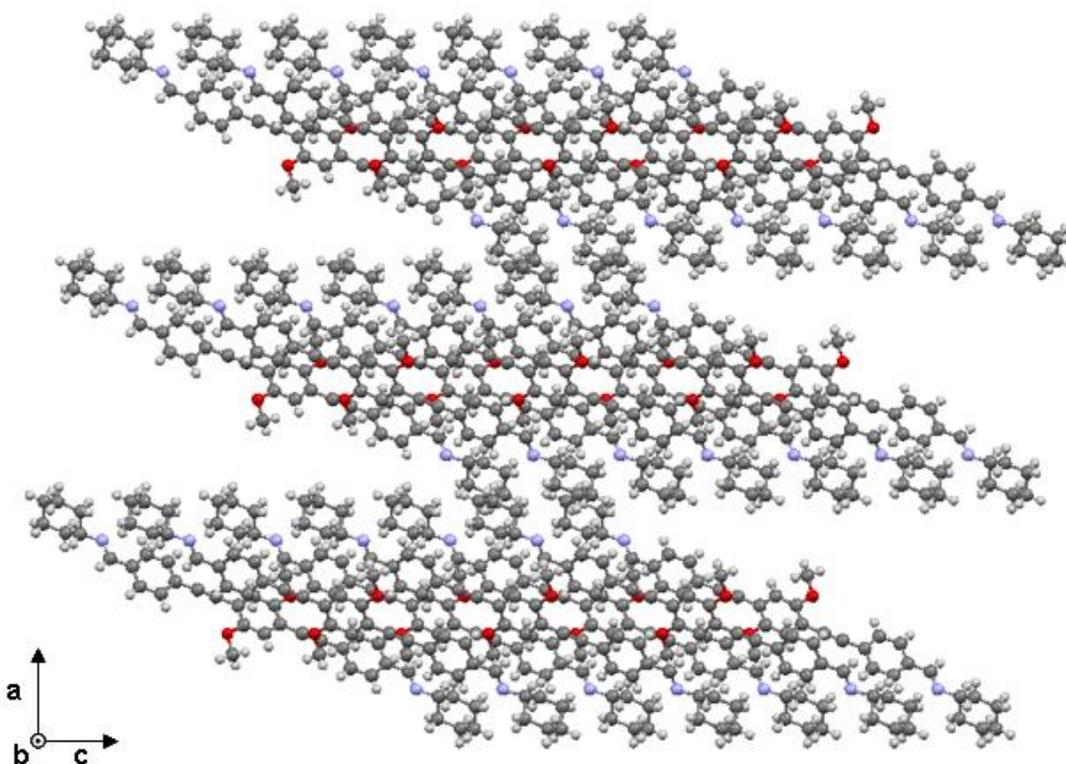
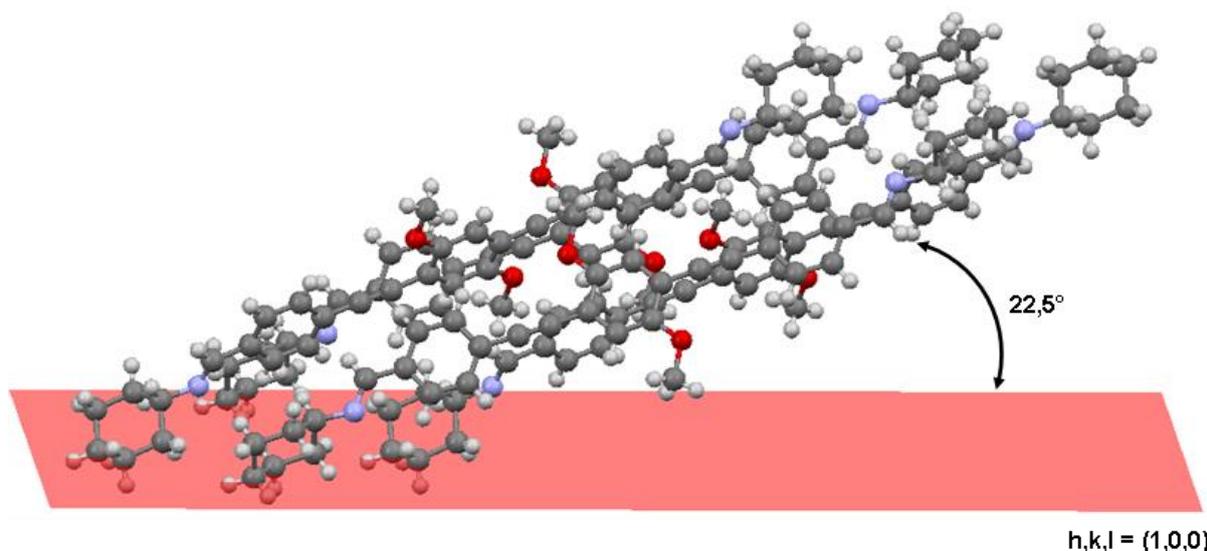


Figure 4- 34 : Représentation de l'organisation lamellaire de **Di<sub>1</sub>**

#### Etude du film de **Di<sub>1</sub>** :

Des films de **Di<sub>1</sub>** réalisés par Spin-coating à partir de solutions dans le THF ont été étudiés par diffraction des rayons X. Tout comme les films de **Ph** et de **Di<sub>8</sub>**, il est apparu que le film de **Di<sub>1</sub>** était texturé. Cependant, le pic de diffraction obtenu, pour  $2\theta = 6,3^\circ$ , présentait une intensité nettement plus faible que celle obtenue dans le cas de **Ph** et **Di<sub>8</sub>** : ceci nous indique une cristallinité du film de **Di<sub>1</sub>** inférieure à celle des films de **Ph** et de **Di<sub>8</sub>**. Néanmoins, la texturation du film nous indique une orientation préférentielle vis-à-vis du plan réticulaire d'indices de Miller  $h,k,l = (1,0,0)$ , tout comme les films de **Di<sub>8</sub>**.

Comme nous pouvons le voir en Figure 4- 35, le plan moyen des molécules de **Di<sub>1</sub>** forme un angle de  $22,5^\circ$  avec le plan réticulaire parallèle au substrat.



**Figure 4- 35 :** Organisation des molécules de la maille de **Di<sub>1</sub>**, par rapport au plan réticulaire d'indices de Miller  $h,k,l = (1,0,0)$ .

Ainsi, bien que le film de **Di<sub>1</sub>** soit moins cristallisé que ceux réalisés à partir de **Ph** et **Di<sub>8</sub>**, celui-ci semble présenter une organisation moléculaire compatible avec le « mécanisme » que nous avons proposé. En effet, les molécules de **Di<sub>1</sub>** nous apparaissent presque parallèles à la surface du film indiquant une approche aisée des analytes, ce qui est compatible avec les bonnes performances de détection observées pour ce composé.

Ainsi, l'organisation moléculaire et les performances en détection de **Di<sub>1</sub>** permettent de conforter le mécanisme de détection que nous avons proposé.

## VI. Bilan

Dans cette partie, nous avons cherché à mieux comprendre les différences entre les propriétés de détection du composé **Di<sub>8</sub>** et celles de **Ph**.

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés aux propriétés d'adsorption de ces deux molécules sous forme de poudre et à l'état de film. Nous avons ainsi montré que le composé **Di<sub>8</sub>** présentait une surface spécifique supérieure à celle mesurée pour **Ph**. Cependant, compte tenu des très faibles concentrations de nos analytes, ce seul facteur ne nous a pas paru suffisant pour expliquer à lui seul les différences observées en détection.

Ainsi, nous nous sommes tournés vers l'étude de l'organisation moléculaire des films par une analyse cristallographique. Celle-ci nous a permis de montrer que non seulement les films de **Ph** et **Di<sub>8</sub>** présentaient un caractère cristallin, mais également qu'une organisation préférentielle existait au sein des films. L'étude de cette organisation préférentielle nous a

permis de proposer un mécanisme de détection de surface permettant de rationaliser la différence entre les deux composés étudiés. L'étude d'un troisième composé, **Di<sub>1</sub>**, permet d'apporter un premier élément de confirmation de ce mécanisme.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié deux phénomènes importants liés au matériau sensible **Di<sub>8</sub>**.

Dans une première partie, nous avons étudié les phénomènes de dégradations de ce composé. Nous avons tout d'abord montré qu'il perdait toute propriété de fluorescence après 7 jours passés sans protection vis-à-vis de la lumière extérieure alors que le spectre d'absorption présente toujours les bandes caractéristiques du chromophore.

Compte tenu de l'épaisseur nanométrique de la couche active, nous avons fait appel à deux techniques d'analyse de surface : le PM-IRRAS et le XPS. Le spectre infrarouge PM-IRRAS, ne présente presque pas de modification après dégradation de la couche. Cependant, nous avons remarqué un élargissement de la bande d'absorption associée à la vibration  $\nu_{C=N}$  qui peut être associée à l'apparition d'une bande d'élongation  $\nu_{C=O}$ . Enfin, l'étude XPS comparative réalisée sur des films dégradés et non dégradés de **Di<sub>8</sub>**, **Ph** et **HP** (dont les structures sont rappelées en Figure 4- 36) a permis de démontrer qu'un phénomène de photo-oxydation avait lieu sur la partie  $\pi$ -conjuguée de ces dérivés phénylèneéthynylènes.

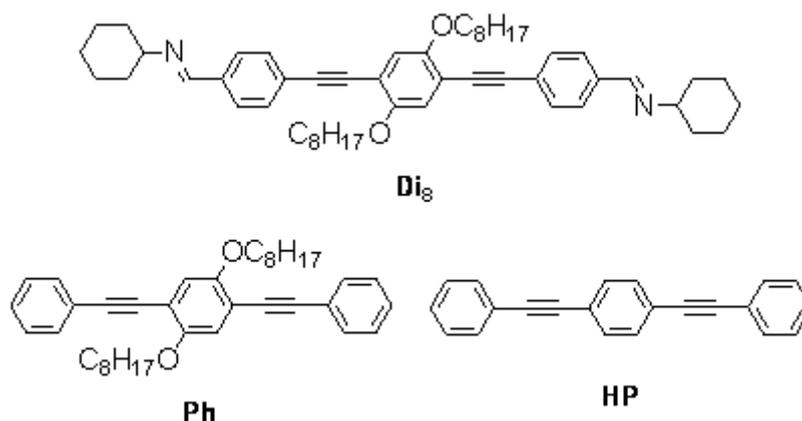


Figure 4- 36 : Structure des composés **Di<sub>8</sub>**, **Ph** et **HP**.

Au cours de cette étude nous avons montré que le phénomène d'oxydation été caractérisé par l'apparition de fonction carbonyles, esters et acides carboxylique. A l'issue de ce travail, une collaboration a débutée avec le Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire de l'Université Blaise Pascal à Clermont-Ferrand, laboratoire spécialisé dans l'étude de ces phénomènes [22, 23, 24]. Cette collaboration a pour but d'identifier plus précisément le mode d'action de l'oxygène de l'air sur ces matériaux sensibles et de caractériser les composés d'oxydation afin de tenter de remédier à ce problème.

Dans une seconde partie, nous nous sommes attachés à comprendre les phénomènes régissant la détection. Ainsi, nous avons montré que le composé **Di<sub>8</sub>** présentait une faible surface spécifique et une absence de porosité. De ce fait le mécanisme de détection a lieu à la surface du film. L'étude par diffraction des rayons X des films minces a permis de montrer qu'une organisation préférentielle existait au sein des films. Cette organisation préférentielle, nous a conduits à proposer un mécanisme permettant de rendre compte de la détection à la surface du film et nous avons ensuite supposé qu'une migration de l'exciton au sein du film permettait d'obtenir un phénomène d'amplification.

Bien entendu, ces résultats nécessiteront d'être confortés par d'autres expériences, notamment en ce qui concerne le phénomène d'amplification. Il sera par exemple possible de réaliser des mesures d'inhibition de fluorescence couplées à de l'adsorption sur microbalance à quartz [25] afin de comparer le nombre de molécules de composé nitroaromatique adsorbées et le nombre de molécules de **Di<sub>8</sub>** dont la fluorescence est inhibée. Une autre expérience intéressante serait la mesure de durée de vie de fluorescence [20] qui permettrait de mettre en évidence l'existence d'une migration de l'exciton dans le film.

- 
- 1 A. Delebecque, C. Thomas, C-M. Pradier, C. Méthivier, H. Paoli, E. Coffre, M. Carré, *Surface Science*, **2008**, 602, 283-290
  - 2 A-L. Morel, R-M. Volmant, C. Méthivier, J-M. Krafft, S. Boujday, C-M. Pradier, *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, **2010**, 81, 304-312
  - 3 I. Louis-Rose, C. Méthivier, J. Védrine, C-M. Pradier, *Applied Catalysis B : Environmental*, **2006**, 62, 1-11
  - 4 F. Thery-Merland, C. Méthivier, E. Pasquinet, L. Hairault, C-M. Pradier, *Sensors and Actuators B*, **2006**, 114, 223-228
  - 5 W. Zhang, P. C. Huang, *Materials Chemistry and Physics*, **2006**, 96, 283-288
  - 6 B. Cumpston, K. Jensen, *Synthetic Metals*, **1995**, 73, 195-199
  - 7 M. Atreya, S. Li, E. Kang, K. Neoh, Z. Ma, K. Tan, W. Huang, *Polymer Degradation and Stability*, **1999**, 65, 287-296
  - 8 R. Dudhe, J. Sinha, A. Kumar, V. Ramgopal Rao, *Sensors and Actuators B*, **2010**, 148 (1), 158-165
  - 9 J-S. Yang, T. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 5321-5322
  - 10 J-S. Yang, T. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11864-11873
  - 11 S. Thomas, G. Joly, T. Swager, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1339-1386
  - 12 F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, Techniques de l'Ingénieur*, P 1 050
  - 13 T. Mérian, D. Debarnot, V. Rouessac, F. Poncin-Epaillard, *Talanta*, **2010**, 81, 602-608
  - 14 P. A. Pella, *Chem. Thermodyn.* **1977**, 9, 301-305
  - 15 J. A. Dean, *Lange's handbook of chemistry*, Mc Graw Hill, Inc., **1992**
  - 16 H. Li, D. Powell, R. Hayashi, R. West, *Macromolecules*, **1998**, 31, 52-58
  - 17 A. Mishra, R. Behera, P. Behera, B. Mishra, G. Behera, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1973-2011
  - 18 M. Schwoerer, H. Wolf, *Organic Molecular Solid*, **2007**, Wiley-VCH
  - 19 S. Zahn, T. Swager, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41 (22), 4225-4230
  - 20 M. Guo, O. Varnavski, A. Narayanan, O. Mongin, J-P. Majoral, M. Blanchard-Desce, T. Goodson III, *J. Phys. Chem.*, **2009**, 113, 4763-4771
  - 21 R. Lunt, J. Benziger, S. Forrest, *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 1-4
  - 22 M. Manceau, A. Rivaton, J-L. Gardette, S. Guillerez, N. Lemaître, *Polymer Degradation and Stability*, **2009**, 94, 898-907
  - 23 A. Rivaton, S. Chambon, M. Manceau, J-L. Gardette, N. Lemaître, S. Guilleret, *Polymer Degradation and Stability*, **2010**, 95, 278-284

---

24 M. Manceau, J. Gaume, A. Rivaton, J-L. Gardette, G. Monier, L. Bideux, *Thin Solid Films*, **2010**, doi : 10.1016/j.tsf.2010.06.42

25 S. Clavaguera, P. Montméat, F. Parret, E. Pasquinet, J-P. Lère-Porte, L. Hairault, *Talanta*, **2010**, 82, 1397-1402

# Chapitre 5

## Développement du détecteur de composés nitroaromatiques.

### Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons identifié le matériau répondant le mieux au besoin de détection des composés nitroaromatiques, puis nous nous sommes intéressés aux propriétés de ce matériau.

Dans ce chapitre, nous allons nous attacher au développement du détecteur et à la détermination de ses performances. Ainsi, nous nous intéresserons dans un premier temps à la détermination des limites de détection du dispositif, puis dans une seconde partie, nous essaierons de nous rapprocher le plus possibles des conditions d'utilisation que seront celles du détecteur. Dans ce but nous étudierons différents paramètres tels que l'influence de l'hygrométrie, la sélectivité vis-à-vis de différents interférents, ou la fiabilité dans le temps du détecteur.

## 1. Détermination des limites de détection au DNT et au TNT.

Dans cette partie, nous nous attacherons à déterminer un élément important de notre détecteur : la limite de détection.

La limite de détection correspond à la plus petite concentration d'analyte qui conduit à un signal exploitable [1]. Un signal est considéré comme exploitable si son amplitude est au moins égale à trois fois le bruit généré par l'ensemble du système [2].

Pour déterminer les limites de détection de notre dispositif nous devons donc avoir accès à deux informations : la réponse du capteur en fonction de la concentration en analyte ainsi que le bruit du système.

Nous nous proposons ici de déterminer les limites de détection du détecteur au DNT et au TNT. Pour ce faire, nous devons, dans un premier temps générer une gamme de concentrations calibrées en nitroaromatique la plus large possible.

### I. Génération de vapeurs calibrées.

#### a) Description de la méthode :

Comme nous l'avons vu lors du chapitre 2, pour moduler la concentration produite par notre banc de génération de vapeur, nous faisons varier la température de la cellule qui contient le nitroaromatique. La gamme de température étudiée va de  $-5^{\circ}\text{C}$  à  $25^{\circ}\text{C}$ . La même démarche est utilisée pour le DNT comme pour le TNT.

Pour mesurer les concentrations ainsi générées, il est nécessaire d'extraire et de concentrer le nitroaromatique contenu dans la phase vapeur. Pour ce faire, nous avons utilisé deux dispositifs.

Dans le cas du DNT, la ligne de génération de gaz est reliée à deux barboteurs montés en série (Cf. Figure 5- 1). Ceux-ci sont remplis d'acétonitrile (qualité HPLC), qui est un très bon solvant des nitroaromatiques. Lors du barbotage du flux gazeux, le DNT est solubilisé dans le premier barboteur. Le second sert de témoin, la concentration mesurée dans celui-ci doit être nulle pour garantir que toutes les vapeurs ont été piégées dans le premier. Le volume de solvant et le temps de barbotage sont ajustés de façon à ce que la concentration finale soit dans le domaine couvert par la courbe d'étalonnage utilisée.



**Figure 5- 1 :** *Système de barbotage utilisé pour les mesures de concentrations de DNT générées.*

En ce qui concerne le TNT, l'option d'un barbotage du flux gazeux dans un solvant n'a pu être retenue. En effet, compte tenu de sa très faible pression de vapeur [8], le temps de barbotage nécessaire à l'obtention d'une concentration suffisante se compte en dizaines d'heures. De tels délais sont incompatibles avec le taux d'évaporation de l'acétonitrile. Nous avons donc eu recours à une autre méthode pour piéger les vapeurs de TNT et avons utilisé des tubes SPE (Solid Phase Extraction) ORBO 402 contenant du TENAX comme adsorbant [3, 4, 5]. Le tube est connecté au flux gazeux durant 24 heures, puis le TNT piégé est extrait à l'acétonitrile par sonication.

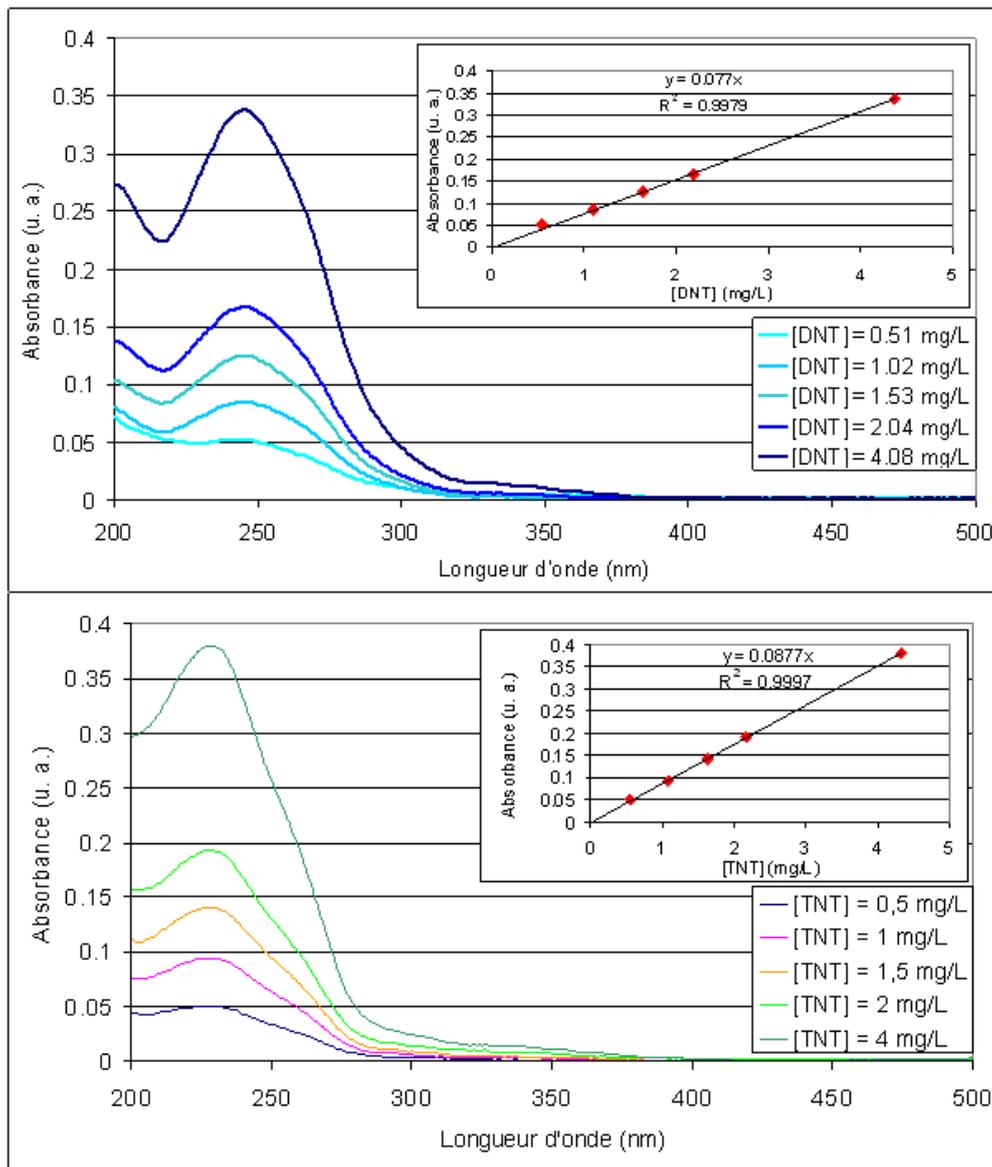
Les solutions de DNT et TNT ainsi générées sont ensuite analysées par spectrométrie UV-visible.

## **b) Résultats :**

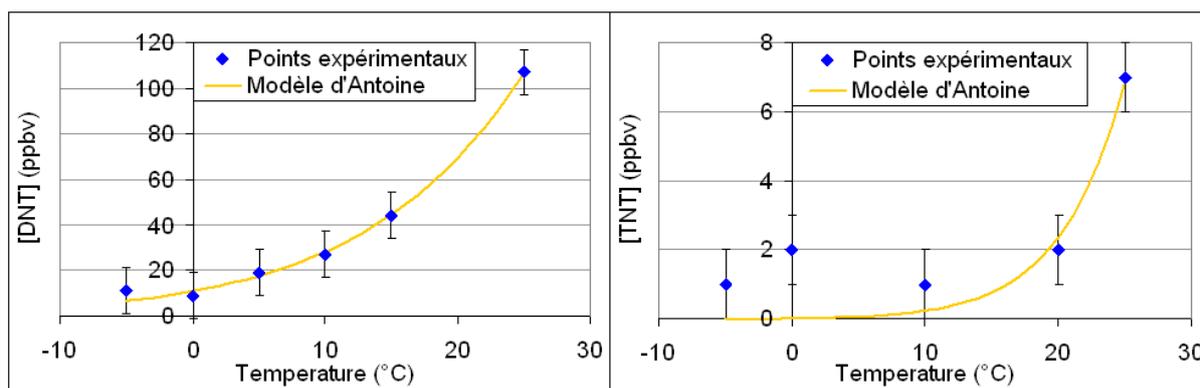
Des exemples de courbes d'étalonnage UV-visible obtenues pour le DNT et le TNT sont présentés en Figure 5- 2. L'absorbance des solutions est mesurée au maximum d'absorption, à 244 nm pour le DNT et à 227 nm pour le TNT. La loi de Beer-Lambert est vérifiée dans la gamme de concentration choisie (0,5 – 4 mg/L) du fait de la parfaite linéarité des droites d'étalonnage obtenues ( $R^2 > 0,99$  pour tous les essais réalisés). Via ces courbes d'étalonnage et l'Equation 5- 1, nous déterminons les teneurs en nitroaromatique du flux gazeux pour chaque température de la cellule de génération de vapeur. Ces résultats sont présentés en Figure 5- 3.

$$[\text{Nitroaromatique}]_{\text{ppbv}} = \frac{[\text{Nitroaromatique}]_{\text{mg/L}} \times V \times R \times T}{M \times P \times D \times t} \times 10^9$$

**Equation 5- 1 :** Relation permettant le calcul de la teneur en nitroaromatique en ppbv avec :  
*[Nitroaromatique]<sub>mg/L</sub>* concentration mesurée par UV-Visible (en mg/L), *V* : volume de la solution (L), *R* constante des gaz parfait (J/mol/K), *T* : température (K), *M* : masse molaire du nitroaromatique (g/mol), *D* : débit du flux gazeux (L/h) et *t* : temps de piégeage des vapeurs (h)



**Figure 5- 2 :** Spectres d'absorption du DNT et du TNT et exemples de courbes d'étalonnages obtenues. En haut : DNT ; en bas : TNT.



**Figure 5- 3 :** Concentrations générées en DNT (à gauche) et TNT (à droite) en fonction de la température de la cellule et modélisations associées (modèle type Antoine).

Grâce à la méthode décrite nous avons pu générer des concentrations comprises entre 10 et 110 ppbv pour le DNT et entre 1 et 7 ppbv pour le TNT. Nous pouvons remarquer que dès lors que la température de la cellule est inférieure à 25°C, les concentrations générées en TNT sont très faibles (entre 1 et 2 ppbv). Il nous a donc été impossible de générer une gamme de concentration aussi large que celle obtenue pour le DNT.

Les valeurs que nous mesurons à 25°C sont nettement inférieures à celles reportées dans la littérature, notamment par Pella [8] (280 ppbv pour le DNT et 11 ppbv pour le TNT). Cet écart peut s'expliquer par les différences entre les deux systèmes expérimentaux. En effet, Pella préconise d'utiliser de faibles débits (de l'ordre de 0,6 à 6 L/h) afin de permettre la saturation du flux. Les débits que nous utilisons étant plus élevés (20 L/h), ils ne permettent d'entraîner qu'une partie des vapeurs des nitroaromatiques. De plus, une autre recommandation de Pella est de chauffer les différentes parties en contact avec le flux gazeux afin de limiter l'adsorption des nitroaromatiques à la surface des tuyaux et vannes constituant le montage. Ce dernier point s'avérant trop contraignant d'un point de vue expérimental, l'ensemble de notre montage se trouve à température ambiante (mis à part la cellule contenant le nitroaromatique). Il est donc probable qu'une partie du nitroaromatique emporté reste adsorbé dans les tuyaux (en PTFE). Néanmoins, notre objectif n'est pas de déterminer les pressions de vapeur saturante des deux nitroaromatiques, mais de déterminer les limites de détection du détecteur en faisant varier les concentrations auquel il est exposé. De notre point de vue, il est donc plus intéressant d'avoir accès à des concentrations plus faibles que celle qui correspond à la pression de vapeur saturante.

Nous avons ensuite souhaité corréler les points expérimentaux à un modèle de type Antoine [10] afin de faire correspondre les concentrations générées aux températures utilisées via une équation simple. Ainsi, nous avons utilisé le solveur Excel® afin de déterminer les paramètres d'Antoine correspondant aux points expérimentaux. Cependant, comme nous l'observons en Figure 5- 3, la faible disparité obtenue pour les concentrations

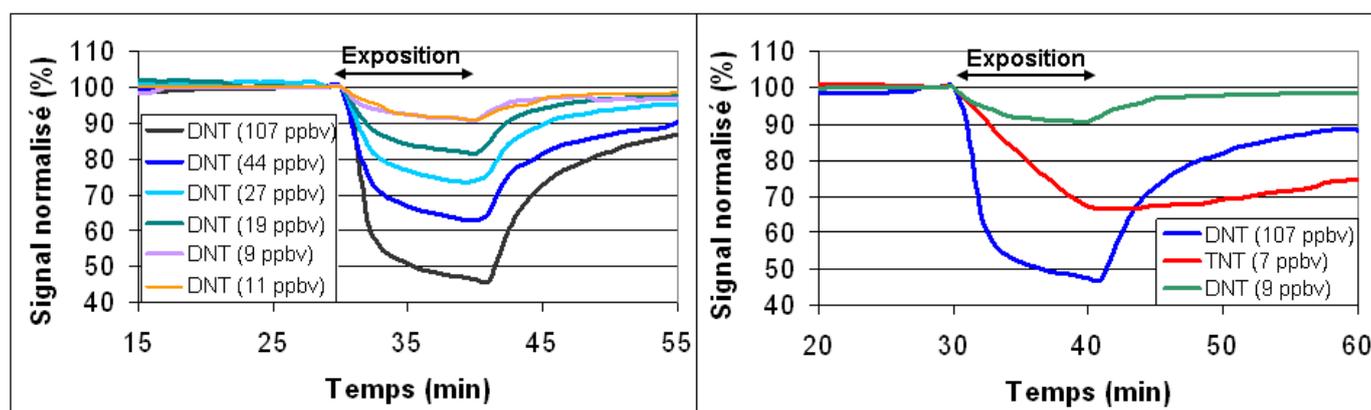
de TNT n'a pas permis de déterminer des paramètres représentatifs des points expérimentaux. En revanche, il a été facile de déterminer de tels paramètres pour le DNT. Ainsi, la pression de DNT emportée par notre système de génération en fonction de la température de la cellule peut être calculée via l'Equation 5- 2.

$$\text{Log } P_{\text{DNT}} (\text{torr}) = 9,5 - \frac{4994}{343 + t (\text{°C})} \quad \text{Log } P_{\text{TNT}} (\text{torr}) = 16,1 - \frac{5004}{208 + t (\text{°C})}$$

**Equation 5- 2 :** Equations d'Antoine permettant de calculer les pressions de DNT (à gauche) et TNT (à droite) générées par notre méthode.

## II. Evaluation de la réponse du capteur en fonction de la concentration en nitroaromatique.

Pour chaque concentration en DNT et en TNT générées, un test de détection sur  $\text{Di}_8$  est réalisé. Dans tous les cas, une réponse significative est mesurée. En Figure 5- 4 sont représentées les réponses obtenues pour les différentes concentrations de DNT ainsi qu'une comparaison avec une réponse obtenue au TNT.



**Figure 5- 4 :** Réponses obtenues pour les différentes concentrations de DNT générées (à gauche) et comparaison des réponses au DNT et au TNT (à droite).

Comme nous pouvons le voir en Figure 5- 4 et comme nous l'avons déjà vu au cours du chapitre 2, le signal obtenu lors de l'exposition au DNT est caractérisé par une chute brutale de la fluorescence lors des 2 à 3 premières. L'intensité de cette chute semble corrélée avec la concentration de DNT. Après ces quelques minutes, un équilibre entre les vapeurs de DNT et le matériau semble atteint. Le signal décroît ensuite linéairement avec une pente identique quelles que soient les concentrations de DNT testées.

Les réponses obtenues pour le TNT sont différentes. En effet, aucun équilibre n'est atteint après dix minutes d'exposition, de plus, le signal décroît linéairement tout au long de l'exposition.

En comparant les réponses obtenues au DNT et au TNT pour des concentrations similaires (7 et 9 ppbv), nous pouvons affirmer que le matériau fluorescent **Di<sub>8</sub>** est plus sensible au TNT (réponse de 35 %) qu'au DNT (réponse de 10 %).

De plus, cette expérience nous montre que la réversibilité de l'adsorption de TNT est plus lente que celle observée pour le DNT. En effet après un retour de 20 minutes sous air, la réversibilité au TNT (7 ppbv) est de 28 % tandis qu'elle est de 80 % pour le DNT (9 ppbv). Ce phénomène peut s'expliquer par une plus forte sensibilité de **Di<sub>8</sub>** au trinitrotoluène qu'au dinitrotoluène. En effet, le TNT comporte trois groupements nitro très fortement électro-attracteurs tandis que le DNT en comporte deux. Ce groupe nitro supplémentaire sur le TNT entraîne un plus fort déficit électronique sur le cycle aromatique de celui-ci. Ceci résulte en une plus forte affinité pour les entités riches en électrons tel que **Di<sub>8</sub>** et donc une plus forte adsorption à la surface du film ainsi qu'une plus faible désorption.

Nous avons tracé en Figure 5- 5 la réponse du capteur en fonction de la concentration en composé nitroaromatique. Ces réponses sont comprises entre 7,5 et 53 % pour le DNT et entre 5 et 35 % pour le TNT. Dans le domaine de concentration obtenu pour le DNT, la réponse du capteur semble avoir un profil logarithmique, ce qui laisse présager une saturation des sites d'adsorption du film pour les concentrations supérieures à 100 ppbv. Pour les faibles concentrations (< 25 ppbv), la réponse du capteur évolue linéairement avec la concentration quel que soit le composé nitroaromatique. Les pentes de ces parties linéaires correspondent aux sensibilités du matériau vis-à-vis du TNT et du DNT exprimées en %/ppbv [2].

Nous obtenons ainsi 1 %/ppbv pour le DNT et 5 %/ppbv pour le TNT. **Di<sub>8</sub>** est donc cinq fois plus sensible au TNT qu'au DNT. Nous démontrons ainsi ce que nous avons mentionné plus haut : plus le cycle aromatique du composés à détecter est électro-déficient, plus celui-ci a d'affinité pour le matériau sensible.

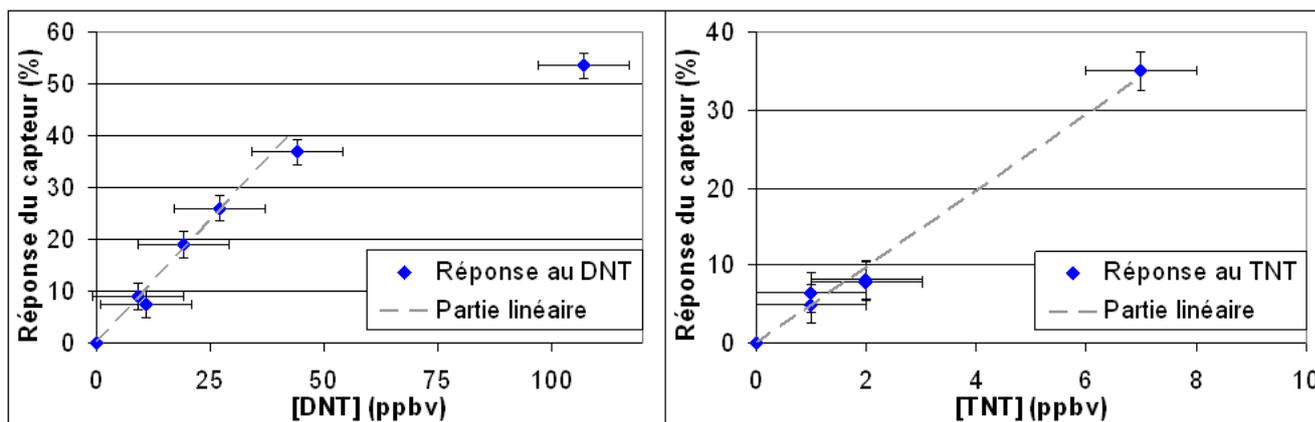


Figure 5- 5 : Réponse du capteur en fonction de la concentration en DNT (à gauche) et en TNT (à droite).

### III. Détermination du bruit du système.

#### a) Description de la méthode :

Pour la détermination du bruit du détecteur, nous avons utilisé une approche graphique dite « méthode du h max » [6]. Ainsi, le niveau de bruit est déterminé sur une durée correspondant à dix fois la durée d'exposition au nitroaromatique (soit 100 minutes). Sur cette période, on détermine la valeur maximale (Signal max) et minimale (Signal min) du signal. La différence « h max » entre ces deux extrêmes correspond au bruit du système.

#### b) Résultats :

Comme nous pouvons le voir en Figure 5- 6, le bruit provient de deux principaux phénomènes. Tout d'abord les créneaux, qui correspondent à 1,5 % de signal, représentent un bruit d'origine électronique inhérent au prototype, puis la dérive du signal due au photoblanchiment (photodégradation) du matériau représente quant à elle un bruit correspondant à 1 % du signal.

Le bruit du système correspond donc à 2,5 % du signal de fluorescence.

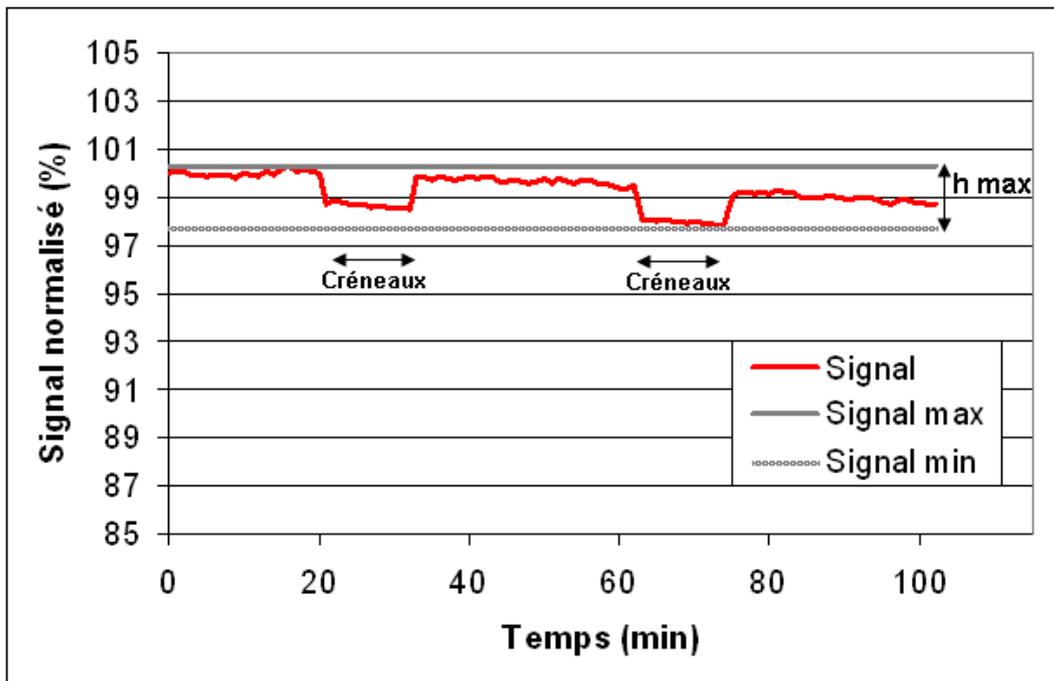


Figure 5- 6 : Détermination du niveau de bruit du détecteur ( $h_{max}$ ).

#### IV. Limites de détection.

Comme nous l'avons déjà évoqué, la limite de détection correspond à la concentration qui conduit à une réponse au moins égale à trois fois le bruit. Ayant maintenant connaissance de tous les paramètres nécessaires, nous pouvons déterminer les limites de détection de notre détecteur au DNT et au TNT via l'Equation 5- 3.

$$\text{Limite de détection (ppbv)} = \frac{3 \times \text{Bruit (\%)}}{\text{Sensibilité (\%/ppbv)}}$$

Equation 5- 3 : Formule permettant le calcul des limites de détection.

Soit 7,5 ppbv pour le DNT et 1,5 ppbv pour le TNT.

#### V. Bilan.

Dans cette partie, nous nous sommes donnés pour objectif de déterminer les limites de détection de notre détecteur.

Pour ce faire, nous avons tout d'abord travaillé à la génération et à la calibration de vapeurs de TNT et DNT. Nous avons ainsi montré que nous pouvions générer et mesurer des gammes de concentration allant de 1 à 7 ppbv pour le TNT et de 10 à 110 ppbv pour le DNT.

Après avoir soumis notre capteur à ces différentes atmosphères plus ou moins chargées en nitroaromatiques, nous avons déterminé la sensibilité de celui-ci pour les deux analytes : 5 %/ppbv pour le TNT et 1 %/ppbv pour le DNT. Ces valeurs prouvent une fois de plus la plus grande sensibilité du matériau vis-à-vis des dérivés tri-nitrés.

Enfin, après avoir déterminé le niveau de bruit (2,5 %) du système, nous avons évalué les limites de détection à 7,5 ppbv pour le DNT et 1,5 ppbv pour le TNT. Ces valeurs sont nettement inférieures aux pressions de vapeurs respectives (280 ppbv et 11 ppbv [8]) des deux nitroaromatiques, ce qui démontre l'intérêt de notre dispositif.

Ces résultats, bien que très encourageants, peuvent néanmoins être améliorés. En effet, en conservant **Di<sub>8</sub>** comme matériau, nous pouvons proposer deux points d'amélioration du prototype permettant de réduire le bruit du signal et ainsi diminuer les limites de détection. Tout d'abord, une suppression des créneaux permettrait de réduire considérablement ce bruit. Ce point a été soumis au CEA-LETI et résolu sur les nouvelles générations de prototypes. Il est également possible de réduire le photoblanchiment du matériau, ce qui permettrait ainsi d'obtenir une ligne de base plus stable. Pour diminuer ce taux de photoblanchiment, deux modifications sont possibles. D'une part nous pouvons diminuer la durée d'éclairement du matériau, d'autre part, nous pouvons adapter la puissance des diodes excitatrices. Dans les deux cas, une sollicitation moindre du matériau se traduira par une meilleure stabilité.

## 2. De l'atmosphère contrôlée vers les conditions réelles.

Jusqu'à présent, nous n'avons testé nos capteurs qu'en laboratoire dans des conditions contrôlées (atmosphère, concentration en nitroaromatique, etc.). Cependant, il est impératif de tester notre détecteur dans des conditions les plus proches possible des conditions opératoires qui seront celles du contrôle de levée de doute ou l'identification de colis suspects.

Dans cette partie, nous chercherons donc à répondre à certaines questions tel que :

- Quelle est la tenue à l'humidité du détecteur ?
- Existe-t-il des composés susceptibles de le perturber ?
- A quelle distance de la cible doit-on placer le détecteur pour s'assurer de la détection ?

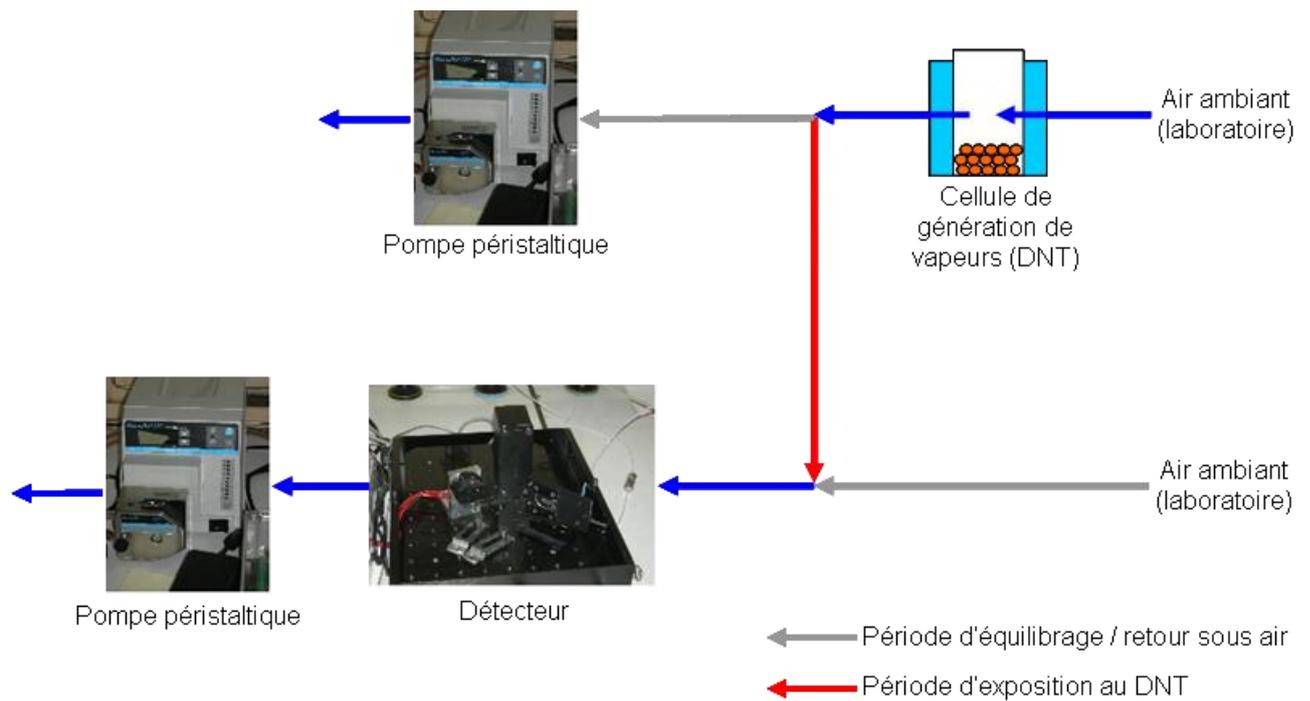
### I. Influence de l'humidité de l'air

Nous avons pour le moment testé nos capteurs sous atmosphère sèche. Cependant, la présence de l'humidité présente dans l'air réel peut perturber la détection [7] par une adsorption de molécules d'eau à la surface du film, empêchant l'approche des molécules de nitroaromatiques. Pour mesurer l'influence de cet air réel, nous avons soumis un même film de  $\text{Di}_8$  à des atmosphères de DNT générées sous air sec ou sous air ambiant.

#### a) Description des essais :

Les vapeurs de DNT sous air sec sont générées avec le dispositif décrit au chapitre 2.

Pour l'air ambiant, la cellule génératrice de DNT et le détecteur sont munis de pompes, ce qui nous permet d'alimenter et de stabiliser les deux systèmes en air prélevé dans le laboratoire ( $45\% < \text{HR} < 55\%$  à  $T = 23\text{ °C}$ , mesuré via une sonde d'humidité et de température TESTOSTOR 171-2). Les pompes utilisées sont des pompes péristaltiques Masterflex (modèle n° 7524-40) à débit variable (29 à 2900 mL/min). Le débit choisi correspond au débit utilisé en air sec, on mesure celui-ci en sortie de pompe à  $330 \pm 10$  mL/min via un débitmètre à lame de savon Buck M-5. Les pompes sont placées en aval des deux lignes (génération de vapeurs et prototype) comme indiqué en Figure 5- 7.

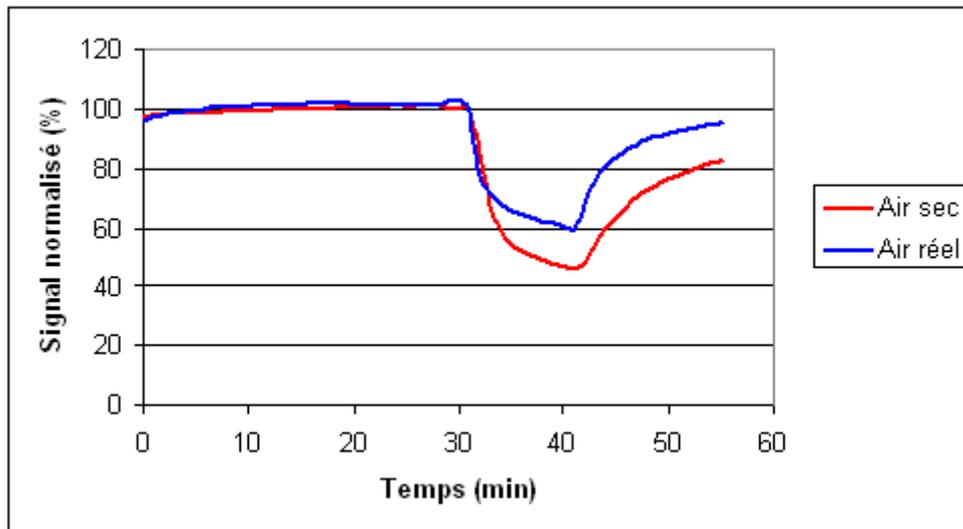


**Figure 5- 7 :** Schéma du dispositif utilisé pour la génération et la détection de DNT sous air ambiant.

Les tests de détection sont réalisés dans les conditions classiques décrites au chapitre 2 (30 minutes de stabilisation sous air, 10 minutes d'exposition au DNT, puis retour sous air durant 15 minutes).

## b) Résultats :

Nous avons reporté en Figure 5- 8 les réponses normalisées obtenues sous air sec et sous air ambiant.



**Figure 5- 8 :** *Comparaison des réponses d'un film de  $Di_8$  ( $abs = 0,2$ ) au DNT sous air sec et sous air ambiant.*

Tout d'abord nous pouvons noter que la stabilité de la ligne de base ne semble pas affectée par l'humidité, en effet les trente premières minutes sont identiques pour les deux signaux. Comme nous nous y attendions, nous mesurons une perte d'efficacité lors du passage de l'air sec à l'air ambiant : la réponse obtenue sous air sec est de 54 % tandis qu'elle n'est que de 40 % sous air ambiant.

De même que la ligne de base, la réversibilité du capteur n'est pas altérée par la présence d'humidité

Bien que conséquente, la perte de sensibilité du capteur sous air ambiant reste parfaitement acceptable vis-à-vis de l'application souhaitée.

## **II. Etude de la réponse du capteur soumis à divers composés à pression de vapeur saturante.**

Jusqu'à présent, nous avons réalisé nos tests de détection via un flux d'air synthétique sec comprenant du DNT ou un interférent à des concentrations inférieures à leurs pressions de vapeur saturante.

Nous venons de montrer dans le paragraphe précédent que le capteur était peu perturbé par la présence d'humidité. De plus, notre prototype étant désormais muni d'une pompe péristaltique, il nous est possible d'échantillonner et d'analyser l'air situé au-dessus d'un récipient, comme on pourrait être amené à le faire lors d'un contrôle de flacon suspect.

**a) Description des essais :**

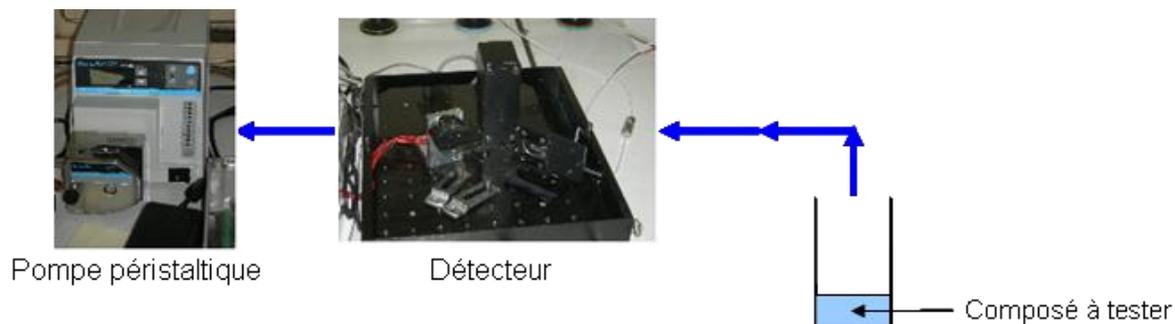
Pour ces essais, nous avons choisi de tester un éventail de composés le plus large possible afin d'évaluer la sélectivité du capteur et d'identifier d'éventuels interférents. Parmi les composés testés nous retrouvons : des nitroaromatiques (DNT, TNT, 3-NT et 4-NT), des dérivés nitrés non-aromatiques tel que le diméthylidinitrobutane et l'éthylèneglycoldinitrate (marqueurs d'explosifs), des solvants et des produits de la vie courante (parfum, lessive, etc...). Les différents composés que nous avons évalués ainsi que leurs pressions de vapeur saturante sont reportés dans le Tableau 5- 1.

Entrée n°	Composé	Famille	Pression de vapeur saturante (ppbv à 25°C) [Réf]
1	2,4-dinitrotoluène (DNT)	Composés nitroaromatiques	280 [8]
2	2,4,6-trinitrotoluène (TNT)		11 [8]
3	4-nitrotoluène (4-NT)		$5,4 \cdot 10^4$ [9]
4	3-nitrotoluène (3-NT)		$19 \cdot 10^4$ [9]
5	Diméthylidinitrobutane (DMNB)	Dérivé nitré non-aromatique	2700 [9]
6	Dichlorométhane	Solvant (halogéné)	$4,6 \cdot 10^8$ [10]
7	Méthyléthylcétone (MEC)	Solvant (cétone)	$0,9 \cdot 10^8$ [10]
8	Toluène	Solvant (aromatique)	$0,3 \cdot 10^8$ [10]
9	Scorpio ®	Parfum	Inconnue : mélange complexe
10	Lacoste ®	Parfum	Inconnue : mélange complexe
11	Lessive solide Le Chat ®	Détergent	Inconnue : mélange complexe
12	Crème solaire	Produit cosmétique	Inconnue : mélange complexe
13	Ethylèneglycoldinitrate (EGDN)	Ester nitrique (explosif)	$3,7 \cdot 10^4$ [9]
14	Nitrométhane	Solvant (nitré non-aromatique)	$0,36 \cdot 10^8$ [11]
15	Peroxyde d'hydrogène	Peroxyde	$2,5 \cdot 10^5$ [12]

**Tableau 5- 1 :** Liste des différents composés testés en détection et pressions de vapeur associées.

Le dispositif utilisé pour ces essais est représenté en Figure 5- 9. Le tuyau d'entrée du prototype (PTFE, 1/8") est placé juste au-dessus d'un pilulier (20 mL) contenant l'analyte. La

sortie du capteur est reliée à la pompe qui assure l'entraînement des vapeurs se trouvant au-dessus de l'analyte.



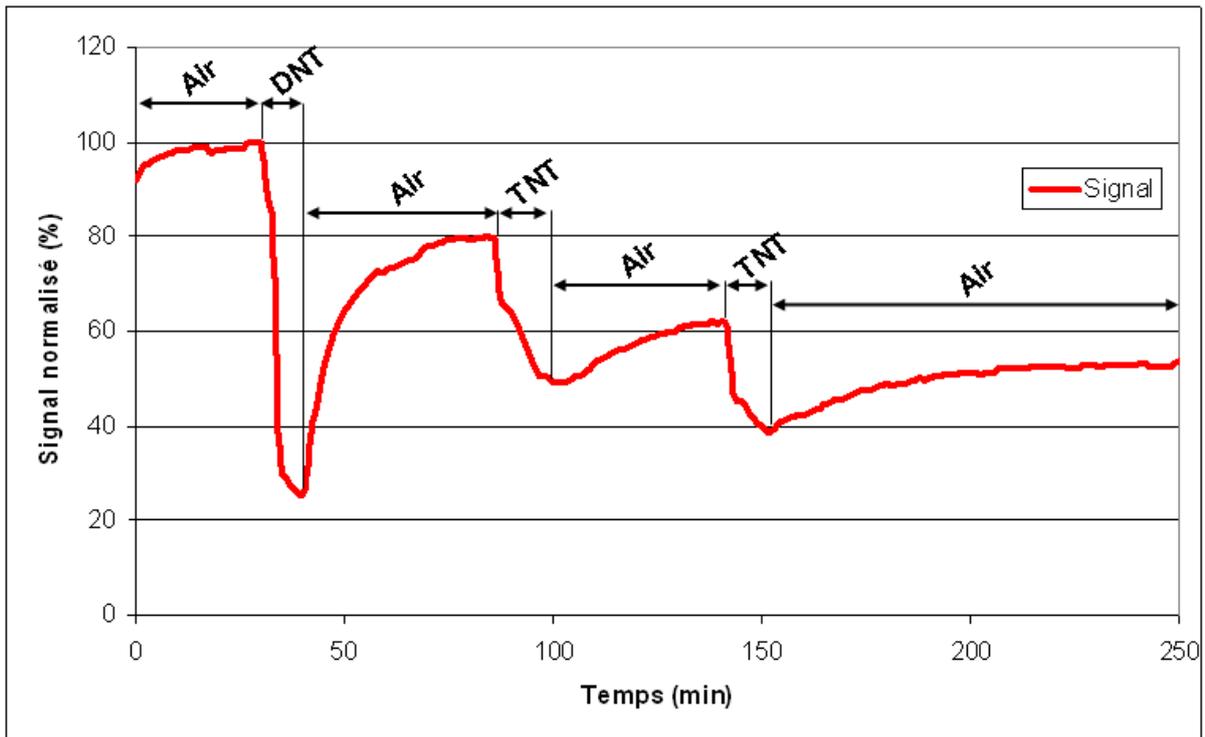
**Figure 5- 9 :** Schéma du dispositif utilisé pour les mesures à pression de vapeur saturante sous air ambiant.

Les composés ont été testés soit les uns après les autres lors d'une même campagne de test (sur un même film de  $D_i_8$ ) soit individuellement.

#### **b) Composés nitroaromatiques {1-4} :**

##### Résultats obtenus pour le DNT et le TNT :

En Figure 5- 10 est présentée la réponse de notre capteur à deux composés nitroaromatiques : le DNT et le TNT. En ce qui concerne le trinitrotoluène, deux lots de provenance différente ont été testés.



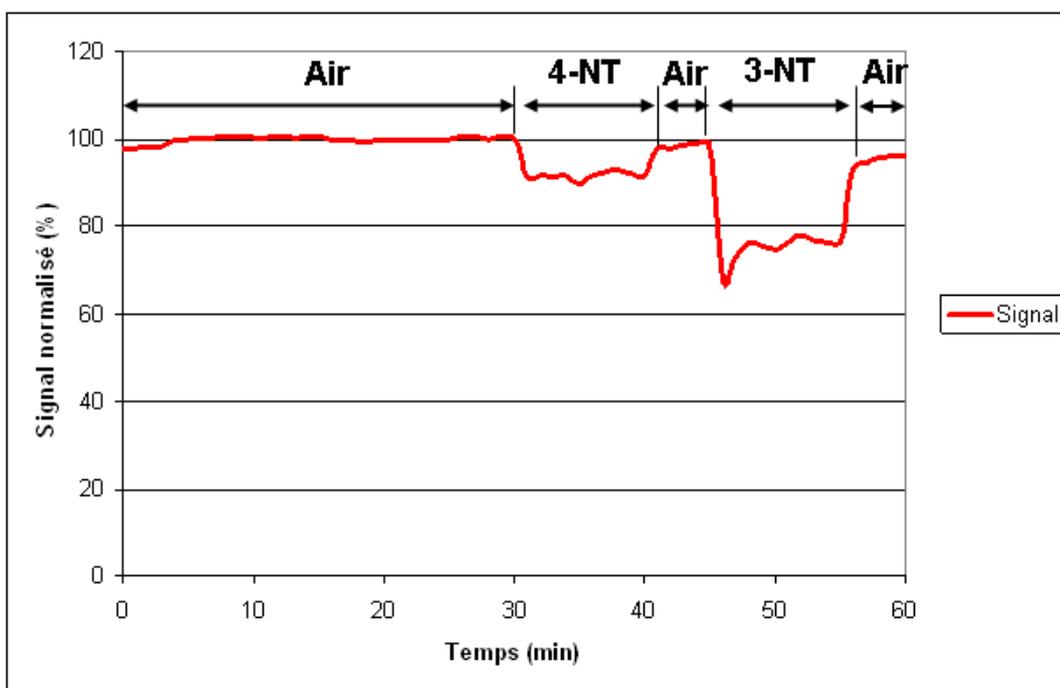
**Figure 5- 10 :** Courbe de détection obtenue pour le DNT et le TNT à leur pression de vapeur saturante (Humidité relative : 60%, Température : 23°C).

Comme nous pouvons le voir, nous enregistrons une nette inhibition de fluorescence pour le DNT, ainsi que pour le TNT, ce qui traduit une fois encore la forte sensibilité du matériau  $Di_8$  pour les nitroaromatiques. La réponse du capteur au DNT (75 %) est nettement supérieure à celle obtenue pour le TNT (38 %) du fait de la plus grande pression de vapeur du DNT (à 25°C : 11 ppbv pour le TNT par rapport à 280 ppbv pour le DNT [8]).

Les deux expositions au TNT donnent lieu à des réponses sensiblement identiques (38 et 37 %), ce qui démontre la reproductibilité des essais.

#### Résultats obtenus pour le 4-nitrotoluène et le 3-nitrotoluène.

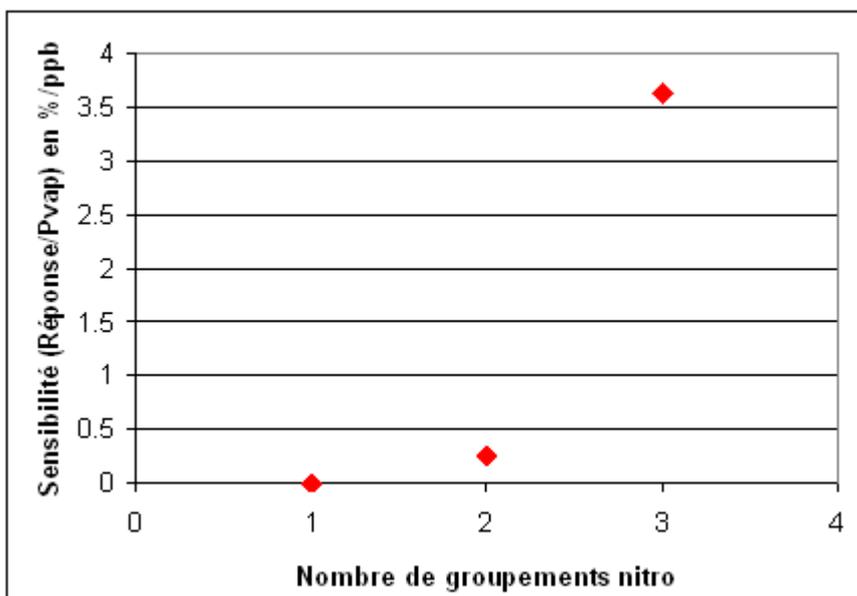
En Figure 5- 11 sont représentées les réponses du capteur pour deux dérivés mononitrés aromatiques : le 4-nitrotoluène (4-NT) et le 3-nitrotoluène (3-NT).



**Figure 5- 11 :** Courbe de détections obtenues pour le 4-Nitrotoluène et le 3-Nitrotoluène à pression de vapeur (humidité relative : 50 %, température : 23°C)

Les réponses du capteur sont de 10 % (4-NT) et 25 % (3-NT), la différence peut s'expliquer par la différence des pressions de vapeurs des deux nitroaromatiques.

Comme nous pouvons le remarquer, ces deux composés conduisent à des inhibitions de fluorescence bien inférieures à celles observées pour le DNT et le TNT bien que leurs pressions de vapeur saturante soient mille fois supérieures. Ceci peut s'expliquer par une affinité plus faible du matériau pour les dérivés mono-nitrés moins électro-déficients que leurs homologues di et tri nitrés. Pour confirmer ce dernier point, nous avons représenté en Figure 5- 12 la sensibilité de  $Di_8$  en fonction du nombre de groupements nitro des différents composés nitroaromatiques testé à pression de vapeur.



**Figure 5- 12 :** Sensibilité de  $Di_8$  en fonction du nombre de groupement nitro de l'analyte testé à P<sub>vap</sub>.

Comme nous pouvons le constater, la sensibilité du matériau croît avec le nombre de groupes nitro de façon exponentielle.

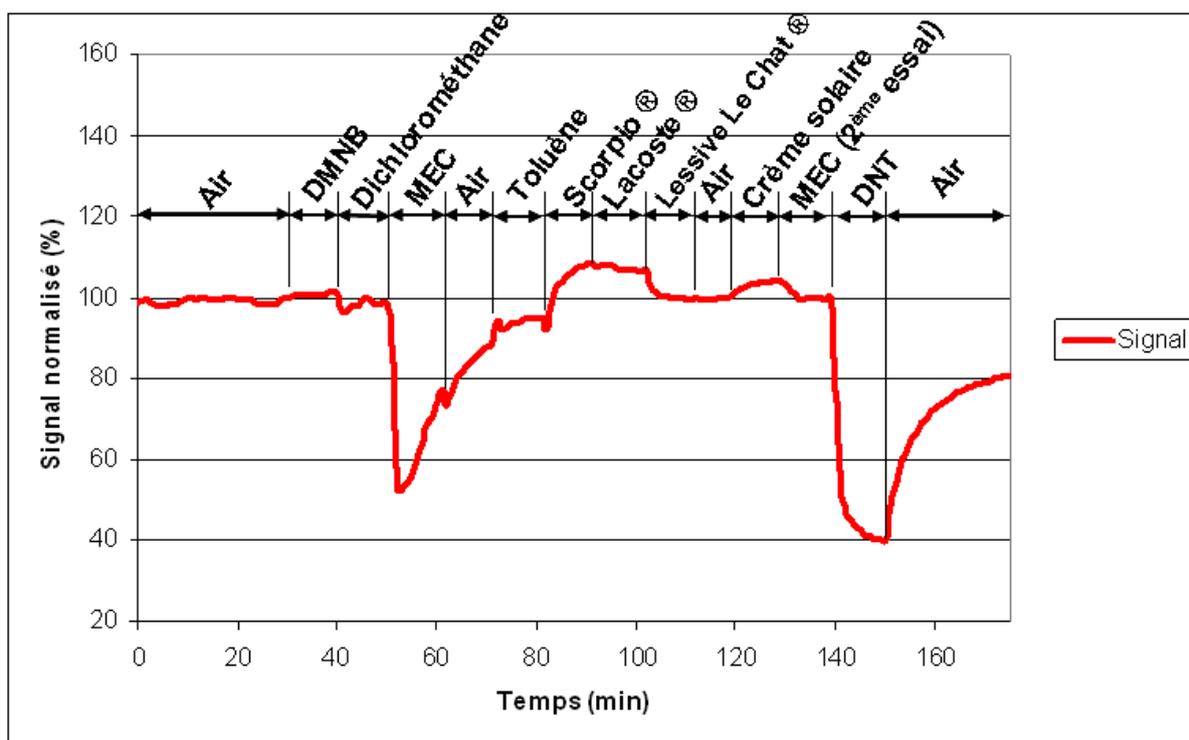
De même, la réversibilité instantanée observée dans le cas du 3-NT et du 4-NT (Cf. Figure 5- 11) va dans le sens d'une très faible affinité pour ces deux composés.

Enfin, compte tenu du bruit du détecteur (2,5 %), les réponses obtenues sont suffisantes pour conduire à une détection, ces deux composés nitroaromatiques (3-NT et 4-NT) sont donc détectables au même titre que le DNT ou le TNT.

### c) Dérivés non-nitroaromatiques {5-15} :

#### Composés {5-12} :

Nous avons testé les composés 5 à 12 du Tableau 5- 1 les uns à la suite des autres. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 5- 13.



**Figure 5- 13 :** Résultats de détection obtenus pour les composés 5 à 12 du Tableau 5- 1 à leurs pressions de vapeur saturante (Humidité relative : 60%, Température : 23°C).

Nous observons ci-dessus, que bien qu'ils possèdent de très fortes pressions de vapeurs (cf. Tableau 5- 1), les composés non nitroaromatiques tel que le DMNB, le dichlorométhane ou les parfums ne perturbent pas le capteur de façon significative (maximum 5%).

Cependant nous remarquons que la lessive testée provoque une légère baisse de fluorescence (= 9%) tandis que l'exposition à la méthyléthylcétone (MEC) provoque une brusque chute de 48% du signal. Cette réaction et la forme du signal obtenu sont inattendues. Pour confirmer ce phénomène, nous avons exposé une seconde fois le capteur à la MEC (cf. Figure 5- 13 ; t=130 minutes), cependant la réponse à la deuxième exposition fut nettement moindre (3 %). Ce phénomène n'étant pas reproductible, nous pouvons émettre l'hypothèse que la première réaction à la MEC est due à une perturbation optique qui peut être provoquée par un changement d'indice de réfraction dans la cellule du capteur.

Enfin, nous avons voulu savoir si, après avoir été soumis à de nombreuses vapeurs différentes, notre capteur était toujours capable de détecter un composé nitroaromatique tel que le DNT. Comme nous le voyons ci-dessus, la réponse du capteur est de 60% ce qui nous indique que les différents interférents testés n'altèrent pas la capacité du film à détecter les composés nitroaromatiques.

### **Tests de trois autres cibles NRBC : le nitrométhane, l'EGDN et le peroxyde d'hydrogène {13-15} :**

En complément des interférents évoqués précédemment, nous avons testé à leur pression de vapeur saturante trois composés d'intérêt : l'EGDN, le nitrométhane et le peroxyde d'hydrogène, qui sont tous trois des cibles dans le cadre du projet NRBC.

L'exposition du capteur à ces produits n'a conduit à aucun effet notable sur le signal de fluorescence (Réponse de 0 %).

#### **d) Bilan des essais à pression de vapeur saturante :**

Ces différents essais à pression de vapeur saturante nous permettent de conclure que :

- Une réponse quantifiable est obtenue pour tous les composés nitroaromatiques testés, le capteur est donc capable de détecter les cibles NRBC suivantes : TNT, DNT, 3-NT et 4-NT.

- Les solvants et les produits de la vie courante ne perturbent pas le signal de façon nette et reproductible.

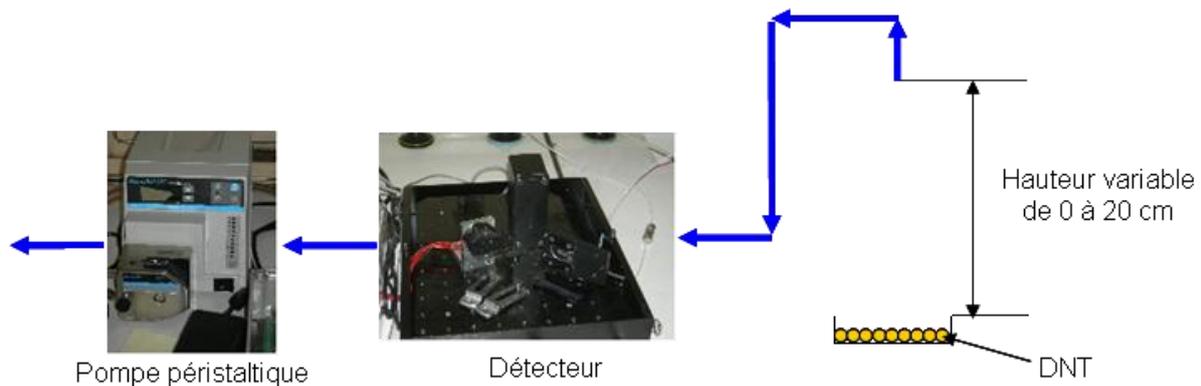
- Aucune réponse du capteur n'a été obtenue pour le nitrométhane, le DMNB et le peroxyde d'hydrogène qui sont pourtant des cibles d'intérêt dans le cadre du projet qui nous intéresse.

- Le matériau  $Di_8$  est sélectif des composés nitroaromatiques.

### **III. Influence de la distance de prélèvement.**

Nous venons de montrer que nous étions capable d'échantillonner l'air se trouvant au-dessus d'un flacon et de déterminer la présence ou non de nitroaromatiques dans ce récipient. Nous pouvons maintenant nous poser la question suivante : à quelle distance du récipient doit se trouver l'entrée du capteur pour pouvoir détecter le composé nitroaromatique ?

Pour répondre à cette question, nous avons imaginé le système schématisé en Figure 5-15.



**Figure 5- 14 :** *Dispositif utilisé pour déterminer la distance minimale donnant lieu à une détection.*

### a) Description de l'essai :

Une coupelle (Diamètre : 54 mm ; Hauteur : 15 mm) est remplie à mi-hauteur par du 2,4-dinitrotoluène (2 g). Après une période de stabilisation de trente minutes durant laquelle l'aspiration du prototype est placée à un point éloigné de la coupelle, nous plaçons celle-ci au-dessus de la coupelle à une hauteur de 20 cm. Après dix minutes, si aucune modification du signal n'est observée, nous descendons l'aspiration de 2 cm. Nous réitérons cette dernière opération jusqu'à mesurer une inhibition de fluorescence.

### b) Résultats :

Une modification du signal n'a été observée que lorsque l'aspiration fut placée juste au-dessus de la coupelle (hauteur : 0 cm), ce qui nous indique que notre système répondra plutôt à une problématique de détection au contact de la cible.

Ce résultat peut s'expliquer par la faible tension de vapeur du DNT (280 ppbv [8]) couplée à une diffusion dans l'air très lente. Même si la concentration de DNT est de l'ordre d'une centaine de ppbv dans la coupelle, il est probable que celle-ci soit nulle à quelques centimètres de la source. Il est également important de noter que cette expérience a été réalisée sous hotte aspirante. Ainsi, il est possible que le débit d'aspiration de celle-ci ait perturbé l'équilibre des vapeurs. Il est donc envisageable qu'en conditions réelles d'utilisation du détecteur, la détection soit réalisable à quelques centimètres de la cible.

#### IV. Apport d'un outil de prélèvement.

Dans le but d'améliorer la collecte des vapeurs aux abords d'un objet suspect, nous avons choisi d'étudier l'apport d'un outil de prélèvement sur la sensibilité du dispositif. L'outil choisi est un embout conique raccordable à l'entrée du prototype via un pas de vis Swagelock 1/8".

Afin d'étudier l'influence de la forme de l'outil sur la réponse du capteur, nous avons fait réaliser différents gabarits de cônes de façon à obtenir une large gamme de diamètres, de hauteurs et de volumes. Les caractéristiques de ces cônes sont présentées dans le Tableau 5- 2. Ces cônes sont réalisés majoritairement en téflon, cependant certaines formes effilées n'ont pu être obtenues qu'en utilisant le PVC comme matériau.

Cône n°	Diamètre (cm)	Hauteur (cm)	Matériau
1	4	10	Téflon
2	2	5	PVC
3	4	5	PVC
4	2	10	PVC
5	8	10	Téflon
6	3.3	3.5	Téflon
7	6	12	Téflon
8	3.4	7	Téflon
9	4.8	7	Téflon
10	3	6.3	Téflon

**Tableau 5- 2 :** *Caractéristiques des cônes étudiés comme outils de prélèvement.*

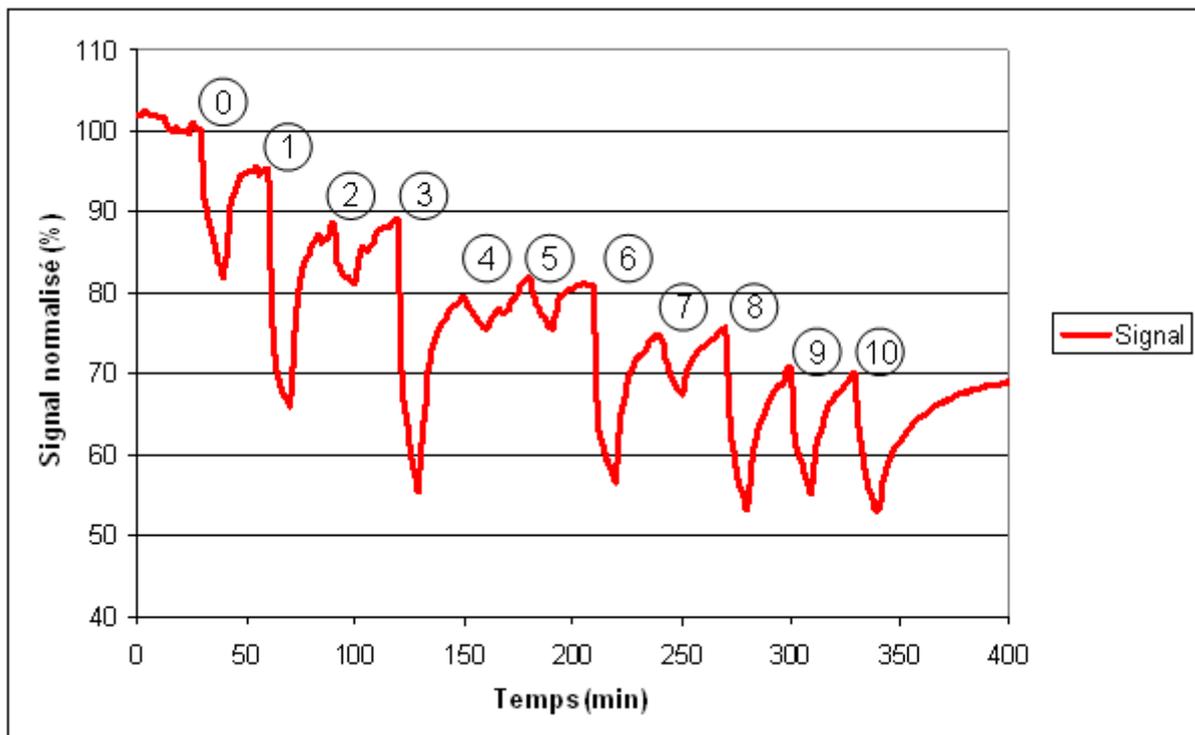
##### a) Description des essais :

Ces essais sont réalisés sous atmosphère ambiante via la pompe péristaltique adjointe au prototype. L'analyte étudié est le DNT, dont 100 mg sont disposés dans une coupelle identique à celle employée lors de l'étude précédente (Diamètre : 54 mm ; Hauteur : 15 mm). Après une période de stabilisation de 30 minutes nécessaire à l'établissement de la ligne de base, nous commençons par mesurer la réponse du capteur dépourvu de cône afin de servir de référence. Les embouts coniques sont ensuite testés les uns après les autres. Comme nous avons montré précédemment qu'il fallait se trouver très près de la cible pour obtenir un

signal, au cours des essais, la base du cône est placée au plus proche du rebord de la coupelle.

## b) Résultats :

Les résultats obtenus lors des essais réalisés avec les embouts coniques sont présentés en Figure 5- 16 et dans le Tableau 5- 3.



**Figure 5- 15 :** Evaluation des performances de différents cônes : 0, sans cônes ; 1 à 10 avec les cônes décrits dans le Tableau 5- 2.

Comme on l'observe ci-dessus, tous les tests ont donné lieu à une inhibition de fluorescence plus ou moins importante. De plus, on notera que la forme du signal obtenu reste la même avec ou sans outil de prélèvement, seule l'amplitude du signal est modifiée.

Une augmentation nette de la réponse du capteur est obtenue pour les cônes n° 1, 3, 6 et 8 tandis qu'une amélioration plus modeste est obtenue pour les cônes n° 9 et 10. Ceci démontre l'apport de ce type d'outils.

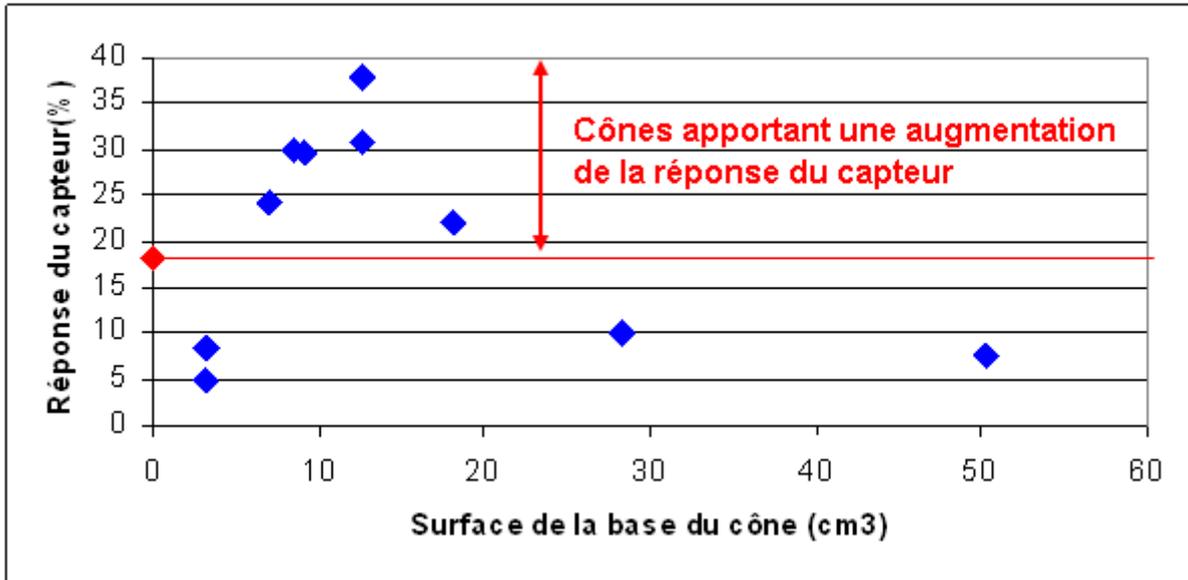
Les inhibitions de fluorescences obtenues ici sont très inférieures à celles obtenues lors des essais sur le DNT à pression de vapeur (Cf. Paragraphe 2-II-b) Figure 5- 10). Ceci peut

facilement s'expliquer. En effet lors des essais à pression de vapeur, nous prélevons ces vapeurs directement au-dessus d'un récipient dans lequel le DNT était confiné. En l'absence de ce confinement, ce qui est le cas ici avec la coupelle, il est fortement probable que la concentration en DNT dans l'air situé au-dessus du solide n'atteigne pas la valeur de la pression de vapeur saturante.

En trée	Diamètre du cône (cm)	Hauteur du cône (cm)	Surface de la base (cm <sup>2</sup> )	Volume du cône (cm <sup>3</sup> )	Réponse du capteur (%)
0	Sans cône				18
1	4	10	13	42	31
2	2	5	3	5	8
3	4	5	13	21	38
4	2	10	3	10	5
5	8	10	50	167	7
6	3.3	3.5	8	10	30
7	6	12	28	113	10
8	3.4	7	9	21	30
9	4.8	7	18	42	22
10	3	6.3	7	15	24

**Tableau 5- 3 :** Résultats des tests réalisés avec les embouts coniques.

Nous remarquons que pour des cônes de volume équivalent (n° 1&9 ; 4&6 et 3&8) nous pouvons enregistrer des écarts importants dans l'inhibition de fluorescence mesurée. Ceci nous indique que la réponse du capteur n'est pas corrélée au volume du cône utilisé. Comme nous pouvons le voir en Figure 5- 16, il semblerait plutôt que la réponse du capteur soit liée à la surface de la base du cône employé. Cependant, l'effet de la surface seul ne semble pas suffisant pour expliquer la réponse du capteur, en effet, comme nous pouvons le constater pour les cônes n° 1&3 et 2&4, à surface égale, la réponse chute avec la hauteur du cône. Cette dernière remarque n'est cependant pas confirmée pour les cônes 6&8 dont les réponses et surfaces à la base sont identiques tandis que leurs hauteurs varient du simple au double.



**Figure 5- 16 :** Réponse du capteur en fonction de la surface de la base du cône utilisé  
 (♦ : Avec cônes ♦ : Référence sans cône)

Néanmoins, même si nous ne parvenons pas à déterminer la relation précise entre la géométrie des cônes et la réponse du capteur, nous avons démontré l'intérêt d'un outil de prélèvement. Nous avons identifié quatre cônes (n° 1, 3, 6 et 8) permettant une amélioration significative des performances du dispositif, une préférence allant pour le cône n°3 (Diamètre 4 cm, Hauteur : 5 cm) qui s'est avéré être le plus efficace.

## V. Détection de traces sur un objet souillé.

Dans l'objectif de lever le doute sur des objets suspects tels que des bagages abandonnés, nous devons déterminer si notre dispositif est capable de détecter des traces de nitroaromatiques présents à la surface d'un objet comme un vêtement. Pour ce faire nous avons préparé deux séries de tissus souillés par des composés nitroaromatiques (une pour le DNT et une pour le TNT).

### a) Description des essais :

Le tissu retenu est celui d'une blouse de laboratoire neuve (100 % coton) de dimension 4 cm x 4 cm. Ces morceaux de tissus ont été imprégnés selon deux modes : solide et liquide.

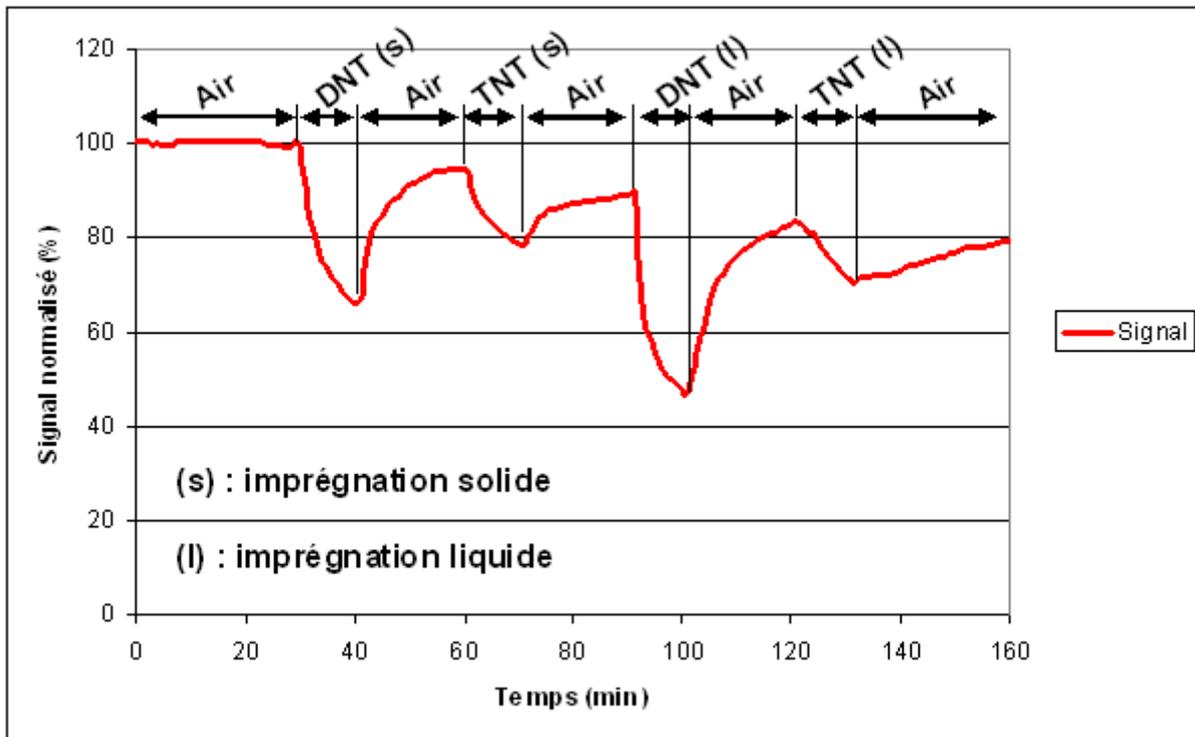
Pour l'imprégnation solide, le morceau de tissu est recouvert de nitroaromatique, TNT ou DNT, en poudre (2 g). Nous en retirons ensuite un maximum en secouant énergiquement le tissu. De cette façon, seules les particules piégées au sein des fibres restent sur celui-ci. En utilisant cette méthode, nous avons mesuré qu'environ 5 à 10 mg de composés restaient sur le tissu.

En ce qui concerne l'imprégnation liquide, les tissus sont humidifiés avec des solutions de TNT ou de DNT dans l'acétonitrile de qualité HPLC (5 mL à 10 mg/mL). Après évaporation du solvant (séchage : 30 minutes sous sorbonne), nous estimons la masse déposée à 50 mg.

Lors des essais, le prototype est équipé du cône n°3 (Diamètre 4 cm, Hauteur 10 cm) afin d'améliorer les performances de détection. Au cours de l'exposition, la base du cône est placée juste au-dessus du tissu à analyser. Nous avons préalablement testé un tissu vierge et un tissu imbibé d'acétonitrile afin de nous assurer que ceux-ci n'induisait aucune réponse du capteur.

## **b) Résultats :**

On peut voir en Figure 5- 17 qu'une inhibition de fluorescence est obtenue pour chaque exposition à un tissu souillé de composé nitroaromatique. De nouveau, du fait de sa plus forte pression de vapeur, c'est le DNT qui mène aux plus fortes chutes de signal (34 et 48 % par rapport à 15 et 16 % pour le TNT). De même un retour à la ligne de base plus difficile après les expositions au TNT est de nouveau observé.



**Figure 5- 17 :** Réponse du capteur vis-à-vis de tissus souillés de DNT ou TNT.

Nous pouvons comparer ces résultats avec ceux obtenus précédemment sur le DNT à l'état solide (Tableau 5- 3). Dans les mêmes conditions (air ambiant, test réalisé avec le même cône n°3), une réponse de 38 % a été obtenue, celle-ci est donc comparable au résultat observé pour le tissu souillé de DNT solide. Cependant, la réponse obtenue pour le tissu imprégné par voie humide est nettement supérieure. Ce résultat peut s'expliquer si nous tenons compte des paramètres qui régissent l'évaporation du nitroaromatique. Dans le cas de l'imprégnation liquide, le DNT se trouve réparti de façon homogène à la surface de la pièce de coton, la surface d'échange entre l'air et le DNT correspond donc à toute la surface développée par le tissu. Il en résulte ainsi un plus fort taux d'évaporation du DNT (comparé au DNT en poudre) et donc une réponse plus importante du capteur.

En définitive, notre dispositif se montre parfaitement capable de mettre en évidence la présence de nitroaromatiques se trouvant à la surface d'un objet. Il se montre ainsi parfaitement adapté au contrôle de colis suspects.

## **VI. Etude de la fiabilité dans le temps du détecteur.**

Nous avons déjà étudié la stabilité (durée de vie) de nos matériaux stockés dans différentes conditions ainsi que les phénomènes de dégradation associés au cours des chapitres 2 et 3. Nous avons ainsi montré qu'il était possible de les utiliser pour une application en détection (DNT 100 ppbv, air sec) plusieurs mois après avoir réalisé les dépôts.

Nous rappelons que notre objectif n'est pas de réaliser de la surveillance en continu, mais d'utiliser notre dispositif à la demande dans le cadre d'une levée de doute. Cependant, il peut s'avérer intéressant de déterminer le comportement du système lors d'une utilisation en continu ainsi que la durée maximale d'utilisation.

### **a) Description des essais :**

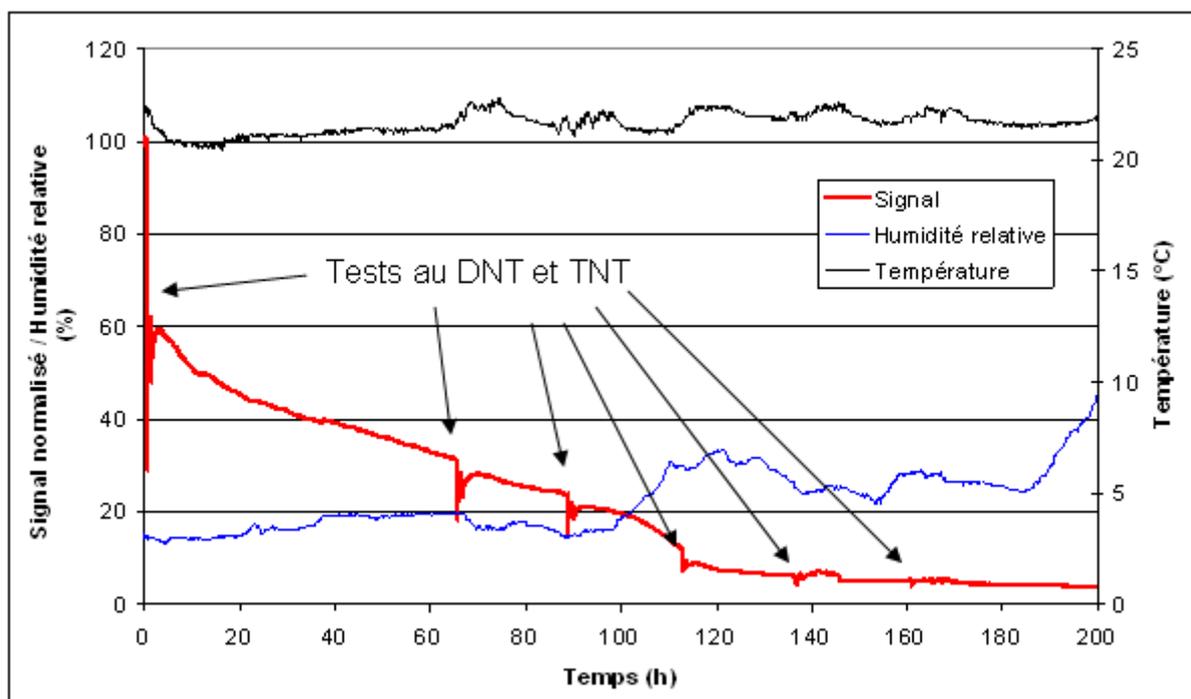
Lors de ces essais nous avons souhaité étudier deux paramètres : la stabilité du signal dans le temps ainsi que la capacité du capteur à détecter le DNT et le TNT. Pour ce faire, le détecteur (équipé de la pompe péristaltique) est mis en fonctionnement et aspire constamment l'air environnant. Une sonde d'humidité et de température (TESTOSTOR 171-2) est placée au niveau de l'entrée d'air du prototype afin de mesurer les effets de la température et de l'hygrométrie sur le signal de fluorescence. A différents intervalles de temps, nous réalisons deux tests aux pressions de vapeur saturante du DNT et du TNT.

### **b) Résultats :**

Le résultat global de l'expérience est présenté en Figure 5- 18. Le signal de fluorescence s'est vu décroître de façon exponentielle tout au long de l'essai, on mesure ainsi une perte de 96 % du signal initial sur une période de 200 heures<sup>a</sup>. On retrouve ici un phénomène de photodégradation. Celui-ci pourrait être amoindri soit en limitant la durée d'éclairement du matériau, soit en diminuant la puissance des diodes utilisé pour l'excitation.

---

<sup>a</sup> L'expérience est réalisée en Janvier.



**Figure 5- 18 :** *Signal de fluorescence, humidité relative et température mesurés en continu sur une durée de 200 heures.*

Dans cet intervalle de temps, nous ne remarquons pas d'effet important des variations d'hygrométrie ( $15 < HR < 30 \%$ ). La température variant très peu ( $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ), il est difficile de se rendre compte de l'effet de celle-ci sur le signal.

Des tests de détections ont été réalisés 30 minutes après la mise en service du détecteur, puis à des temps correspondant à 66, 89, 113, 138 et 161 heures soit en jours : 2,7 ; 3,7 ; 4,7 ; 5,7 et 6,7 jours.

Les résultats de détection obtenus le jour de la mise en service sont présentés en Figure 5- 19. Sur cette courbe correspondant à  $j=0$ , nous notons que la réversibilité du test au DNT est faible (48 %). Cette mauvaise réversibilité se traduit par une perte de 40 % du signal initial le premier jour. La perte de fluorescence serait donc moindre si nous n'avions pas réalisé ce premier test de détection.

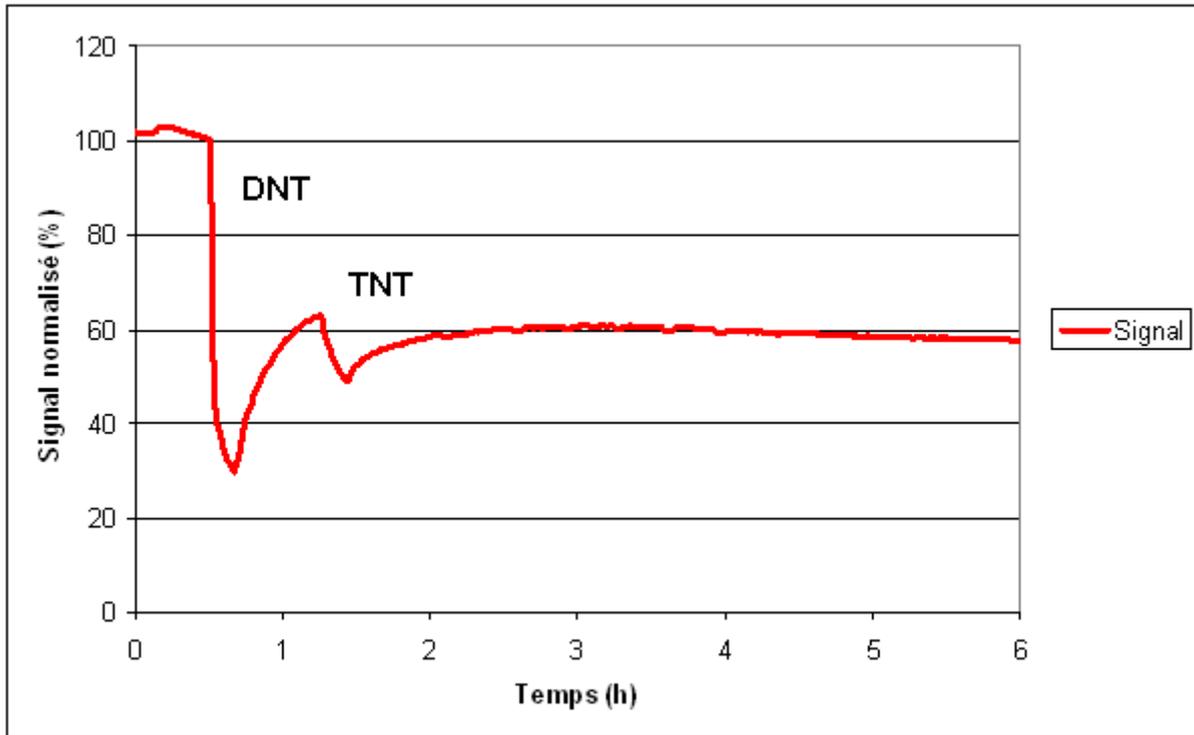


Figure 5- 19 : Extrait du signal présenté en Figure 5- 18 focalisé sur les six premières heures.

Les résultats des tests de détection ainsi que le niveau de bruit sont présentés dans la Figure 5- 20. Le niveau de bruit a été évalué sur une période d'une heure avant chaque test de détection.

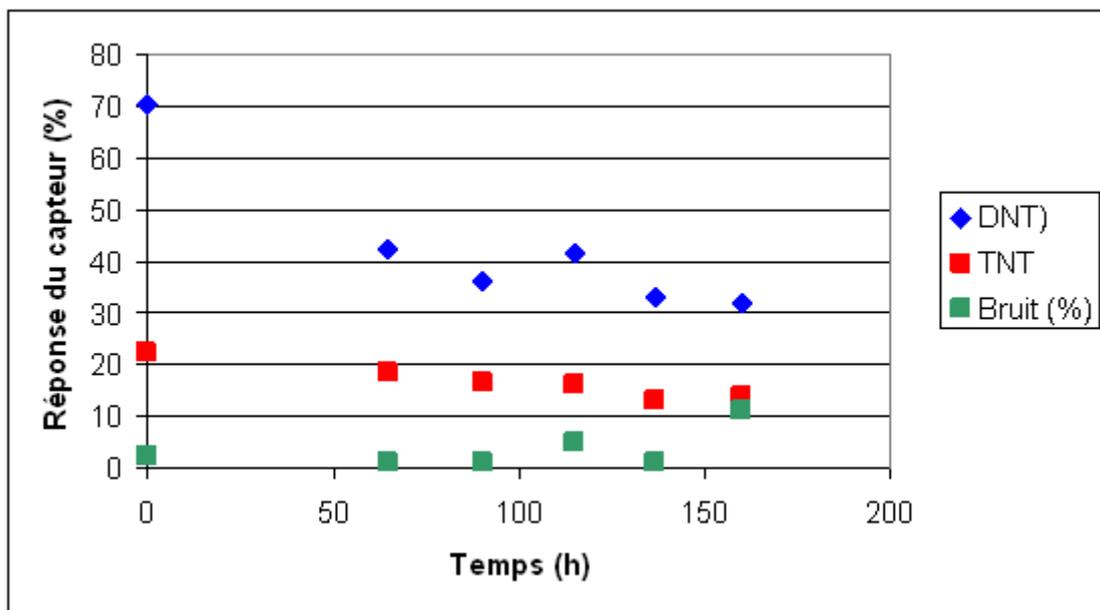


Figure 5- 20 : Réponses du capteur (DNT et TNT) et bruit du détecteur en fonction du temps.

On note une nette chute de la réponse au DNT entre  $t = 0,5$  et  $t = 66$  heures, puis la perte de sensibilité semble ensuite plus douce. Ainsi la réponse du capteur se stabilise autour de 35 % pour le DNT et 15 % pour le TNT.

Pour  $t = 160$  h, nous assistons à une nette augmentation du bruit (passage de 3 à 11 %). Cette augmentation considérable est due au trop faible niveau de fluorescence restant. En effet, la fluorescence ayant chuté de plus de 90 %, le détecteur devient sensible au changement de luminosité extérieure (différence jour/nuit, lumière artificielle, etc.). Ces effets qui étaient masqués par l'intensité de fluorescence du capteur deviennent une source de bruit lorsque celui-ci a perdu ses propriétés d'émissions.

Compte tenu de cette forte augmentation de bruit, le signal obtenu pour le dernier test au TNT ne s'en détache pas suffisamment pour être pris en compte comme une réponse du capteur. La durée de vie du capteur en conditions opératoire correspond donc à 6 jours.

Les résultats de cette expérience nous indiquent que si nous voulions utiliser notre dispositif de façon continue, il nous faudrait changer le matériau sensible une fois par semaine, ce qui semble parfaitement acceptable.

## **VII. Bilan.**

Dans cette partie, nous nous sommes attachés à nous rapprocher le plus possible des conditions d'utilisation qui seront celles d'un détecteur d'explosif déployé dans le cadre de contrôles systématiques de flacons ou colis suspects.

Dans un premier temps, nous avons comparé la réponse du capteur obtenue sous air sec ou sous air ambiant vis-à-vis de notre nitroaromatique de référence le DNT. Comme nous pouvions nous y attendre, la présence de l'humidité de l'air engendre une légère baisse de la réponse du capteur. Cependant l'amplitude du signal obtenu démontre la possibilité d'utiliser le capteur sous air ambiant.

Nous avons ensuite testé un grand nombre de composés provenant de familles chimiques différentes dans le but de déterminer les cibles du projet NRBC décelables via notre capteur ainsi que l'identification d'éventuels interférents. Notre matériau s'est alors montré spécifique des nitroaromatiques, avec une affinité croissante avec le nombre de fonctions nitro présentes sur l'analyte. Les autres composés testés n'ont quant à eux pas provoqué de réponse nette et reproductible, même pour des mélanges complexes tels que les parfums.

Conscient de la difficulté de réaliser une détection à une distance supérieure à quelques centimètres, nous avons abordé la problématique du prélèvement des vapeurs en étudiant

l'apport de différents embouts coniques sur la réponse du capteur. Bien que ce sujet reste à explorer plus en profondeur, notamment dans le but de comprendre l'effet de la forme de l'outil de prélèvement sur la modulation de la réponse du capteur, nous avons montré qu'il était possible d'améliorer les performances de notre dispositif.

Ainsi équipé de son système de prélèvement, notre capteur s'est montré parfaitement capable de détecter des traces de DNT et de TNT présentes à la surface d'un tissu. Ceci va tout à fait dans le sens d'une utilisation du capteur pour l'analyse de bagages abandonnés.

Enfin, nous avons évalué la durée maximale d'utilisation continue du capteur. Celui-ci s'est montré capable de détecter le DNT et le TNT avec un rapport signal sur bruit convenable jusqu'à 6 jours après avoir été mis en fonctionnement.

## Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons évalué les performances de notre détecteur de nitroaromatiques.

Dans une première partie, nous nous sommes attachés à déterminer les limites de détection du détecteur. Après avoir généré des vapeurs de DNT et de TNT sur des gammes de concentrations aussi large que possible, les mesures de détection nous ont permis d'obtenir les limites de détection suivantes : **7,5 ppbv pour le DNT et 1,5 ppbv pour le TNT**.

Cependant, il est important de noter que, pour des raisons techniques, ces limites de détection ont été déterminées sous air sec. Or, comme nous l'avons vu, la présence d'humidité dans l'air amenuise la réponse du capteur. Dans l'avenir, il sera donc nécessaire de mettre au point une méthode de génération d'atmosphères humides calibrées en nitroaromatiques afin de déterminer les limites de détection sous air ambiant.

Dans un second temps, nous avons cherché à nous placer du point de vue de l'utilisateur d'un tel dispositif. Nous nous sommes ainsi rapprochés le plus possible des conditions réelles d'utilisation du capteur. Nous avons donc travaillé sous air ambiant et nous avons testé une large variété de composés, à pression de vapeur, dans des conditions proches de ce que l'on peut imaginer pour un contrôle de flacon suspect. Dans ces conditions, le capteur s'est montré sélectif des nitroaromatiques et les perturbations induites par les autres familles testées n'ont pas semblé susceptibles de générer de fausses alarmes.

Nous avons également démontré l'apport d'un outil de prélèvement et, muni de cet outil, le capteur s'est montré capable de déceler la présence de TNT présent à la surface d'un tissu souillé. Le dispositif est donc susceptible de lever le doute sur un colis suspect.

De plus, nous avons déterminé la durée de vie du matériau sensible en conditions d'utilisation. Nous avons ainsi montré que le capteur pouvait détecter le TNT à pression de vapeur jusqu'à 140 heures (= 6 jours) après mise en service.

Compte tenu des résultats obtenus dans ce chapitre, nous pouvons conclure que notre capteur semble bien adapté aux conditions d'utilisation qui seront celles d'un capteur dédié à la levée de doutes sur un bagage abandonné.

- 
- 1 IUPAC, Compendium of Chemical Technology, 2<sup>nd</sup> Edition
  - 2 J. R. Stetter, *Experimental Methods in Chemical Sensor and Sensor Array Evaluation and Development* dans *Computational Methods for Sensor Material Selection*, **2009**, Springer
  - 3 I. Maier, M. Fieber, *J. High Resolut. Chromatogr.*, **1988**, 11, 566-576
  - 4 K. Dettmer, W. Engewald, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2002**, 373, 490-500
  - 5 B. Alfeeli, D. Cho, M. Ashraf-Khorassani, L. Taylor, M. agah, *Sens. Actuators, B*, **2008**, 133, 24-32
  - 6 Estimation de la limite de détection et de quantification d'une méthode d'analyse (Résolution OENO 7/2000), Recueil international des méthodes d'analyses - OIV
  - 7 F. Parret et al, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, **2007**, 96 Ed. SFGP, Paris
  - 8 P. A. Pella, *Chem. Thermodyn.*, **1977**, 9 , 301-305
  - 9 *Committee on marking, rendering inert and licensing of explosive materials, National research council, Containing the threat from Illegal Bombings: An integrated national strategy for marking, tagging, rendering inert and licensing explosives and their precursors*, **1998**, National academy Press, Washington DC
  - 10 J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, **1992**, Mc Graw Hill, Inc.
  - 11 Fiche de données de sécurité du Nitrométhane
  - 12 *Nouveau traité de chimie minérale*, **1960**, Tome 13, Masson et C<sup>ie</sup> (Ed)

# Chapitre 6

## Ouverture à d'autres cibles : Détection du peroxyde d'hydrogène.

### Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons présenté les performances de notre détecteur de nitroaromatiques. Comme nous avons pu le voir, celui-ci se trouve à un niveau de développement relativement avancé. Afin d'élargir son domaine d'application, nous nous sommes intéressés à la détection d'une autre cible du projet NRBCE : le peroxyde d'hydrogène.

Dans le cadre de la lutte contre le terrorisme, il est essentiel d'être en mesure de détecter le peroxyde d'hydrogène. D'une part, parce que ce composé est essentiel pour la préparation du triacétone triperoxyde (TATP) et de l'hexaméthylène triperoxyde diamine (HMTD) qui sont deux explosifs, dits « artisanaux<sup>a</sup> », très utilisés par les groupes terroristes [1, 2, 3, 4, 5]. De ce fait, la détection du peroxyde permettrait de devancer la fabrication de ces deux explosifs. D'autre part, de par son côté oxydant fort, le peroxyde d'hydrogène est susceptible d'être utilisé comme constituant de mélanges explosifs [6].

De plus, il est important de noter que la détection de peroxyde d'hydrogène permet la détection indirecte du TATP et du HMTD. En effet, il a été démontré [7, 8] que sous l'action d'une source ultra-violette ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) ces deux explosifs se décomposaient avec formation de peroxyde d'hydrogène. Ainsi, couplé à une source UV, un détecteur de peroxyde d'hydrogène sera capable de détecter le TATP et le HMTD.

---

<sup>a</sup> Par opposition aux explosifs dit « conventionnels » utilisés à des fins militaires.

Cependant, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, nos matériaux ne sont pas adaptés à la détection de cet analyte. Nous nous intéresserons donc dans ce chapitre à l'élaboration de nouveaux matériaux fluorescents pour la détection du peroxyde d'hydrogène.

# 1. Etude bibliographique et identification de molécules sensibles

Comme c'est le cas pour les composés nitroaromatiques, il existe, dans la littérature, de nombreuses méthodes de détection des explosifs à base de peroxydes et du peroxyde d'hydrogène [9, 10]. Nous ne présenterons ici que les méthodes de détection basées sur la fluorescence.

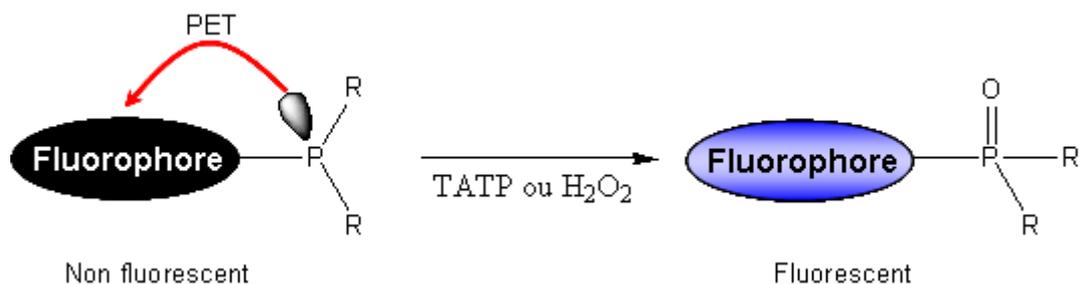
## I. Détection de peroxydes par fluorescence

Nous allons maintenant nous intéresser aux différents composés organiques référencés dans la littérature qui permettent la détection du peroxyde d'hydrogène par fluorescence. Comme nous allons le voir, la principale caractéristique utilisée pour la détection de cet analyte est son caractère oxydant fort.

### a) Méthodes basées sur l'oxydation d'un hétéroatome

Deux groupes de recherche [11, 12] se sont intéressés à l'oxydation, par le peroxyde d'hydrogène, d'un hétéroatome responsable d'une désexcitation non radiative (type transfert d'électron photoinduit intramoléculaire).

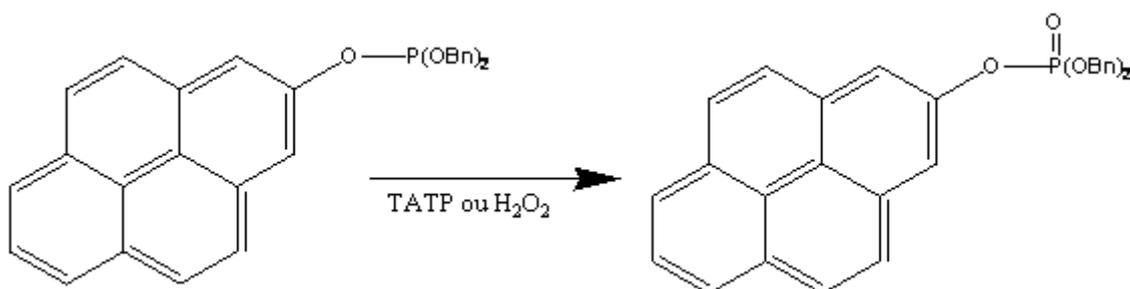
Ainsi, lors de ces travaux de thèse, A. Fang [12] a développé des composés phosphorés dérivés de l'anthracène, de la 7-hydroxycoumarine et du pyrène. Le principe de la détection réside dans l'oxydation du phosphore (III) en phosphore (V) par le peroxyde d'hydrogène (Cf. Figure 6- 1).



**Figure 6- 1 :** Principe de détection élaboré par A. Fang

Le principe de détection est simple. Le doublet électronique non liant présent sur l'atome de phosphore est responsable d'une inhibition de la fluorescence de la molécule par un phénomène de transfert d'électron photoinduit (PET) réducteur [13] depuis l'atome de phosphore vers le fluorophore. De ce fait, après oxydation, le doublet non liant ayant disparu, la molécule devient fluorescente. Le système est dit « *turn-on* » ou par apparition de fluorescence.

La plupart des motifs phosphorés développés par A. Fang sont hélas sujets à une oxydation très rapide par l'oxygène de l'air, ce qui les rend inutilisables pour la détection en phase gazeuse. Les motifs phosphites s'avèrent être les plus robustes, le composé le plus efficace, dérivé du pyrène, est présenté en Figure 6- 2. Le gain de fluorescence reste cependant limité puisque le rendement de fluorescence passe de 0,13 pour le phosphite à 0,43 pour le phosphate.

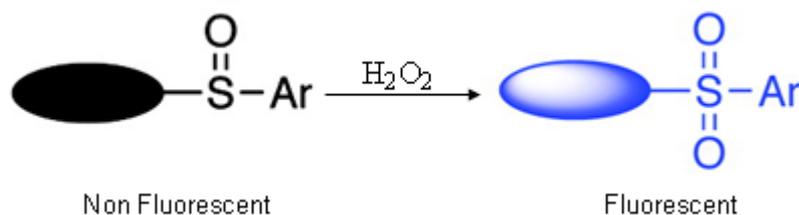


**Figure 6- 2 :** Phosphite utilisé par A. Fang pour la détection de peroxyde d'hydrogène et de TATP

Une méthode comparable, basée sur l'oxydation de l'atome de soufre, a été utilisée par Malashikhin et Finney [11]. Les molécules utilisées sont des pyrénylesulfones non fluorescentes<sup>b</sup> dont la fluorescence est activée par l'oxydation de la fonction sulfone en

<sup>b</sup> L'aspect non fluorescent est attribué par les auteurs à deux phénomènes : une coupure  $\alpha$  de la liaison C-S et un phénomène de transfert d'électrons photoinduit.

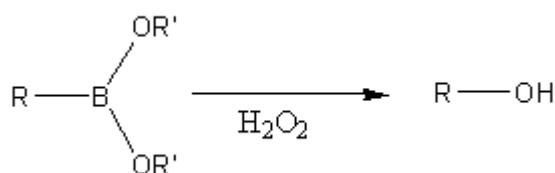
sulfoxyde (Cf. Figure 6- 3). Ces molécules semblent plus efficaces que leurs équivalents basés sur le phosphore. En effet, le gain en intensité de fluorescence lors du passage de la fonction sulfone au sulfoxyde est de l'ordre de 50. Cependant cette méthode, décrite en solution, ne semble pas transposable à la détection en phase gazeuse car la réaction d'oxydation nécessite la présence de méthyltrioxorhénium comme catalyseur.



**Figure 6- 3 :** *Méthode de détection développée par Malashikhin et Finney*

**b) Méthodes basées sur la réaction du peroxyde d'hydrogène avec les acides et esters boroniques**

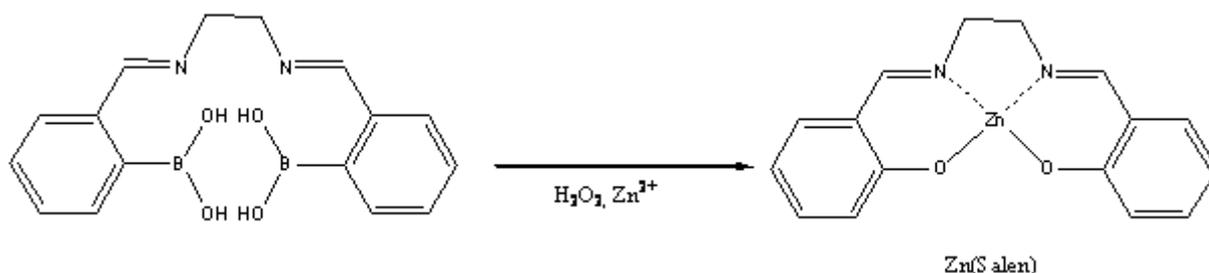
Un autre concept démontré dans la littérature pour la détection de peroxyde d'hydrogène par fluorescence est la réaction de celui-ci avec les acides et esters boroniques comme le présente la Figure 6- 4 [14].



**Figure 6- 4 :** *Réaction des esters boroniques avec le peroxyde d'hydrogène*

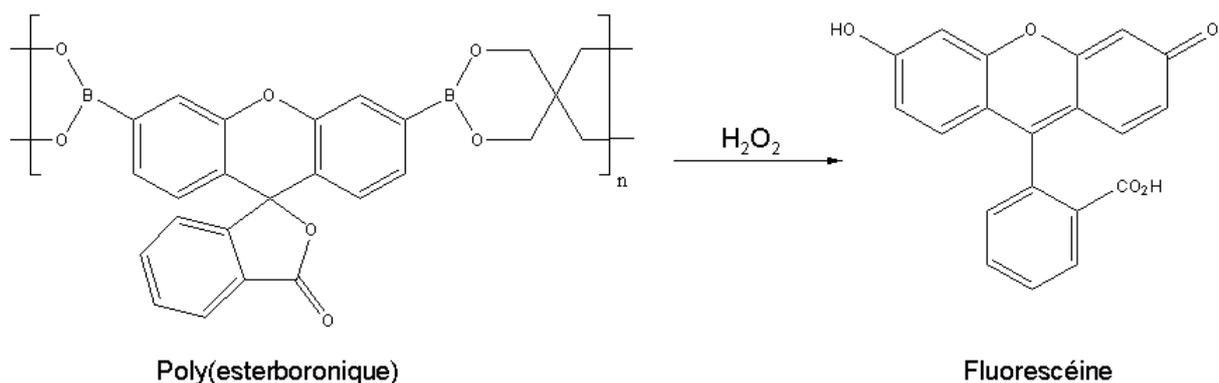
Les groupes de recherche qui ont utilisé cette méthode ont choisi comme ester ou acide boronique un précurseur de molécule fluorescente. Ainsi après réaction avec le peroxyde d'hydrogène le dérivé boronique « libère » cette entité fluorescente pour donner une détection par apparition de fluorescence.

Ainsi, Germain *et al.* [15] ont basé leur détection sur l'apparition de fluorescence du Zn(Salen) comme l'indique la Figure 6- 5. La formation de l'entité fluorescente a lieu par réaction entre un précurseur possédant deux fonctions acides boroniques et le peroxyde d'hydrogène, les fonctions phénolates ainsi obtenues viennent complexer les ions zinc présents dans le milieu pour conduire au Zn(Salen). Cette méthode présente une sensibilité intéressante avec une augmentation de fluorescence de deux ordres de grandeur lors de l'ajout de peroxyde. Cependant, compte tenu du mécanisme de détection et notamment la nécessité des ions zinc, cette méthode se limite à la détection en phase liquide.



**Figure 6- 5 :** Méthode de détection développée par Germain *et al.*

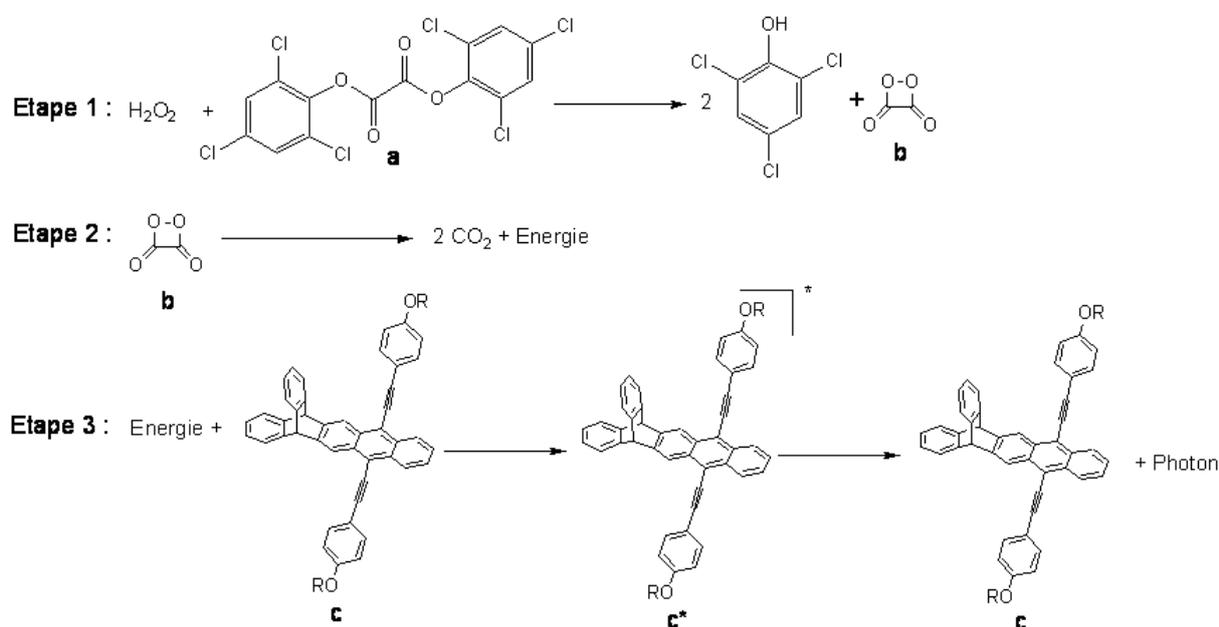
Le second groupe de recherche à s'être intéressé à cette méthode est celui de Trogler [16]. Le matériau utilisé est un poly(esterboronique) précurseur de la fluorescéine. En présence de peroxyde d'hydrogène, les liaisons bore-carbone sont coupées et le composé fluorescent est libéré (Cf. Figure 6- 6). Afin de générer un maximum de surface de contact, le polymère est déposé sur un filtre Whatman et la détection de peroxyde d'hydrogène en phase gazeuse est réalisée. Ce matériau se montre très sensible, avec des limites de détection atteignant 3 ppbv de peroxyde d'hydrogène, cependant, les auteurs rapportent des temps de réponse relativement longs allant de quelques dizaines de minutes à plusieurs heures.



**Figure 6- 6 : Méthode de détection développée par Trogler et al.**

### c) Dispositif FIDO PAX POINT

Dans la lignée du dispositif FIDO permettant la détection de composés nitroaromatiques (Cf. chapitre 1), Swager et l'entreprise ICX ont développé le dispositif FIDO PAX POINT permettant la détection de TATP via le peroxyde d'hydrogène [17, 18]. Le principe sur lequel repose la détection est présenté en Figure 6- 7.



**Figure 6- 7 : Principe de détection utilisé dans le dispositif FIDO PAX POINT**

Dans une première étape le peroxyde d'hydrogène réagit avec l'oxalate de di-2,4,6-trichlorophényle (**a**). Le dérivé de l'acide oxalique (**b**) qui en résulte est instable, celui-ci se décompose en CO<sub>2</sub> avec libération d'énergie. Cette énergie est alors récupérée par un composé iptycène (**c**) se retrouvant à un état excité (**c\***). En retournant à son état fondamental cet iptycène va émettre un photon qui révèle ainsi la présence du peroxyde d'hydrogène.

Ce dispositif, commercialisé à l'heure actuelle, permet la détection de peroxyde d'hydrogène, en phase gazeuse, sans excitation lumineuse<sup>c</sup>, cependant, l'instabilité de l'oxalate (**a**) rend nécessaire une recharge fréquente en matériau sensible.

## II. Identification de molécules sensibles

De la littérature, il ressort deux concepts intéressants dont nous avons choisi de nous inspirer.

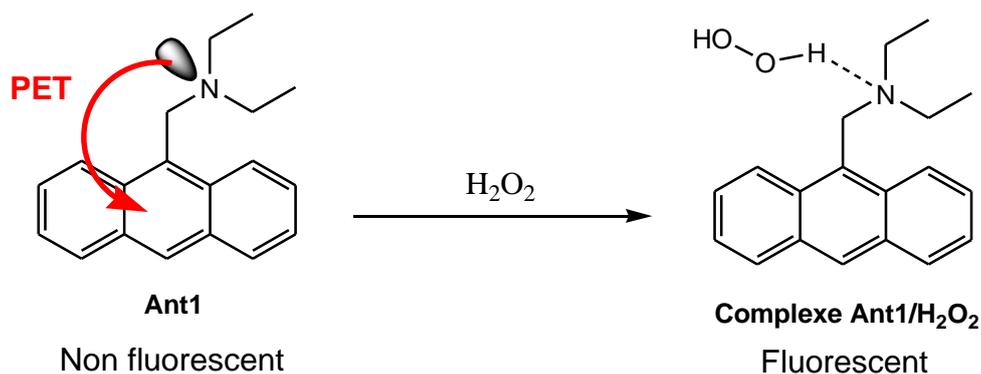
Le premier de ces concepts est celui du transfert d'électron photoinduit (PET) depuis un hétéroatome vers le fluorophore. Comme nous l'avons vu, il existe déjà deux exemples de détection de peroxyde d'hydrogène via ce mécanisme, l'un basé sur l'oxydation de l'atome de soufre [11] et l'autre sur l'oxydation du phosphore [12].

Le second principe est celui de la réaction des esters ou acides boroniques avec le peroxyde d'hydrogène.

A partir du premier de ces deux concepts, nous avons imaginé un mode de détection présenté en Figure 6- 8.

---

<sup>c</sup> Il s'agit ici d'un phénomène de chimiluminescence.

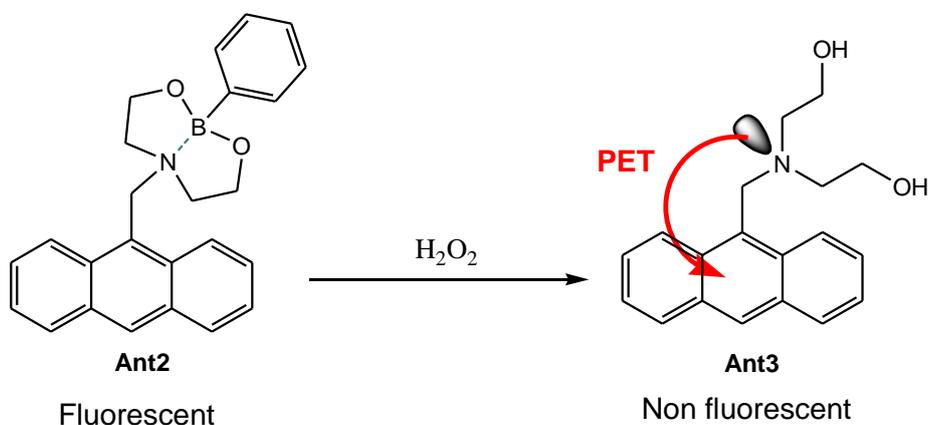


**Figure 6- 8 :** Première voie envisagée pour la détection de peroxyde d'hydrogène (approche turn-on).

Le dérivé anthracénique **Ant1** comporte un atome d'azote possédant un doublet non liant. La présence de ce doublet proche du fluorophore est connue pour donner lieu à un phénomène de transfert d'électron photoinduit [19,20], inhibant la fluorescence. Le composé **Ant1** est donc non-fluorescent. De plus, les amines tertiaires sont connues pour leur capacité à complexer le peroxyde d'hydrogène. Il s'agit de la première étape du mécanisme de l'oxydation des amines tertiaires par le peroxyde d'hydrogène [14].

Ainsi, nous avons supposé que la formation d'un tel complexe impliquant le doublet non liant de l'azote donnerait lieu à une apparition de fluorescence.

Le second mode de détection que nous avons imaginé reprend à la fois le concept de transfert d'électron photoinduit ainsi que celui de la réaction des esters boroniques avec le peroxyde d'hydrogène. Ce concept est présenté en Figure 6- 9.



**Figure 6- 9 :** Seconde voie envisagée pour la détection de peroxyde d'hydrogène (turn-off).

Cette seconde voie utilise le composé **Ant2** comme matériau sensible. Cette structure est présentée dans la littérature [21, 22, 23] comme le résultat de la réaction de **Ant3** sur l'acide phénylboronique. La présence du bore proche de l'azote dans la structure du composé **Ant2** induit une liaison dative entre les deux atomes. De ce fait le doublet non-liant de l'azote n'est plus disponible et le transfert d'électron photoinduit n'a pas lieu. Ainsi, le composé **Ant2** est fluorescent tandis que **Ant3** ne l'est pas. De ce fait, **Ant3** est une molécule qui permet la détection des acides boroniques par apparition de fluorescence [21, 22].

Nous avons donc supposé que la molécule fluorescente **Ant2** pouvait réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour redonner **Ant3** en entraînant une extinction irréversible de fluorescence.

## 2. Synthèse et caractérisation des molécules cibles

Les deux molécules cibles **Ant1** et **Ant2** ont été synthétisées à partir d'un précurseur commun : le 9-chlorométhylantracène (**AntCl**, Cf. Figure 6- 10 et Figure 6- 12)

### I. Synthèse et caractérisation de Ant1

#### a) Synthèse

Pour la synthèse de **Ant1**, la littérature [22] préconise la réaction de la diéthylamine sur le 9-chlorométhylantracène en présence de carbonate de potassium et d'iodure de potassium dans l'acétonitrile. Le schéma réactionnel est présenté en Figure 6- 10.

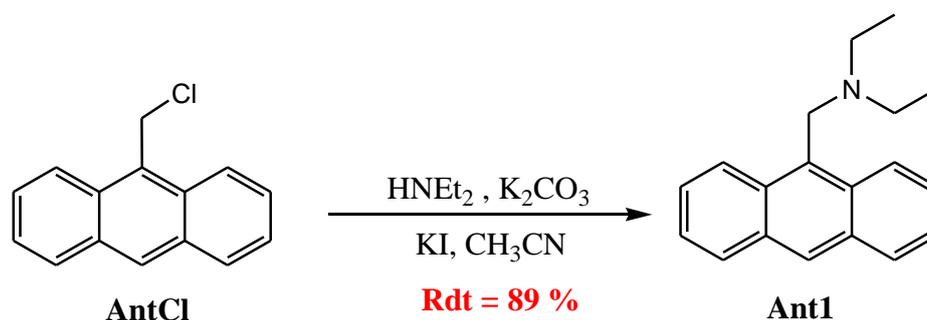
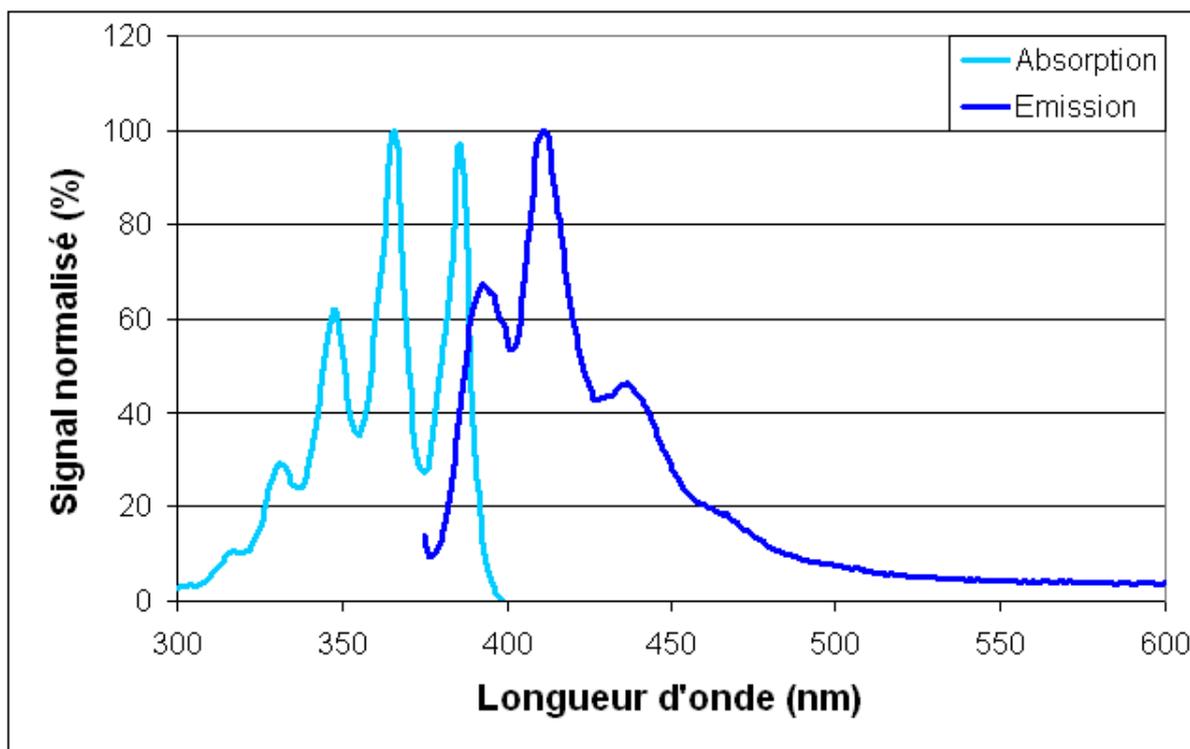


Figure 6- 10 : Synthèse de la diéthylaminométhylantracène (**Ant1**).

Après 5 heures de réaction (T = 50°C), traitement et recristallisation dans un mélange éthanol/eau, nous obtenons le composé souhaité sous forme d'aiguilles avec un rendement de 89 % et une pureté supérieure à 95 %. La molécule **Ant1** est soluble dans les solvants usuels tels que le chloroforme, le dichlorométhane, le DMSO ou l'acétonitrile.

## b) Propriétés spectrales de Ant1

Comme attendu, la molécule **Ant1** présente une très faible fluorescence en solution. Nous avons reporté en Figure 6- 11 les spectres d'absorption et d'émission obtenus pour des solutions dans l'acétonitrile ( $10^{-5}$  M).



**Figure 6- 11 :** Spectres d'absorption et d'émission de **Ant1** en solution ( $10^{-5}$  M dans l'acétonitrile).

Sur le spectre d'absorption nous retrouvons les bandes caractéristiques de l'antracène. Celles-ci sont au nombre de cinq avec des maximums à 315, 330, 347, 366 et 386 nm. Le spectre d'émission enregistré ( $\lambda_{ex} = 366$  nm) est l'image du spectre d'absorption. Celui-ci présente trois maximums situés à 394, 412 et 438 nm.

Compte tenu de la trop faible fluorescence du composé **Ant1**, le spectre d'émission n'a pas pu être réalisé en phase solide. Le spectre d'absorption en phase solide est, quant à lui, identique à celui obtenu en solution.

Enfin, nous remarquons que les bandes d'absorption du matériau sont compatibles avec le filtre d'excitation du prototype de détecteur par fluorescence. Cependant, compte tenu du filtre d'émission, le prototype n'enregistrera qu'une partie du signal de fluorescence.

## II. Synthèse et caractérisation de Ant2

### a) Synthèse

La voie de synthèse du matériau fluorescent **Ant2** comporte deux étapes.

La première étape permettant de passer de **AntCl** à **Ant3** est semblable à la synthèse de **Ant1** (Cf. Figure 6- 10 et Figure 6- 12).

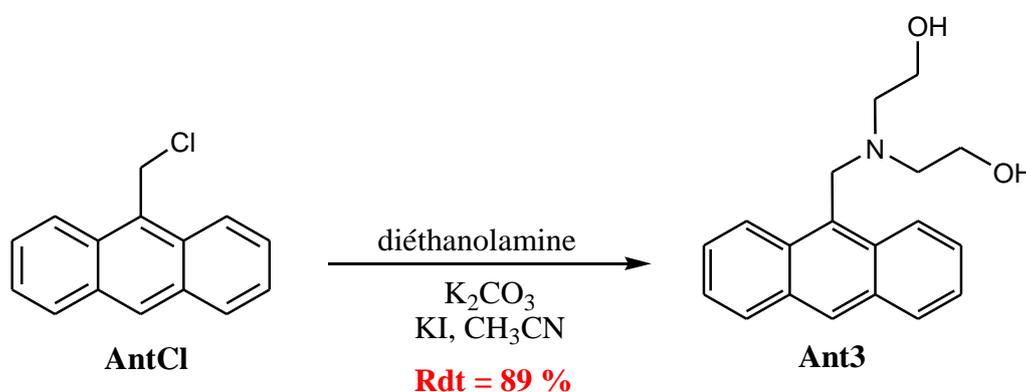


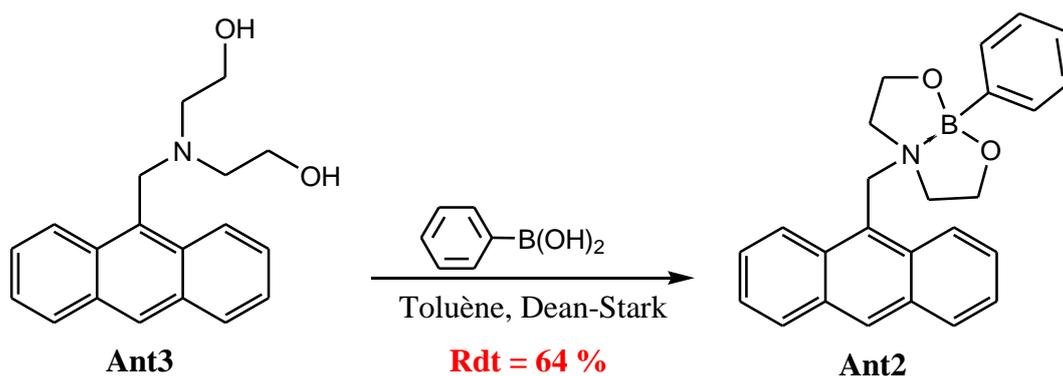
Figure 6- 12 : Synthèse du diéthanolaminométhylantracène (**Ant3**).

Après 5 heures au reflux de l'acétonitrile et une simple précipitation dans l'eau, nous obtenons **Ant3** avec un rendement de 89 % et une pureté supérieure à 95%.

La formation de **Ant2** par réaction de **Ant3** sur l'acide phénylboronique dans le chloroforme est décrite dans la littérature. Cependant, celui-ci n'est pas isolé ni clairement caractérisé [23]. Les essais effectués en adaptant les conditions de la littérature n'ont pas

permis d'obtenir le composé souhaité bien qu'une très légère fluorescence des milieux réactionnels soit observée.

Pour l'obtention de **Ant2**, nous avons travaillé dans le toluène avec un montage de Dean-Stark afin d'éliminer l'eau se formant au cours de la réaction (Cf. Figure 6- 13).



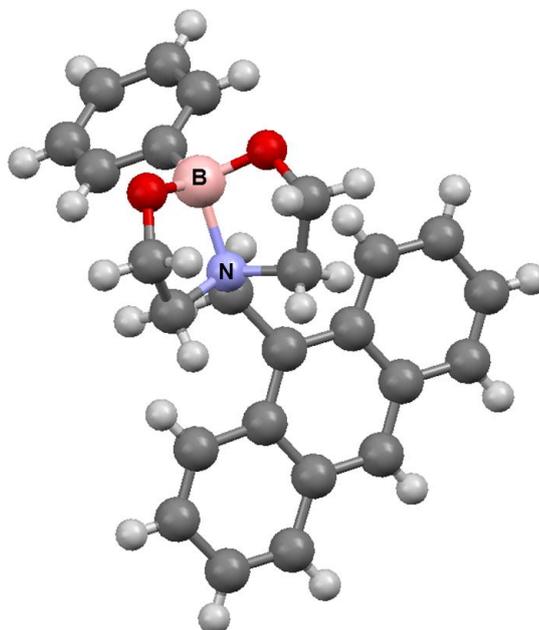
**Figure 6- 13 :** Synthèse de **Ant2** par estérification de l'acide phénylboronique par le diéthanolaminométhylantracène (**Ant3**).

Après 5 heures de réaction, des cristaux fluorescents de **Ant2** sont obtenus avec un rendement de 64%. Le composé **Ant2** est soluble dans le chloroforme, dans le méthanol et dans le DMSO, cependant, les propriétés de fluorescence ne sont pas conservées pour ces deux derniers solvants. Cette perte de fluorescence peut provenir d'une dégradation de **Ant2** ou d'une rupture de la liaison dative B-N par solvataion. Enfin, **Ant2** est insoluble dans l'acétonitrile.

## b) Caractérisation par diffraction des rayons X

Les cristaux de **Ant2** isolés ont été analysés par diffraction des rayons X. Ces analyses ont permis de résoudre la structure cristalline et de confirmer la structure du composé **Ant2**, notamment en ce qui concerne la liaison dative entre l'atome de bore et l'atome d'azote. En effet, nous rappelons qu'étant décrit dans la littérature, le composé **Ant2** n'a jamais été isolé ni précisément caractérisé.

La molécule de **Ant2** dans la conformation qu'elle revêt au sein du monocristal est présenté en Figure 6- 14.

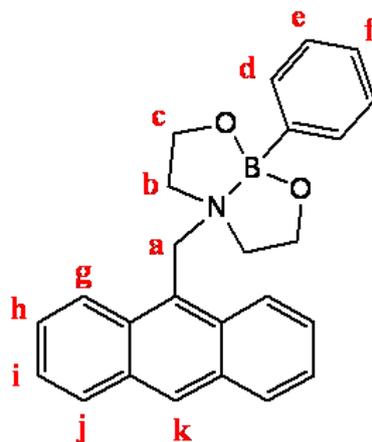


**Figure 6- 14** : Conformation de la molécule de **Ant2** sous sa forme cristallisée.

Comme nous pouvons le constater, la molécule de **Ant2** comporte effectivement une liaison entre l'atome de bore et l'atome d'azote (distance de liaison : 1,77 Å). Nous rappelons que la présence de cette liaison supprime le phénomène de transfert d'électrons photoinduit de l'azote vers l'anthracène et sera à la base du mécanisme de détection.

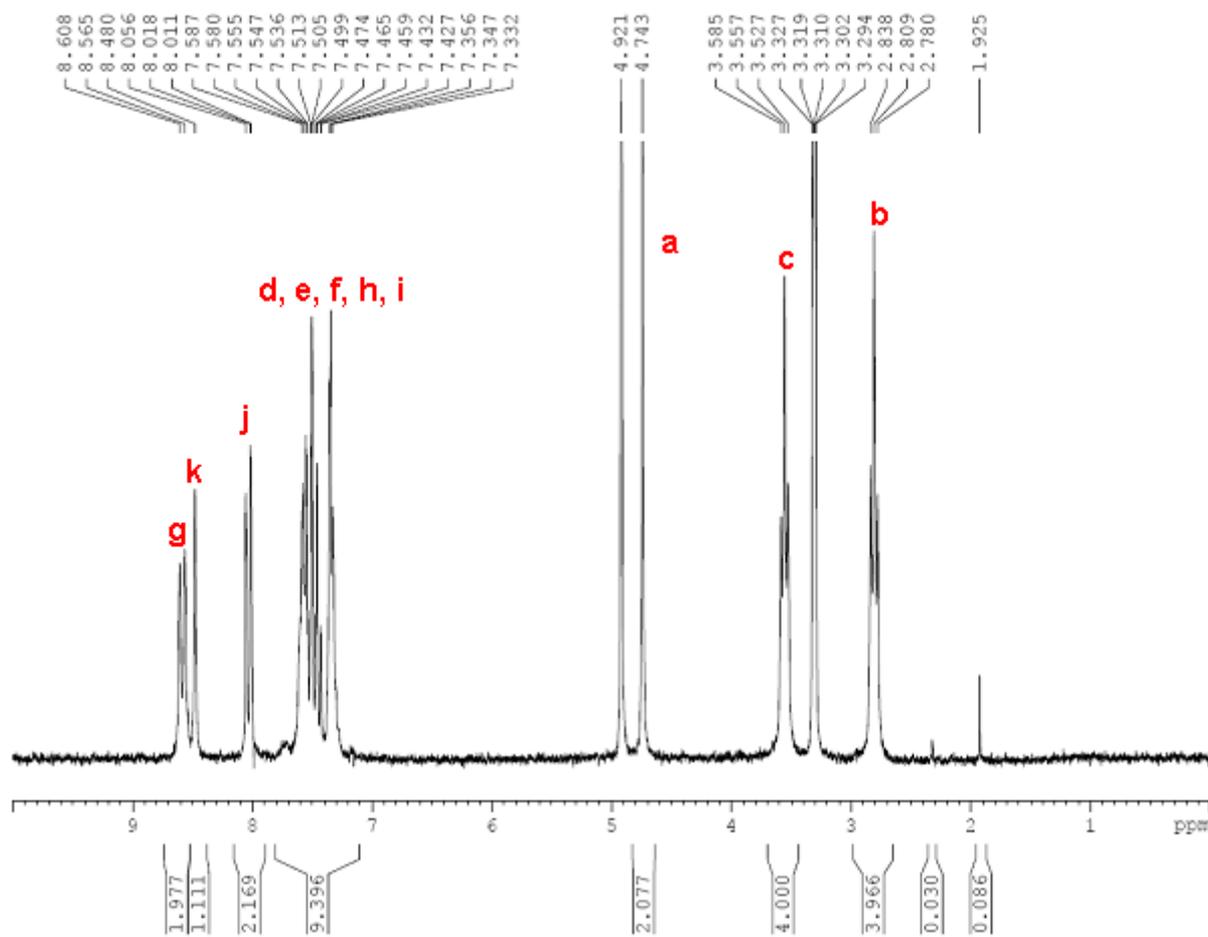
### c) Caractérisation RMN

Afin de mieux comprendre la différence de fluorescence observée dans différents solvants, nous avons réalisé les spectres RMN du matériau obtenu dans le chloroforme et le méthanol deutérés. Pour cette étude, nous adopterons la numérotation présentée en Figure 6- 15.



**Figure 6- 15 :** Numérotation adoptée pour l'interprétation des spectres RMN.

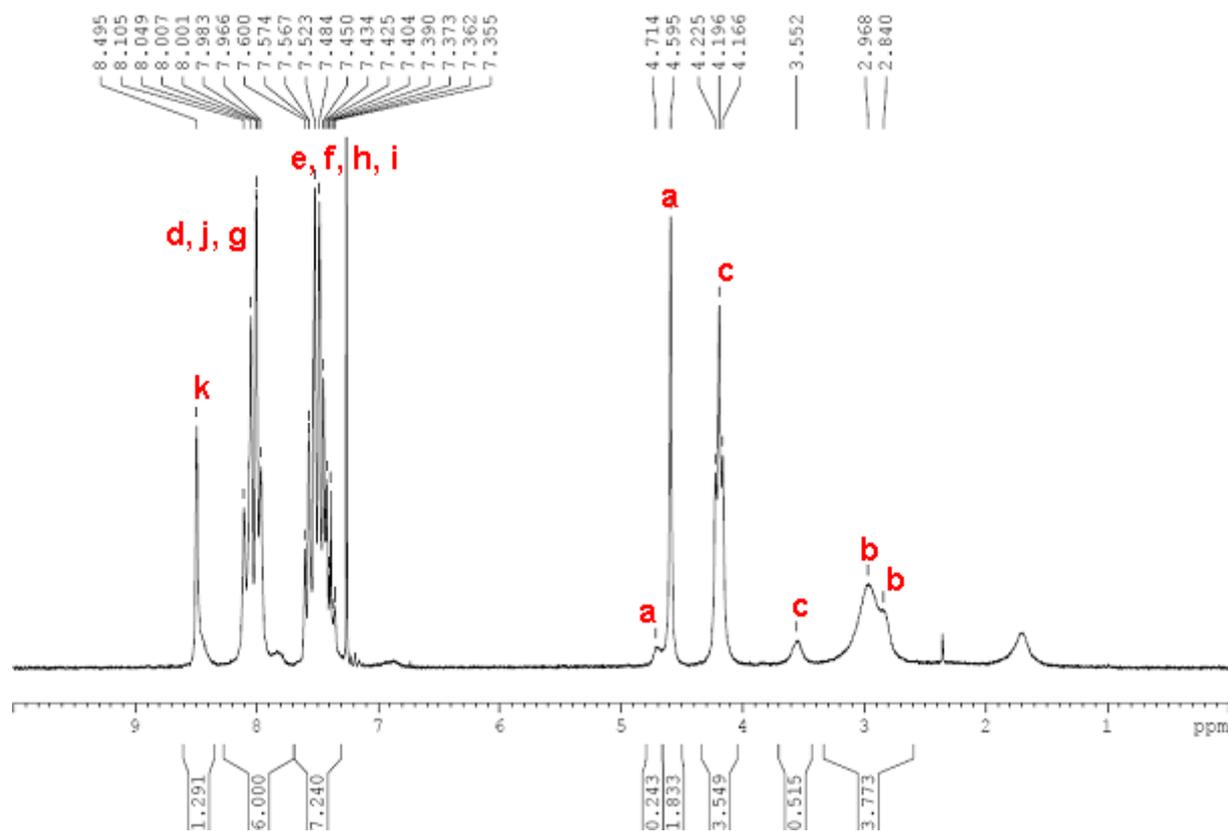
Le spectre réalisé dans le méthanol deutéré est présenté en Figure 6- 16. Comme nous pouvons le constater le spectre obtenu correspond parfaitement à la structure du composé. La perte de fluorescence ne provient donc pas d'une dégradation de la molécule. La rupture de la liaison dative N-B, responsable de la fluorescence, peut s'expliquer par une complexation de l'atome de bore par l'oxygène du méthanol.



**Figure 6- 16 :** Spectre RMN de *Ant2* réalisé dans le méthanol deutéré.

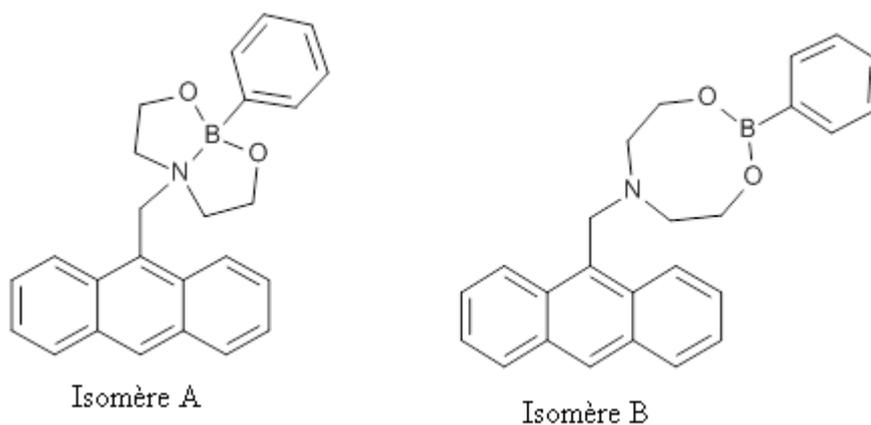
Le spectre obtenu dans le chloroforme deutéré est présenté en Figure 6- 17. Ce spectre est plus complexe que celui obtenu dans le méthanol. En effet, nous pouvons remarquer un dédoublement des signaux correspondant aux protons aliphatiques<sup>d</sup> a, b et c. Ce dédoublement correspond très certainement à la cohabitation de deux espèces (isomères) en solution. De plus, nous remarquons que les déplacements chimiques des trois contributions minoritaires (2,84 ; 3,55 et 4,71 ppm) correspondent à ceux mesurés pour le spectre dans le méthanol. Ainsi, une des deux espèces présente est celle observée dans le méthanol. La largeur observée des pics, notamment dans le cas des protons b, peut provenir d'une interaction quadripolaire avec le <sup>14</sup>N associée à un échange relativement lent entre les deux formes co-existantes.

<sup>d</sup> Ces attributions ont été réalisées à l'aide des spectres de corrélation 2D <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C.



**Figure 6- 17 :** Spectre RMN de **Ant2** réalisé dans le chloroforme deutéré.

Pour expliquer la présence de deux espèces, nous pouvons imaginer les deux isomères présentées en Figure 6- 18. Ces deux isomères diffèrent par la présence ou l'absence de liaison dative entre l'atome d'azote et l'atome de bore.



**Figure 6- 18 :** Deux isomères possibles pour la molécule **Ant2**.

Les spectres RMN de ces deux isomères ont été calculés<sup>e</sup> et les déplacements chimiques obtenus pour les signaux a, b et c sont présentés dans le Tableau 6- 1.

	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>
<b>Isomère A</b>	4,7 ppm	3,95 et 4,3 ppm	4,95 ppm
<b>Isomère B</b>	4,2 ppm	3,2 ppm	3,7 ppm
<b>Forme observée dans le méthanol</b>	4,74 ppm	2,8 ppm	3,55 ppm
<b>Formes observées dans le chloroforme</b>	(1) 4,6 ppm	(1) 2,96 ppm	(1) 4,2 ppm
	(2) 4,7 ppm	(2) 2,8 ppm	(2) 3,55 ppm

**Tableau 6- 1** : Déplacements chimiques calculés pour les isomères A et B et déplacements chimiques mesurés pour **Ant2** dans le méthanol et dans le chloroforme.

La simulation nous indique que le passage de l'isomère A à l'isomère B entraîne un blindage des trois signaux étudiés. Nous observons également un blindage des protons b et c pour la forme présente dans le méthanol par rapport à leurs homologues de la forme notée (1) observée dans le chloroforme.

Ces observations ainsi que l'absence de fluorescence dans le méthanol nous laissent supposer que, dans le chloroforme nous observons majoritairement l'isomère A en équilibre avec l'isomère B, tandis que dans le méthanol, seul l'isomère B est présent.

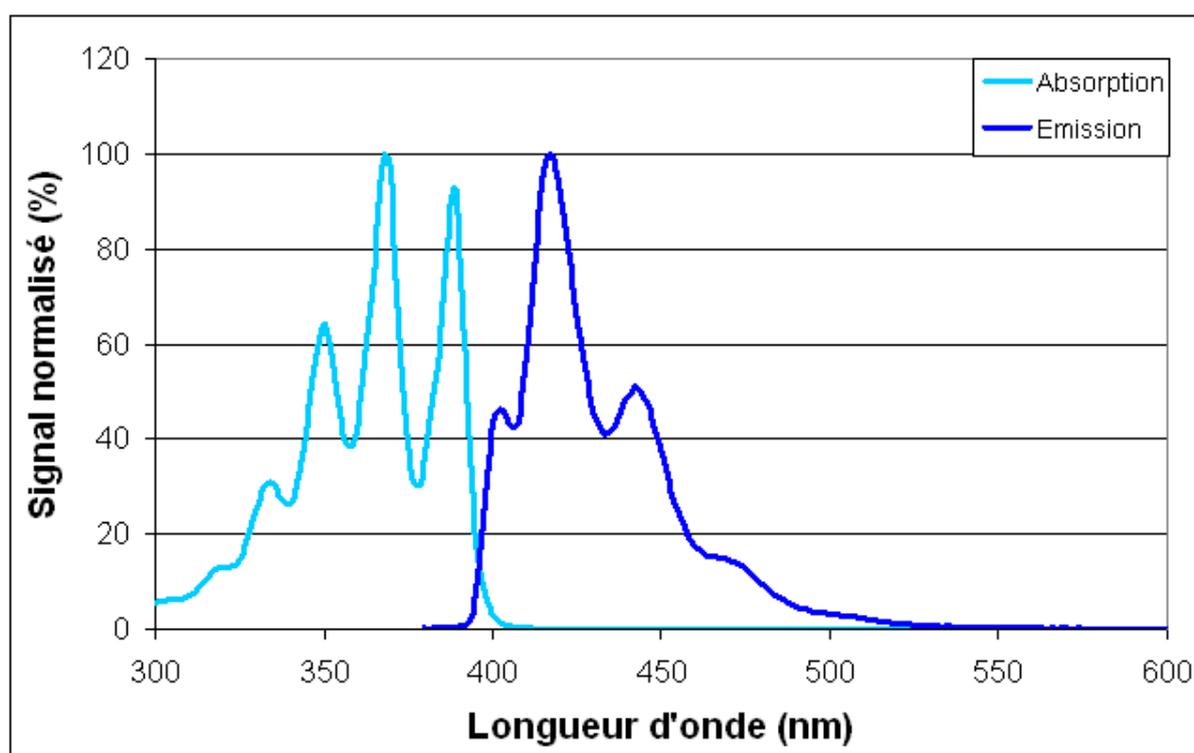
Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé les spectres RMN <sup>11</sup>B de **Ant2** dans le chloroforme et dans le méthanol. Le déplacement chimique mesuré dans le méthanol est de 29 ppm, ce qui correspond plutôt à un atome de bore hybridé  $sp^2$  (isomère B). Dans le chloroforme, nous obtenons un déplacement chimique de 14 ppm, ce qui indique un atome de bore hybridé  $sp^3$  [23, 24, 25], ce qui confirme que l'isomère A est l'espèce majoritaire présente dans le chloroforme.

<sup>e</sup> Simulation réalisée via le logiciel ACD/NMR Predictor.

Ainsi, l'absence confirmée de liaison dative entre l'azote et le bore dans le méthanol entraîne une disparition de la fluorescence du composé **Ant2**.

#### d) Propriétés spectrales de Ant2

Les spectres d'absorption et d'émission de **Ant2** en solution ont été réalisés dans le chloroforme. Nous rappelons que le chloroforme est le seul solvant que nous avons identifié permettant de solubiliser le matériau sans affecter les propriétés de fluorescence. Les spectres obtenus sont présentés en Figure 6- 19.



**Figure 6- 19** : Spectres d'absorption et d'émission de **Ant2** en solution ( $10^{-5}$  M) dans le chloroforme.

Nous retrouvons pour **Ant2** les allures des spectres obtenus pour **Ant1**. Les bandes d'absorption et d'émission observées correspondent à celles du groupe anthracène. Nous dénombrons ainsi cinq maximums d'absorption situés à 317, 333, 350, 368 et 388 nm. Le

spectre d'émission ( $\lambda_{\text{ex}} = 368 \text{ nm}$ ) comporte quant à lui quatre maximums : 403, 417, 444 et 472 nm.

Nous avons ensuite réalisé des films minces sur lame de verre<sup>f</sup> par spin-coating (600 tr/min, 60 s) à partir de solutions dans le chloroforme (5 mg/mL). Les spectres d'absorption et d'émission de ces films sont présentés en Figure 6- 20.

Comme nous pouvons le voir, le spectre d'absorption correspond à celui obtenu en solution. Nous enregistrons cependant un léger décalage vers le rouge de 4 à 6 nm avec des maximums d'absorption à 337, 354, 373 et 394 nm.

Le spectre d'émission ( $\lambda_{\text{ex}} = 373 \text{ nm}$ ) en phase solide diffère de celui obtenu en solution. En effet, nous n'enregistrons plus qu'une seule bande d'émission à 467 nm de largeur au moins équivalente à celle des quatre bandes mesurées en solution. De plus nous pouvons remarquer un décalage bathochrome de 50 nm du maximum d'émission.

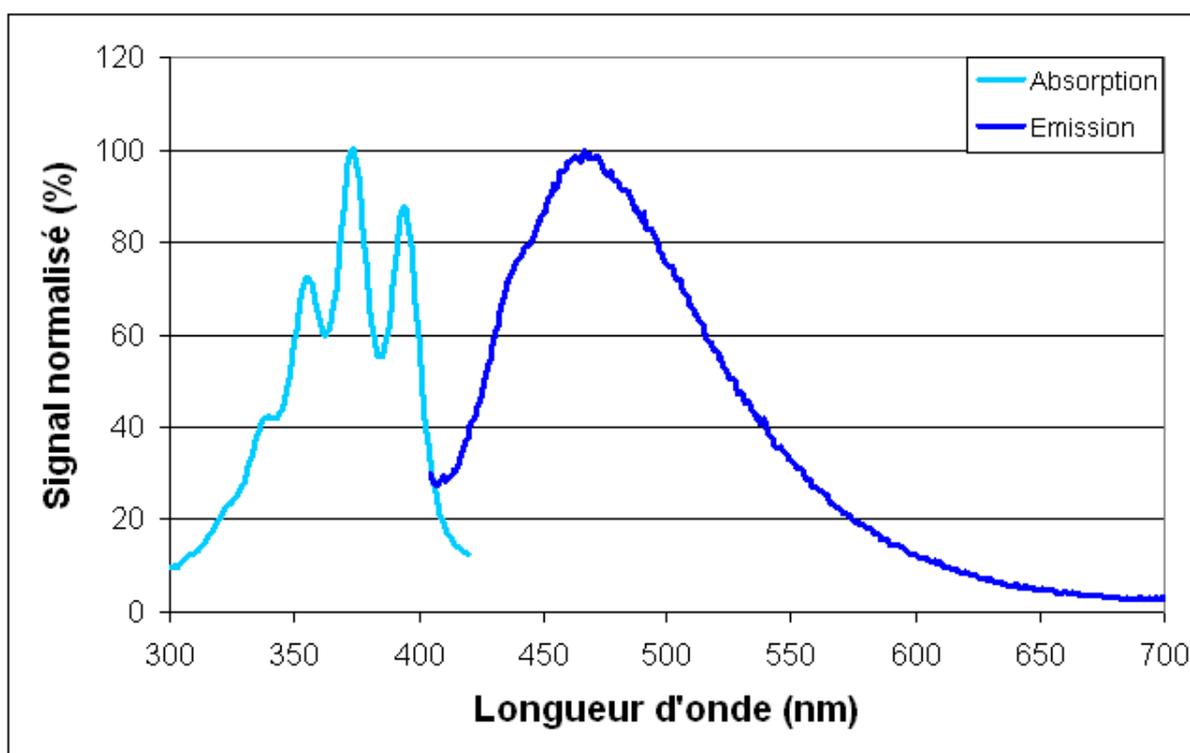


Figure 6- 20 : Spectres d'absorption et d'émission d'un film de **Ant2** (absorbance à 373 nm : 0,17)

<sup>f</sup> Lame pour microscope Heathrow Scientific 75mmx25mmx1mm

Il est important de noter que ces propriétés d'absorption et d'émission en couche mince sont parfaitement adaptées pour une utilisation du matériau dans notre prototype de détecteur par fluorescence.

### III. Bilan

Dans cette partie, nous avons synthétisé nos deux molécules cibles **Ant1** et **Ant2**. Ces deux molécules ont été obtenues à partir d'un précurseur commun, le 9-chlorométhylantracène (**AntCl**), avec des rendements respectifs de 89 % et 57 %.

Ces deux molécules ont ensuite été caractérisées et nous avons ainsi mis en évidence, via une étude RMN, l'existence de deux isomères pour **Ant2**. Ces deux isomères se différencient par la présence ou l'absence de la liaison dative entre l'atome d'azote et l'atome de bore.

### 3. Etude des performances en détection des molécules **Ant1** et **Ant2**

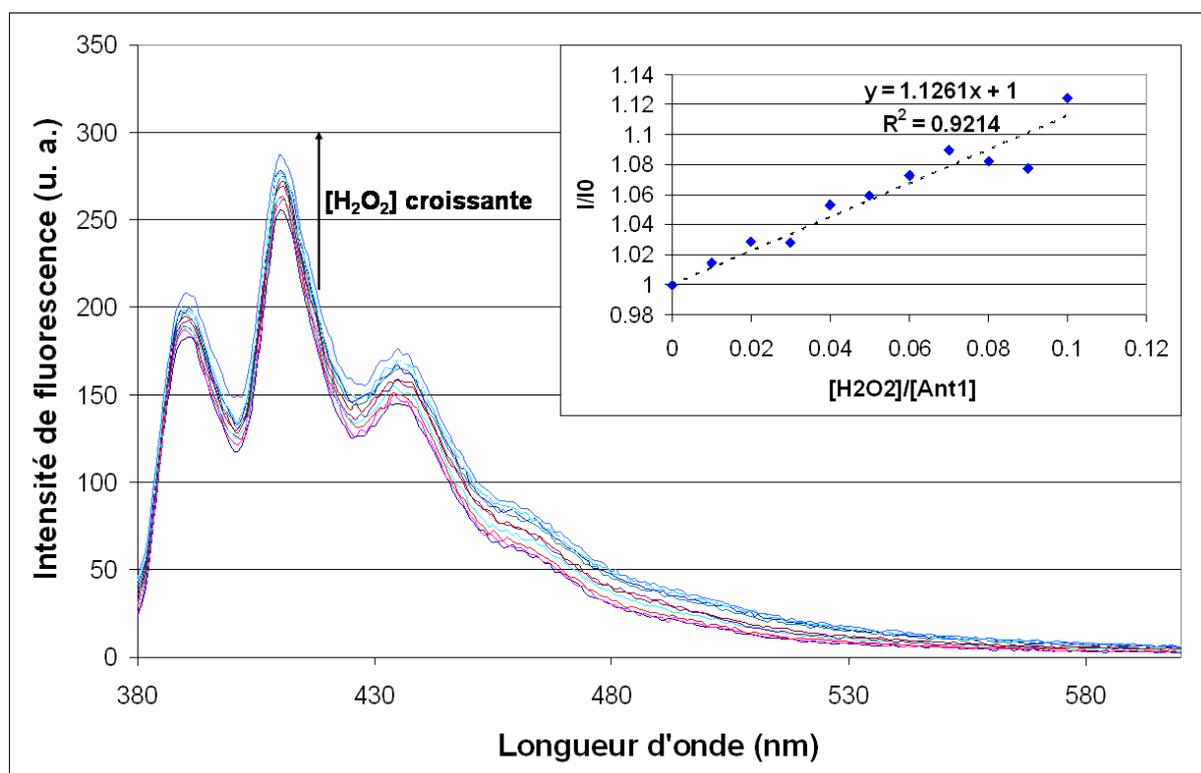
Après nous être attachés à la synthèse et à la caractérisation des molécules **Ant1** et **Ant2**, nous allons nous intéresser à l'étude de leurs performances de détection du peroxyde d'hydrogène en phase liquide et en phase gazeuse.

#### I. Détection du peroxyde d'hydrogène par fluorescence avec **Ant1** comme matériau sensible

##### a) Détection en phase liquide

Pour valider l'augmentation de la fluorescence de **Ant1** en présence de peroxyde d'hydrogène, nous avons enregistré les spectres d'émission ( $\lambda_{\text{ex}} = 373 \text{ nm}$ ) d'une solution de **Ant1** dans l'acétonitrile ( $10^{-5} \text{ M}$ ) à laquelle nous avons ajouté des aliquotes d'une solution contenant le peroxyde. Le volume des aliquotes ( $1 \mu\text{L}$ ) est très inférieur au volume total de la solution ( $4 \text{ mL}$ ) de façon à ne pas modifier la concentration en dérivé anthracénique. Chaque aliquote introduite permet d'augmenter le rapport des concentrations  $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Ant1}]$  de 1 %.

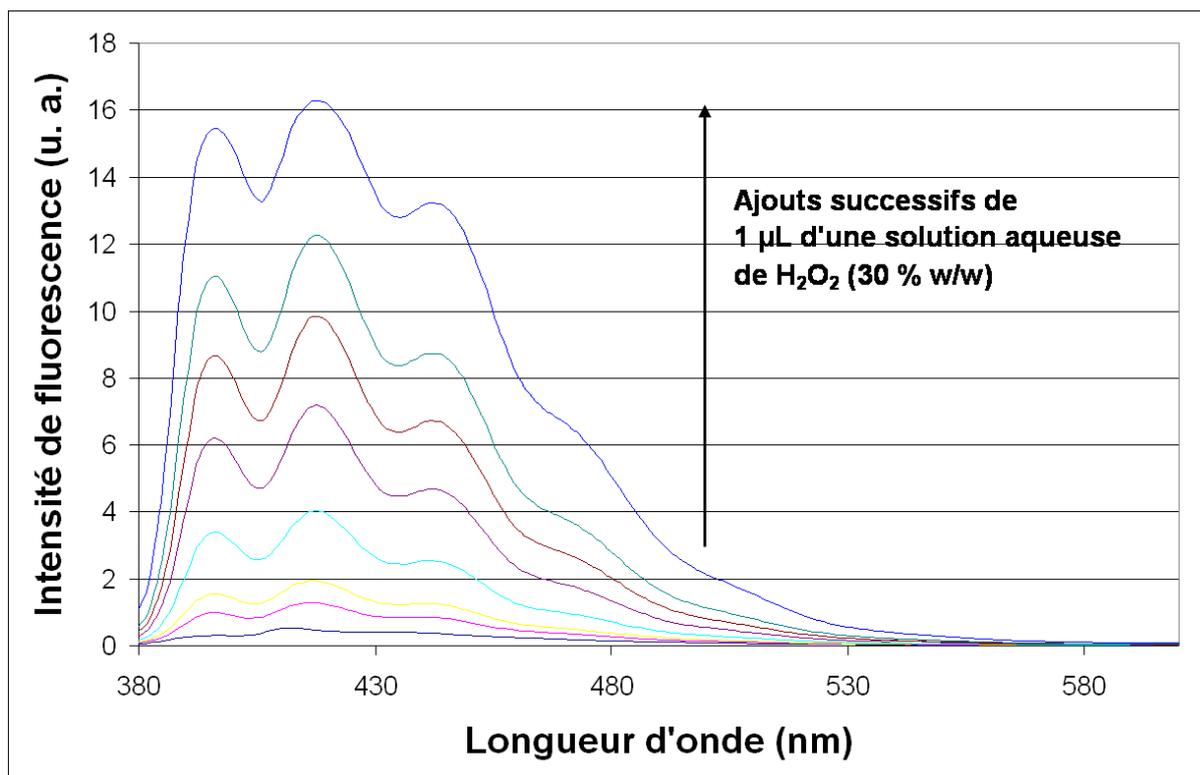
Nous avons représenté en Figure 6- 21 les spectres d'émission obtenus ainsi que l'évolution de l'intensité de fluorescence ( $\lambda = 412 \text{ nm}$ ) en fonction du ratio  $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Ant1}]$ .



**Figure 6- 21** : Spectres d'émission ( $\lambda_{ex} = 373 \text{ nm}$ ) d'une solution de **Ant1** dans l'acétonitrile ( $10^{-5} \text{ M}$ ) avec des concentrations en peroxyde d'hydrogène croissantes et évolution de l'intensité de fluorescence ( $\lambda = 412 \text{ nm}$ ) en fonction du ratio peroxyde / fluorophore.

Comme nous pouvons le voir, nous enregistrons une légère augmentation de fluorescence lors de l'ajout de peroxyde. Dans le même temps, nous avons vérifié que les propriétés d'absorption de la solution restaient inchangées. Ainsi, l'intensité de fluorescence au maximum d'émission croît de 1,1 % lorsque le ratio  $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Ant1}]$  augmente de 1 %.

Bien que le gain de fluorescence soit relativement faible, celui-ci est suffisant pour valider le concept que nous avons imaginé pour la détection de peroxyde par apparition de fluorescence. De plus, comme nous pouvons le voir en Figure 6- 22, dès lors que la concentration en peroxyde devient supérieure à celle en **Ant1**, nous enregistrons des intensités de fluorescence dix à quinze fois supérieures à celle de **Ant1** seul.



**Figure 6- 22 :** Spectres d'émission obtenus pour une solution de **Ant1** dans l'acétonitrile ( $10^{-5}$  M) avec des ajouts successifs de 1  $\mu$ L d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène ( $[H_2O_2] \gg [Ant1]$ ).

Cependant, il convient de rester prudent face à ce résultat. En effet, une protonation de l'atome d'azote de **Ant1** rend sa fluorescence à celui-ci, or, la solution de peroxyde d'hydrogène utilisée possède un pH de 4. Il est donc possible que le phénomène *turn-on* observé soit en partie due à l'acidité de cette solution.

### b) Détection en phase gazeuse

Des essais de détection de peroxyde d'hydrogène en phase gazeuse, à pression de vapeur saturante du peroxyde : 250 ppm [26], via des films de **Ant1**<sup>9</sup> ont été réalisés, cependant, aucune augmentation de fluorescence n'a été enregistrée.

<sup>9</sup> Films réalisés par Spin-coating (600 tr/min, 60 s) à partir de solutions dans l'acétonitrile (5 mg/mL).

Notre concept de détection de peroxyde par apparition de fluorescence (*turn-on*), bien que validé en milieu liquide, ne semble pas fonctionner lorsque l'analyte se trouve en phase gazeuse. Pour expliquer ce résultat, nous pouvons émettre trois hypothèses :

- Tout d'abord, il est possible que la liaison hydrogène ne s'établisse pas entre l'atome d'azote de **Ant1** et le peroxyde d'hydrogène présent en phase gazeuse

- Il est également probable que l'atome d'azote dans la phase solide ne soit pas suffisamment accessible pour l'établissement d'une telle liaison.

- Enfin, il est possible que l'acidité de la solution de peroxyde d'hydrogène soit seule responsable du phénomène *turn-on* observé en phase liquide. La phase vapeur présentant une acidité très inférieure, aucune apparition de fluorescence n'est observée.

## II. Détection de peroxyde d'hydrogène par fluorescence avec **Ant2** comme matériau sensible

### a) Détection en phase liquide

Afin de réaliser les essais en phase liquide, il est nécessaire de disposer d'un solvant permettant la solubilisation de **Ant2** miscible à l'eau, car le peroxyde d'hydrogène que nous utilisons pour nos essais est une solution aqueuse à 30 % massique en peroxyde. Parmi les solvants à notre disposition, seul le méthanol et le DMSO répondent à ces deux critères. Cependant, nous rappelons que dans ces deux solvants, la molécule **Ant2** est non fluorescente, car la forme prédominante correspond à l'isomère A (Cf. Figure 6- 18).

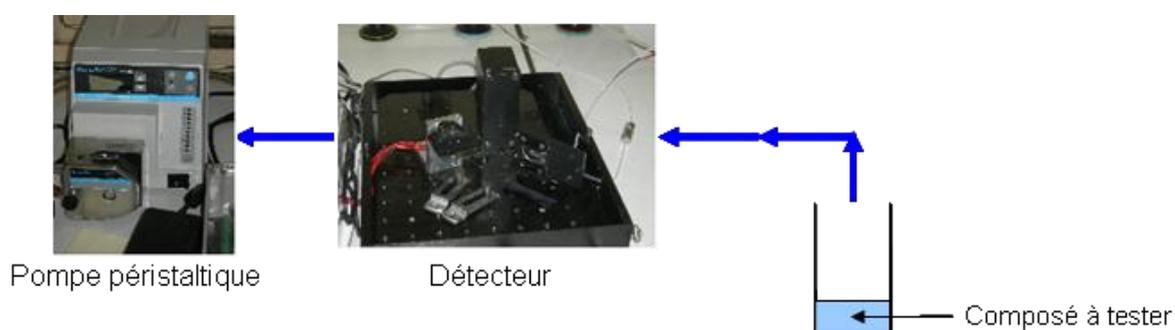
Il nous a donc été impossible de réaliser des essais en phase liquide.

### b) Détection en phase gazeuse

Les essais de détection en phase gazeuse ont été réalisés avec des films de **Ant2** dont l'absorbance après dépôt était comprise entre 0,2 et 0,4 ( $\lambda = 373$  nm). Ces films ont été

réalisés par Spin-coating (600 tr/min, 60 s) à partir de solutions dans le chloroforme (5 mg/mL).

Les spectres d'absorption et d'émission de **Ant2** étant compatibles avec les filtres d'excitation et d'émission de notre prototype de détecteur, celui-ci a servi à la réalisation des tests de détection. Les essais ont eu lieu sous air ambiant en utilisant une pompe péristaltique et le prototype<sup>h</sup> dans les conditions décrites au Chapitre 5 au paragraphe concernant la détection de composés à pression de vapeur saturante. Le dispositif utilisé est rappelé en Figure 6- 23.



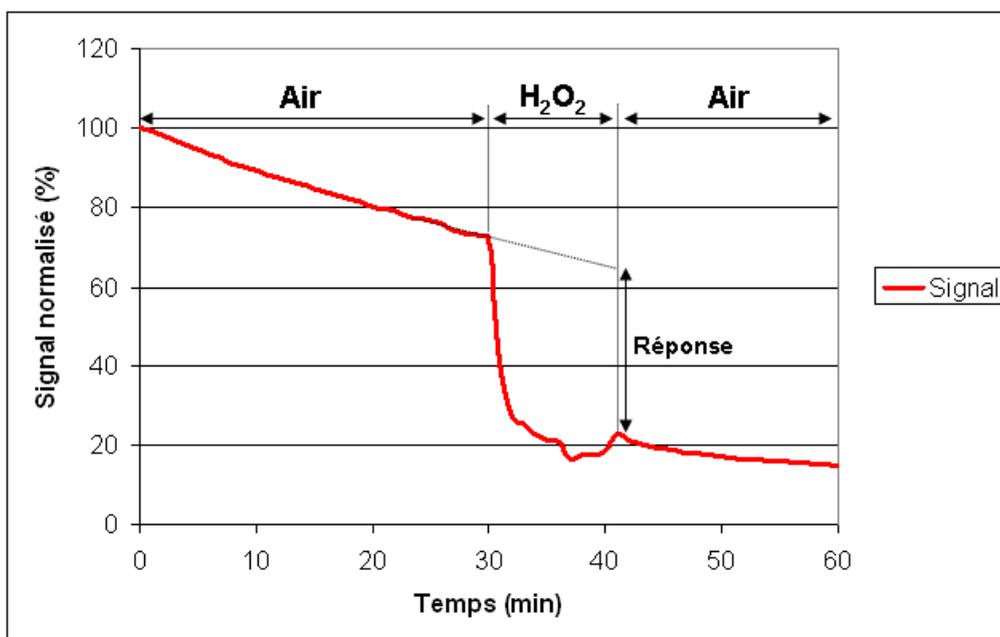
**Figure 6- 23** : Schéma du dispositif utilisé pour les mesures à pression de vapeur sous air ambiant.

#### Test au peroxyde d'hydrogène :

En Figure 6- 24 est présenté un exemple de test de détection réalisé au peroxyde d'hydrogène. Comme nous pouvons le remarquer, pendant les trente premières minutes (temps de stabilisation), le signal ne cesse de décroître. Cette observation nous indique une mauvaise stabilité du composé sous flux lumineux. Cependant, après 30 minutes sous air, le signal de fluorescence (72 %) est encore suffisant pour donner lieu à une détection. Compte tenu de la mauvaise qualité de la ligne de base, nous avons prolongé cette décroissance sur toute la durée de l'exposition au peroxyde (trait en pointillé) afin de bien dissocier la perte de signal due à un manque de stabilité du capteur et la réponse de celui-ci au peroxyde d'hydrogène.

---

<sup>h</sup> Compte tenu du caractère corrosif du peroxyde d'hydrogène, la réalisation d'un banc de génération de vapeurs sous air sec, du même type que celui décrit au chapitre 1, ne nous a pas paru judicieuse. En effet, nombre des constituants du banc (joints, tuyaux) sont susceptibles d'être attaqués par les vapeurs corrosives.



**Figure 6- 24** : Réponse du matériau **Ant2** (absorbance = 0,2) au peroxyde d'hydrogène (HR = 20 %,  $T = 23^{\circ}\text{C}$ )

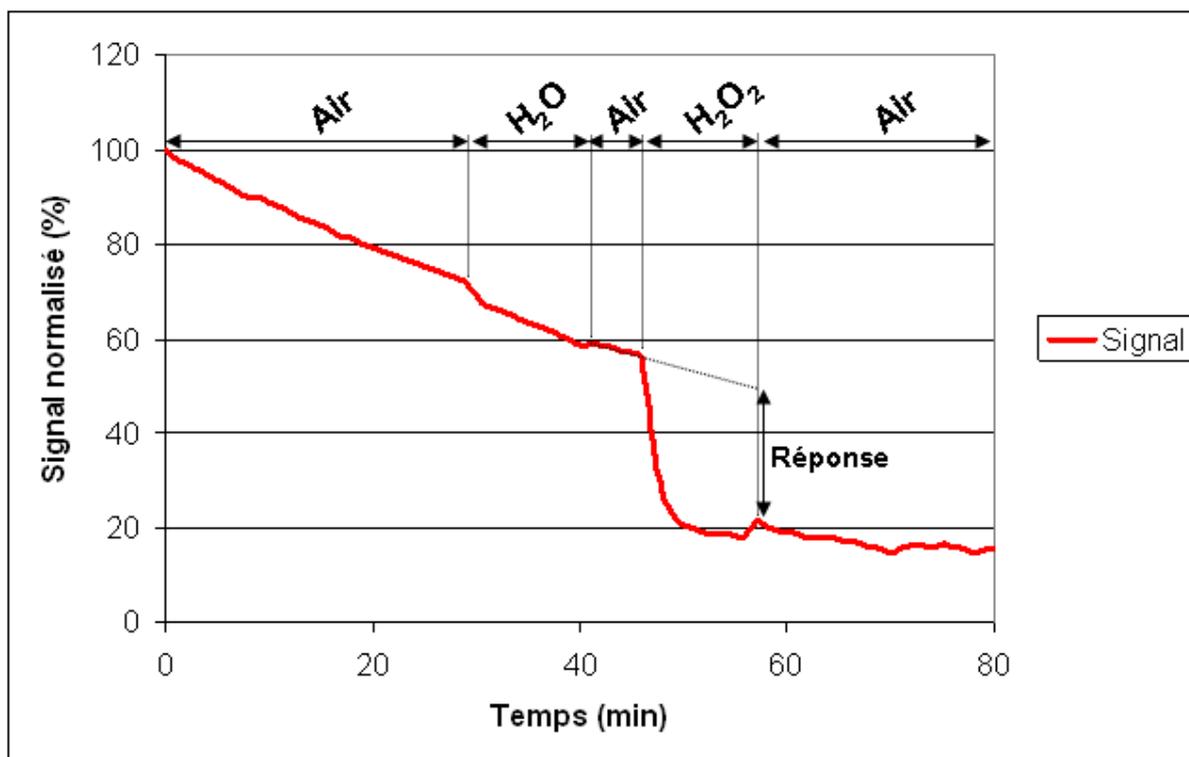
Lors de l'exposition aux vapeurs de peroxyde, nous observons une nette chute de fluorescence. Après dix minutes, la perte de fluorescence s'élève à 74 %. Le matériau **Ant2** semble effectivement sensible aux vapeurs de peroxyde.

Comme nous nous y attendions, la réaction de **Ant2** avec le peroxyde est irréversible. Ainsi, le matériau ne recouvre aucune fluorescence lors du retour sous air (Cf. Figure 6- 9).

#### Test à l'eau :

Comme nous venons de le voir, nous enregistrons une réponse conséquente à l'exposition du capteur au peroxyde d'hydrogène. Cependant, notre source de peroxyde est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène (30 % en masse), nous pouvons donc raisonnablement nous demander si la réponse du capteur est due au peroxyde ou à la vapeur d'eau.

Pour répondre à cette question nous avons testé successivement l'eau et la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène. Les résultats de cette expérience sont présentés en Figure 6- 25.



**Figure 6- 25 :** Réponse du matériau **Ant2** (absorbance = 0,2) à l'eau et au peroxyde d'hydrogène (HR = 32 %, T = 22°C)

Nous voyons que l'exposition à l'eau n'induit pas de chute brutale de la fluorescence, contrairement au peroxyde d'hydrogène qui entraîne une perte de 64 % de la fluorescence du matériau. De plus, nous pouvons noter une bonne reproductibilité du point de vue de la forme et de l'intensité de la réponse au peroxyde par rapport à la Figure 6- 24.

Le matériau **Ant2** réagit donc à la présence de peroxyde d'hydrogène avec une perte irréversible de ses propriétés de fluorescence.

#### Interférents :

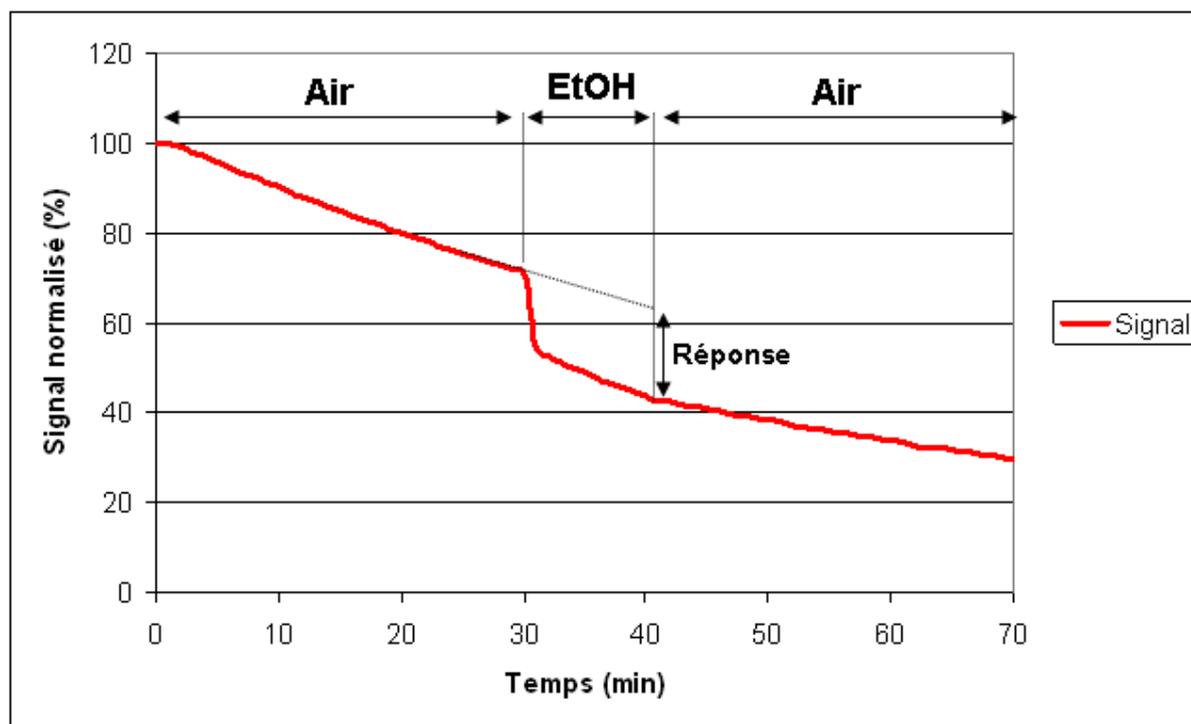
Comme nous l'avons fait pour le matériau **Di<sub>8</sub>** au cours du chapitre 4, nous avons testé, sur **Ant2**, différentes familles de composés afin d'identifier d'éventuels interférents. Les

composés testés ainsi que leur pression de vapeur respective sont présentés dans le Tableau 6- 2.

Entrée n°	Composé	Famille	Pression de vapeur saturante (ppmv à 25°C) [Réf]
1	Peroxyde d'hydrogène (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Peroxyde	250 [26]
2	Eau	Solvant (protique)	3.10 <sup>4</sup> [27]
3	2,4-Dinitrotoluène (DNT)	Nitroaromatique	0,3 [28]
4	Ethanol	Solvant (alcool)	8.10 <sup>4</sup> [27]
5	Toluène	Solvant (aromatique)	3.10 <sup>4</sup> [27]
6	Acétone	Solvant (cétone)	3.10 <sup>5</sup> [27]
7	Méthyléthylcétone (MEC)	Solvant (cétone)	9.10 <sup>4</sup> [27]
8	Café Carte Noire®	Alimentaire	Inconnue (mélange complexe)
9	Lessive solide Le chat®	Détergent	Inconnue (mélange complexe)
10	Nettoyant ménager Casino®	Détergent	Inconnue (mélange complexe)
11	Scorpio®	Parfum	Inconnue (mélange complexe)

**Tableau 6- 2 :** Liste des différents composés testés en détection et pressions de vapeur saturante associées.

Les réponses enregistrées pour les interférents s'apparentent, dans la globalité, à des ruptures irréversibles de la ligne de base plus ou moins marquées semblables à ceux observés pour le peroxyde d'hydrogène. En Figure 6- 26 nous avons représenté un exemple d'une réponse obtenue pour l'éthanol.



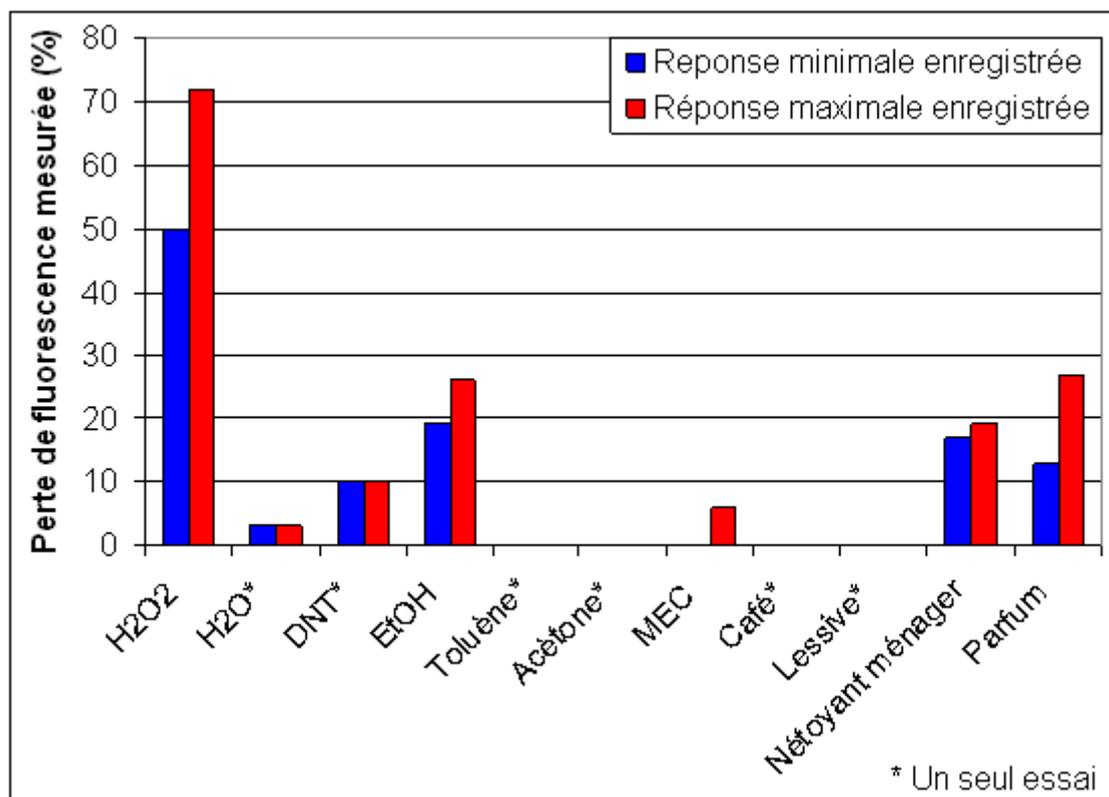
**Figure 6- 26 :** Exemple de réponse obtenu pour un interférent : l'éthanol.

Pour chaque composé présenté dans le Tableau 6- 2, nous avons réalisé 1 à 4 tests de détection. En Figure 6- 27 nous avons représenté les réponses maximales et minimales enregistrées pour chaque analyte.

Comme nous pouvons le remarquer, c'est le peroxyde d'hydrogène qui conduit aux réponses de plus fortes intensités. Trois analytes présentent néanmoins des réponses supérieures à 10 % de perte de fluorescence. Il s'agit de l'éthanol, du nettoyant ménager et du parfum. Ces deux derniers analytes incluant de l'éthanol dans leur composition, il n'est pas anormal d'obtenir des comportements similaires.

Nous pouvons ensuite noter que le DNT conduit à une réponse considérable (10 %) compte tenu de sa très faible pression de vapeur (0,3 ppmv [28]).

Enfin, les autres analytes testés ont conduit à des réponses très faibles (inférieure ou égale à 5 % de perte de fluorescence) voire nulle.



**Figure 6- 27 :** Réponses maximums et minimums enregistrées, par fluorescence, avec **Ant2** pour les composés présentés dans le Tableau 6- 2

Nous avons donc identifié les alcools comme interférents, cependant la plus forte réponse enregistrée pour un alcool (27 %) reste nettement inférieure à la plus petite réponse mesurée pour le peroxyde d'hydrogène (50 %).

Nous pouvons donc conclure à une bonne sélectivité de **Ant2** vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène.

### III. Détection de peroxyde d'hydrogène par microbalance

Dans les deux paragraphes précédents, nous avons montré que la détection de peroxyde d'hydrogène par fluorescence était possible avec **Ant1** et **Ant2** en les utilisant respectivement en solution et en phase gazeuse.

Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons à un second mode de transduction : la microbalance à quartz.

Ainsi, nous avons testé les deux molécules **Ant1** et **Ant2** déposées sur microbalance à quartz vis-à-vis de la détection du peroxyde d'hydrogène à pression de vapeur.

#### a) Présentation de la démarche

Compte tenu du caractère corrosif des vapeurs de peroxyde d'hydrogène, nous n'avons pas utilisé les dispositifs QCM6 pour ces expériences mais plutôt les dispositifs QCM3. En effet, nous rappelons (Cf. Chapitre 2) que, pour le dispositif de détection QCM6, la microbalance se trouve à l'intérieur du dispositif et que le gaz est acheminé par un système de pompage qui est susceptible d'être corrodé par les vapeurs de peroxyde. Le dispositif QCM3, quant à lui, de par la présence de sa microbalance à l'extérieur du dispositif, est plus adapté à ce type d'expérience.

En Figure 6- 28 est représenté le dispositif mis en place pour la détection par microbalance. Un dispositif QCM3 est placé au-dessus d'un pilulier d'une contenance de 20 mL et la microbalance pénètre dans celui-ci à hauteur du goulot. Pendant les périodes de stabilisation et de retour sous air, la microbalance est placée dans un pilulier vide, tandis que durant la période d'exposition, celle-ci est placée dans un pilulier rempli à mi-hauteur par l'analyte. Ainsi, durant la période d'exposition, la microbalance est immergée dans les vapeurs de l'analyte.



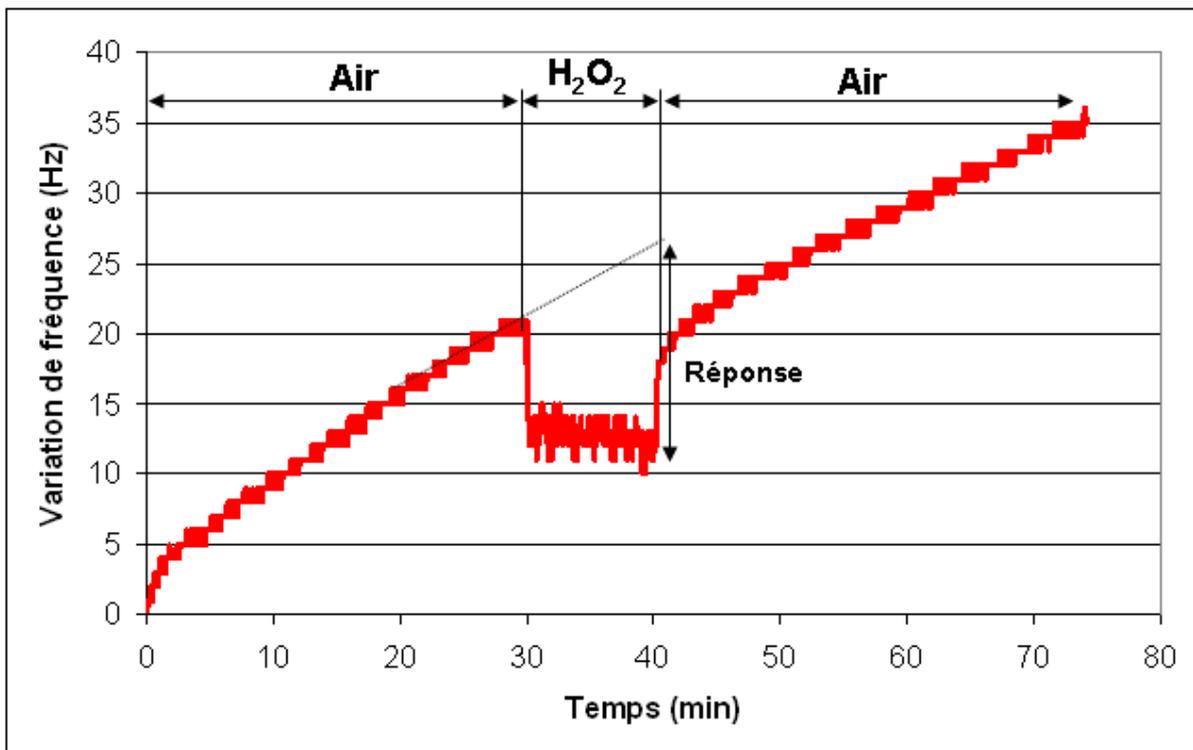
**Figure 6- 28 :** Photographie du dispositif mis en place pour la détection de peroxyde par microbalance.

Avant toute expérience sur **Ant1** et **Ant2**, nous avons réalisé un test de détection sur une microbalance à quartz vierge afin d'évaluer la réponse du quartz seul. La perte de fréquence ainsi enregistrée est de 17 Hz.

#### **b) Utilisation de Ant1 comme matériau sensible**

Les microbalances utilisées pour l'évaluation de la réponse de **Ant1** vis-à-vis de la détection de peroxyde d'hydrogène par microbalance à quartz ont été revêtues par Spin-coating (600 tr/min, 60 s) à partir de solutions dans l'acétonitrile (5 mg/mL). Les quantités déposées induisent des variations de fréquence de l'ordre de  $7500 \pm 500$  Hz.

Le résultat d'un essai est présenté en Figure 6- 29.



**Figure 6- 29** : Réponse du matériau **Ant1** testé en microbalance à quartz vis-à-vis de la détection de peroxyde d'hydrogène (quantité déposée équivalente à 7500 Hz).

Tout d'abord nous constatons que la ligne de base est croissante sur toute la durée de l'essai. Comme indiqué en Figure 6- 29 nous avons tenu compte du profil de la ligne de base dans le calcul de la réponse du capteur. Après 10 minutes d'exposition nous enregistrons une perte de fréquence de 18 Hz. Ainsi, l'utilisation de **Ant1** n'apporte rien par rapport à l'utilisation d'une microbalance à quartz vierge.

A la lumière de cette expérience, nous comprenons mieux les résultats obtenus en fluorescence : **Ant1**, à l'état solide, ne présentant pas de réelle affinité pour le peroxyde d'hydrogène, la formation du complexe attendu n'a pas lieu.

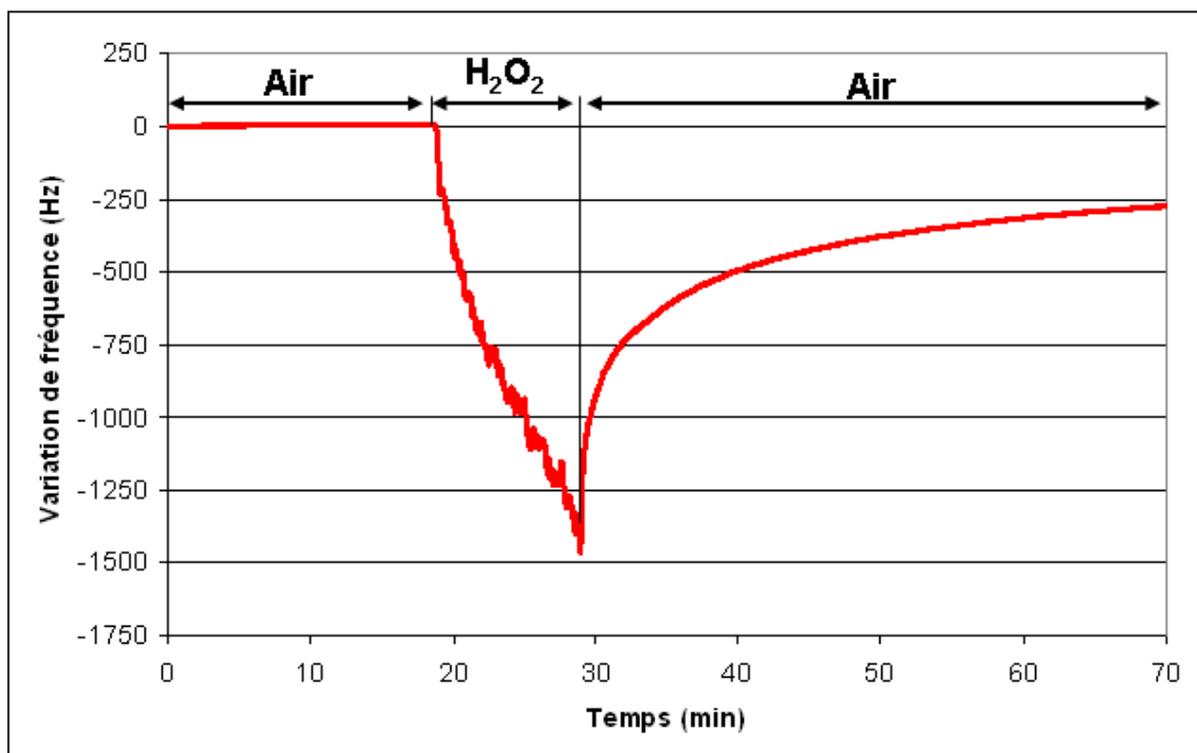
La détection de peroxyde d'hydrogène en phase gazeuse via **Ant1** est donc impossible que ce soit par fluorescence ou par microbalance.

### c) Utilisation de Ant2 comme matériau sensible

Les microbalances utilisées pour l'évaluation de la réponse de **Ant1** vis-à-vis de la détection de peroxyde d'hydrogène par microbalance à quartz ont été revêtues par Spin-coating (600 tr/min, 60 s) à partir de solutions dans le chloroforme (5 mg/mL). Les quantités déposées induisent des variations de fréquences comprises entre 10 kHz et 30 kHz.

#### Détection de peroxyde d'hydrogène :

En Figure 6- 30 est présenté un exemple de réponse obtenue pour la détection de peroxyde d'hydrogène.



**Figure 6- 30 :** Réponse du matériau **Ant2** testé en microbalance vis-à-vis de la détection de peroxyde d'hydrogène (quantité déposée équivalente à 19 000Hz).

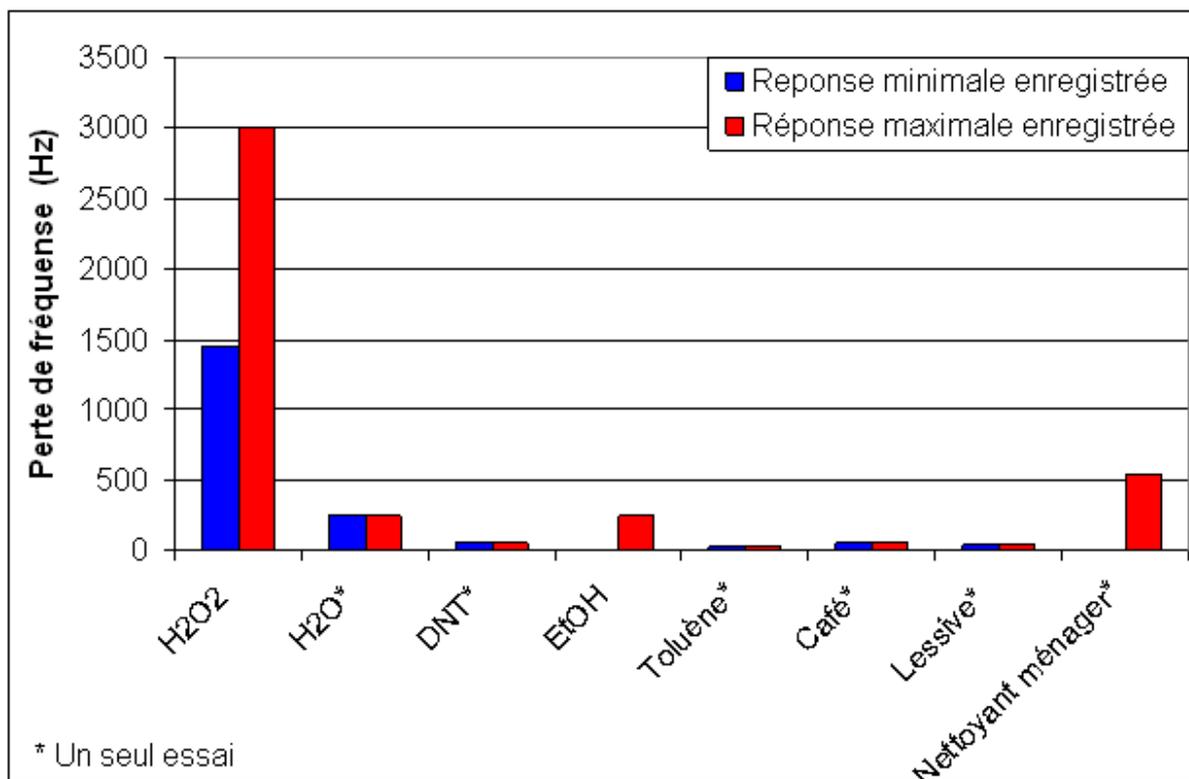
Comme nous pouvons le voir en Figure 6- 30, la molécule **Ant2** se montre sensible au peroxyde d'hydrogène. Ainsi, après dix minutes d'exposition nous enregistrons une réponse de 1450 Hz.

De plus, contrairement à ce que nous avons observé pour la fluorescence, une réversibilité non négligeable (80 % après 30 minutes) est enregistrée lors du retour sous air. Les espèces qui se désorbent peuvent être de deux natures. D'une part, il peut s'agir de peroxyde d'hydrogène adsorbé, mais n'ayant pas réagi avec **Ant2**. D'autre part, il peut s'agir de la désorption de produits plus ou moins volatils, tels que l'acide phénylboronique, issus de la décomposition de **Ant2** par le peroxyde.

#### Test de différents interférents :

Comme nous l'avons fait dans le cas de la détection par fluorescence, nous avons testé les différents interférents présentés dans le Tableau 6- 2 à l'exception de l'acétone, de la méthyléthylcétone et du parfum Scorpio®.

Pour chaque analyte nous avons réalisé 1 à 3 essais. Les pertes de fréquence minimales et maximales enregistrées sont présentées dans la Figure 6- 31.



**Figure 6- 31** : Réponses maximales et minimales enregistrées, par microbalance à quartz, avec **Ant2** pour les différents composés testés.

Tout d'abord, nous pouvons remarquer que tous les composés testés donnent lieu à une réponse plus ou moins importante. Cependant, les réponses induites par le peroxyde d'hydrogène (1500-3000 Hz) sont nettement supérieures à celles enregistrées pour les autres composés (maximum 500 Hz). Comme nous l'avons déjà observé dans le cas de la détection par fluorescence, les alcools, ou produits contenant de l'alcool, sont des interférents potentiels avec des réponses allant de 250 à 500 Hz.

Enfin, nous pouvons remarquer une certaine disparité dans les réponses mesurées pour le peroxyde d'hydrogène : réponse comprises entre 1500 et 3000 Hz de perte de fréquence. Ces écarts sont très certainement dus à la disparité des masses de **Ant2** déposées (masses induisant des variations de fréquences comprises entre 10 et 30 kHz).

## IV. Bilan

Dans cette partie nous avons étudié les propriétés de détection de deux dérivés anthracéniques : **Ant1** et **Ant2**.

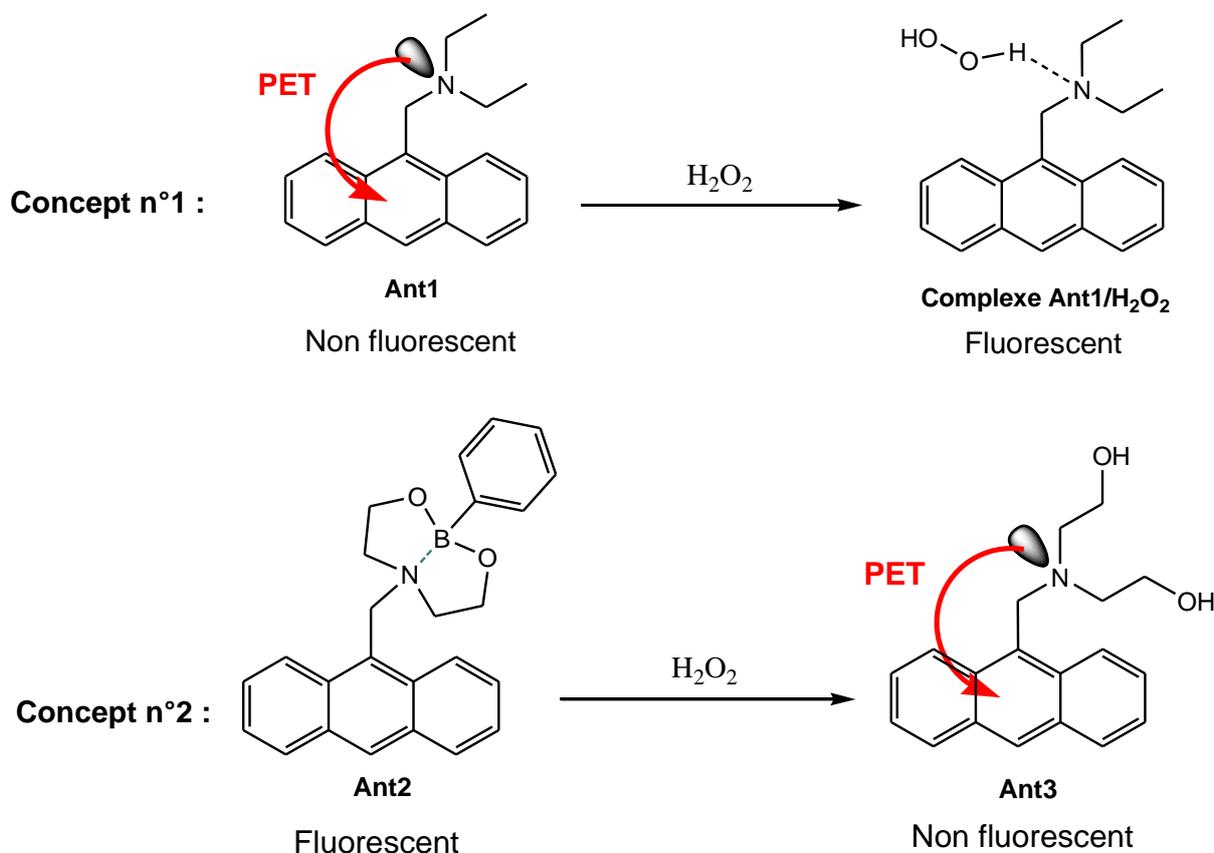
Ainsi, nous avons montré que, en solution, le composé **Ant1** voyait son intensité de fluorescence croître en présence de peroxyde d'hydrogène. Cependant, aucune variation de fluorescence n'a pu être mesurée lorsqu'un film de **Ant1** était soumis à des vapeurs de peroxyde d'hydrogène. De même, nous avons montré par des essais de détection par microbalance à quartz que le film de **Ant1** ne présentait pas d'affinité particulière pour le peroxyde d'hydrogène.

Compte tenu de sa solubilité, le composé **Ant2** n'a pas pu être testé vis-à-vis de la détection de peroxyde en solution. Néanmoins, les essais réalisés vis-à-vis de la détection en phase gazeuse sont concluants. En effet, que ce soit par fluorescence ou par microbalance à quartz, nous enregistrons de fortes réponses au peroxyde d'hydrogène (1500 à 3000 Hz de perte de fréquence en microbalance et 50 à 70 % de perte de signal en fluorescence). Pour les deux modes de transduction, les alcools ont été identifiés comme interférents potentiels, les réponses qu'ils induisent sont toutefois inférieures à celles obtenues pour le peroxyde d'hydrogène. Les autres familles de composés testées n'ont donné lieu qu'à de très faibles réponses par rapport à celles obtenues pour le peroxyde d'hydrogène.

A la lumière des résultats obtenus par microbalance à quartz, nous pouvons supposer que la différence de réactivité de ces deux molécules est très certainement due à la présence de l'atome de bore sur **Ant2**. En effet, la présence de cet atome de bore confère à **Ant2** un caractère acide de Lewis lui permettant d'interagir avec les doublets non-liants du peroxyde d'hydrogène.

## Conclusion

L'objectif de ce chapitre a été d'identifier un matériau permettant de répondre au besoin de détection, par fluorescence, du peroxyde d'hydrogène en phase gazeuse. En nous inspirant de la littérature, nous avons imaginé deux concepts associés aux deux composés **Ant1** et **Ant2** (Cf. Figure 6- 32).



**Figure 6- 32 :** Concepts imaginés pour la détection de peroxyde d'hydrogène par fluorescence.

Après avoir synthétisé et caractérisé les deux molécules cibles **Ant1** et **Ant2**, celles-ci ont été testées vis-à-vis de la détection de peroxyde en phase gazeuse et ce, via deux modes de transduction : la fluorescence et la microbalance à quartz.

La première des deux molécules (**Ant1**) s'est avérée inefficace vis-à-vis de la détection en phase gazeuse, quel que soit le mode de transduction utilisé.

En revanche, **Ant2** a permis d'obtenir une détection très nette du peroxyde d'hydrogène pour les deux modes de transduction étudiés.

**Nous avons ainsi rempli notre objectif en identifiant une molécule originale, sensible aux vapeurs de peroxyde d'hydrogène.**

Cependant, les premiers essais réalisés en détection par fluorescence laissent présager une mauvaise stabilité du matériau sous flux lumineux.

Les résultats de ce chapitre sont très prometteurs et la molécule **Ant2** nécessitera une étude plus approfondie.

En effet, il serait intéressant de déterminer précisément les phénomènes mis en jeu lors de la détection du peroxyde d'hydrogène. Pour ce faire, il sera possible, par exemple, de développer une série d'homologue présentant des fonctionnalités proches de celle de **Ant2** afin d'identifier les fonctions essentielles à la détection et de disposer d'une famille plus large de matériaux sensibles

De plus, toute l'étude que nous avons effectuée pour les matériaux dédiés à la détection de nitroaromatiques sera à étendre pour les matériaux permettant la détection du peroxyde d'hydrogène. De ce fait, il sera nécessaire dans l'avenir de déterminer, entre autres, les paramètres optimum de mise en forme de **Ant2**, la stabilité du matériau ainsi que ses limites de détection.

- 
- 1 *Enhancing the security of explosives, Report of the explosives security experts task force*, European Commission, Directorate-General For Justice, Freedom and Security
  - 2 W. Schaefer, J. Fourkas, B. Tiemann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 2461-2463
  - 3 J. Oxley, J. Smith, H. Chen, E. Cioffi, *Thermochimica Acta*, **2002**, 388, 215-225
  - 4 R. Matyas, J. Selesovsky, *Journal of Hazardous Material*, **2009**, 165, 95-99
  - 5 *Enhancing the security of explosives, Report of the explosives security expert task force*, European Commission, Directorate-General For Justice, Freedom and Security.
  - 6 H. Schubert, *The terrorist pallet of liquid explosives and flammable fuels*, dans *Detection of liquid explosives and flammable agents in connection with terrorism*, H. Schubert (Ed), A. Kutznetsov (Ed), **2008**, NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics
  - 7 R. Shulte-Ladbeck, P. Kolla, U. Karst, *Analyst*, **2002**, 127, 1152-1154
  - 8 R. Shulte-Ladbeck, M. Vogel, U. Karst, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, 386, 559-565
  - 9 J. Yinon (Ed), *Counterterrorist Detection Techniques of Explosives*, **2009**, Elsevier, Amsterdam
  - 10 R. Burks, D. Hage, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2009**, 395, 301-313
  - 11 S. Malashikhin, N. Finney, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 12846-12847
  - 12 A. Fang, *Development of novel fluorescent chemosensor*, PhD Dissertation, **2004**, San Diego, University of California
  - 13 B. Valeur, *Molecular Fluorescence*, **2002**, Wiley-VCH
  - 14 M. Smith, J. March, *March's advanced organic chemistry 6<sup>th</sup> edition*, **2007**, 1779-1780
  - 15 M. Germain, M. Knapp, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 9748-9750
  - 16 J. Sanchez, W. Trogler, *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 5134-5141
  - 17 R. Deans, A. Rose, K. Bardon, L. Hancock, T. Swager, *Detection of explosives and other species*, **2008**, Brevet n° WO 2008/073173 A2
  - 18 R. Deans, A. Rose, B. O'Dell, M. La Grogne, *Hydrogen peroxide detector and methods*, **2008**, Brevet n° WO 2008/121124 A1
  - 19 R. Bissell, E. Calle, A. Prasanna de Silva, S de Silva, N. Gunaratne, J. L. Habib-Jiwan, A. Peiris, D. Rupasinghe, S. Samarasinghe, S. Sandanayake, J. P. Soumillon, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1992**, 1559-1563
  - 20 F. Pina, A. Bernardo, E. Garcia-Espana, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 2143-2157
  - 21 W. Wang, G. Springsteen, S. Gao, B. Wang, *Chem. Commun.*, **2000**, 1283-1284
  - 22 G. Springsteen, E. Ballard, S. Gao, W. Wang, B. Wang, *Bioorg. Chem.*, **2001**, 29, 259-270
  - 23 S. Arimori, T. James, *Tetrahedron Letters*, **2002**, 43, 507-509

- 
- 24 S. Wiskur, J. Lavigne, H. Ait-Haddou, V. Lynch, Y. Chiu, J. Canary, E. Anslyn, *Org. Lett.*, **2001**, 3, 1311-1314
- 25 *NMR and the periodic table*, R. Harris, B. Mann (Ed), **1978**, 4, 92
- 26 *Nouveau traité de chimie minérale*, Masson et C<sup>ie</sup> (Ed), **1960**, 13, 469-596
- 27 J. Dean, *Lange's handbook of chemistry*, McGraw-Hill, INC. (Ed), **1992**
- 28 P. Pella, *Chem. Thermodyn.*, **1977**, 9, 301-305



# Conclusion générale

Dans le cadre du projet de lutte contre les menaces Nucléaire, Radiologique, Bactériologique, Chimique et Explosif (NRBCE), nous avons travaillé au développement d'un détecteur d'explosifs, et plus particulièrement le 2,4,6-trinitrotoluène (TNT). Le principe de fonctionnement de ce détecteur est basé sur la modification des propriétés de fluorescence de composés phénylèneéthynylènes en présence de composés nitroaromatiques tel que le TNT.

Dans un premier temps, nous avons cherché à déterminer parmi les composés à notre disposition, développés par Simon Clavaguera, lequel serait le plus capable de répondre à notre besoin. Ainsi, nous avons comparé trois matériaux, **Di<sub>8</sub>**, **Ph** et **PI** (Cf. Figure C- 1) selon des critères relevant des propriétés de mise en forme et de détection.

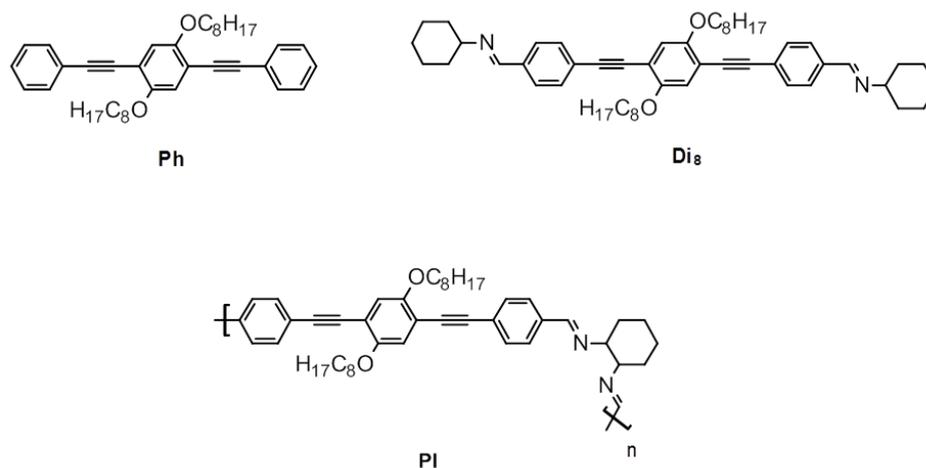


Figure C- 1 : Différentes molécules étudiées

Nous avons ainsi montré que les composés **Di<sub>8</sub>** et **PI** permettaient d'obtenir de fortes réponses vis-à-vis de la détection du 2,4-dinitrotoluène (DNT), alors que **Ph** possédait des performances bien plus médiocres. Compte tenu de l'ensemble des propriétés étudiées,

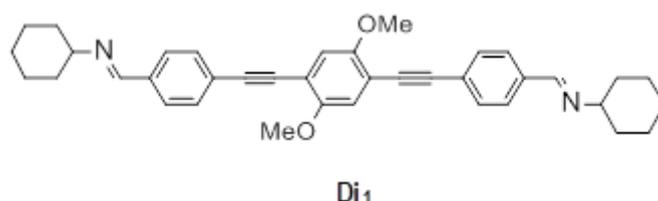
nous avons choisi d'utiliser **Di<sub>8</sub>** comme matériau de référence vis-à-vis de la détection de composés nitroaromatiques.

Nous nous sommes ensuite intéressés plus précisément à la mise en œuvre de ce matériau. Nous avons donc choisi de déterminer les meilleurs paramètres pour sa mise en forme ainsi que le mode de transduction le plus adapté entre fluorescence et microbalance à quartz. Après avoir étudié différentes méthodes de dépôt en couches mince et différents solvants, nous avons montré que nous accédions aux meilleures performances du matériau lorsque celui-ci était déposé par Spin-coating à partir de solutions réalisées dans le THF. L'épaisseur optimale du dépôt est d'environ 10 nm et correspond à une absorbance de la couche, à 415 nm, de 0,2. Enfin, le meilleur mode de transduction s'est avéré être la fluorescence.

Dans un second temps, nous avons cherché à mieux comprendre deux phénomènes associés à **Di<sub>8</sub>** : la stabilité et le mécanisme de détection.

Concernant la stabilité, des mesures spectroscopiques infrarouge et XPS nous ont permis de mettre en évidence la formation de fonctions esters et carbonyles au cours du processus de dégradation et de démontrer qu'une oxydation avait lieu sur la partie  $\pi$ -conjuguée de la molécule. A notre connaissance, la littérature ne référence aucune étude de ce type pour la famille des phénylèneéthynylènes.

Le mécanisme de détection a été étudié par une comparaison de **Di<sub>8</sub>** et **Ph**, notamment d'un point de vue cristallographique. La comparaison des monocristaux puis des films, réalisés à partir de ces deux composés, par diffraction des rayons X nous a permis de mettre en évidence une organisation préférentielle des molécules au sein des films. Cette organisation préférentielle nous a conduit à proposer un mécanisme de détection ayant lieu en surface du film, relayé dans la couche par un phénomène de migration d'excitons. L'étude d'une nouvelle molécule, **Di<sub>1</sub>** (Cf. Figure C- 2), a ensuite permis d'apporter un premier élément de validation de ce modèle.



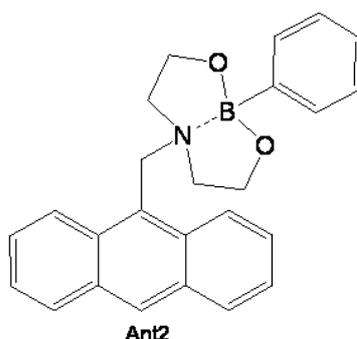
**Figure C- 2** : Structure du composé **Di<sub>1</sub>**

Nous nous sommes ensuite attachés à développer le prototype de détecteur dont nous disposons et nous avons cherché à déterminer ses performances.

Dans un premier temps, nous avons choisi de déterminer les limites de détection du dispositif au DNT et au TNT. Ainsi, après avoir mis en place un système de génération de concentrations calibrées en DNT et en TNT, nous avons déterminé la réponse du détecteur en fonction de ces concentrations pour finalement aboutir à des limites de détection de 8 ppbv pour le DNT et 1,5 ppbv pour le TNT. Ces valeurs étant nettement inférieures aux pressions de vapeur saturante de ces composés (11 ppbv pour le TNT et 280 ppbv pour le DNT, à 25°C) elles démontrent les performances du dispositif.

Nous avons ensuite cherché à nous rapprocher le plus possible des conditions d'utilisation qui seront celles du détecteur utilisé pour l'identification de colis piégés. Nous avons donc travaillé sous air ambiant et nous avons testé une large variété de composés, à pression de vapeur et, dans ces conditions, le capteur s'est montré sélectif des nitroaromatiques. L'intérêt d'un outil de prélèvement a également été démontré et, muni de cet outil, le détecteur d'explosifs s'est montré capable de déceler la présence de TNT présent à la surface d'un tissu souillé, ce qui démontre la pertinence de l'utilisation d'un tel dispositif dans l'identification d'objets suspects. Enfin, nous avons montré que le détecteur pouvait détecter le TNT à pression de vapeur saturante jusqu'à 6 jours après mise en service, ce qui indique que la stabilité du matériau sensible n'est pas un frein à l'utilisation de ce dispositif.

Dans une dernière partie, nous avons cherché à élargir le domaine d'application de notre détecteur. Nous avons donc travaillé à l'élaboration de matériaux fluorescents permettant la détection d'une nouvelle cible : le peroxyde d'hydrogène. Ainsi, après avoir identifié, synthétisé et caractérisé le matériau sensible **Ant2** (Cf. Figure C- 3), nous nous sommes intéressés à ses propriétés de détection. Les essais réalisés ont permis d'obtenir une réponse nette au peroxyde d'hydrogène pour les deux modes de transductions étudiés : fluorescence et microbalance à quartz. Nous avons ainsi démontré la faisabilité de la détection de peroxyde d'hydrogène via ce type de structure.



**Figure C- 3 :** Structure du composé **Ant2**

Lors de cette étude, nous nous sommes attachés à développer le détecteur de TNT à notre disposition, afin de mettre au point un dispositif le plus abouti possible à partir d'un concept innovant. Ainsi, nous pensons, notamment au travers du dernier chapitre de cette thèse, avoir démontré les capacités de ce détecteur à faire face au besoin qui est celui de la détection de composés nitroaromatiques. De même, grâce à cette étude, nous pensons, avoir permis l'avancement de ce dispositif à un stade préindustriel. A ce niveau de développement, il restera à élaborer un programme de traitement du signal relié à un système d'alarme, permettant d'assurer la détection sélective des composés nitroaromatiques.

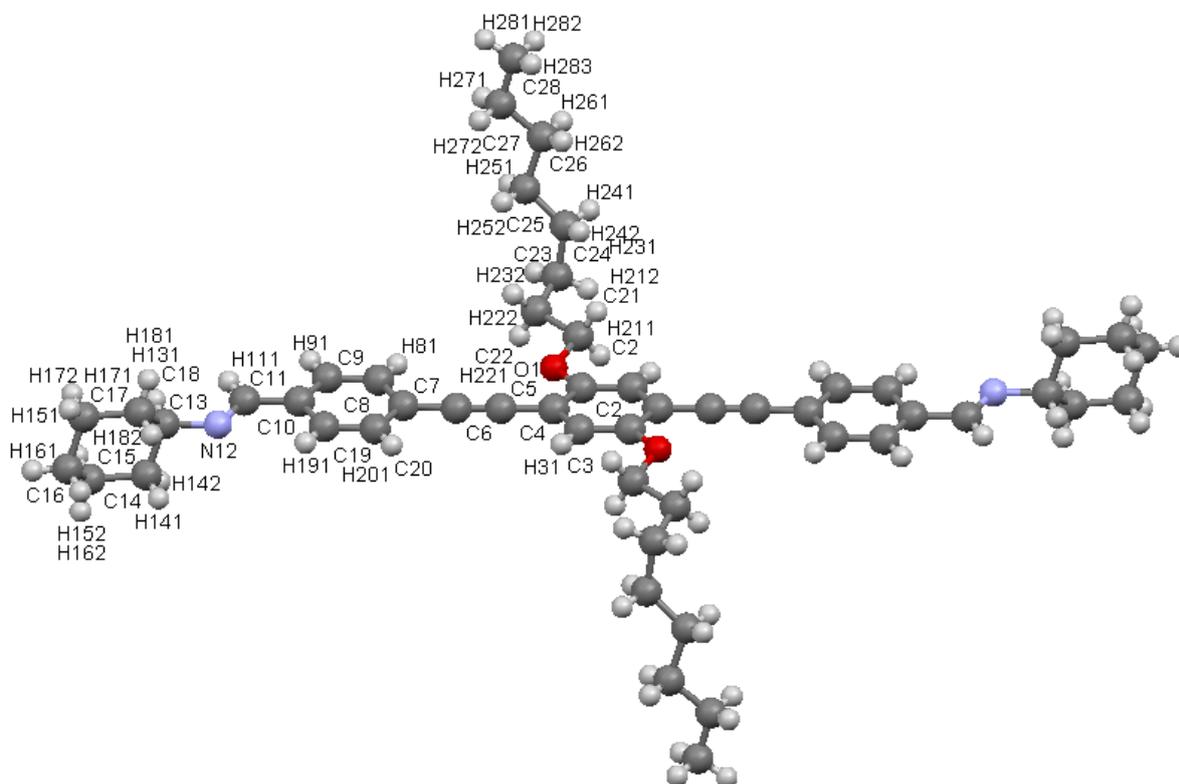
Nous avons également effectué un travail de compréhension en ce qui concerne, d'une part la photostabilité des phénylèneéthynylènes et, d'autre part, du point de vue du mécanisme de détection de  $\text{Di}_8$ . Ces deux sujets nécessiteront chacun une étude plus poussée afin de conforter les résultats. Dans le cadre de l'étude sur la photostabilité, une collaboration a débuté avec le Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire de l'Université Blaise Pascal à Clermont-Ferrand. Concernant le mécanisme de détection, des expériences de photophysique telles que la mesure de durée de vie de fluorescence ou de longueur de diffusion de l'exciton seront nécessaires.

Dans la dernière partie de notre travail, nous avons réalisé une étude exploratoire afin d'identifier une famille de composés susceptibles de détecter le peroxyde d'hydrogène. Cette étude préliminaire devra nécessairement donner lieu à une phase d'optimisation et de développement pour cette famille de composés comparable à l'étude que nous avons réalisé pour  $\text{Di}_8$  dans le cadre de la détection de composés nitroaromatiques.

Enfin, il est important de noter que la démarche générale de développement des capteurs mise en place lors de cette étude pourra, à l'avenir, être adaptée et étendue à d'autres analytes et à d'autres modes de transduction.

## Annexe 1 : Cristallographie.

### Résolution structurale de Di<sub>8</sub> :



Formule brute	C <sub>52</sub> H <sub>68</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	753,11
Température (K)	293
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 <sub>1</sub> /c
a (Å)	17.7020(10)
b (Å)	12.6449(10)
c (Å)	10.7792(10)
α (°)	90
β (°)	104.839(10)
γ (°)	90

Volume (Å <sup>3</sup> )	2332.35
Z	2
Densité calculée	1.072
Radiation	Cu K\ α
λ (Å)	1.54184
Domaine angulaire en θ (°)	8.277 à 90
Espace réciproque exploré	-22<h<20 ; -8<k<17 ; -22<l<20
Réflexions collectées	6098
Réflexions indépendantes	3761
Réflexions pour lesquelles I>2σ(I)	2046
R [2046]	0.0922
wR[2046]	0.0688
R[3761]	0.1618
wR2 [3761]	0.0808

Positions atomiques :

Atome	x	y	z	u	Atome	x	y	z	u
O1	-0.0780(2)	0.6477(3)	1.3189(3)	0.0658	H111	-0.1348	0.3164	2.3424	0.0534
C2	-0.0407(3)	0.5753(4)	1.4123(5)	0.0529	H131	-0.2127	0.3251	2.4678	0.0667
C3	-0.0663(3)	0.5528(4)	1.5197(5)	0.0524	H141	-0.3646	0.3108	2.3084	0.0935
C4	-0.0262(3)	0.4783(4)	1.6095(5)	0.0484	H142	-0.3070	0.2162	2.3383	0.0935
C5	-0.0516(3)	0.4560(4)	1.7226(5)	0.0541	H151	-0.3176	0.2179	2.5492	0.1044
C6	-0.0738(3)	0.4391(3)	1.8169(5)	0.0516	H152	-0.4006	0.2035	2.4588	0.1044
C7	-0.0966(3)	0.4192(3)	1.9335(4)	0.0403	H161	-0.4042	0.3303	2.6137	0.0872
C8	-0.0508(2)	0.3535(3)	2.0287(5)	0.0438	H162	-0.4240	0.3818	2.4786	0.0872
C9	-0.0736(2)	0.3341(3)	2.1406(4)	0.0402	H171	-0.3306	0.4859	2.6216	0.1185
C10	-0.1426(2)	0.3809(3)	2.1598(4)	0.0339	H172	-0.2747	0.3894	2.6454	0.1185
C11	-0.1679(2)	0.3578(3)	2.2769(4)	0.0398	H181	-0.2385	0.5008	2.5007	0.1072
N12	-0.2335(2)	0.3909(3)	2.2932(4)	0.0495	H182	-0.3217	0.4893	2.4102	0.1072
C13	-0.2557(3)	0.3578(4)	2.4092(4)	0.0473	H191	-0.2349	0.4775	2.0767	0.0659
C14	-0.3240(3)	0.2786(4)	2.3722(5)	0.0660	H201	-0.1959	0.5128	1.8902	0.0710
C15	-0.3578(4)	0.2508(4)	2.4854(6)	0.0752	H211	-0.1518	0.7307	1.3909	0.1292
C16	-0.3843(3)	0.3481(4)	2.5425(5)	0.0632	H212	-0.1884	0.6277	1.3231	0.1292
C17	-0.3149(4)	0.4246(5)	2.5839(6)	0.0878	H221	-0.1577	0.8116	1.1874	0.2039
C18	-0.2816(3)	0.4543(4)	2.4721(5)	0.0730	H222	-0.1883	0.7073	1.1166	0.2039
C19	-0.1882(3)	0.4471(3)	2.0643(4)	0.0485	H231	-0.2725	0.8030	1.2581	0.2193
C20	-0.1656(3)	0.4670(4)	1.9536(5)	0.0517	H232	-0.2783	0.8416	1.1194	0.2193
C21	-0.1553(4)	0.6860(5)	1.3189(7)	0.0979	H241	-0.3749	0.7205	1.1448	0.1554
C22	-0.1895(5)	0.7511(6)	1.1876(9)	0.1510	H242	-0.3084	0.6376	1.1624	0.1554
C23	-0.2677(8)	0.7825(8)	1.1757(11)	0.1906	H251	-0.3716	0.7395	0.9357	0.1551
C24	-0.3289(6)	0.7013(6)	1.1203(9)	0.1363	H252	-0.3112	0.6481	0.9560	0.1551
C25	-0.3551(5)	0.6757(7)	0.9809(8)	0.1230	H261	-0.4703	0.6249	0.9565	0.1705
C26	-0.4244(5)	0.5944(9)	0.9415(10)	0.1552	H262	-0.4106	0.5331	0.9933	0.1705
C27	-0.4399(6)	0.5581(11)	0.8059(12)	0.1724	H271	-0.4578	0.6187	0.7545	0.2056
C28	-0.4974(6)	0.4810(9)	0.7679(9)	0.1560	H272	-0.3926	0.5337	0.7896	0.2056
H31	-0.1115	0.5872	1.5320	0.0689	H281	-0.5049	0.4649	0.6795	0.1855
H81	-0.0046	0.3221	2.0160	0.0593	H282	-0.5453	0.5045	0.7826	0.1855
H91	-0.0429	0.2898	2.2054	0.0558	H283	-0.4801	0.4195	0.8177	0.1855

Atome	u11	u22	u33	u12	u13	u23
O1	0.0790	0.0850	0.0460	-0.0260	0.0390	-0.0030
C2	0.0710	0.0610	0.0340	-0.0290	0.0270	-0.0110
C3	0.0690	0.0620	0.0390	-0.0250	0.0370	-0.0150
C4	0.0640	0.0610	0.0290	-0.0320	0.0280	-0.0190
C5	0.0760	0.0530	0.0460	-0.0320	0.0390	-0.0200
C6	0.0690	0.0520	0.0460	-0.0280	0.0370	-0.0150
C7	0.0580	0.0400	0.0310	-0.0200	0.0260	-0.0150
C8	0.0450	0.0520	0.0430	-0.0090	0.0270	-0.0140
C9	0.0470	0.0410	0.0360	-0.0040	0.0170	-0.0010
C10	0.0490	0.0350	0.0220	-0.0035	0.0170	-0.0018
C11	0.0520	0.0410	0.0300	0.0040	0.0170	0.0060
N12	0.0630	0.0590	0.0360	0.0110	0.0300	0.0125
C13	0.0510	0.0700	0.0260	0.0050	0.0190	0.0120
C14	0.1120	0.0500	0.0520	-0.0090	0.0500	-0.0040
C15	0.1120	0.0630	0.0690	-0.0180	0.0570	0.0010
C16	0.0660	0.0830	0.0550	-0.0030	0.0420	0.0140
C17	0.1260	0.0970	0.0680	-0.0360	0.0750	-0.0300
C18	0.1050	0.0680	0.0700	-0.0350	0.0660	-0.0250
C19	0.0670	0.0450	0.0470	0.0110	0.0390	0.0040
C20	0.0760	0.0510	0.0360	0.0020	0.0290	0.0080
C21	0.0990	0.1100	0.1040	-0.0170	0.0610	0.0300
C22	0.1730	0.1000	0.2450	0.0390	0.1720	0.0850
C23	0.3070	0.1040	0.2100	0.0350	0.1560	0.0480
C24	0.2140	0.0760	0.1120	-0.0060	0.0290	0.0160
C25	0.1390	0.1530	0.0940	0.0230	0.0610	0.0030
C26	0.1240	0.2430	0.1020	-0.0170	0.0350	0.0220
C27	0.1360	0.2770	0.1130	-0.0130	0.0480	0.0010
C28	0.1670	0.2010	0.1020	0.0880	0.0380	0.0170

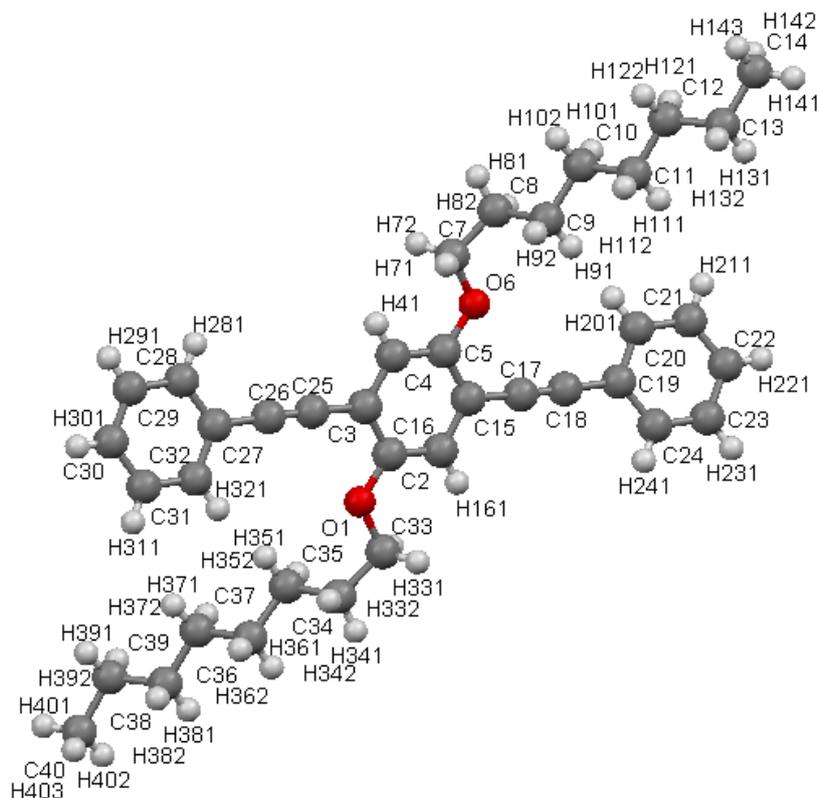
Longueurs de liaisons :

Atome n°1	Atome n°2	Longueur (Å)	Atome n°1	Atome n°1	Longueur (Å)
O1	C2	1.395(6)	C17	C18	1.518(9)
O1	C21	1.452(8)	C17	H171	0.949(7)
C2	C3	1.377(8)	C17	H172	0.950(6)
C2	C4	1.435(8)	C18	H181	0.950(5)
C3	C4	1.406(7)	C18	H182	0.950(5)
C3	H31	0.949(6)	C19	C20	1.375(8)
C4	C5	1.431(8)	C19	H191	0.952(5)
C4	C2	1.435(8)	C20	H201	0.950(5)
C5	C6	1.199(8)	C21	C22	1.62(1)
C6	C7	1.437(8)	C21	H211	0.949(7)
C7	C8	1.405(6)	C21	H212	0.950(7)
C7	C20	1.428(8)	C22	C23	1.41(2)
C8	C9	1.388(7)	C22	H221	0.950(8)
C8	H81	0.950(4)	C22	H222	0.949(9)
C9	C10	1.419(5)	C23	C24	1.50(1)
C9	H91	0.950(4)	C23	H231	0.95(1)
C10	C11	1.473(6)	C23	H232	0.95(1)
C10	C19	1.409(5)	C24	C25	1.49(1)
C11	N12	1.288(5)	C24	H241	0.95(1)
C11	H111	0.951(4)	C24	H242	0.950(8)
N12	C13	1.465(7)	C25	C26	1.57(1)
C13	C14	1.542(7)	C25	H251	0.949(9)
C13	C18	1.523(7)	C25	H252	0.95(1)
C13	H131	0.950(4)	C26	C27	1.49(2)
C14	C15	1.531(9)	C26	H261	0.95(1)
C14	H141	0.950(5)	C26	H262	0.95(1)
C14	H142	0.950(5)	C27	C28	1.39(2)
C15	C16	1.504(8)	C27	H271	0.95(1)
C15	H151	0.950(6)	C27	H272	0.95(1)
C15	H152	0.950(6)	C28	H281	0.95(1)
C16	C17	1.537(8)	C28	H282	0.95(1)
C16	H161	0.950(6)	C28	H283	0.95(1)
C16	H162	0.950(5)			

Angles de liaisons :

Atome n°1	Atome n°2	Atome n°3	Angle (°)	Atome n°1	Atome n°2	Atome n°3	Angle (°)	Atome n°1	Atome n°2	Atome n°3	Angle (°)
C2	O1	C21	119.4(4)	H141	C14	H142	109.4(5)	C21	C22	H222	109.2(7)
O1	C2	C3	123.1(5)	C14	C15	C16	111.4(5)	C23	C22	H221	109.9(9)
O1	C2	C4	116.7(4)	C14	C15	H151	107.7(5)	C23	C22	H222	108.3(9)
C3	C2	C4	120.2(5)	C14	C15	H152	110.4(5)	H221	C22	H222	109.4(9)
C2	C3	C4	120.0(5)	C16	C15	H151	108.5(5)	C22	C23	C24	115.7(9)
C2	C3	H31	119.6(5)	C16	C15	H152	109.3(5)	C22	C23	H231	108(1)
C4	C3	H31	120.4(5)	H151	C15	H152	109.5(6)	C22	C23	H232	108(1)
C3	C4	C5	120.3(5)	C15	C16	C17	108.9(5)	C24	C23	H231	109(1)
C3	C4	C2	119.7(5)	C15	C16	H161	110.9(5)	C24	C23	H232	106(1)
C5	C4	C2	119.9(5)	C15	C16	H162	108.7(5)	H231	C23	H232	109(1)
C4	C5	C6	178.7(6)	C17	C16	H161	110.4(5)	C23	C24	C25	123.8(8)
C5	C6	C7	177.3(5)	C17	C16	H162	108.4(5)	C23	C24	H241	107.3(9)
C6	C7	C8	120.2(4)	H161	C16	H162	109.5(5)	C25	C24	H241	105.6(8)
C6	C7	C20	120.1(4)	C16	C17	C18	111.7(5)	C25	C24	H242	106.2(8)
C8	C7	C20	119.7(4)	C16	C17	H171	109.8(6)	H241	C24	H242	109.5(9)
C7	C8	C9	119.8(4)	C16	C17	H172	107.9(6)	C24	C25	C26	115.7(8)
C7	C8	H81	119.9(4)	C18	C17	H171	110.7(6)	C24	C25	H251	108.0(8)
C9	C8	H81	120.3(4)	C18	C17	H172	107.2(6)	C24	C25	H252	107.4(8)
C8	C9	C10	120.4(4)	H171	C17	H172	109.5(7)	C26	C25	H251	107.5(8)
C8	C9	H91	120.3(4)	C13	C18	C17	112.2(5)	C26	C25	H252	108.7(8)
C10	C9	H91	119.4(4)	C13	C18	H181	109.4(5)	H251	C25	H252	109.5(9)
C9	C10	C11	120.3(3)	C13	C18	H182	108.5(5)	C25	C26	C27	113.7(9)
C9	C10	C19	119.6(4)	C17	C18	H181	109.8(5)	C25	C26	H261	109.3(9)
C11	C10	C19	120.1(4)	C17	C18	H182	107.5(5)	C25	C26	H262	108.0(9)
C10	C11	N12	122.4(4)	H181	C18	H182	109.5(5)	C27	C26	H261	110(1)
C10	C11	H111	118.7(4)	C10	C19	C20	120.2(4)	C27	C26	H262	106(1)
N12	C11	H111	118.9(4)	C10	C19	H191	119.5(4)	H261	C26	H262	109(1)
C11	N12	C13	118.2(4)	C20	C19	H191	120.3(5)	C26	C27	C28	116(1)
N12	C13	C14	109.2(4)	C7	C20	C19	120.3(5)	C26	C27	H271	106(1)
N12	C13	C18	109.2(4)	C7	C20	H201	119.7(5)	C26	C27	H272	109(1)
N12	C13	H131	110.3(4)	C19	C20	H201	120.0(5)	C28	C27	H271	106(1)
C14	C13	C18	109.3(4)	O1	C21	C22	108.2(5)	C28	C27	H272	109(1)
C14	C13	H131	109.3(4)	O1	C21	H211	109.5(6)	H271	C27	H272	109(1)
C18	C13	H131	109.5(4)	O1	C21	H212	109.5(6)	C27	C28	H281	110(1)
C13	C14	C15	112.6(4)	C22	C21	H211	110.1(6)	C27	C28	H282	110(1)
C13	C14	H141	107.9(5)	C22	C21	H212	109.9(6)	C27	C28	H283	108(1)
C13	C14	H142	109.5(5)	H211	C21	H212	109.6(7)	H281	C28	H282	109(1)
C15	C14	H141	107.3(5)	C21	C22	C23	111.2(8)	H281	C28	H283	109(1)
C15	C14	H142	110.0(5)	C21	C22	H221	108.8(7)	H282	C28	H283	110(1)

## Résolution structurale de Ph :



Formule brute	$C_{38}H_{46}O_2$
Masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	534,77
Température (K)	293
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P 2_1/c$
a (Å)	11.5470(11)
b (Å)	8.3239(7)
c (Å)	33.525(4)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	96.785(11)
$\gamma$ (°)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	3199.72
Z	4

Densité calculée	1.110
Radiation	Mo K $\alpha$
$\lambda$ (Å)	0.71073
Domaine angulaire en $\theta$ (°)	4.265 à 28.793
Espace réciproque exploré	-15<h<15 ; -5<k<11 ; -43<l<45
Réflexions collectées	14842
Réflexions indépendantes	7031
Réflexions pour lesquelles $I > 2\sigma(I)$	3719
R [3719]	0.1086
wR[3719]	0.0140
R[7031]	0.1778
wR2 [7031]	0.0160

Positions atomiques :

Atome	x	y	z	u	Atome	x	y	z	u
O1	0.45319(15)	0.6395(2)	0.72367(5)	0.0308	H81	-0.1784	0.6406	0.7978	0.0464
C2	0.3506(2)	0.6421(4)	0.73990(8)	0.0268	H82	-0.2258	0.4775	0.7763	0.0462
C3	0.2588(2)	0.5545(3)	0.71875(8)	0.0244	H91	-0.0836	0.5009	0.8500	0.0472
C4	0.1498(2)	0.5543(4)	0.73337(8)	0.0276	H92	-0.0966	0.3362	0.8256	0.0469
C5	0.1318(2)	0.6306(4)	0.76824(8)	0.0254	H101	-0.2867	0.5048	0.8547	0.0405
O6	0.03034(15)	0.6311(2)	0.78494(6)	0.0324	H102	-0.2979	0.3368	0.8313	0.0404
C7	-0.0618(2)	0.5296(4)	0.76586(8)	0.0349	H111	-0.1773	0.3840	0.9096	0.0484
C8	-0.1592(2)	0.5297(4)	0.79170(9)	0.0374	H112	-0.1864	0.2139	0.8863	0.0484
C9	-0.1350(2)	0.4372(4)	0.83099(8)	0.0349	H121	-0.3840	0.3797	0.9077	0.0518
C10	-0.2476(2)	0.4040(4)	0.85005(9)	0.0327	H122	-0.3807	0.2005	0.8903	0.0523
C11	-0.2259(2)	0.3165(4)	0.89038(9)	0.0348	H131	-0.2736	0.2867	0.9671	0.0563
C12	-0.3378(3)	0.2809(4)	0.90780(9)	0.0395	H132	-0.2829	0.1078	0.9492	0.0561
C13	-0.3226(3)	0.2118(5)	0.95008(9)	0.0444	H141	-0.4207	0.1669	0.9961	0.0891
C14	-0.4354(3)	0.1898(5)	0.96765(10)	0.0547	H142	-0.4811	0.2864	0.9633	0.0890
C15	0.2235(2)	0.7193(4)	0.78931(8)	0.0281	H143	-0.4765	0.1005	0.9541	0.0893
C16	0.3338(2)	0.7234(4)	0.77488(8)	0.0264	H161	0.3963	0.7824	0.7890	0.0341
C17	0.2052(2)	0.8034(4)	0.82505(9)	0.0304	H201	-0.0146	0.9504	0.8784	0.0462
C18	0.1864(2)	0.8731(4)	0.85489(9)	0.0310	H211	-0.0562	1.0553	0.9393	0.0523
C19	0.1619(3)	0.9508(4)	0.89154(8)	0.0328	H221	0.0929	1.1273	0.9881	0.0511
C20	0.0465(3)	0.9771(4)	0.89832(8)	0.0353	H231	0.2876	1.0808	0.9769	0.0524
C21	0.0217(3)	1.0409(4)	0.93438(9)	0.0426	H241	0.3270	0.9704	0.9175	0.0450
C22	0.1105(3)	1.0822(4)	0.96388(10)	0.0447	H281	0.1570	0.2718	0.5950	0.0412
C23	0.2261(3)	1.0571(4)	0.95692(9)	0.0424	H291	0.2013	0.1407	0.5369	0.0509
C24	0.2500(3)	0.9950(4)	0.92101(9)	0.0377	H301	0.3921	0.1193	0.5240	0.0553
C25	0.2779(2)	0.4729(4)	0.68252(8)	0.0308	H311	0.5415	0.2184	0.5700	0.0641
C26	0.2970(2)	0.4073(4)	0.65311(9)	0.0317	H321	0.4983	0.3520	0.6272	0.0464
C27	0.3237(3)	0.3284(4)	0.61675(8)	0.0273	H331	0.5751	0.6758	0.7704	0.0426
C28	0.2353(2)	0.2636(4)	0.58942(8)	0.0321	H332	0.5289	0.8380	0.7479	0.0432
C29	0.2610(3)	0.1892(4)	0.55449(9)	0.0411	H341	0.7152	0.7746	0.7318	0.0470
C30	0.3749(3)	0.1776(4)	0.54666(10)	0.0412	H342	0.6666	0.6100	0.7123	0.0468
C31	0.4638(3)	0.2391(4)	0.57373(10)	0.0493	H351	0.5852	0.9112	0.6821	0.0444
C32	0.4382(3)	0.3142(4)	0.60847(9)	0.0380	H352	0.5653	0.7401	0.6602	0.0440
C33	0.5507(2)	0.7251(4)	0.74405(9)	0.0349	H361	0.7850	0.8954	0.6742	0.0419
C34	0.6470(2)	0.7219(4)	0.71740(9)	0.0357	H362	0.7634	0.7245	0.6520	0.0417
C35	0.6202(2)	0.8064(4)	0.67753(9)	0.0353	H371	0.6668	1.0164	0.6204	0.0510
C36	0.7292(2)	0.8304(4)	0.65649(9)	0.0336	H372	0.6618	0.8473	0.5979	0.0512
C37	0.7084(3)	0.9168(4)	0.61680(8)	0.0402	H381	0.8669	1.0290	0.6170	0.0441
C38	0.8186(3)	0.9571(4)	0.59878(8)	0.0358	H382	0.8596	0.8545	0.5963	0.0443
C39	0.8008(3)	1.0311(5)	0.55752(10)	0.0462	H391	0.7564	1.1297	0.5595	0.0622
C40	0.9142(3)	1.0739(5)	0.54085(10)	0.0529	H392	0.7571	0.9558	0.5394	0.0621
H41	0.0881	0.4970	0.7191	0.0343	H401	0.8992	1.1169	0.5139	0.0880
H71	-0.0332	0.4192	0.7642	0.0450	H402	0.9561	1.1516	0.5584	0.0881
H72	-0.0893	0.5672	0.7389	0.0451	H403	0.9608	0.9777	0.5402	0.0882

Atome	u11	u22	u33	u12	u13	u23
O1	0.0228	0.0275	0.0420	-0.0006	0.0037	-0.0072
C2	0.0241	0.0200	0.0364	0.0049	0.0037	0.0028
C3	0.0264	0.0136	0.0329	0.0005	0.0025	0.0027
C4	0.0277	0.0196	0.0357	-0.0073	0.0041	-0.0033
C5	0.0251	0.0192	0.0316	-0.0020	0.0022	0.0023
O6	0.0243	0.0285	0.0452	-0.0039	0.0075	-0.0074
C7	0.0289	0.0310	0.0442	-0.0085	0.0019	-0.0075
C8	0.0242	0.0490	0.0391	-0.0103	0.0040	-0.0126
C9	0.0262	0.0420	0.0365	0.0012	0.0031	-0.0055
C10	0.0269	0.0290	0.0430	-0.0030	0.0078	-0.0030
C11	0.0327	0.0300	0.0418	-0.0038	0.0046	0.0015
C12	0.0309	0.0480	0.0400	-0.0015	0.0057	-0.0032
C13	0.0360	0.0570	0.0406	-0.0033	0.0066	-0.0010
C14	0.0460	0.0610	0.0610	-0.0030	0.0230	0.0040
C15	0.0322	0.0210	0.0310	0.0029	0.0034	-0.0003
C16	0.0239	0.0225	0.0326	0.0009	0.0024	0.0013
C17	0.0232	0.0350	0.0335	-0.0088	0.0051	0.0021
C18	0.0313	0.0280	0.0336	-0.0053	0.0029	0.0056
C19	0.0352	0.0300	0.0338	-0.0001	0.0070	-0.0021
C20	0.0314	0.0330	0.0411	-0.0056	0.0022	-0.0031
C21	0.0316	0.0460	0.0530	-0.0043	0.0168	0.0000
C22	0.0560	0.0450	0.0336	0.0064	0.0075	-0.0036
C23	0.0390	0.0450	0.0415	0.0002	-0.0021	-0.0088
C24	0.0279	0.0390	0.0451	-0.0002	0.0003	-0.0019
C25	0.0273	0.0340	0.0317	-0.0051	0.0065	0.0031
C26	0.0250	0.0390	0.0312	-0.0062	0.0038	0.0029
C27	0.0295	0.0165	0.0365	0.0024	0.0062	0.0020
C28	0.0303	0.0255	0.0412	0.0027	0.0070	-0.0002
C29	0.0420	0.0400	0.0403	-0.0041	0.0001	-0.0036
C30	0.0520	0.0330	0.0410	0.0047	0.0149	-0.0005
C31	0.0378	0.0600	0.0530	-0.0020	0.0176	-0.0010
C32	0.0288	0.0380	0.0474	-0.0048	0.0058	-0.0050
C33	0.0271	0.0308	0.0456	-0.0092	-0.0007	-0.0052
C34	0.0293	0.0340	0.0430	-0.0006	0.0008	-0.0013
C35	0.0281	0.0310	0.0470	0.0020	0.0052	0.0002
C36	0.0216	0.0340	0.0460	0.0005	0.0071	-0.0083
C37	0.0340	0.0440	0.0430	-0.0025	0.0064	-0.0003
C38	0.0339	0.0360	0.0372	0.0064	0.0031	-0.0058
C39	0.0354	0.0460	0.0580	-0.0066	0.0092	-0.0020
C40	0.0400	0.0620	0.0590	-0.0058	0.0151	0.0060

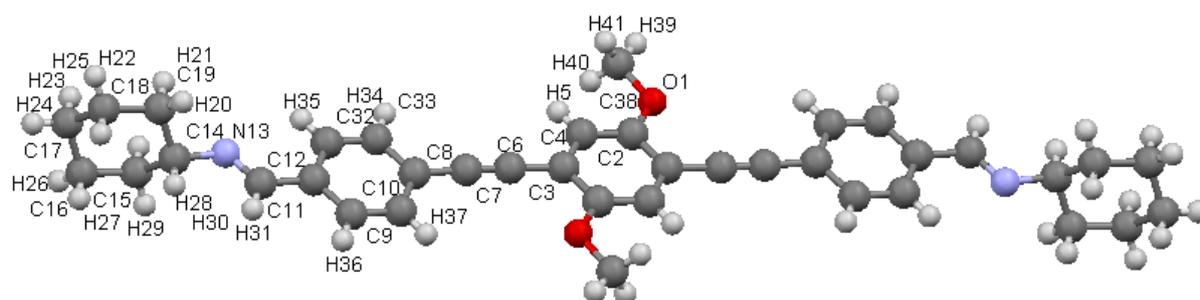
Longueurs de liaisons :

Atome n°1	Atome n°2	Longueur (Å)	Atome n°1	Atome n°2	Longueur (Å)
O1	C2	1.361(3)	C21	C22	1.381(4)
O1	C33	1.435(3)	C21	H211	0.941(4)
C2	C3	1.407(4)	C22	C23	1.398(5)
C2	C16	1.387(4)	C22	H221	0.938(3)
C3	C4	1.404(4)	C23	C24	1.368(5)
C3	C25	1.431(4)	C23	H231	0.938(3)
C4	C5	1.368(4)	C24	H241	0.933(4)
C4	H41	0.940(3)	C25	C26	1.171(4)
C5	O6	1.357(3)	C26	C27	1.450(4)
C5	C15	1.410(4)	C27	C28	1.397(4)
O6	C7	1.447(3)	C27	C32	1.388(5)
C7	C8	1.499(4)	C28	C29	1.387(4)
C7	H71	0.980(3)	C28	H281	0.947(2)
C7	H72	0.974(3)	C29	C30	1.375(5)
C8	C9	1.523(4)	C29	H291	0.943(3)
C8	H81	0.977(3)	C30	C31	1.385(5)
C8	H82	0.976(3)	C30	H301	0.942(3)
C9	C10	1.540(4)	C31	C32	1.384(5)
C9	H91	0.975(3)	C31	H311	0.936(4)
C9	H92	0.977(3)	C32	H321	0.934(3)
C10	C11	1.530(4)	C33	C34	1.507(4)
C10	H101	0.974(3)	C33	H331	0.985(3)
C10	H102	0.979(3)	C33	H332	0.985(3)
C11	C12	1.509(4)	C34	C35	1.510(4)
C11	H111	0.980(3)	C34	H341	0.978(3)
C11	H112	0.985(3)	C34	H342	0.978(3)
C12	C13	1.521(4)	C35	C36	1.527(4)
C12	H121	0.980(3)	C35	H351	0.981(3)
C12	H122	0.984(3)	C35	H352	0.978(3)
C13	C14	1.503(5)	C36	C37	1.507(4)
C13	H131	0.979(4)	C36	H361	0.985(3)
C13	H132	0.982(4)	C36	H362	0.985(3)
C14	H141	0.968(3)	C37	C38	1.509(5)
C14	H142	0.963(4)	C37	H371	0.973(3)
C14	H143	0.966(4)	C37	H372	0.972(3)
C15	C16	1.415(4)	C38	C39	1.506(4)
C15	C17	1.425(4)	C38	H381	0.981(3)
C16	H161	0.952(3)	C38	H382	0.985(3)
C17	C18	1.198(4)	C39	C40	1.525(5)
C18	C19	1.446(4)	C39	H391	0.974(4)
C19	C20	1.395(5)	C39	H392	0.972(4)
C19	C24	1.382(4)	C40	H401	0.968(3)
C20	C21	1.381(4)	C40	H402	0.965(4)
C20	H201	0.939(3)	C40	H403	0.966(4)

Angles de liaisons :

Atome n°1	Atome n°2	Atome n°3	Angle (°)	Atome n°1	Atome n°2	Atome n°3	Angle (°)	Atome n°1	Atome n°2	Atome n°3	Angle (°)
C2	O1	C33	118.2(2)	C12	C13	H132	108.0(3)	C32	C31	H311	119.9(3)
O1	C2	C3	115.5(2)	C14	C13	H131	108.5(3)	C27	C32	C31	120.7(3)
O1	C2	C16	124.1(2)	C14	C13	H132	109.5(3)	C27	C32	H321	119.1(3)
C3	C2	C16	120.4(2)	H131	C13	H132	109.8(3)	C31	C32	H321	120.2(3)
C2	C3	C4	118.5(2)	C13	C14	H141	110.6(3)	O1	C33	C34	107.5(2)
C2	C3	C25	119.4(2)	C13	C14	H142	108.9(3)	O1	C33	H331	110.2(2)
C4	C3	C25	122.0(2)	C13	C14	H143	108.1(3)	O1	C33	H332	109.7(2)
C3	C4	C5	122.1(3)	H141	C14	H142	110.0(4)	C34	C33	H331	111.8(3)
C3	C4	H41	118.7(3)	H141	C14	H143	109.3(4)	C34	C33	H332	108.2(3)
C5	C4	H41	119.2(3)	H142	C14	H143	109.9(4)	H331	C33	H332	109.3(3)
C4	C5	O6	125.4(2)	C5	C15	C16	119.6(3)	C33	C34	C35	115.4(2)
C4	C5	C15	119.4(3)	C5	C15	C17	120.1(3)	C33	C34	H341	107.9(3)
O6	C5	C15	115.2(2)	C16	C15	C17	120.3(3)	C33	C34	H342	108.8(3)
C5	O6	C7	116.2(2)	C2	C16	C15	119.9(3)	C35	C34	H341	107.3(3)
O6	C7	C8	107.9(2)	C2	C16	H161	119.9(3)	C35	C34	H342	108.4(3)
O6	C7	H71	109.7(2)	C15	C16	H161	120.2(3)	H341	C34	H342	108.9(3)
O6	C7	H72	111.4(2)	C15	C17	C18	178.1(3)	C34	C35	C36	112.1(2)
C8	C7	H71	108.3(2)	C17	C18	C19	177.5(3)	C34	C35	H351	108.7(3)
C8	C7	H72	110.6(2)	C18	C19	C20	119.7(3)	C34	C35	H352	108.3(3)
H71	C7	H72	108.9(3)	C18	C19	C24	121.7(3)	C36	C35	H351	109.5(3)
C7	C8	C9	115.2(2)	C20	C19	C24	118.6(3)	C36	C35	H352	108.1(3)
C7	C8	H81	109.0(3)	C19	C20	C21	120.2(3)	H351	C35	H352	110.1(3)
C7	C8	H82	107.0(3)	C19	C20	H201	119.9(3)	C35	C36	C37	114.6(2)
C9	C8	H81	108.6(3)	C21	C20	H201	119.8(3)	C35	C36	H361	108.0(3)
C9	C8	H82	106.6(2)	C20	C21	C22	120.6(3)	C35	C36	H362	108.7(3)
H81	C8	H82	110.3(3)	C20	C21	H211	120.2(3)	C37	C36	H361	107.1(3)
C8	C9	C10	111.8(2)	C22	C21	H211	119.1(3)	C37	C36	H362	108.5(3)
C8	C9	H91	109.0(2)	C21	C22	C23	119.1(3)	H361	C36	H362	109.8(3)
C8	C9	H92	108.4(2)	C21	C22	H221	120.1(3)	C36	C37	C38	113.9(3)
C10	C9	H91	107.8(2)	C23	C22	H221	120.9(3)	C36	C37	H371	109.1(3)
C10	C9	H92	110.2(2)	C22	C23	C24	120.0(3)	C36	C37	H372	108.0(3)
H91	C9	H92	109.5(3)	C22	C23	H231	120.5(3)	C38	C37	H371	108.2(3)
C9	C10	C11	113.2(2)	C24	C23	H231	119.6(3)	C38	C37	H372	107.4(3)
C9	C10	H101	110.0(3)	C19	C24	C23	121.5(3)	H371	C37	H372	110.2(3)
C9	C10	H102	107.6(2)	C19	C24	H241	118.9(3)	C37	C38	C39	115.4(3)
C11	C10	H101	107.4(3)	C23	C24	H241	119.2(3)	C37	C38	H381	109.3(3)
C11	C10	H102	108.5(3)	C3	C25	C26	178.0(3)	C37	C38	H382	106.1(3)
H101	C10	H102	110.1(3)	C25	C26	C27	178.4(3)	C39	C38	H381	109.2(3)
C10	C11	C12	112.2(2)	C26	C27	C28	121.0(3)	C39	C38	H382	107.0(3)
C10	C11	H111	109.2(3)	C26	C27	C32	120.6(3)	H381	C38	H382	109.8(3)
C10	C11	H112	108.7(3)	C28	C27	C32	118.4(3)	C38	C39	C40	113.7(3)
C12	C11	H111	107.9(3)	C27	C28	C29	120.9(3)	C38	C39	H391	107.3(3)
C12	C11	H112	108.4(3)	C27	C28	H281	118.9(3)	C38	C39	H392	108.4(3)
H111	C11	H112	110.5(3)	C29	C28	H281	120.2(3)	C40	C39	H391	108.0(3)
C11	C12	C13	115.2(3)	C28	C29	C30	119.8(3)	C40	C39	H392	109.1(3)
C11	C12	H121	108.9(3)	C28	C29	H291	120.3(3)	H391	C39	H392	110.3(4)
C11	C12	H122	107.2(3)	C30	C29	H291	119.7(3)	C39	C40	H401	111.2(3)
C13	C12	H121	108.9(3)	C29	C30	C31	120.0(3)	C39	C40	H402	108.9(3)
C13	C12	H122	107.0(3)	C29	C30	H301	119.2(3)	C39	C40	H403	108.6(3)
H121	C12	H122	109.5(3)	C31	C30	H301	120.5(3)	H401	C40	H402	110.0(4)
C12	C13	C14	113.7(3)	C30	C31	C32	120.2(3)	H401	C40	H403	108.9(4)
C12	C13	H131	107.3(3)	C30	C31	H311	119.5(3)	H402	C40	H403	109.2(4)

## Résolution structurale de Di<sub>1</sub> :



Formule brute	$C_{38}H_{40}N_2O_2$
Masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	556,74
Température (K)	293
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P 2_1/c$
a (Å)	14.2836(10)
b (Å)	10.8477(10)
c (Å)	10.4355(10)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	97.303(10)
$\gamma$ (°)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	1603.8
Z	2
Densité calculée	1.236
Radiation	Mo K $\alpha$
$\lambda$ (Å)	0.71073
Domaine angulaire en $\theta$ (°)	2.720 à 29.267
Espace réciproque exploré	$-18 < h < 19$ ; $-14 < k < 14$ ; $-14 < l < 14$
Réflexions collectées	32541
Réflexions indépendantes	4018
Réflexions pour lesquelles $I > 2\sigma(I)$	1153
R [1153]	0.0655
wR[1153]	0.0717

R[4018]	0.2167
wR2 [4018]	0.0908

Positions atomiques :

Atome	x	y	z	u	Atome	x	y	z	u
O1	0.4198(3)	0.6517(4)	0.1681(4)	0.0595	H22	1.0468	0.7334	1.2467	0.1006
C2	0.4574(3)	0.5784(4)	0.0815(4)	0.0372	H23	0.9462	0.7603	1.2807	0.1006
C3	0.5393(3)	0.5114(4)	0.1280(4)	0.0361	H24	1.0114	0.5997	1.4080	0.0790
C4	0.5803(4)	0.4339(4)	0.0453(4)	0.0376	H25	1.0264	0.5273	1.2840	0.0790
H5	0.6350	0.3878	0.0770	0.0493	H26	0.8935	0.4542	1.3596	0.0824
C6	0.5788(4)	0.5256(4)	0.2622(5)	0.0418	H27	0.8506	0.5857	1.3473	0.0824
C7	0.6085(4)	0.5393(4)	0.3731(5)	0.0394	H28	0.8910	0.4485	1.1377	0.0686
C8	0.6419(4)	0.5601(4)	0.5058(4)	0.0356	H29	0.7891	0.4711	1.1694	0.0686
C9	0.5907(3)	0.6341(4)	0.5812(4)	0.0379	H30	0.8036	0.6766	1.1217	0.0651
C10	0.6221(3)	0.6570(4)	0.7080(4)	0.0380	H31	0.7047	0.6842	0.9506	0.0512
C11	0.7070(3)	0.6078(4)	0.7657(4)	0.0346	C32	0.7582(4)	0.5331(5)	0.6916(4)	0.0416
C12	0.7415(4)	0.6335(4)	0.9021(4)	0.0395	C33	0.7271(4)	0.5102(5)	0.5644(4)	0.0411
N13	0.8177(3)	0.5877(4)	0.9570(4)	0.0491	H34	0.7624	0.4584	0.5149	0.0523
C14	0.8471(4)	0.6204(5)	1.0920(4)	0.0486	H35	0.8161	0.4983	0.7300	0.0481
C15	0.8507(4)	0.5053(6)	1.1733(5)	0.0552	H36	0.5857	0.7064	0.7584	0.0480
C16	0.8907(4)	0.5288(7)	1.3115(5)	0.0661	H37	0.5326	0.6685	0.5429	0.0464
C17	0.9869(4)	0.5845(7)	1.3205(5)	0.0653	C38	0.3311(4)	0.7130(6)	0.1241(6)	0.0671
C18	0.9844(5)	0.7020(7)	1.2435(6)	0.0838	H39	0.3116	0.7615	0.1917	0.0823
C19	0.9431(5)	0.6786(6)	1.1021(5)	0.0781	H40	0.3402	0.7646	0.0532	0.0823
H20	0.9384	0.7545	1.0563	0.0934	H41	0.2840	0.6533	0.0972	0.0823
H21	0.9834	0.6241	1.0635	0.0934					

Atome	u11	u22	u33	u12	u13	u23
O1	0.0640	0.0580	0.0530	0.0010	-0.0060	-0.0048
C2	0.0460	0.0320	0.0330	-0.0090	0.0030	0.0000
C3	0.0420	0.0370	0.0270	-0.0080	-0.0040	0.0040
C4	0.0410	0.0370	0.0340	-0.0060	0.0020	0.0010
C6	0.0490	0.0330	0.0420	-0.0070	0.0000	0.0020
C7	0.0420	0.0390	0.0360	-0.0050	0.0000	0.0050
C8	0.0450	0.0340	0.0270	-0.0100	0.0020	0.0040
C9	0.0390	0.0370	0.0360	0.0050	-0.0020	0.0070
C10	0.0430	0.0330	0.0390	0.0040	0.0090	0.0020
C11	0.0390	0.0330	0.0320	-0.0010	0.0050	-0.0010
C12	0.0500	0.0390	0.0300	-0.0010	0.0070	-0.0030
N13	0.0540	0.0620	0.0290	0.0090	-0.0040	-0.0060
C14	0.0580	0.0610	0.0260	0.0110	0.0020	-0.0060
C15	0.0520	0.0740	0.0390	-0.0060	0.0030	0.0010
C16	0.0600	0.0950	0.0420	0.0200	0.0020	0.0120
C17	0.0560	0.1040	0.0330	0.0150	-0.0050	-0.0070
C18	0.0920	0.1130	0.0430	-0.0400	-0.0040	-0.0090
C19	0.1070	0.0880	0.0360	-0.0410	-0.0040	0.0050
C32	0.0370	0.0540	0.0320	0.0050	-0.0030	0.0000
C33	0.0430	0.0510	0.0300	0.0050	0.0070	0.0020
C38	0.0730	0.0550	0.0730	0.0110	0.0080	-0.0110

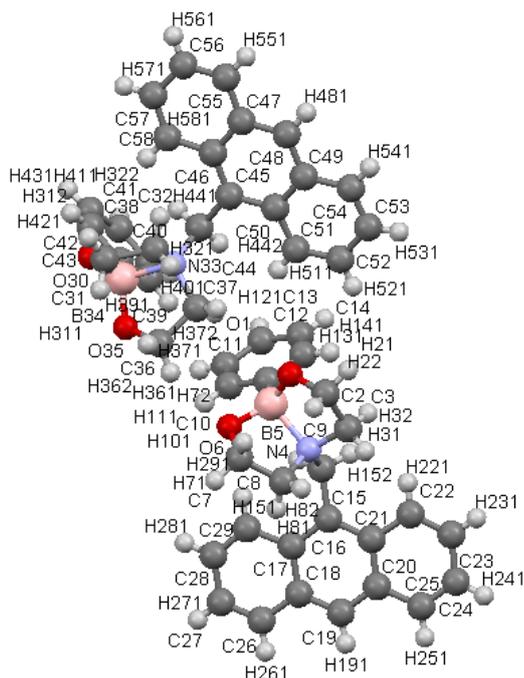
Longueurs de liaisons :

Atome n°1	Atome n°2	Longueur (Å)	Atome n°1	Atome n°2	Longueur (Å)
O1	C2	1.364(6)	C14	C19	1.501(9)
O1	C38	1.453(7)	C14	H30	0.950(6)
C2	C3	1.410(6)	C15	C16	1.504(7)
C2	C4	1.370(6)	C15	H28	0.950(6)
C3	C4	1.387(7)	C15	H29	0.951(6)
C3	C6	1.450(6)	C16	C17	1.493(9)
C4	H5	0.951(5)	C16	H26	0.950(7)
C4	C2	1.370(6)	C16	H27	0.950(7)
C6	C7	1.190(7)	C17	C18	1.50(1)
C7	C8	1.424(7)	C17	H24	0.950(5)
C8	C9	1.394(7)	C17	H25	0.950(7)
C8	C33	1.400(7)	C18	C19	1.539(8)
C9	C10	1.365(6)	C18	H22	0.951(7)
C9	H37	0.950(4)	C18	H23	0.950(7)
C10	C11	1.390(6)	C19	H20	0.950(6)
C10	H36	0.951(4)	C19	H21	0.950(7)
C11	C12	1.473(6)	C32	C33	1.368(6)
C11	C32	1.390(7)	C32	H35	0.950(5)
C12	N13	1.265(7)	C33	H34	0.950(5)
C12	H31	0.950(5)	C38	H39	0.950(6)
N13	C14	1.462(6)	C38	H40	0.950(6)
C14	C15	1.507(8)	C38	H41	0.950(6)

Angles de liaisons :

Atome n°1	Atome n°2	Atome n°3	Angle (°)	Atome n°1	Atome n°2	Atome n°3	Angle (°)
C2	O1	C38	117.3(4)	C16	C15	H29	110.1(5)
O1	C2	C3	116.9(4)	H28	C15	H29	109.5(6)
O1	C2	C4	123.9(4)	C15	C16	C17	111.3(5)
C3	C2	C4	119.3(4)	C15	C16	H26	110.3(6)
C2	C3	C4	119.7(4)	C15	C16	H27	108.2(5)
C2	C3	C6	118.8(4)	C17	C16	H26	109.6(6)
C4	C3	C6	121.5(4)	C17	C16	H27	108.0(6)
C3	C4	H5	119.7(5)	H26	C16	H27	109.4(6)
C3	C4	C2	121.0(4)	C16	C17	C18	110.5(5)
H5	C4	C2	119.3(5)	C16	C17	H24	110.8(6)
C3	C6	C7	177.8(5)	C16	C17	H25	107.4(6)
C6	C7	C8	177.7(5)	C18	C17	H24	110.3(6)
C7	C8	C9	120.3(4)	C18	C17	H25	108.3(6)
C7	C8	C33	121.9(4)	H24	C17	H25	109.5(6)
C9	C8	C33	117.7(4)	C17	C18	C19	110.6(5)
C8	C9	C10	121.4(4)	C17	C18	H22	109.0(6)
C8	C9	H37	118.8(4)	C17	C18	H23	108.8(6)
C10	C9	H37	119.9(4)	C19	C18	H22	109.6(6)
C9	C10	C11	120.7(4)	C19	C18	H23	109.4(6)
C9	C10	H36	120.2(4)	H22	C18	H23	109.4(7)
C11	C10	H36	119.0(4)	C14	C19	C18	111.8(5)
C10	C11	C12	120.8(4)	C14	C19	H20	108.9(5)
C10	C11	C32	118.3(4)	C14	C19	H21	107.8(5)
C12	C11	C32	120.9(4)	C18	C19	H20	109.5(6)
C11	C12	N13	121.8(4)	C18	C19	H21	109.3(6)
C11	C12	H31	119.0(4)	H20	C19	H21	109.5(6)
N13	C12	H31	119.2(5)	C11	C32	C33	121.1(5)
C12	N13	C14	117.8(4)	C11	C32	H35	119.2(5)
N13	C14	C15	109.1(4)	C33	C32	H35	119.7(5)
N13	C14	C19	108.5(4)	C8	C33	C32	120.7(5)
N13	C14	H30	110.5(5)	C8	C33	H34	118.9(5)
C15	C14	C19	110.1(5)	C32	C33	H34	120.4(5)
C15	C14	H30	109.0(5)	O1	C38	H39	110.2(5)
C19	C14	H30	109.7(5)	O1	C38	H40	108.4(5)
C14	C15	C16	112.4(5)	O1	C38	H41	109.7(5)
C14	C15	H28	107.2(5)	H39	C38	H40	109.5(6)
C14	C15	H29	109.5(5)	H39	C38	H41	109.5(6)
C16	C15	H28	108.0(5)	H40	C38	H41	109.5(6)

## Résolution structurale de Ant2 :



L'unité asymétrique du cristal de **Ant2** comporte deux molécules.

Formule brute	$C_{50}H_{48}B_2N_2O_4$ : (2 molécules de <b>Ant2</b> )
Masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	762.56 (2 molécules de <b>Ant2</b> )
Température (K)	293
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P 2_1/n$
a (Å)	10.0855(6)
b (Å)	22.4497(14)
c (Å)	17.1902(11)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	90.037(6)
$\gamma$ (°)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	3892.1(4)
Z	4
Densité calculée	1.301
Radiation	Mo K $\alpha$
$\lambda$ (Å)	0.71073
Domaine angulaire en $\theta$ (°)	4.189 à 29.038
Espace réciproque exploré	$-12 < h < 7$ ; $-29 < k < 28$ ; $-22 < l < 23$
Réflexions collectées	13291
Réflexions indépendantes	8083
Réflexions pour lesquelles $I > 2\sigma(I)$	2688
R [2688]	0.0768
wR[2688]	0.0474
R[8083]	0.1977
wR2 [8083]	0.0654

Positions atomiques :

Atome	x	y	z	u	Atome	x	y	z	u
O1	0.7643(3)	0.37254(13)	0.9174(2)	0.0500	O30	0.1195(3)	0.45364(14)	0.85762(19)	0.0457
C2	0.8726(5)	0.3727(2)	0.9674(3)	0.0467	C31	0.1550(5)	0.4765(2)	0.9305(3)	0.0523
C3	0.9641(4)	0.32313(19)	0.9400(3)	0.0427	C32	0.2906(5)	0.50292(19)	0.9198(3)	0.0440
N4	0.8706(3)	0.27499(13)	0.9159(2)	0.0278	N33	0.3596(3)	0.46921(14)	0.8564(2)	0.0299
B5	0.7344(5)	0.3157(2)	0.8828(3)	0.0317	B34	0.2289(5)	0.4230(2)	0.8241(3)	0.0353
O6	0.6301(3)	0.28160(15)	0.91748(17)	0.0468	O35	0.2703(3)	0.36785(13)	0.8597(2)	0.0523
C7	0.6729(5)	0.2641(3)	0.9927(3)	0.0527	C36	0.3713(5)	0.3744(2)	0.9163(4)	0.0603
C8	0.8136(4)	0.2435(2)	0.9836(2)	0.0397	C37	0.4544(4)	0.4255(2)	0.8871(3)	0.0503
C9	0.7177(4)	0.31867(17)	0.7903(2)	0.0317	C38	0.2201(5)	0.41919(18)	0.7326(3)	0.0387
C10	0.6157(4)	0.2881(2)	0.7523(3)	0.0450	C39	0.3183(5)	0.3911(2)	0.6874(3)	0.0537
C11	0.6002(5)	0.2907(2)	0.6727(3)	0.0497	C40	0.3160(6)	0.3892(2)	0.6070(3)	0.0593
C12	0.6878(6)	0.3228(2)	0.6285(4)	0.0633	C41	0.2113(6)	0.4139(2)	0.5672(3)	0.0567
C13	0.7904(6)	0.3533(2)	0.6633(3)	0.0593	C42	0.1115(6)	0.4417(2)	0.6095(3)	0.0610
C14	0.8039(5)	0.3516(2)	0.7431(3)	0.0503	C43	0.1159(5)	0.4447(2)	0.6900(3)	0.0473
C15	0.9278(4)	0.23420(17)	0.8535(2)	0.0327	C44	0.4139(4)	0.50860(17)	0.7921(2)	0.0300
C16	0.9813(4)	0.17402(17)	0.8776(2)	0.0293	C45	0.4734(4)	0.56819(18)	0.8135(3)	0.0357
C17	0.8976(4)	0.12392(18)	0.8732(2)	0.0300	C46	0.3962(4)	0.62034(18)	0.8076(2)	0.0333
C18	0.9503(4)	0.06562(18)	0.8903(3)	0.0370	C47	0.4534(5)	0.6772(2)	0.8221(3)	0.0407
C19	1.0801(5)	0.0600(2)	0.9139(3)	0.0423	C48	0.5879(5)	0.6801(2)	0.8444(3)	0.0447
C20	1.1631(4)	0.10894(19)	0.9194(3)	0.0390	C49	0.6670(5)	0.6290(2)	0.8499(3)	0.0413
C21	1.1152(4)	0.16710(19)	0.9013(3)	0.0330	C50	0.6096(4)	0.57244(18)	0.8342(3)	0.0367
C22	1.2066(4)	0.2149(2)	0.9059(3)	0.0410	C51	0.6976(4)	0.5227(2)	0.8376(3)	0.0450
C23	1.3353(5)	0.2059(2)	0.9259(3)	0.0543	C52	0.8286(5)	0.5282(3)	0.8537(3)	0.0537
C24	1.3799(5)	0.1481(3)	0.9445(3)	0.0600	C53	0.8824(5)	0.5855(3)	0.8680(3)	0.0603
C25	1.3000(5)	0.1023(2)	0.9414(3)	0.0523	C54	0.8057(5)	0.6330(2)	0.8664(3)	0.0517
C26	0.8647(5)	0.0147(2)	0.8826(3)	0.0497	C55	0.3779(6)	0.7297(2)	0.8133(3)	0.0490
C27	0.7395(5)	0.0198(2)	0.8594(3)	0.0533	C56	0.2512(6)	0.72705(19)	0.7923(3)	0.0517
C28	0.6859(5)	0.0772(2)	0.8436(3)	0.0547	C57	0.1894(5)	0.6721(2)	0.7793(3)	0.0583
C29	0.7603(4)	0.1265(2)	0.8494(3)	0.0447	C58	0.2588(5)	0.6208(2)	0.7869(3)	0.0467
H22	0.8444	0.3653	1.0208	0.0581	H312	0.0913	0.5063	0.9485	0.0681
H21	0.9191	0.4109	0.9646	0.0581	H311	0.1598	0.4441	0.9686	0.0681
H31	1.0244	0.3098	0.9809	0.0571	H321	0.3412	0.4992	0.9676	0.0564
H32	1.0143	0.3369	0.8946	0.0573	H322	0.2823	0.5449	0.9065	0.0562
H72	0.6690	0.2977	1.0284	0.0703	H362	0.3333	0.3838	0.9669	0.0783
H71	0.6183	0.2313	1.0122	0.0701	H361	0.4236	0.3381	0.9206	0.0780
H82	0.8661	0.2529	1.0294	0.0481	H372	0.5075	0.4432	0.9286	0.0693
H81	0.8163	0.2006	0.9748	0.0484	H371	0.5129	0.4114	0.8453	0.0690
H101	0.5563	0.2655	0.7823	0.0511	H391	0.3882	0.3723	0.7144	0.0682
H111	0.5320	0.2693	0.6488	0.0621	H401	0.3857	0.3714	0.5799	0.0713
H121	0.6790	0.3240	0.5740	0.0763	H411	0.2093	0.4123	0.5123	0.0662
H131	0.8508	0.3744	0.6335	0.0732	H421	0.0362	0.4565	0.5834	0.0810
H141	0.8766	0.3703	0.7670	0.0661	H431	0.0482	0.4645	0.7169	0.0643
H152	1.0001	0.2558	0.8290	0.0414	H442	0.4832	0.4852	0.7662	0.0364
H151	0.8582	0.2267	0.8151	0.0412	H441	0.3420	0.5153	0.7554	0.0361
H191	1.1142	0.0221	0.9261	0.0562	H481	0.6267	0.7180	0.8498	0.0562
H221	1.1769	0.2535	0.8939	0.0494	H511	0.6640	0.4850	0.8246	0.0581
H231	1.3933	0.2380	0.9317	0.0751	H521	0.8841	0.4948	0.8551	0.0673
H241	1.4677	0.1419	0.9588	0.0764	H531	0.9729	0.5905	0.8752	0.0730
H251	1.3316	0.0641	0.9537	0.0623	H541	0.8427	0.6705	0.8773	0.0612
H261	0.8967	-0.0230	0.8978	0.0552	H551	0.4188	0.7669	0.8202	0.0662
H271	0.6864	-0.0135	0.8540	0.0612	H561	0.2016	0.7621	0.7867	0.0621
H281	0.5973	0.0803	0.8282	0.0734	H571	0.1013	0.6708	0.7639	0.0743
H291	0.7272	0.1629	0.8320	0.0592	H581	0.2164	0.5841	0.7815	0.0513

Atome	u11	u22	u33	u12	u13	u23	Atome	u11	u22	u33	u12	u13	u23
O1	0.0550	0.0360	0.0590	0.0120	-0.0066	-0.0084	O30	0.0260	0.0690	0.0420	0.0030	-0.0008	-0.0092
C2	0.0540	0.0340	0.0520	-0.0080	-0.0040	-0.0120	C31	0.0480	0.0630	0.0460	0.0010	0.0090	-0.0010
C3	0.0460	0.0400	0.0420	-0.0060	-0.0070	-0.0120	C32	0.0570	0.0440	0.0310	-0.0090	0.0070	0.0010
N4	0.0301	0.0239	0.0293	-0.0005	0.0008	-0.0012	N33	0.0290	0.0289	0.0317	-0.0030	0.0012	0.0086
B5	0.0280	0.0310	0.0360	0.0110	-0.0030	-0.0040	B34	0.0300	0.0380	0.0380	-0.0120	0.0030	0.0010
O6	0.0269	0.0770	0.0365	0.0003	-0.0006	0.0091	O35	0.0590	0.0310	0.0670	-0.0076	-0.0054	0.0119
C7	0.0400	0.0790	0.0390	-0.0040	0.0090	0.0090	C36	0.0470	0.0510	0.0830	0.0070	-0.0030	0.0310
C8	0.0570	0.0380	0.0240	0.0060	0.0050	0.0030	C37	0.0300	0.0520	0.0690	-0.0030	-0.0030	0.0170
C9	0.0350	0.0250	0.0350	0.0100	-0.0050	0.0062	C38	0.0430	0.0230	0.0500	-0.0080	0.0030	-0.0030
C10	0.0310	0.0540	0.0500	0.0100	0.0000	-0.0020	C39	0.0530	0.0440	0.0640	0.0000	0.0040	-0.0170
C11	0.0410	0.0630	0.0450	0.0150	-0.0090	-0.0030	C40	0.0700	0.0480	0.0600	-0.0110	0.0070	-0.0190
C12	0.0900	0.0510	0.0490	0.0160	-0.0080	0.0100	C41	0.0710	0.0620	0.0370	-0.0160	0.0110	-0.0060
C13	0.0780	0.0520	0.0480	-0.0040	0.0050	0.0240	C42	0.0550	0.0730	0.0550	-0.0130	-0.0070	0.0070
C14	0.0610	0.0320	0.0580	-0.0050	-0.0010	0.0060	C43	0.0340	0.0540	0.0540	-0.0060	0.0030	0.0050
C15	0.0350	0.0320	0.0310	0.0050	0.0025	-0.0050	C44	0.0300	0.0300	0.0300	-0.0022	-0.0017	0.0038
C16	0.0370	0.0230	0.0280	0.0110	0.0050	-0.0007	C45	0.0380	0.0370	0.0320	-0.0100	0.0060	-0.0050
C17	0.0360	0.0320	0.0220	0.0002	0.0011	-0.0079	C46	0.0480	0.0320	0.0200	0.0050	0.0020	-0.0017
C18	0.0420	0.0290	0.0400	0.0060	0.0050	0.0010	C47	0.0500	0.0410	0.0310	-0.0070	0.0060	0.0020
C19	0.0590	0.0280	0.0400	0.0020	0.0010	0.0010	C48	0.0640	0.0370	0.0330	-0.0190	-0.0010	-0.0020
C20	0.0440	0.0330	0.0400	0.0080	0.0010	-0.0040	C49	0.0460	0.0440	0.0340	-0.0190	0.0050	0.0060
C21	0.0310	0.0350	0.0330	0.0050	-0.0020	-0.0050	C50	0.0370	0.0310	0.0420	-0.0050	0.0030	0.0060
C22	0.0410	0.0360	0.0460	-0.0010	0.0020	-0.0050	C51	0.0380	0.0470	0.0500	-0.0030	0.0040	0.0080
C23	0.0390	0.0480	0.0760	-0.0040	0.0030	-0.0050	C52	0.0340	0.0720	0.0550	-0.0010	0.0020	0.0220
C24	0.0370	0.0640	0.0790	0.0140	-0.0150	-0.0030	C53	0.0370	0.0800	0.0640	-0.0210	-0.0220	0.0320
C25	0.0480	0.0420	0.0670	0.0170	-0.0180	-0.0040	C54	0.0530	0.0540	0.0480	-0.0250	-0.0170	0.0120
C26	0.0680	0.0320	0.0490	-0.0020	0.0010	0.0040	C55	0.0720	0.0320	0.0430	0.0020	0.0240	0.0010
C27	0.0540	0.0450	0.0610	-0.0230	0.0020	-0.0130	C56	0.0650	0.0280	0.0620	0.0230	0.0110	0.0000
C28	0.0410	0.0690	0.0540	-0.0100	0.0070	-0.0110	C57	0.0420	0.0610	0.0720	0.0220	0.0060	0.0160
C29	0.0370	0.0490	0.0480	0.0010	-0.0010	0.0010	C58	0.0450	0.0420	0.0530	-0.0060	0.0050	0.0110

Longueurs de liaisons :

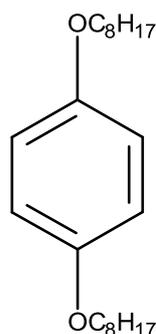
Atome n°1	Atome n°2	Longueur (Å)	Atome n°1	Atome n°2	Longueur (Å)	Atome n°1	Atome n°2	Longueur (Å)
O1	C2	1.389(6)	C19	C20	1.384(6)	C38	C43	1.403(7)
O1	B5	1.440(6)	C19	H191	0.941(5)	C39	C40	1.383(7)
C2	C3	1.521(6)	C20	C21	1.426(6)	C39	H391	0.943(5)
C2	H22	0.975(5)	C20	C25	1.439(7)	C40	C41	1.375(8)
C2	H21	0.979(5)	C21	C22	1.417(6)	C40	H401	0.933(6)
C3	N4	1.493(5)	C22	C23	1.358(7)	C41	C42	1.390(8)
C3	H31	0.976(5)	C22	H221	0.940(4)	C41	H411	0.945(5)
C3	H32	0.981(5)	C23	C24	1.410(8)	C42	C43	1.386(7)
N4	B5	1.745(6)	C23	H231	0.933(5)	C42	H421	0.942(6)
N4	C8	1.478(5)	C24	C25	1.307(8)	C43	H431	0.937(5)
N4	C15	1.524(5)	C24	H241	0.929(5)	C44	C45	1.512(6)
B5	O6	1.431(6)	C25	H251	0.939(5)	C44	H442	0.981(4)
B5	C9	1.600(6)	C26	C27	1.329(7)	C44	H441	0.973(4)
O6	C7	1.418(6)	C26	H261	0.943(5)	C45	C46	1.410(6)
C7	C8	1.501(7)	C27	C28	1.423(7)	C45	C50	1.422(6)
C7	H72	0.973(6)	C27	H271	0.924(5)	C46	C47	1.423(6)
C7	H71	0.979(6)	C28	C29	1.341(6)	C46	C58	1.431(6)
C8	H82	0.972(4)	C28	H281	0.934(5)	C47	C48	1.411(7)
C8	H81	0.975(4)	C29	H291	0.932(5)	C47	C55	1.411(7)
C9	C10	1.398(6)	O30	C31	1.400(6)	C48	C49	1.400(7)
C9	C14	1.401(6)	O30	B34	1.422(6)	C48	H481	0.941(5)
C10	C11	1.378(7)	C31	C32	1.502(7)	C49	C50	1.421(6)
C10	H101	0.940(5)	C31	H312	0.978(5)	C49	C54	1.430(7)
C11	C12	1.370(8)	C31	H311	0.980(5)	C50	C51	1.428(6)
C11	H111	0.934(5)	C32	N33	1.499(6)	C51	C52	1.355(7)
C12	C13	1.377(8)	C32	H321	0.971(5)	C51	H511	0.939(4)
C12	H121	0.941(7)	C32	H322	0.973(4)	C52	C53	1.418(9)
C13	C14	1.379(7)	N33	B34	1.767(6)	C52	H521	0.936(6)
C13	H131	0.926(5)	N33	C37	1.468(5)	C53	C54	1.318(8)
C14	H141	0.939(5)	N33	C44	1.518(5)	C53	H531	0.928(5)
C15	C16	1.513(5)	B34	O35	1.443(6)	C54	H541	0.940(5)
C15	H152	0.972(4)	B34	C38	1.578(7)	C55	C56	1.329(8)
C15	H151	0.978(4)	O35	C36	1.416(7)	C55	H551	0.939(5)
C16	C17	1.408(6)	C36	C37	1.507(7)	C56	C57	1.400(7)
C16	C21	1.419(6)	C36	H362	0.974(7)	C56	H561	0.937(5)
C17	C18	1.443(6)	C36	H361	0.974(5)	C57	C58	1.354(7)
C17	C29	1.445(6)	C37	H372	0.976(5)	C57	H571	0.927(5)
C18	C19	1.376(7)	C37	H371	0.982(5)	C58	H581	0.933(5)
C18	C26	1.439(6)	C38	C39	1.408(7)			

### Angles de liaisons :

Atome n°1	Atome n°2	Atome n°3	Angle (°)	Atome n°1	Atome n°2	Atome n°3	Angle (°)	Atome n°1	Atome n°2	Atome n°3	Angle (°)
C2	O1	B5	115.0(4)	C19	C18	C26	121.7(4)	C36	C37	H372	111.8(4)
O1	C2	C3	106.5(4)	C18	C19	C20	121.5(4)	C36	C37	H371	109.4(4)
O1	C2	H22	110.6(4)	C18	C19	H191	119.7(5)	H372	C37	H371	109.6(4)
O1	C2	H21	110.4(4)	C20	C19	H191	118.8(5)	B34	C38	C39	122.4(4)
C3	C2	H22	110.1(4)	C19	C20	C21	120.5(4)	B34	C38	C43	122.7(4)
C3	C2	H21	109.6(4)	C19	C20	C25	121.0(4)	C39	C38	C43	114.9(4)
H22	C2	H21	109.6(5)	C21	C20	C25	118.5(4)	C38	C39	C40	123.6(5)
C2	C3	N4	103.4(3)	C16	C21	C20	119.0(4)	C38	C39	H391	117.0(5)
C2	C3	H31	112.3(4)	C16	C21	C22	123.5(4)	C40	C39	H391	119.3(5)
C2	C3	H32	109.2(4)	C20	C21	C22	117.4(4)	C39	C40	C41	119.8(5)
N4	C3	H31	111.8(4)	C21	C22	C23	121.6(4)	C39	C40	H401	120.0(5)
N4	C3	H32	109.5(4)	C21	C22	H221	118.6(4)	C41	C40	H401	120.2(5)
H31	C3	H32	110.4(4)	C23	C22	H221	119.8(5)	C40	C41	C42	118.5(5)
C3	N4	B5	102.0(3)	C22	C23	C24	119.9(5)	C40	C41	H411	119.9(5)
C3	N4	C8	111.9(3)	C22	C23	H231	120.7(5)	C42	C41	H411	121.6(5)
C3	N4	C15	113.0(3)	C24	C23	H231	119.1(5)	C41	C42	C43	121.4(5)
B5	N4	C8	101.6(3)	C23	C24	C25	121.2(5)	C41	C42	H421	119.5(5)
B5	N4	C15	112.5(3)	C23	C24	H241	120.1(5)	C43	C42	H421	118.9(5)
C8	N4	C15	114.5(3)	C25	C24	H241	118.7(6)	C38	C43	C42	121.7(5)
O1	B5	N4	99.5(3)	C20	C25	C24	121.4(5)	C38	C43	H431	118.8(5)
O1	B5	O6	117.1(4)	C20	C25	H251	118.6(5)	C42	C43	H431	119.5(5)
O1	B5	C9	113.3(4)	C24	C25	H251	120.0(5)	N33	C44	C45	118.8(3)
N4	B5	O6	99.4(3)	C18	C26	C27	122.0(4)	N33	C44	H442	106.0(3)
N4	B5	C9	115.4(3)	C18	C26	H261	118.9(5)	N33	C44	H441	107.1(3)
O6	B5	C9	111.1(4)	C27	C26	H261	119.1(5)	C45	C44	H442	107.5(3)
B5	O6	C7	107.7(4)	C26	C27	C28	119.7(5)	C45	C44	H441	108.5(3)
O6	C7	C8	106.1(4)	C26	C27	H271	120.7(5)	H442	C44	H441	108.6(4)
O6	C7	H72	110.4(5)	C28	C27	H271	119.5(5)	C44	C45	C46	119.9(4)
O6	C7	H71	110.5(5)	C27	C28	C29	121.4(4)	C44	C45	C50	120.2(4)
C8	C7	H72	110.1(5)	C27	C28	H281	119.0(5)	C46	C45	C50	119.7(4)
C8	C7	H71	109.6(5)	C29	C28	H281	119.6(5)	C45	C46	C47	120.6(4)
H72	C7	H71	110.1(5)	C17	C29	C28	121.6(4)	C45	C46	C58	124.0(4)
N4	C8	C7	107.6(3)	C17	C29	H291	118.0(4)	C47	C46	C58	115.4(4)
N4	C8	H82	108.8(3)	C28	C29	H291	120.0(5)	C46	C47	C48	118.6(4)
N4	C8	H81	109.8(3)	C31	O30	B34	110.0(4)	C46	C47	C55	120.8(4)
C7	C8	H82	111.3(4)	O30	C31	C32	105.5(4)	C48	C47	C55	120.6(5)
C7	C8	H81	110.3(4)	O30	C31	H312	111.5(4)	C47	C48	C49	121.9(4)
H82	C8	H81	109.0(4)	O30	C31	H311	109.8(4)	C47	C48	H481	117.9(5)
B5	C9	C10	121.4(4)	C32	C31	H312	111.5(4)	C49	C48	H481	119.8(5)
B5	C9	C14	122.2(4)	C32	C31	H311	109.3(4)	C48	C49	C50	119.1(4)
C10	C9	C14	116.4(4)	H312	C31	H311	109.2(5)	C48	C49	C54	121.3(4)
C9	C10	C11	121.7(4)	C31	C32	N33	108.2(4)	C50	C49	C54	119.5(4)
C9	C10	H101	118.5(4)	C31	C32	H321	109.9(4)	C45	C50	C49	120.0(4)
C11	C10	H101	119.7(5)	C31	C32	H322	109.4(4)	C45	C50	C51	123.9(4)
C10	C11	C12	120.0(5)	N33	C32	H321	109.2(4)	C49	C50	C51	116.0(4)
C10	C11	H111	119.9(5)	N33	C32	H322	111.0(4)	C50	C51	C52	122.9(4)
C12	C11	H111	120.1(5)	H321	C32	H322	109.1(5)	C50	C51	H511	118.1(4)
C11	C12	C13	120.3(5)	C32	N33	B34	100.3(3)	C52	C51	H511	118.8(5)
C11	C12	H121	120.4(6)	C32	N33	C37	112.3(3)	C51	C52	C53	119.4(5)
C13	C12	H121	119.2(6)	C32	N33	C44	113.8(3)	C51	C52	H521	121.0(5)
C12	C13	C14	119.5(5)	B34	N33	C37	101.9(3)	C53	C52	H521	119.6(5)
C12	C13	H131	120.5(5)	B34	N33	C44	112.5(3)	C52	C53	C54	120.4(5)
C14	C13	H131	120.0(5)	C37	N33	C44	114.6(3)	C52	C53	H531	120.6(6)
C9	C14	C13	122.0(4)	O30	B34	N33	99.6(3)	C54	C53	H531	118.8(6)
C9	C14	H141	117.9(5)	O30	B34	O35	117.9(4)	C49	C54	C53	121.8(5)
C13	C14	H141	120.0(5)	O30	B34	C38	112.8(4)	C49	C54	H541	119.0(5)
N4	C15	C16	118.6(3)	N33	B34	O35	98.9(3)	C53	C54	H541	119.2(5)
N4	C15	H152	106.8(3)	N33	B34	C38	112.7(3)	C47	C55	C56	120.7(5)
N4	C15	H151	107.9(3)	O35	B34	C38	113.1(4)	C47	C55	H551	119.5(5)
C16	C15	H152	107.3(3)	B34	O35	C36	114.2(4)	C56	C55	H551	119.8(5)
C16	C15	H151	106.7(3)	O35	C36	C37	104.5(4)	C55	C56	C57	120.7(5)
H152	C15	H151	109.4(4)	O35	C36	H362	110.7(5)	C55	C56	H561	120.2(5)
C15	C16	C17	119.0(3)	O35	C36	H361	110.8(5)	C57	C56	H561	119.1(5)
C15	C16	C21	121.0(3)	C37	C36	H362	110.6(5)	C56	C57	C58	120.3(5)
C17	C16	C21	119.9(4)	C37	C36	H361	111.2(5)	C56	C57	H571	120.0(5)
C16	C17	C18	119.5(4)	H362	C36	H361	109.1(5)	C58	C57	H571	119.7(5)
C16	C17	C29	123.9(4)	N33	C37	C36	105.4(4)	C46	C58	C57	122.1(4)
C18	C17	C29	116.5(4)	N33	C37	H372	110.3(4)	C46	C58	H581	117.5(5)
C17	C18	C19	119.6(4)	N33	C37	H371	110.1(4)	C57	C58	H581	120.3(5)
C17	C18	C26	118.8(4)								

## Annexe 2 : Synthèse organique.

### Préparation du 1,4- dioctoxybenzène (2)



1,4-dioctoxybenzene

Formula Weight : 334,54(2)

Formula : C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>

Composition : C 79,0% H 11,4% O 9,6%

Dans un ballon tricol de 1 L muni d'un réfrigérant et d'une ampoule d'addition isobar, on dissout 33,6 g de KOH (0,6 mmol) dans 150 mL d'éthanol. Puis on ajoute gouttes à gouttes, à l'abri de la lumière, une solution de 30 g d'hydroquinone (0,27 mol) dans l'éthanol (220 mL). Après une heure sous agitation, on ajoute une solution de 1-bromooctane (95 mL, 0,54 mol). On chauffe ensuite à reflux pour une durée de 20 heures avant de laisser revenir à température ambiante. Après évaporation du solvant, on ajoute 300 mL d'eau et 350 mL de dichlorométhane. Après séparation des phases, la phase aqueuse est extraite avec 2x150 mL de dichlorométhane. La phase organique est ensuite lavée avec 200 mL de soude 1N, séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis concentrée. Le produit est ensuite recristallisé dans l'éthanol pour conduire à 72 g (Rendement : 79 %) de paillettes de couleur crème.

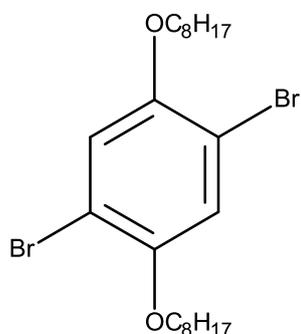
RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 0,95 (t, 6H, **CH**<sub>3</sub>), 1,3-1,5 (m, 20H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(**CH**<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 1,79 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>**CH**<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 3,93 (t, 4H, **OCH**<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 6,86 (s, 4H, **Ar-H**).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 14,1 (**-CH**<sub>3</sub>), 22,7 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>**CH**<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 26,1 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>**CH**<sub>2</sub>), 29,3 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>**CH**<sub>2</sub>), 29,4 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>**CH**<sub>2</sub>), 29,5 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**CH**<sub>2</sub>), 31,9 (OCH<sub>2</sub>**CH**<sub>2</sub>), 68,7 (**OCH**<sub>2</sub>), 115,4 (**CH**aro), 153,2 (**OC**aro)

Infrarouge (ν cm<sup>-1</sup>) : 2955 ; 2920 ; 2872 ; 2855 ; 1509 ; 1474 ; 1464 ; 1394 ; 1289 ; 1231 ; 1115 ; 1029 ; 830 ; 770 ; 720

Spectrométrie de masse : 335 (M+1)

### Préparation du 1,4-dibromo-2,5-dioctoxy-benzène (3)



1,4-dibromo-2,5-dioctoxy-benzene

Formula Weight : 492,33(2)

Formula : C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Composition : C 53,7% H 7,4% O 6,5% Br 32,5%

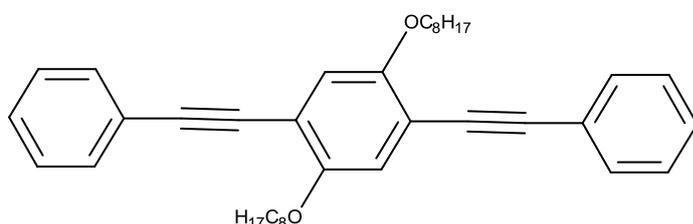
Dans un tricol de 500 mL muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on introduit : 30 g (90 mmol) de dioctoxybenzène (2) et 200 mL de chloroforme. Puis on ajoute goutte à goutte une solution de brome (12 mL, 230 mmol) dans le chloroforme (20 mL). Après 24 heures de réaction on ajoute une solution de soude à 20 % jusqu'à décoloration de la solution. Après séparation des phases, la phase aqueuse est extraite avec 2x150 mL de chloroforme. Après lavage à l'eau de la phase organique (3x100 mL), celle-ci est séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puis concentrée. Le produit est ensuite recristallisé dans l'éthanol pour conduire à 40 g (Rendement : 90 %) de paillettes jaunes pâles.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 0,89 (t, 6H, **CH<sub>3</sub>**), 1,2-1,6 (m, 20H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(**CH<sub>2</sub>**)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 1,80 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 3,94 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 7,08 (s, 2H, **Ar-H**)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 13,7 (**-CH<sub>3</sub>**), 22,2 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>**CH<sub>2</sub>**CH<sub>3</sub>), 25,5 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>**CH<sub>2</sub>**), 28,6 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>**CH<sub>2</sub>**), 28,78 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>**CH<sub>2</sub>**), 28,83 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**CH<sub>2</sub>**), 31,4 (OCH<sub>2</sub>**CH<sub>2</sub>**), 68,8 (O**CH<sub>2</sub>**), 110,7 (**C-Br**), 117,9 (**CH<sub>ar</sub>**), 149,6 (O**Caro**)

Infrarouge (ν cm<sup>-1</sup>): 2955, 2938, 2917, 2867, 2849, 1494, 1459, 1395, 1360, 1272, 1209, 1066, 1027, 997, 847, 807, 755, 723

## Préparation du 2,5-dioctyloxy-1,4-bis-(phényléthynyl)benzène (Ph)



### Ph

Formula Weight : 534,77(3)

Formula : C<sub>38</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>

Composition : C 85,3% H 8,7% O 6,0%

Dans un schlenk sous azote, 1,5 g (3 mmoles) de 1,4-dibromo-2,5-dioctoxybenzène **3**, 166 mg (0,144 mmole, 4 %) de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 28 mg (0,144 mmole, 4 %) d'iodure de cuivre (I), 70 mL de toluène anhydre et 30 mL de di-*isopropylamine* sont successivement introduits. 613 mg (6 mmoles) de phénylacétylène sont alors ajoutés et le mélange est chauffé à 70 °C pendant 2 jours. Après purification sur colonne de gel de silice éluée avec un mélange 8/2 heptane/dichlorométhane, le produit est recristallisé dans l'éthanol pour être isolé sous forme de cristaux jaunes avec un rendement de **78 %**.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 0,87 (t, 6H, **CH<sub>3</sub>**), 1,27 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(**CH<sub>2</sub>**)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 1,56 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>**CH<sub>2</sub>**-), 1,89 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>**CH<sub>2</sub>**CH<sub>2</sub>-), 4,04 (t, 4H, O**CH<sub>2</sub>**CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 7,02 (s, 2H, **Ar-H**, cycle central), 7,36 (m, 6H, **Ar-H**, cycles extérieurs), 7,57 (m, 4H, **Ar-H**, cycles extérieurs)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 13,6 (**-CH<sub>3</sub>**), 22,2 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>**CH<sub>2</sub>**CH<sub>3</sub>), 25,65 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>**CH<sub>2</sub>**), 28,88 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>**CH<sub>2</sub>**), 28,92 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>**CH<sub>2</sub>**), 28,96 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**CH<sub>2</sub>**), 31,4 (O**CH<sub>2</sub>****CH<sub>2</sub>**), 69,2 (O**CH<sub>2</sub>**), 85,5 et 94,4 (**C acétyléniques**) 113,5 et 116,5 (**Caro cycle central**), 127,80, 127,86 et 131,1 (**Caro cycles extérieurs**), 153,1 (O**Caro**)

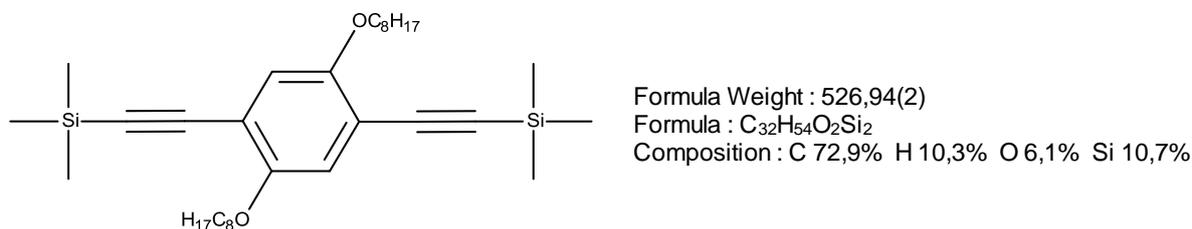
Infrarouge (ν cm<sup>-1</sup>): 3056, 2950, 2923, 2854, 1596, 1505, 1486, 1464, 1413, 1391, 1278, 1215, 1068, 1016, 1001, 966, 913, 900, 877, 860, 784, 751, 688

Spectrométrie de masse haute résolution : Théorie : 534,34978 ; Expérience : 534,35069

Analyse élémentaire : C : 82,9 %, H : 8,4 %

Point de fusion : 72°C

## Préparation du 1,4-bis[(triméthylsilyl)éthynyl]-2,5-dioctoxybenzène (4)



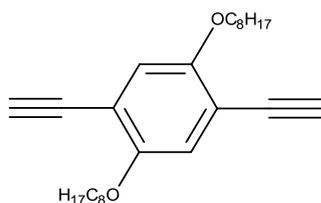
Dans un schlenk de 200 mL, on introduit : 9,9 g de 1,4-dibromo-2,5-dioctoxy-benzène (0,02 mol), 550 mg de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,8 mmol) et 100 mg de CuI (0,5 mmol). Le tout est ensuite placé sous azote, puis on introduit 75 mL de triéthylamine et 9 mL de triméthylsilylacétylène (0,06 mol). Après 24 heures de réaction à 40°C, le milieu réactionnel est filtré sur silice puis le produit est purifié sur colonne de gel de silice (éluant : pentane/dichlorométhane). On obtient alors 9,9 g (Rendement : 72,6 %) d'un solide crème.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 0,25 (s, 18H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0,88 (t, 6H, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>), 1,28-1,32 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 1,49 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1,78 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 3,94 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 6,88 (s, 2H, Ar-H)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 0,09 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 14,2 (OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>), 22,8 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 26,2 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-), 29,4 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-), 32,0 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 69,6 (OCH<sub>2</sub>-), 100,2 et 101,2 (C acétylénique), 114,1 (Caro), 117,3 (CHaro), 154,1 (OCaro)

Infrarouge (ν cm<sup>-1</sup>): 2930, 2856, 2155, 1495, 1465, 1410, 1384, 1248, 1218, 1204, 1042, 1034, 1005, 890, 846, 758

## Préparation du 1,4-diéthynyl-2,5-dioctyloxybenzène (5)



Formula Weight : 382,58(2)  
Formula : C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>  
Composition : C 81,6% H 10,0% O 8,4%

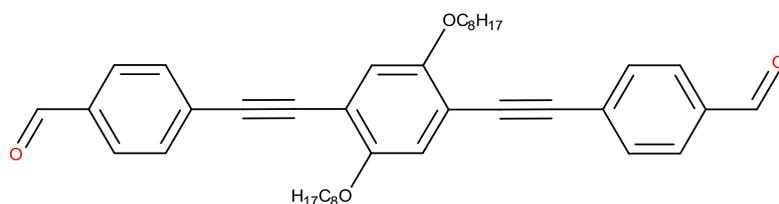
Dans un schlenk de 200 mL, on introduit 4,95 g (9,5 mmol) de 1,4-bis[(triméthylsilyl)éthynyl]-2,5-dioctoxybenzène (4). On inerte alors à l'argon, on introduit 140 mL de THF anhydre puis on ajoute goutte à goutte 19 mL d'une solution de fluorure de tétrabutylammonium (1M dans le THF, 19 mmol). Après 5 minutes de réaction, on verse sur 500 mL d'une solution de chlorure d'ammonium à 10 % et on extrait avec 3x200 mL de dichlorométhane. Après séchage et évaporation du solvant, le produit est lavé à l'éthanol pour obtenir 3,07 g (Rendement : 85 %) d'un solide crème.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 0,86 (t, 6H, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>), 1,30-1,33 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 1,46 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1,81 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 3,32 (s, 2H, C-H acétylénique), 3,96 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 6,95 (s, 2H, Ar-H)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 14,1 (-CH<sub>3</sub>), 22,6 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 25,9 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>), 29,1 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), 29,2 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 29,3 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31,8 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 69,6 (OCH<sub>2</sub>), 79,8 et 82,4 (C acétylénique), 113,2 (Caro), 117,8 (CHaro), 153,9 (OCaro)

Infrarouge (ν cm<sup>-1</sup>): 3285, 2924, 2851, 2103, 1501, 1471, 1384, 1272, 1215, 1198, 1038, 998, 860, 728, 671, 647

## Préparation du 4,4'-(2,5-bis(octyloxy)-1,4-phénylène)bis(éthyne-2,1-diyl)dibenzaldéhyde (6)



Formula Weight : 590,79(3)  
Formula : C<sub>40</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>  
Composition : C 81,3% H 7,8% O 10,8%

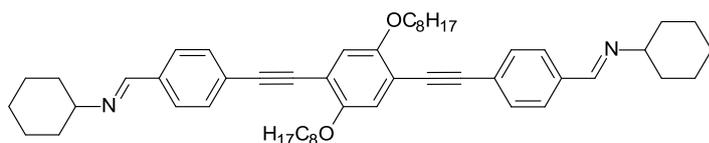
Dans un tricol de 250 mL sont introduits 3,05 g de 1,4-diéthynyl-2,5-dioctyloxybenzène (5) (8 mmol), 3,05 g de bromobenzaldéhyde (17 mmol), 220 mg de Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> et 60 mg de CuI. Le tout est placé sous azote et on ajoute 75 mL de THF anhydre et 75 mL de triéthylamine. Après 24 heures de réaction à 70°C, on réalise une filtration sur silice (solvant : pentane/dichlorométhane, 1/1) puis une purification sur colonne de gel de silice (éluant : cyclohexane/dichlorométhane, 75/25 puis 50/50). On obtient ainsi 3,4 g (Rendement : 73 %) d'un solide jaune.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 0,86 (t, 6H, **CH<sub>3</sub>**), 1,27-1,33 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(**CH<sub>2</sub>**)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 1,54 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>**CH<sub>2</sub>**-), 1,88 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>**CH<sub>2</sub>**CH<sub>2</sub>-), 4,04 (t, 4H, **OCH<sub>2</sub>**CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 7,03 (s, 2H, **Ar-H** cycle central), 7,67 (d, 2H, **Ar-H** cycles extérieurs), 7,86 (d, 2H, **Ar-H** cycles extérieurs), 10,02 (s, 2H, **H** aldéhydes)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 14,1 (**-CH<sub>3</sub>**), 22,7 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>**CH<sub>2</sub>**CH<sub>3</sub>), 26,1 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>**CH<sub>2</sub>**-), 29,3 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>**CH<sub>2</sub>**-), 29,3 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>**CH<sub>2</sub>**-), 29,4 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**CH<sub>2</sub>**-), 31,8 (OCH<sub>2</sub>**CH<sub>2</sub>**-), 69,6 (**OCH<sub>2</sub>**-), 90,0 et 94,3 (**C** acétyléniques), 113,8 et 116,8 (**Caro** cycle central), 129,6, 129,8, 132,0 et 135,4 (**Caro** cycles extérieurs), 153,8 (**CO**aro cycle central), 191,6(**C=O**)

Infrarouge (ν cm<sup>-1</sup>): 2918, 2855, 2724, 2203, 1702, 1600, 1558, 1508, 1493, 1464, 1415, 1389, 1303, 1281, 1220, 1207, 1163, 1128, 1056

**Préparation de la N,N'-(4,4'-(2,5-bis(octyloxy)-1,4-phénylène)bis(éthyne-2,1-diyl)bis(4,1-phénylène))bis(méthan-1-yl-1-ylidène)dicyclohexamine (Di<sub>8</sub>)**



Formula Weight : 753,11(4)  
 Formula : C<sub>52</sub>H<sub>68</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
 Composition : C 82,9% H 9,1% N 3,7% O 4,2%

Dans un schlenk de 250 mL on introduit 3 g (5 mmol) de 4,4'-(2,5-bis(octyloxy)-1,4-phénylène)bis(éthyne-2,1-diyl)dibenzaldéhyde (**6**), 2,7 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 100 mL de dichlorométhane. On ajoute ensuite 1,3 mL (11 mmol) de cyclohexylamine et on laisse à température ambiante pour une durée de 3 jours. Après filtration et évaporation du solvant, le produit est solubilisé dans 15 mL de dichlorométhane et précipité dans 300 mL de méthanol. On obtient ainsi 2,84 g (Rendement : 74 %) de solide jaune.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 0,86 (t, 6H, **CH<sub>3</sub>**), 1,2-1,9 (m, 44H, OCH<sub>2</sub>(**CH<sub>2</sub>**)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub> et **cyclohexyles**), 3,22 (m, 2H, -**CH-N=CH-**), 4,03 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>), 7,01 (s, 2H, **Ar-H** cycle central), 7,55 (d, 4H, **Ar-H** cycles extérieurs), 7,71 (d, 4H, **Ar-H** cycles extérieurs), 8,31 (s, 2H, -CH-N=CH-)

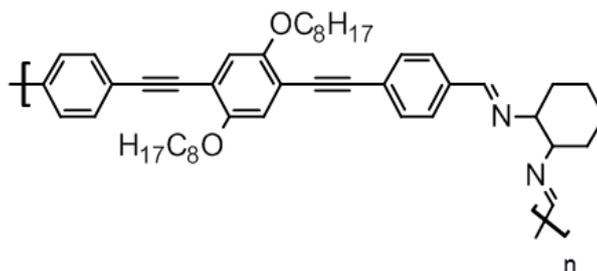
RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 14,1 (**-CH<sub>3</sub>**), 22,7 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>**CH<sub>2</sub>**CH<sub>3</sub>), 24,8, 25,6 (**CH<sub>2</sub>** cyclohexyles), 26,1 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>**CH<sub>2</sub>**), 29,4 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(**CH<sub>2</sub>**)<sub>3</sub>), 31,9 (OCH<sub>2</sub>**CH<sub>2</sub>**), 34,4 (**CH<sub>2</sub>** cyclohexyles), 69,6 (**OCH<sub>2</sub>**), 70,1 (**N-CH**), 87,7 et 94,9 (**C** acétyléniques), 113,9 et 116,8 (**Caro** cycle central), 125,3, 128,0, 131,7 et 136,3 (**Caro** cycles extérieurs), 153,7 (**CO**aro), 157,9 (**CH=N**)

Infrarouge (ν cm<sup>-1</sup>): 2920, 2849, 1635, 1601, 1513, 1496, 1473, 1449, 1414, 1393, 1279, 1215, 1066, 1029, 888, 857, 829

Analyse élémentaire : C : 80,9 %, H : 8,9 %, N : 3,6 %

Point de fusion : 139,7°C

## Préparation de la polyimine (PI)



Dans un schlenk, 1,4 g (1R,2R)-N,N'-bis(4-bromobenzylidène)diaminocyclohexane (**8**) (3,12 mmol), 1,194 g de 1,4-diéthynyl-2,5-dioctyloxybenzène (**5**) (3,12 mmol), 150 mg de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,13 mmol) et 32 mg d'iodure de cuivre(I) (0,17 mmol) sont introduits. Deux cycles vide-azote sont effectués puis 80 mL de toluène et 32 mL de di-*isopropylamine* sont ajoutés sous azote. Le milieu réactionnel est chauffé à 70 °C pendant 3 jours. Le milieu réactionnel est ensuite concentré à sec puis repris dans du tétrahydrofurane, filtré et concentré à nouveau pour donner une solution épaisse de 10 mL. Le polymère est ensuite purifié sur colonne d'exclusion stérique (GPC préparative). Le polymère est récupéré sous forme d'un solide brun jaune avec un rendement de 53 %.

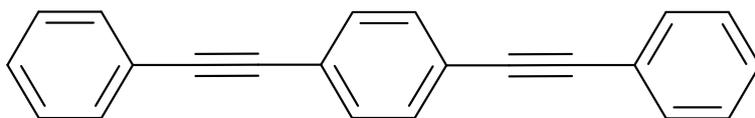
RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 0.83 (s, 6H, **CH<sub>3</sub>**), 1.15-1.55 (m, 22H, **CH<sub>2</sub> chaîne alkyle et cyclohexyles**), 1.70-1.90 (m, 10H, **CH<sub>2</sub> chaîne alkyle et cyclohexyles**), 3.40 (m, 2H, **-CH-N=CH-**), 3.99 (m, 4H, **OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>**), 6.97 (s, 2H, **Ar-H cycle central**), 7.51 (m, 8H, **Ar-H cycles extérieurs**), 8,17 (s, 2H, **-CH-N=CH-**)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 14,1 (**CH<sub>3</sub>**), 22,6 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>**CH<sub>2</sub>**), 24,4 (**CH<sub>2</sub> cyclohexyles**), 26,0 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>**CH<sub>2</sub>**), 29,2 (O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(**CH<sub>2</sub>**)<sub>3</sub>), 31,7 (OCH<sub>2</sub>**CH<sub>2</sub>**), 34,4 (**CH<sub>2</sub> cyclohexyles**), 67,9, 69,5 (O**CH<sub>2</sub>**), 73,8 (N-**CH**), 87,6 et 94,7 (**C acétyléniques**), 113,9, 116,8, 125,3, 127,8, 129,3, 131,6 et 135,9 (**Caro**), 153,6 (**COaro**), 160,0 (**CH=N**)

Infrarouge (ν cm<sup>-1</sup>) : 2927, 2855, 2206, 1644, 1604, 1557, 1514, 1495, 1470, 1415, 1377, 1276, 1218, 1067, 1029, 829

GPC : Mw=9984 ; Mn=7242 ; Mw/Mn=1,38 ; DPn=11

## Préparation du 1,4-bis(2-phenylethyl)benzène (HP)



1,4-bis(2-phenylethynyl)benzene  
Formula Weight : 278,35(2)  
Formula : C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>  
Composition : C 94,9% H 5,1%

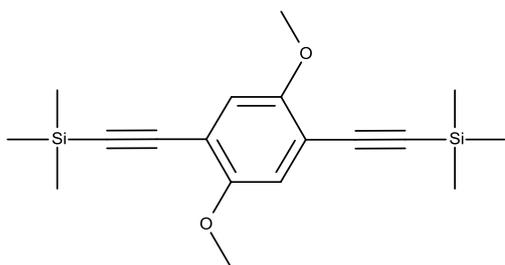
Dans un schlenk sous azote on introduit 2 g (8,5 mmol) de 1,4-dibromobenzène, 220 mg de Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> et 60 mg de CuI, 75 mL de THF anhydre et 120 mL de triéthylamine. Après ajout de 2 mL (20 mmol) de phénylacétylène, on chauffe à 70°C durant une nuit. Après retour à température ambiante, le produit est précipité dans le pentane et recristallisé dans le toluène pour conduire à 650 mg (Rendement 27%) de cristaux blancs.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 7,36–7,26 (m, 6 H), 7,56–7,51 (m, 8 H) : Conforme à W. Zhang, P. C. Huang, *Materials Chemistry and Physics*, **2006**, 96, 283-288

Infrarouge (ν cm<sup>-1</sup>) : 1591, 1515, 1439, 1404, 1102, 1068, 1017, 917, 837, 749, 687

Spectrométrie de masse haute résolution : Théorie : 278,10955 ; Expérience : 278,11064

## Préparation du 1,4-diéthynyl-2,5-diméthoxybenzène (10)

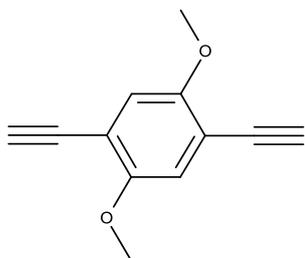


Formula Weight : 330,57(1)  
Formula : C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>  
Composition : C 65,4% H 7,9% O 9,7% Si 17,0%

Dans un schlenk de 150 mL, on introduit : 5 g de 1,4-dibromo-2,5-diméthoxybenzène (0,017 mol), 440 mg de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0,6 mmol) et 80 mg de CuI (0,3 mmol). Le tout est ensuite placé sous azote, puis on introduit 60 mL de triéthylamine et 7,3 mL de triméthylsilylacétylène (0,06 mol). Après 4 heures de réaction à 70°C, le milieu réactionnel est filtré sur silice puis le produit est purifié sur colonne de gel de silice (éluant : pentane/dichlorométhane). Le produit est ensuite solubilisé dans 25 mL de dichlorométhane, puis précipité dans le méthanol (500 mL). n obtient alors 4,5 g (Rendement : 80 %) d'un solide crème.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 0,26 (s, 18 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3,83 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 6,91 ((s, 2H, **Ar-H**) : Conforme à Y-L. Zhao, L. Liu, W. Zhang, C-H. Sue, Q. Li, O. Mijanica, O. Yaghi, J. Stoddart, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 13356-13380

## Préparation du 1,4-diéthynyl-2,5-diméthoxybenzène (11)

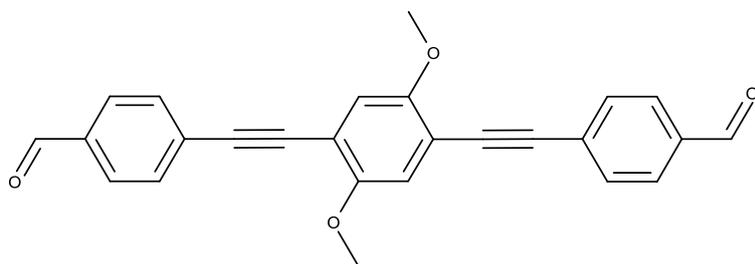


1,4-diethynyl-2,5-dimethoxy-benzene  
Formula Weight : 186,21(1)  
Formula : C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>  
Composition : C 77,4% H 5,4% O 17,2%

Dans un ballon de 250 mL, on introduit 2 g (9,5 mmol) de 1,4-diéthynyl-2,5-diméthoxybenzène (10). On inerte alors à l'argon, on introduit 100 mL de THF anhydre puis on ajoute 50 mL de méthanol dégazé et 3,7 mL d'une solution de potasse à 20 %. Après 1h30, on ajoute 200 mL d'eau, puis on extrait au dichlorométhane (250 mL au total). Après évaporation du solvant, le produit est purifié sur colonne de gel de silice (éluant : dichlorométhane) pour conduire à 0,79 g (Rendement : 69 %) d'un solide rose.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 3,4 (s, 2 H, **H** acétylénique), 3,86 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 6,98 ((s, 2H, **Ar-H**) : Conforme à Y-L. Zhao, L. Liu, W. Zhang, C-H. Sue, Q. Li, O. Mijanica, O. Yaghi, J. Stoddart, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 13356-13380

## Préparation du 4,4'-(2,5-bis(methoxy)-1,4-phénylène)bis(éthyne-2,1-diyl)dibenzaldéhyde (12)



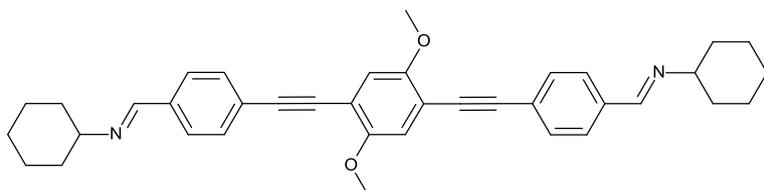
Formula Weight : 394,42(2)  
Formula : C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>  
Composition : C 79,2% H 4,6% O 16,2%

Dans un schlenk de 200 mL sont introduits 0,79 g de 1,4-diéthynyl-2,5-diméthoxybenzène (**11**) (4 mmol), 1,6 g de bromobenzaldéhyde (8,6 mmol), 120 mg de Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> et 0 mg de CuI. Le tout est placé sous azote et on ajoute 35 mL de THF anhydre et 40 mL de triéthylamine. Après 4 heures de réaction à 70°C on verse sur 200 mL d'eau et on extrait avec 3x50 mL de dichlorométhane. Après évaporation du solvant, une purification sur colonne de gel de silice (éluant : dichlorométhane) est réalisée. On obtient ainsi 1,02 g (Rendement : 83 %) d'un solide jaune.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 3,93 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 7,06 (s 2H, **Ar-H** cycle central), 7,71 (d, 4H, **Ar-H** cycles extérieurs), 7,88 (d, 4H, **Ar-H** cycles extérieurs), 10,02 (s, 2H, **H** aldéhydes)

Infrarouge (ν cm<sup>-1</sup>) : 2972, 2929, 2830, 2733, 2200, 1696, 1599, 1560, 1512, 1493, 1461, 1398, 1281, 1218, 1203, 1027, 881, 873, 827, 741

**Préparation de la N,N'-(4,4'-(2,5-bis(methoxy)-1,4-phénylène)bis(éthyne-2,1-diyl)bis(4,1-phénylène))bis(méthan-1-yl-1-ylidène)dicyclohexamine (Di<sub>1</sub>)**



Formula Weight : 556,74(3)  
Formula : C<sub>38</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
Composition : C 82,0% H 7,2% N 5,0% O 5,7%

Dans un schlenk de 100 mL on introduit 500 mg (1,3 mmol) de 4,4'-(2,5-bis(methoxy)-1,4-phénylène)bis(éthyne-2,1-diyl)dibenzaldéhyde (**12**), 0,7 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 35 mL de dichlorométhane. On ajoute ensuite 0,5 mL (4 mmol) de cyclohexylamine et on laisse à température ambiante pour une durée de 3 jours. Après filtration et évaporation du solvant, le produit est solubilisé dans 5 mL de dichlorométhane et précipité dans 100 mL de méthanol. On obtient ainsi 650 mg (Rendement : 92 %) de solide jaune.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 1-2 (m, 20H, **CH<sub>2</sub> cyclohexyles**), 3,2 (m, 2H, **-CH-N=CH-**), 3,91 (s, 6H, **OCH<sub>3</sub>**), 7,04 (s, 2H, **Ar-H** cycle central), 7,59 (d, 4H, **Ar-H** cycles extérieurs), 7,71 (d, 4H, **Ar-H** cycles extérieurs), 8,31 (s, 2H, **-CH-N=CH-**)

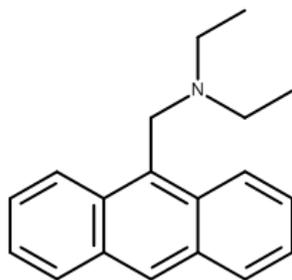
RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 24,8, 25,6, 34,3, (**CH<sub>2</sub> cyclohexyles**), 56,4 (**N-CH**), 70,1 (**OCH<sub>2</sub>**), 87,3 et 95,01 (**C acétyléniques**), 113,3 et 115,5 (**Caro** cycle central), 125, 12,9, 131,8 et 136,3 (**Caro** cycles extérieurs), 153,9 (**COaro**), 157,9 (**CH=N**)

Infrarouge (ν cm<sup>-1</sup>): 2927, 2854, 1633, 1602, 1556, 1513, 1492, 1463, 1450, 1399, 1345, 1279, 1220, 1183, 1070, 1039, 969, 854, 831, 743

Analyse élémentaire : C : 78,6 %, H : 7 %, N : 4,9 %

Point de fusion : 217°C

## Préparation du N-(anthracén-9-ylméthyl)diéthylamine (Ant1) :



### Ant1

Formula Weight : 263,38(2)

Formula : C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N

Composition : C 86,6% H 8,0% N 5,3%

Dans un tricol de 250 mL muni d'un réfrigérant, on introduit 3 g (13,2 mmol) de 9-chrométhylantracène, 2,1 g de carbonate de potassium (15 mmol) et 66 mg de iodure de cuivre (0,35 mmol). Le tout est placé sous argon, puis on ajoute 80 mL d'acétonitrile anhydre et 2 mL de diéthylamine. On chauffe ensuite à 50°C durant 4h30 puis, après retour à température ambiante, on verse sur 300 mL d'eau et on extrait la phase aqueuse avec 3x100 mL de dichlorométhane. La phase organique est ensuite séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis concentrée. Le produit obtenu est alors recristallisé dans un mélange éthanol/eau pour conduire à 3,1 g (Rendement : 89 %) d'aiguilles beiges.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 1,12 (t, 6H, N-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2,67 (q, 4H, N-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4,54 (s, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-N), 7,52 (m, 4H, Ar-H), 8 (d, 2H, Ar-H), 4,42 (s, 1H, Ar-H), 8,57 (d, 2H, Ar-H)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 12 (N-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 46,85 (N-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 50,33 (Ar-CH<sub>2</sub>-N), 125,01, 125,39, 125,71, 127,53, 129,15 et 131,63 (Caro)

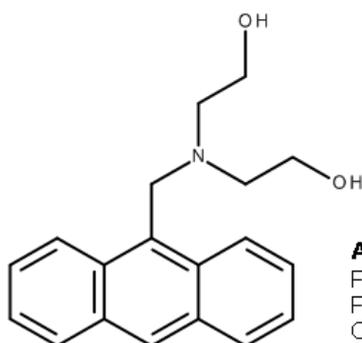
Infrarouge (ν cm<sup>-1</sup>) : 3048, 2964, 2937, 2832, 2786, 1621, 1520, 1443, 1382, 1342, 1290, 1245, 1192, 1161, 1111, 1081, 1063, 1027, 987, 891, 844, 792, 726, 710

Analyse élémentaire : C : 85,8 %, H : 7,9 %, N : 5,4 %

Spectrométrie de masse haute résolution : Théorie : 263,16740 ; Expérience : 263,16641

Point de fusion : 88,4°C

### Préparation du N-(anthracén-9-ylméthyl)diéthanolamine (Ant3) :



Dans un tricol de 250 mL muni d'un réfrigérant, on introduit 5 g (22 mmol) de 9-chorométhylantracène, 3,6 g de carbonate de potassium (26 mmol) et 100 mg de iodure de cuivre (0,5 mmol). Le tout est placé sous argon, puis on ajoute 150 mL d'acétonitrile anhydre et 24,7 g de diéthanolamine (44 mmol). On chauffe ensuite à reflux durant 5h puis, après retour à température ambiante, on verse sur 500 mL d'eau et le produit est filtré et lavé à l'eau et à l'acétonitrile glacé pour conduire à 5,8 g (Rendement : 89 %) d'un solide jaune pâle.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 2,02 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-OH), 2,85 (t, 4H, N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH), 3,56 (t, 4H, N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH), 4,73 (s, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-N), 7,58 (m, 4H, Ar-H), 8,03 (d, 2H, Ar-H), 8,03 (d, 3H, Ar-H)

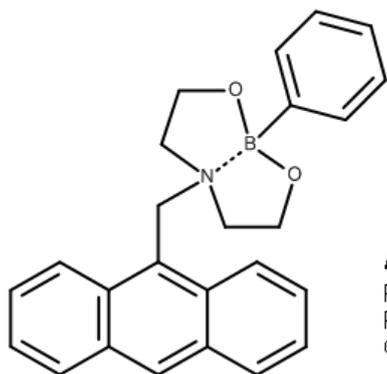
RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 51,51 (Ar-CH<sub>2</sub>-N), 55,77 (N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH), 59,64 (N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH), 124,15, 124,88, 126,15, 128,02, 129,07, 129,26, 131,14 et 131,38 (Caro)

Infrarouge (ν cm<sup>-1</sup>) : 3208, 3047, 2942, 2848, 2795, 1620, 1465, 1444, 1370, 1340, 1328, 1267, 1242, 1156, 1127, 1079, 1027, 996, 980, 892, 866, 843, 793, 727, 710

Analyse élémentaire : C : 75,5 %, H : 6,8 %, N : 4,8 %

Spectrométrie de masse haute résolution : Théorie : 295,15723 ; Expérience : 295,15590

## Préparation du 6-(anthracén-9-ylméthyl)-2-phényl-1,3,6,2-dioxazaborocane (Ant2)



### Ant2

Formula Weight : 381,27(2)

Formula : C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>BNO<sub>2</sub>

Composition : C 78,8% H 6,3% N 3,7% O 8,4% B 2,8%

Dans un montage de Dean-Stark, sont introduits : 300 mg (1,01 mmol) de **Ant3**, 120 mg (1 mmol) d'acide phénylboronique et 30 mL de toluène. Après 5h de reflux, on laisse refroidir le milieu réactionnel et des cristaux fluorescents se forment. Après filtration et lavage au toluène on obtient 250 mg (Rendement : 64 %) de cristaux translucides.

RMN <sup>1</sup>H (MeOD) : 2,81 (t, 4H, N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O), 3,56 (t, 4H, N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O), 4,74 (s, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-N), 7,35 (m, 3H, Ar-H phényle), 7,50 (m, 6H, Ar-H anthracène (4) et phényle (2)), 8,03 (d, 2H, Ar-H anthracène), 8,48 (s, 1H, Ar-H anthracène), 8,58 (d, 2H, Ar-H anthracène)

RMN <sup>13</sup>C (MeOD) : 50,47 (Ar-CH<sub>2</sub>-N), 55,08 (N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O), 58,68 (N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O), 123,89, 124,84, 126,70, 128,04 et 132,35 (Caro)

RMN <sup>11</sup>B (MeOD) : 28,99 (B sp<sup>2</sup>)

Infrarouge (ν cm<sup>-1</sup>) : 3049, 2982, 2938, 2889, 2855, 2835, 1622, 1590, 1522, 1493, 1446, 1433, 1357, 1211, 1155, 1084, 1067, 1010, 953, 895, 830, 795, 727, 705

Analyse élémentaire : C : 77,2 %, H : 6,1 %, N : 3,7 %

Spectrométrie de masse haute résolution : Théorie : 381,19046; Expérience : 381,18604

Point de fusion : 257,33°C





**Titre :** Développement de capteurs chimiques d'explosifs basés sur la détection par fluorescence

**Résumé :** Face à la menace croissante du terrorisme, il est essentiel de mettre en place des mesures de précaution et des moyens de surveillance permettant d'assurer la sécurité dans les lieux publics. Dans ce cadre, le CEA Le Ripault développe des systèmes de détection portatifs et autonomes dédiés à la détection d'explosifs en phase gazeuse. Cette thèse s'inscrit dans ce projet.

L'objectif de cette étude est de concevoir et d'étudier les propriétés de matériaux sensibles fluorescents dédiés à la détection de composés nitroaromatiques tel que le TNT. Ainsi, les propriétés de mise en forme et de détection de différents matériaux, sensibles aux composés nitroaromatiques, ont été étudiées. Après identification du matériau le plus efficace pour cette application, nous avons étudié sa stabilité et nous avons cherché à comprendre le mécanisme de détection associé à ce matériau fluorescent. Les performances du détecteur de composés nitroaromatiques, intégrant ce matériau, ont ensuite été évaluées.

**Mots clés :** Détection, Capteurs chimiques, Fluorescence, Explosifs, Composés nitroaromatiques.

**Title :** Development of explosives chemical sensors based on fluorescent detection

**Summary :** In order to overcome the growing threat of terrorism, it is essential to put into operation preventive measures and means of monitoring to ensure security in public areas. In this context, the CEA Le Ripault develops portable and self-contained detection systems dedicated to the detection of explosives in the gas phase. This PhD work is part of this project.

The objective of this study is to design and to assess the properties of fluorescent sensitive materials dedicated to the detection of nitroaromatic compounds such as TNT. Consequently, the ease of deposition, thin films properties and detection performances of several sensitive materials have been considered. After identification of the most effective material for this application, we studied its stability and we searched to understand the detection mechanism associated with this fluorescent material. Then, the performances of the device which incorporate this sensitive material have been evaluated for the detection of nitroaromatic compounds.

**Keywords :** Detection, Chemical sensors, Fluorescence, Explosives, Nitroaromatic compounds.