



HAL
open science

Synthèse et caractérisation photophysique de polymères fluorescents à base de polysiloxane pour la détection de composés nitroaromatiques.

Edouard Obert

► **To cite this version:**

Edouard Obert. Synthèse et caractérisation photophysique de polymères fluorescents à base de polysiloxane pour la détection de composés nitroaromatiques.. Autre. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2008. Français. NNT: . tel-00326795

HAL Id: tel-00326795

<https://theses.hal.science/tel-00326795>

Submitted on 5 Oct 2008

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

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

**THESE DE DOCTORAT
DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN**

Présentée par

Monsieur Edouard OBERT

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN

Domaine :
CHIMIE

Sujet de la thèse :

Synthèse et caractérisation photophysique de polymères fluorescents à base de polysiloxane pour la détection de composés nitroaromatiques.

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau le 4 avril 2008 devant un jury composé de :

Isabelle LEDOUX	Professeur – ENS Cachan	
Thu-Hoa TRAN THI	Directrice de recherche - CNRS	Rapporteur
Monique MAUZAC	Directrice de recherche - CNRS	Rapporteur
Isabelle LERAY	Chargée de recherche - CNRS	
Pierre LE BARNY	Chercheur – Thales R&T – France	
Robert PANSU	Directeur de recherche – CNRS	Directeur de thèse

Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaire et Macromoléculaire
(ENS CACHAN/CNRS/UMR 8531)
61, avenue du Président Wilson, 94235 CACHAN CEDEX (France)

A mes parents et à mon frère,
A Gaëlle,

C'est le boulot qu'on ne commence jamais qui est le plus long à terminer

John R. R. TOLKIEN, Le Seigneur des Anneaux 1954

Le monde de la fluorescence est un monde de couleur et de beauté. Dans l'obscurité, les teintes habituellement perçues au jour disparaissent. Alors, seules les intenses couleurs des substances fluorescentes effleurés par un rayon ultraviolet émettent une saisissante clarté.

Sterling GLEASON, 1960

Remerciements :

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie des Matériaux Organiques au sein de l'entreprise Thales Research & Technology – France pour la partie synthèse et caractérisation physico-chimique et au laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan pour les caractérisations photo-physiques.

Je tiens à exprimer ma plus sincère gratitude à Pierre LEBARNY pour avoir encadré et guidé ce travail de thèse. Je te remercie de m'avoir transmis une partie de tes immenses connaissances dans le domaine de la chimie pour l'électronique et pour l'optique. Ta disponibilité sans faille et pour le moins exceptionnelle a permis à cette thèse d'être ce qu'elle est. Je tiens aussi à associer à ces remerciements Robert PANSU pour avoir endossé la charge de directeur de cette thèse. Son aide précieuse m'a permis d'appréhender les subtilités de la fluorescence moléculaire. De plus, son enthousiasme pour mon travail m'a permis de conserver ma motivation tout au long de ces trois ans.

Je remercie le chef du département d'optique de TRT, Jean Paul CASTERA et le directeur du PPSM, Jacques DELAIRE, pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires respectifs.

Je remercie Thu-Hoa TRAN THI et Monique MAUZAC qui ont accepté de juger mon travail en tant que rapporteur ainsi qu'Isabelle LEDOUX qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Enfin, Isabelle Leray a aussi participé à ce jury et je l'en remercie. J'ai beaucoup apprécié ses conseils et ses encouragements au cours de ces trois années.

Je voudrais remercier toutes les personnes qui ont contribué à la réussite de ce travail, en particulier le personnel du LITEN au CEA du Saclay : Vesna SIMIC pour sa gestion sans faille du projet DETEX et sa sympathie, Olivier COLOMBANI pour son amitié ainsi que pour m'avoir initié à la microcalorimétrie de titration isotherme, Bernard GEFFROY et Noella LEMAITRE pour leur aide pour les nombreuses mesures de rendement quantique de fluorescence à l'état solide. Je tiens aussi à remercier chaleureusement Laurent BOUTEILLER de m'avoir dirigé vers l'entreprise Thales pendant mon stage de DEA et de m'avoir accueilli dans son laboratoire pendant le déménagement de TRT à Palaiseau.

Mes plus sincères remerciements s'adressent à toutes les personnes du laboratoire PPSM pour leur aide et leur soutien pendant tout le temps que j'ai passé là-bas. Je tiens à remercier tout particulièrement Jean Alexis SPITZ pour m'avoir appris en laboratoire les

rudiments de la fluorescence résolue dans le temps et pour sa bonne humeur, Jean Jacques VACHON pour avoir si souvent réaligné le laser Titane-Saphir (JJ, il y a plus de photons !), Gilles CLAVIER pour ses calculs de modélisation moléculaire et enfin tous les autres pour leur accueil et leur sympathie : Rachel, Carine, Sophie, Vincent, Minh, Ruri, Gabriel ...

Je tiens à remercier tout particulièrement les différentes personnes du laboratoire de chimie de TRT qui m'ont permis de travailler dans une ambiance agréable et à qui je dois une partie de la réussite de cette thèse. Je ne peux que commencer par l'incomparable Françoise SOYER dont la bonne humeur, la connaissance du labo et des rouages de TRT ont été un soutien tout le long de ces trois ans. Je témoigne également toute ma gratitude à Evelyne CHASTAING pour son aide dans les expériences de SAW et pour sa gentillesse, à Marie VERGNOLLE pour son incroyable sourire et à Vincent RACHET, chimiste d'adoption, pour son soutien scientifique et son aide pendant et après cette thèse.

Merci enfin à la fabuleuse équipe de thésards qui a fait de ces trois années bien autre chose que seulement trois ans d'études supplémentaires : honneur aux filles, avec Céline, grande bavarde devant l'éternel pour nos discussions lorsque je n'avais pas envie de bosser et pour m'avoir fourni le mode d'emploi de l'organisation d'un mariage et Noémie, la grande fan de chat pour avoir su mettre l'ambiance et poussé pour l'organisation des événements de ces 3 ans. Et les garçons maintenant : Vincent, le gars du premier étage qui a tenté de me convaincre pendant 3 ans que « les Start-up, c'est bien » et grand joueur pour nos parties de EVO et de Trône de fer ; Laurent pour m'avoir accueilli à TRT et m'avoir donné quelques conseils sur son fonctionnement, Nico, le roi de la boîte à Chaos, pour nos discussions scientifiques devant la machine à café (les capteurs chimiques, c'est mieux ;-p) et pour son amitié, Johan, l'informaticien pour son aide sur l'ACP et pour avoir supporté mes nombreux tests de BDs sur le chemin entre TRT et la gare et enfin Sébastien, le bout en train pour son humour et les nombreuses démos de son démonstrateur (Oh, le beau arc en ciel !).

Ah, oui, il me reste à remercier tous ceux, sans rapport avec le boulot mais oh combien utiles à son bon déroulement. Merci tout d'abord à toute ma famille et en particulier à mes parents sans qui je ne serais pas là (forcement) et qui m'ont toujours soutenu dans tous mes choix mais aussi dans la vie de tous les jours, ma reconnaissance vous est éternelle, et mon frère qui a su m'apprendre que la vie n'est pas toute rose et qu'il faut savoir se battre pour réussir. Je remercie aussi et surtout Gaëlle pour son amour et son soutien pendant toute cette thèse et surtout pendant la rédaction du présent manuscrit : je ne sais pas si j'y serais arrivé sans toi. Je vais terminer par la longue liste de tous mes amis sans quoi la vie ne vaudrait pas la peine d'être vécue et qui ont aussi ajouté leur pierre à cette thèse : Alex (l'ami de toujours), l'incomparable Jej', et dans le désordre Max et Fanny, Greg, Philou, Sylvaine, Nanou, Xavier et Céline, Xav, Momow, Agnes, Béné, Caro, Armen, Aurélie, Sandrine et Matthieu, Hélène, Sophie et Damien, Maud et Julien, et tous ceux que j'ai oubliés car il y en a, j'en suis sûr.

Table des matières

Introduction générale.....	5
Chapitre 1 : Etat de l'art.....	9
I Les explosifs.....	9
I.A Les différents types d'explosifs.....	9
I.A.1 Les explosifs minéraux.....	9
I.A.2 Les explosifs organiques.....	10
I.B Le 2,4,6-trinitrotoluène.....	11
II La détection de traces d'explosifs dans l'air.....	13
II.A Les capteurs biologiques.....	13
II.A.1 Le chien.....	13
II.A.1.1 Le système olfactif du chien.....	13
II.A.1.2 Performances et limitations.....	14
II.A.2 Les autres systèmes biologiques.....	15
II.B Les nez électroniques.....	15
II.B.1 Les capteurs acoustiques et gravimétriques.....	15
II.B.1.1 Les capteurs à ondes acoustiques de surface.....	15
II.B.2 Les microcantilevers.....	20
II.B.3 Les capteurs électriques.....	23
II.B.3.1 Les capteurs capacitifs.....	23
II.B.3.2 Les capteurs résistifs.....	24
II.B.4 Les capteurs optiques.....	25
II.B.4.1 Rapide rappel théorique sur la fluorescence ^[32]	25
II.B.4.2 Les capteurs à base d'extinction de fluorescence.....	25
II.B.4.3 Les capteurs basés sur l'exaltation de la fluorescence.....	32
II.B.5 Autres systèmes physiques de détection de traces.....	34
II.B.5.1 Spectrométrie de mobilité ionique (IMS).....	34
II.B.5.2 La spectrométrie de masse.....	34
II.B.5.3 La spectroscopie infra-rouge à l'aide de laser à cascade quantique.....	35
III La détection massive : rapide tour d'horizon des techniques employées.....	36
III.A Les rayons X.....	36
III.B Les ondes térahertz.....	37
III.C Les ondes millimétriques.....	38
IV Conclusion.....	39
Chapitre 2 : Rappels de photophysique.....	43
I Molécule en solution.....	43
I.A Niveaux d'énergie d'une molécule.....	43
I.B Absorption de la lumière.....	44
I.C Processus de désexcitation.....	47
I.D Anisotropie de fluorescence.....	49
I.E Utilisation de la fluorescence pour sonder l'environnement d'une molécule.....	50
II Le solvatochromisme.....	52
II.A Notion de cage de solvant.....	52
II.B Solvatochromisme positif et négatif.....	54

II.C	Théorie du solvatochromisme. Déplacement de Stokes	55
II.C.1	Champ de réaction du solvant.	55
II.C.2	Expression du champ de réaction en fonction des paramètres du solvant : modèle du continuum diélectrique.....	56
II.C.3	Théorie des déplacements solvatochromiques	57
II.C.3.1	Réorganisation de la cage de solvant après absorption et émission d'un photon	57
II.C.3.2	Modélisation du solvatochromisme	58
II.D	Phénomène de fluorescence double : les TICT et les PICT.	60
II.D.1	Les états à transfert de charge intramoléculaire tordu (TICT)	60
II.D.2	Les états à transfert de charge intramoléculaire plan (PICT)	61
II.E	Echelle empirique de polarité $E_T(30)$	62
III	Assemblées de fluorophores.....	64
III.A	Forces d'interaction.....	64
III.B	Transfert d'énergie.....	65
III.C	Niveau d'énergie de l'exciton	68
III.C.1	Cas de deux molécules	68
III.C.2	Cas de N molécules	70
III.D	Fluorescence à l'état solide.....	71
Chapitre 3 : Problématique.....		75
I	Inconvénients des polymères fluorescents conjugués.....	75
II	Cahier des charges.....	76
III	Solution sélectionnée.....	77
III.A	Les polysiloxanes.....	77
III.A.1	Structure chimique des polysiloxanes.....	77
III.A.2	Flexibilité de la chaîne polymère	78
III.A.3	Stabilité thermique.....	79
III.A.4	La perméabilité des polysiloxanes	80
III.B	Le fluorophore 4-amino-1,8-naphtalimide.....	80
III.B.1	Structure chimique	80
III.B.2	Propriétés photophysiques	81
III.B.3	Extinction de fluorescence en présence de 2,4-dinitrotoluène	81
III.C	Les alcools fluorés	82
Chapitre 4 : Etude des 4-amino-1,8-naphtalimide.....		85
I	Généralités et applications.....	85
II	Synthèse.....	87
III	Etude des propriétés photophysiques de quelques aminonaphtalimides en solution.....	88
III.A	Présentation des molécules étudiées	88
III.B	Etudes générales dans le dichlorométhane et le squalane.....	89
III.C	Etude du solvatochromisme de quelques aminonaphtalimides	93
IV	Etude des 4-aminonaphtalimides à l'état solide	100
IV.A	Etude des ANI en film et de leur sensibilité à l'eau	101
IV.A.1	Mise en place des films	101
IV.A.2	Caractéristiques spectroscopiques des films de ANI	102
IV.A.3	Fluorescence résolu dans le temps en film et influence de l'eau	104
IV.A.3.1	Etude des molécules de (Allyl)ANI et de (Me-Allyl)ANI	104
IV.A.3.2	Etude de la molécule de (tBu)ANI en film et à l'état cristallin	107
IV.B	Optimisation du rendement quantique de fluorescence à l'état solide : influence de l'encombrement de l'ANI.....	110
IV.B.1	Molécules étudiées.....	110
IV.B.2	Rendement de fluorescence à l'état solide.	111
V	Conclusion.....	112

Chapitre 5 : Synthèse et caractérisation des polysiloxanes-aminonaphtalimide	115
I Synthèse.....	116
I.A Choix de l'hydrosilylation.....	117
I.B Structure et synthèse des greffons utilisés	119
I.B.1 Les greffons 4-amino-1,8-naphtalimide.....	119
I.B.2 Greffons pour améliorer l'affinité du polymère pour le 2,4-DNT	121
I.B.2.1 Le greffon de type hexafluoroisopropanol	121
I.B.2.2 Les calixpyrroles.....	122
I.C Structure des poly(diméthyl-co-hydrométhyl)siloxanes commerciaux utilisés ..	122
I.D Problématiques du greffage sur un polymère	123
I.E Greffage des fonctions 4-amino-1,8-naphtalimide à l'aide de différents catalyseurs	124
I.E.1 Considérations générales sur l'hydrosilylation ^[5]	124
I.E.1.1 Le mécanisme de Chalk-Harold.....	124
I.E.1.2 Réactivité des silanes : considérations générales.....	126
I.E.2 Méthodologie de l'étude	126
I.E.3 Le catalyseur de Speier : rappels bibliographiques.....	128
I.E.4 Le catalyseur de Karstedt.....	129
I.E.4.1 Description du catalyseur et mécanisme : rappels bibliographiques	129
I.E.4.2 Utilisation du catalyseur pour la synthèse de polymères.....	131
I.E.5 Le catalyseur Platine sur Charbon.....	132
I.E.5.1 Court rappel bibliographique.....	132
I.E.5.2 Utilisation du catalyseur.....	132
I.E.6 Le catalyseur Platine-carbène	133
I.E.6.1 Description du catalyseur et rappels bibliographiques	133
I.E.6.2 Synthèse du catalyseur Pt-carbène	136
I.E.6.3 Tests préliminaires sur le catalyseur Pt-Carbène.....	138
I.E.6.4 Utilisation du Pt-Carbène pour la greffage d'aminonaphtalimides	139
I.E.6.5 Greffage de l'allylhexafluoroisopropanol	145
I.F Purification des polymères	146
II Caractéristiques physico-chimiques des polymères synthétisés	147
II.A Notation	147
II.B Caractérisation par spectrométrie infrarouge.....	148
II.C Caractérisation par spectrométrie RMN	149
II.C.1 RMN ¹ H.....	149
II.C.1.1 Analyse générale des spectres RMN ¹ H	149
II.C.1.2 Etude de l'intégration des protons en α du silicium	150
II.C.2 RMN ²⁹ Si	153
II.D Propriétés thermiques des polymères synthétisés.....	153
II.D.1 Analyse enthalpique différentielle (AED).....	153
II.D.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)	155
III Caractéristiques photophysiques des polymères synthétisés.....	156
III.A Etude en film	156
III.A.1 Généralités sur la fluorescence des polymères synthétisés en film	156
III.A.2 Etude des transferts d'énergie dans les films de polymère	157
III.A.2.1 Etude de la relaxation d'anisotropie	157
III.A.2.2 Etude du phénomène de solvation.....	159
III.A.3 Rendement de fluorescence à l'état solide	165
III.B Etude en solution	166
III.B.1 Fluorescence du polymère en solution	167
III.B.2 Etude de l'anisotropie de fluorescence en solution	168
IV Conclusion.....	169

Chapitre 6 : Détection du 2,4-DNT à l'aide des polymères synthétisés.....	173
I Méthodologie de l'étude.....	173
I.A Détermination des interactions entre un fluorophore et un inhibiteur en solution	174
I.B Détermination de l'efficacité de fluorescence des polymères en film	176
I.C Montage expérimental.....	178
II Tests préliminaires sur le Polystyrène-Naphtalimide	180
II.A Présentation rapide du polystyrène-naphtalimide	180
II.B Influence du 2,4-DNT sur la fluorescence du PSt-NI	181
II.B.1 Etude de l'interaction polymère/2,4-dinitrotoluène en solution	181
II.B.2 Etude de l'interaction entre le polymère en film et du 2,4-dinitrotoluène ..	183
II.C Influence de la plastification sur efficacité du PSt-NI	184
II.C.1 Influence de la plastification sur les propriétés photophysiques.....	184
II.C.2 Influence sur la détection du 2,4-DNT	186
II.D Influence de l'épaisseur du film utilisé	187
II.E Etude de la réversibilité de l'extinction.....	189
III Etude de l'influence du 2,4-DNT sur les polysiloxanes-aminonaphtalimide	190
III.A Polymères testés.....	190
III.B Etude de l'interaction polymère/2,4-dinitrotoluène en solution	190
III.C Etude de l'interaction entre le polymère en film et le 2,4-dinitrotoluène	191
III.D Etude de la réversibilité	193
IV Comparaison de l'efficacité des polymères obtenus	194
IV.A Le 3D-PPE.....	194
IV.B Comparaison.....	195
V Conclusion.....	197
 Conclusion	 199
 Annexe A : Protocoles expérimentaux.....	 205
 Annexe B : Montage de spectroscopie résolue dans le temps en cuve	 217
 Annexe C : Montage de mesure du rendement quantique de fluorescence en phase solide	 221

Introduction générale

Durant le XX^e siècle, le monde a connu de très nombreux conflits armés sanglants : les première et seconde guerres mondiales, les guerres de Corée, du Vietnam et d'Afghanistan pour ne citer que les plus importants. Ces guerres ont encore de nombreuses conséquences au XXI^e siècle. Le règlement imparfait de certains de ces conflits a permis l'apparition d'une nouvelle forme de terrorisme, dont les exemples les plus visibles sont perpétrés par le groupe terroriste Al-Qaida apparu suite au conflit en Afghanistan. Ce groupe est responsable des attentats du 11 septembre 2001 aux USA mais aussi plus récemment des attentats de Madrid et de Londres. Cette menace terroriste croissante nécessite la mise en place de mesures de précaution de plus en plus importantes pour sécuriser les infrastructures critiques : aéroports, gares ferroviaires et routières, bâtiments administratifs ... Par ailleurs, les guerres laissent très souvent derrière elles des millions de mines anti-personnelles. On estime que quelques 60 millions de mines jonchent le sol de plus de 70 pays de toutes les régions de la planète, tuant ou mutilant une personne toutes les trente minutes. Les victimes sont généralement des femmes, des enfants et des agriculteurs de pays en voie de développement.^[1] Malheureusement, les opérations de déminages sont extrêmement coûteuses aussi bien en temps qu'en argent puisque que l'on estime le coût du déminage à 1000 \$ par unité alors que le prix d'une mine anti-personnelle varie entre 3 et 15 \$.^[2]

Jusqu'à très récemment, la protection des infrastructures et le déminage ont reposé presque exclusivement sur l'utilisation de l'odorat exceptionnel du chien. Cependant, les progrès de la science permettent d'envisager la mise en place de nouveaux capteurs efficaces pour lutter contre ces menaces. De très nombreux types de capteurs sont développées dans le monde. Il est possible de les classer en deux grandes familles : les capteurs physiques « en masse » qui cherchent à discriminer la composition atomique particulière des explosifs et les nez électroniques qui cherchent à imiter les nez biologiques en captant les molécules d'explosifs présentes dans l'air.

Ces capteurs chimiques sont des dispositifs destinés à renseigner son utilisateur sur la présence d'une espèce chimique particulière dans son environnement immédiat. Ils fonctionnent tous sur le même principe. La mise en contact d'une molécule et d'une couche sensible située à l'interface entre le corps du capteur et le milieu ambiant, modifie une propriété physico-chimique de cette couche sensible (rendement de fluorescence, conductivité, indice ...). La modification de la propriété de la couche sensible doit ensuite être détectée et convertie en un signal électrique ou optique directement analysable, grâce à un dispositif adéquat qui se nomme transducteur. Enfin, le signal transmis est analysé et

transformé en une information qui doit être claire pour l'utilisateur. Outre ces trois fonctions – reconnaissance, transduction et traitement de données – nécessairement présentes dans tout capteur, une fonction de filtrage, placée entre la couche sensible et le milieu ambiant peut permettre d'accroître la sélectivité et une fonction d'amplification peut s'avérer utile pour augmenter la sensibilité. L'amplification peut être obtenue en amont du transducteur, par un mécanisme chimique, biochimique ou photophysique (transfert d'énergie ...), ou bien en aval, grâce à un dispositif électronique.

Ce travail de thèse s'est inscrit dans le projet européen DETEX qui a pour objectif le développement de nouveaux capteurs de gaz aux performances optimisées pour la détection de traces d'explosifs. Ce nouveau type de capteur chimique se base sur l'association et l'intégration de deux matériaux innovants : un polymère hautement sélectif dit « à empreintes moléculaires » et un polymère luminescent hautement sensible répondant à la présence de nitroaromatiques (TNT, 2,4 dinitrotoluène ou 1,3-dinitrobenzène) par extinction de fluorescence.

Les membranes à empreinte moléculaire (ou MIP pour « molecularly imprinted polymer » en anglais) sont des polymères réticulés de telle manière à créer des cavités montrant une affinité particulière, soit pour une molécule donnée soit pour une famille de molécule.^[3, 4]

Nous nous sommes concentrés sur la mise au point du polymère fluorescent sensible à la présence de composés nitroaromatiques. La fluorescence de ces polymères diminue en présence de ce polluant. Le signal chimique est ainsi transformé en signal optique qui peut être suivi grâce à un photomultiplicateur. Swager et al. ont démontré la faisabilité de capteurs à base d'extinction de fluorescence pour détecter des composés nitroaromatiques. De très bons niveaux de sensibilités ont été obtenues par cette méthode.^[5-7] Ces travaux ont débouché sur la commercialisation par la société Nomadics d'un capteur nommé Fido. Ces capteurs sont basés sur l'utilisation de polymères π -conjugués ayant une affinité particulière pour les nitroaromatiques. Ces polymères conjugués souffrent cependant de quelques limitations. Nous allons donc ici explorer une autre voie qui consiste à greffer des molécules fluorescentes sur un polymère à très faible température de transition vitreuse.

Ce manuscrit est divisé en 6 chapitres :

- Le premier chapitre sera consacré à l'examen de la problématique de la détection d'explosif. Nous effectuerons dans un premier temps une description des différents types d'explosifs existants. Cette étude nous amènera à prendre en compte les difficultés liées à la détection d'explosif, en premier lieu leur très faible pression de vapeur saturante. Nous verrons ensuite en quoi le 2,4-dinitrotoluène (2,4-DNT) est un analyte de choix pour un capteur d'explosif. Nous décrirons enfin les différentes techniques existantes qui permettent de détecter les explosifs en commençant par les nez électroniques puis plus rapidement la détection massive.

- Le deuxième chapitre sera consacré au rappel de quelques notions fondamentales de photophysique qui seront utilisées dans la suite du manuscrit. Nous étudierons en particulier le solvatochromisme, c'est à dire l'influence des solvants sur les spectres et les déclins de fluorescence de certains chromophores. Puis nous décrirons les effets qui entrent en action lorsque deux fluorophores sont mis l'un à côté de l'autre en milieu condensé, par exemple sous forme cristalline.
- Dans le troisième chapitre, nous mettrons tout d'abord en place le cahier des charges pour obtenir un polymère susceptible de constituer une bonne couche sensible pour la détection de composés nitroaromatiques par extinction de fluorescence. Dans un deuxième temps nous décrirons les solutions sélectionnées pour remplir ce cahier des charges.
- Le quatrième chapitre sera une étude approfondie des chromophores utilisés. Nous réaliserons dans un premier temps une étude photophysique complète de ces molécules en solution. Nous verrons en quoi la polarité du solvant influe de manière très important sur ces composés. Nous observerons ensuite leurs propriétés de fluorescence à l'état solide, sous forme cristalline et amorphe.
- Le chapitre 5 présentera la synthèse et les caractérisations physicochimiques et photophysiques des polymères à base d'amino-naphtalimide étudiés pendant cette thèse. Nous décrirons dans un premier temps la synthèse de ces polymères par hydrosilylation en nous attachant tout particulièrement à analyser les problèmes rattachés à la synthèse de ces polymères complexes. Nous présenterons ensuite les propriétés du matériau polymère obtenu. L'étude photophysique qui suivra permettra de quantifier les transferts d'énergie qui ont lieu au sein de ces polymères, et qui font espérer une amplification significative du signal d'inhibition de fluorescence.
- Le sixième et dernier chapitre sera constitué par l'étude de l'influence du 2,4-DNT sur la fluorescence des polymères obtenus. Cette étude débutera par une étude approfondie à l'état solide et en solution d'un polymère dérivé du polystyrène synthétisé avant le début de cette thèse. Une étude similaire sera ensuite réalisée sur les polymères à base de polysiloxane dont les propriétés sont les plus encourageantes.

- [1] P. Le Barny, E. Obert, V. Simic, I. Leray, La détection d'explosifs :Vers de nouvelles solutions technologiques, *L'Act. Chim* **2007**, 308-309, 104.
- [2] A. M. Rouhi, Land Mines: Horrors begging for solutions, *Chemical and Engineering News* **1997**, 75, 10 March.
- [3] A. G. Mayes, K. Mosbach, Molecularly imprinted polymers: useful materials for analytical chemistry?, *trends in analytical chemistry* **1997**, 16, 321.
- [4] T. Takeuchia, J. Haginaka, Review : Separation and sensing based on molecular recognition using molecularly imprinted polymers, *J. Chrom. B* **1999**, 728, 1.
- [5] Q. Zhou, T. M. Swager, Methodology for Enhancing the Sensibility of fluorescent chemosensors: Energy Migration in Conjugated Polymers, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7017.
- [6] J.-S. Yang, T. M. Swager, Porous Shape Persistent Fluorescent Polymer Films: An approach to TNT Sensory Materials, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5321.
- [7] J.-S. Yang, T. M. Swager, Fluorescent Porous Polymer Films as TNT Chemosensors: Electronic and Structural Effects, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11864.

Chapitre 1 : Etat de l'art

I Les explosifs

I.A Les différents types d'explosifs

Un explosif est un composé chimique défini ou un mélange de corps susceptible lors de leur transformation, de dégager en un temps relativement court, un grand volume de gaz porté à haute température, ce qui constitue une explosion. On peut diviser le monde des explosifs selon leur puissance. Les moins puissants sont appelés explosifs déflagrants, ils sont utilisés principalement comme feux d'artifice et pétards, mais aussi comme propulseurs à réaction, voire même parfois pour accomplir certains actes terroristes. Les plus puissants, les explosifs brisants, sont caractérisés par une vitesse de détonation (vitesse de déplacement de la zone de combustion) qui dépasse $6050\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Ils sont généralement utilisés dans le domaine militaire ou dans le bâtiment et possèdent un potentiel de destruction bien supérieur. D'un point de vue chimique, il existe deux principaux types d'explosif, les explosifs minéraux et les explosifs organiques.

I.A.1 Les explosifs minéraux

L'explosif le plus connu et le plus ancien est la poudre à canon (ou poudre noire). Elle a été inventée en Chine au 11^e siècle et est restée le seul explosif connu avec le feu grégeois jusqu'au début du 19^e siècle. C'est un mélange de salpêtre (KNO_3), de soufre et de charbon de bois. Son utilisation est très dangereuse car son explosion peut être initiée par une simple étincelle. Ces derniers temps, les explosifs minéraux ont été largement supplantés par les explosifs organiques. Néanmoins, il existe encore un certain nombre de ces composés utilisés à l'heure actuelle. On peut par exemple citer le fulminate de mercure ($\text{Hg}(\text{CNO})_2$), l'azoture de plomb (PbN_6), employés dans les amorces et les détonateurs, et tous les nombreux explosifs contenant du nitrate de potassium ou d'ammonium. Nous ne nous intéresserons pas plus longuement à ce type d'explosifs car ils ne sont pas concernés par notre étude, leur pression de vapeur saturante étant trop faible pour espérer être détectés.

I.A.2 Les explosifs organiques

Les explosifs organiques sont plus récents. Ils apparurent à partir de 1830 avec la révolution de la chimie moderne, en particulier en 1834 lorsque Eilhard Mitscherlich mis au point la nitration du benzène. Du fait de la forte demande en colorants organiques qui existait à cette époque, de nombreux nouveaux produits chimiques furent synthétisés, parmi lesquels un bon nombre se révélèrent être des explosifs. Le nombre de molécules explosives connues s'élève à 20 000 substances, dont 600 ont été ou pourraient être utilisées en tant qu'explosif militaire ou industriel.^[1] Mais la vraie révolution fut la découverte de la nitroglycérine par Ascanio Sobrero en 1847, entraînant l'invention de la dynamite en 1867. Depuis, de très nombreux explosifs organiques ont été mis au point. Ils peuvent être classés en 4 familles chimiques distinctes :

- Les esters nitrés ($R-O-NO_2$) : nitroglycérine (NG), penthrite (PETN)
- Les nitramines (R_2-N-NO_2) : cyclotriméthylènetrinitramine (RDX) cyclotétraméthylène-tétranitramine (HMX)
- Les peroxydes : ($R-O-O-R$) : triperoxyde de triacétone (TATP)
- Les nitroaromatiques ($R-NO_2$) : 2,4,6-trinitrotoluène (TNT) 2,4,6-trinitrophénol (TNP)

La plupart des explosifs classiques ont une pression de vapeur saturante très faible (voir Figure I.2). Cela les rend difficilement détectables. Heureusement, ces composés contiennent souvent des impuretés plus volatiles ou encore des marqueurs introduits lors de leur fabrication (par exemple le DMNB : 2,3-diméthyl-2,3-dinitrobutane). Grâce à cela, ils sont relativement plus aisément détectables.

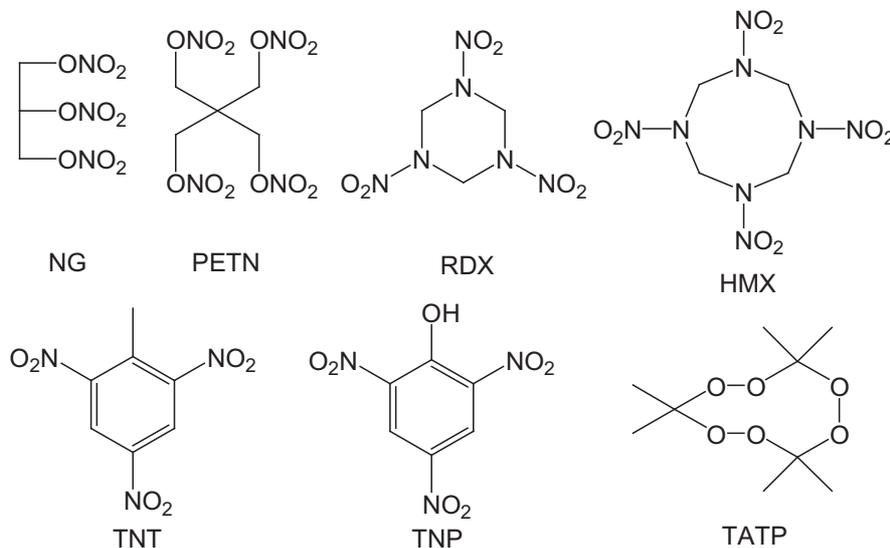


Figure I.1 : Structures chimiques de quelques explosifs.

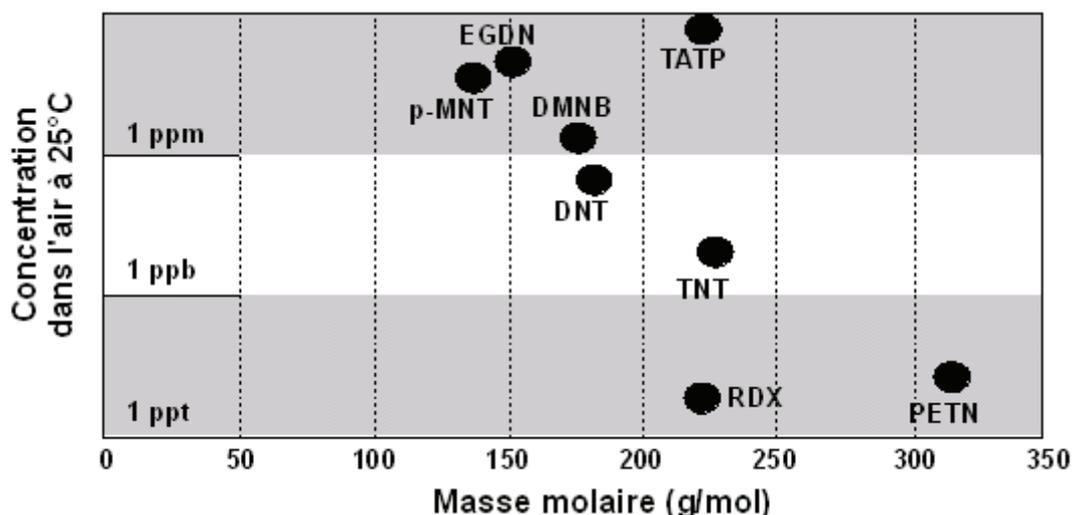


Figure I.2 : Masse molaire et pression de vapeur saturante de quelques explosifs et marqueurs d'explosif.

I.B Le 2,4,6-trinitrotoluène

Le 2,4,6-trinitrotoluène (TNT) a été découvert en 1863 par le chimiste allemand Joseph Wilbrand. En raison de la difficulté à mettre au point un détonateur efficace, son potentiel explosif n'a pu être observé que plusieurs années plus tard. Il était en effet beaucoup moins sensible mais aussi moins puissant que d'autres explosifs. Cependant, il est stable et peu sensible aux chocs, au transport et à la présence de métaux. Ses propriétés et son faible coût ont fait du TNT l'un des explosifs les plus utilisés de par le monde.

Le TNT peut être utilisé pur ou mélangé à d'autres explosifs sous la forme de pains de plastiques. Le Tableau I.1 présente une liste représentative mais non-exhaustive d'explosifs Brisants militaires organiques. Le TNT est présent dans la plupart de ces mélanges d'explosif. Il est en outre le constituant principal de plus de 120 millions de mines n'ayant pas explosé à travers 70 pays dans le monde.^[2] C'est pourquoi le TNT est un composé de choix à détecter pour les nez électroniques.

Explosif	Composition principale
C-2	RDX + TNT + DNT + NC + MNT
C-3	RDX + TNT + DNT + Tétryl + NC
C-4	RDX + Polyisobutylène + Pétrole
Cyclotol	RDX + TNT
DBX	TNT + RDX + AN + Al
HTA-3	HMX + TNT + Al
Pentolite	PETN + TNT
PTX-1	RDX + TNT + Tétryl
PTX-2	RDX + TNT + PETN
Tetryol	TNT + Tétryl

Tableau I.1 : Composition typique de quelques explosifs militaires classiques.^[3]

Les nitroaromatiques sont aussi connus pour leur toxicité. Les risques associés à leur libération dans l'environnement, à partir de sites militaires ou d'anciens champs de bataille sont donc importants. Une caractéristique importante des nitroaromatiques est en effet de pénétrer rapidement dans la peau. Ils peuvent causer entre autre la formation de méthémoglobine en cas de forte exposition et une anémie en cas d'exposition chronique. Le 2,4,6-TNT peut facilement polluer les réserves d'eau potable souterraines. Il a été classé comme toxique à une concentration supérieure à $2\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ par l'agence de protection environnementale américaine.^[4] On rapporte de nombreux morts parmi les personnes ayant travaillé avec le TNT avant les années 1950. De plus, ces composés sont malheureusement le plus souvent résistants aux traitements biologiques classiques. Ils restent donc dans la biosphère où ils constituent une source de pollution durable due à leurs effets toxiques et mutagènes sur les animaux, les algues et les microorganismes.^[5]

La tension de vapeur du TNT est très faible ($P_{\text{TNT}}=0,59\cdot 10^{-3}\text{ Pa}$ à 20°C ^[6]), ce qui rend sa détection par des capteurs chimiques de gaz très difficile. Heureusement, le TNT de qualité militaire contient de nombreuses impuretés en quantités certes faibles mais suffisantes pour que leur concentration dans l'atmosphère soient plus importantes que celles de TNT.

Comme on peut le voir dans les Tableau I.2 et I.3, la vapeur générée par du TNT de qualité militaire est majoritairement composée de 2,4-DNT et de 1,3-DNB, même si ces substances ne représentent qu'une très faible fraction de la phase solide. Les pressions de vapeur du 2,4-DNT et du 1,3-DNB présentes dans l'air à proximité du composé explosif sont approximativement 40 à 100 fois plus importantes que celle du TNT (Tableau I.3).

Source	1,3-DNB	2,4-DNT	1,3,5-TNB	2,4,6-TNT	Tetryl
SNL	$1,39 \times 10^{-5}$	$9,32 \times 10^{-5}$	$5,58 \times 10^{-4}$	0,9998	
1966	$1,70 \times 10^{-4}$	$4,12 \times 10^{-4}$	$4,94 \times 10^{-4}$	0,9991	
PMA1A	$8,88 \times 10^{-4}$	$7,43 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	0,997	
PMA2	$5,09 \times 10^{-4}$	$2,45 \times 10^{-4}$	$7,33 \times 10^{-4}$	0,824	0,174

Tableau I.2 : Compositions de différents échantillons de TNT en $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ à 22°C ^[7], SNL et 1966 sont deux échantillons de TNT militaires et PMA1A et PMA2 sont deux mines américaines à base de TNT

Source	1,3-DNB	2,4-DNT	1,3,5-TNB	2,4,6-TNT
SNL	$2,2 \times 10^{-11}$	$6,9 \times 10^{-11}$	$2,8 \times 10^{-12}$	$9,9 \times 10^{-11}$
1966	$1,1 \times 10^{-9}$	$1,3 \times 10^{-9}$	$7,7 \times 10^{-12}$	$8,4 \times 10^{-11}$
PMA1A	$4,3 \times 10^{-9}$	$1,9 \times 10^{-9}$	$1,9 \times 10^{-11}$	$9,5 \times 10^{-11}$
PMA2	$3,3 \times 10^{-9}$	$6,8 \times 10^{-10}$	-	$9,5 \times 10^{-11}$

Tableau I.3 : Concentration des constituants du TNT en $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ à 22°C ^[7]

Le 2,4-DNT, étant bien plus stable dans l'environnement que le 1,3-DNB et ayant une pression de vapeur saturante plus élevée que celle du trinitrotoluène ($P_{2,4\text{-DNT}}=1,60\cdot 10^{-3}\text{ Pa}$ à 20°C ^[6]), a été choisi comme molécule cible pour notre étude.

II La détection de traces d'explosifs dans l'air

L'utilité de disposer de systèmes fiables et sensibles permettant de surveiller la concentration dans l'air de composés toxiques n'est plus à démontrer. De tels dispositifs sont couramment utilisés dans l'industrie chimique et dans certains laboratoires pour protéger de façon continue le personnel d'une exposition accidentelle à des dérivés toxiques.

De la même façon, l'utilisation croissante d'explosifs par les terroristes et la multiplication des mines dans le monde induisent une forte demande dans le développement de systèmes très performants, très sensibles, spécifiques et à temps de réponse courts. L'enjeu est donc de pouvoir détecter de façon fiable la présence de substances pyrotechniques diverses aussi bien dans des bagages ou des véhicules que dans le sol (mines). Une autre menace est la toxicité de ces explosifs, en particulier lorsqu'ils sont répandus dans l'environnement, à partir de sites militaires ou de dépôts de munitions, par exemple.

Nous allons ici nous intéresser à la détection d'explosifs et plus particulièrement de nitroaromatiques en décrivant les différents systèmes existants. Nous étudierons en premier lieu la détection canine et plus généralement animale. Nous décrirons ensuite les différents types de nez électroniques qui ont été mis au point en nous attardant sur les capteurs basés sur l'extinction de fluorescence.

II.A Les capteurs biologiques

II.A.1 Le chien

L'utilisation des chiens pour la détection d'explosif est très répandue sur l'ensemble du globe. Leurs utilisateurs sont très variés, allant des forces de police aux militaires en passant par les organisations humanitaires agissant dans les pays en voie de développement. Des études scientifiques ont prouvé avec certitude que le sens utilisé par le chien pour détecter les explosifs était l'odorat. Cette constatation repose sur différentes études basées sur la démonstration du faible seuil pour la détection des odeurs, sur l'étude du système olfactif canin et l'observation de chiens ayant des problèmes olfactifs qui se sont révélés inaptes à la détection d'explosif.

II.A.1.1 Le système olfactif du chien

Les récepteurs olfactifs du chien ont été étudiés en détail. Ils semblent être non spécifiques mais chaque type de récepteur possède une affinité particulière avec un type de ligand. La multitude de récepteurs présents dans le nez du chien entraîne un codage de l'activation des récepteurs différent pour chaque odeur, permettant une identification précise du composé.

Le sens de l'odorat, lorsqu'il est utilisé pour la détection d'explosif peut être simplifié comme suit.^[3] Tout d'abord, les vapeurs rentrent en contact avec l'appareil sensitif, tout

simplement en reniflant. Le polluant, à l'origine soit sous forme vapeur soit sous forme de particules, est ensuite dissous dans le mucus qui recouvre la cavité nasale contenant les récepteurs olfactifs. L'interaction entre la molécule et le récepteur approprié entraîne une réponse nerveuse. Ces informations sont transmises au cerveau où elles sont mémorisées et analysées. Le polluant, toujours présent sur les muqueuses olfactives doit ensuite être purgé. En l'absence de purge, le stimuli persiste et le phénomène d'adaptation physiologique se met en place, ce qui entraîne une diminution de la sensibilité du système olfactif du chien sous stimulation continue.

II.A.1.2 Performances et limitations

Les chiens sont renommés pour leur capacité à analyser une image olfactive noyée dans le bruit. Cela fait des chiens des détecteurs très efficaces. Jusqu'à présent, trois théories tentent d'expliquer la réponse hautement sélective et spécifique des chiens aux explosifs^[8] :

- Il est alerté par l'explosif lui même malgré sa très faible volatilité
- Il détecte en fait les produits chimiques non-explosifs et plus volatiles, qui sont présents dans les explosifs et qui leur sont caractéristiques
- Les deux processus sont combinés, permettant ainsi une localisation encore plus précise des explosifs.

Malheureusement, leurs performances ont été jusqu'à présent très peu quantifiées. En effet, une signature odorante n'est pas seulement fonction de l'abondance chimique des composés dans l'explosif, elle est aussi déterminée par la sensibilité physiologique du chien envers chaque différent produit chimique. Si on ne parle plus en limite de sensibilité, mais en performance, il est possible de trouver quelques études sur le sujet. Par exemple, une étude sur le terrain concernant l'efficacité des chiens pour la détection de mines a été réalisée par Nolan et al.^[9]. Cette étude a montré une localisation correcte des mines dans en moyenne 80 % des cas et jusqu'à 90 % des cas avec les meilleurs équipes. Cependant, le fait que les mines se trouvent sous terre et bien souvent en terrain humide rend la tâche du chien bien plus ardue. Dans des conditions moins difficiles, la recherche d'explosif dans un bagage par exemple, les résultats sont encore meilleurs. Pour qu'un chien soit habilité par le département de la défense américain, ses performances doivent être bien supérieures. Il faut en effet un taux de détection de 95 % et moins de 5 % de fausses alarmes en travaillant avec des explosifs connues.^[10]

Bien que le chien ait un sens de l'odorat exceptionnel, il y a quelques inconvénients à l'utiliser pour détecter des explosifs :

- Ses capacités se détériorent avec le temps et il faut maintenir un entraînement constant
- Chaque chien est assigné à un seul maître, ce qui rend leur utilisation coûteuse. De plus, l'efficacité du couple maître-chien dépend aussi de la capacité du maître à interpréter le comportement du chien.

- Le chien se fatigue vite et ne peut travailler que quelques heures d'affilé. Plusieurs chiens sont donc nécessaires pour garder une seule zone. Ainsi, le coût de la surveillance continue d'une zone définie devient rapidement prohibitif.

II.A.2 Les autres systèmes biologiques

Depuis peu, d'autres systèmes biologiques sont étudiés pour la détection d'explosif. Sur le même principe que le chien, un rat géant d'Afrique (le cricétome) est utilisé pour rechercher des mines anti-personnelles au Mozambique. Ils sont entraînés, grâce à des récompenses en nourriture, à gratter le sol lorsqu'ils sentent la présence d'une mine. Ils ont deux avantages par rapport aux chiens, ils coûtent moins chers à dresser et à nourrir et ils sont suffisamment légers pour ne pas faire exploser les mines antipersonnelles en se déplaçant dessus.^[11] D'autres méthodes biologiques ont été étudiées. La première consiste à surveiller les mouvements d'abeilles entraînées à associer l'odeur d'un explosif à une source de nourriture.^[12] La seconde consiste à détecter la fluorescence de bactéries génétiquement modifiées pour émettre de la fluorescence en présence de TNT.^[13]

II.B Les nez électroniques

Malheureusement, ces méthodes biologiques ne permettent pas raisonnablement d'envisager la surveillance 24h/24 d'une zone étendue. Les équipes de chercheurs tentent depuis quelques années de mettre au point des dispositifs entièrement artificiels, dénommés « nez électroniques ». Il en existe plusieurs types. Nous allons ici essayer de décrire de façon exhaustive les différentes techniques.

II.B.1 Les capteurs acoustiques et gravimétriques

II.B.1.1 Les capteurs à ondes acoustiques de surface

II.B.1.1.1 Principe

Les capteurs à ondes acoustiques de surface (ou SAW, pour Surface Acoustic Wave) sont fondés sur la propagation d'une onde ultrasonore à l'interface entre un matériau piézo-électrique et une couche sensible de polymère sur laquelle est envoyé un flux gazeux éventuellement pollué. La sorption du gaz sur la couche polymère se traduit par une perturbation de la vitesse de propagation de l'onde, qui peut être mesurée avec précision sous forme d'une variation de fréquence en utilisant un dispositif à ondes acoustiques comme oscillateur électrique.

Les capteurs SAW permettent donc de recueillir les molécules d'une phase gazeuse à la surface d'un film mince de polymère, et ce de manière rapide et réversible lorsqu'on opère à température ambiante. La sensibilité du capteur dépend alors de la capacité qu'ont

les molécules gazeuses à interagir avec le polymère, ainsi que de l'importance des modifications physiques engendrées par la sorption au sein de la couche sensible (masse, viscoélasticité).

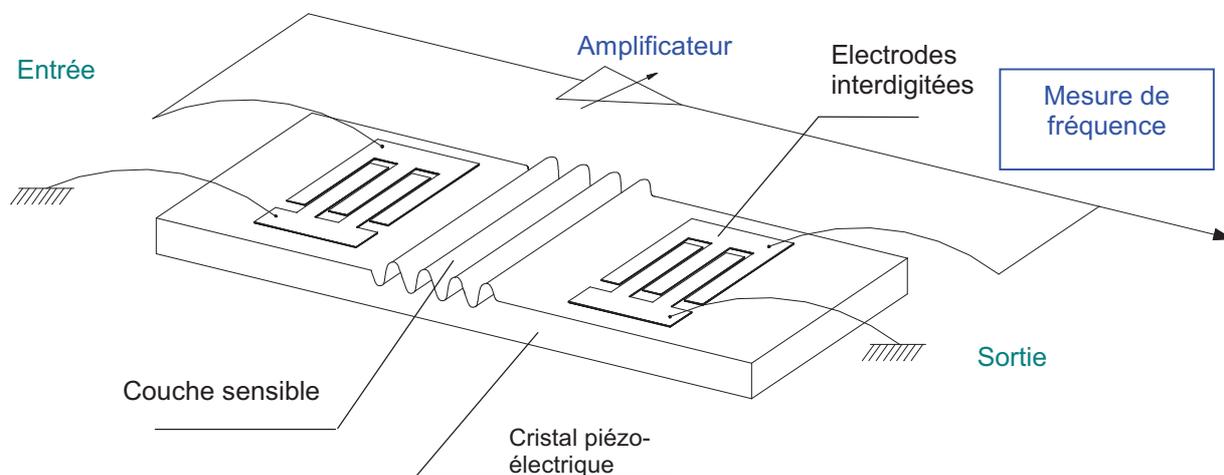


Figure I.3 : Oscillateur à ondes acoustiques de surface

Un capteur à ondes acoustiques de surface peut être réalisé en intégrant une ligne à retard acoustique dans la boucle de rétroaction d'un amplificateur à gain variable. Une ligne à retard est constituée de deux paires de transducteurs interdigités (IDT) déposés sur un substrat piézo-électrique. Un champ électrique périodique appliqué au niveau de l'IDT d'entrée permet d'obtenir un champ de contrainte mécanique qui se propage sous forme d'une onde acoustique de surface sur le substrat. Arrivé au niveau de la paire d'IDT de sortie, l'onde acoustique est alors convertie en signal électrique. La ligne à retard associée à un amplificateur constitue ainsi un oscillateur et la fréquence de l'onde se propageant dans ce dernier est appelée fréquence de résonance.

Le substrat de la ligne à retard est ensuite revêtu d'un film de matériau organique (généralement un polymère) appelé couche sensible, capable d'adsorber, de façon plus ou moins sélective, certains composés volatils. La présence du revêtement a pour effet de modifier la « masse » du substrat et ses propriétés mécaniques. Il s'ensuit une modification des caractéristiques de propagation de l'onde acoustique de surface, qui se répercute sur le signal électrique de sortie. La perturbation de la ligne à retard est donc convertie en une variation de fréquence d'oscillation. Des effets semblables sont observables lorsque la couche sensible interagit avec le gaz à détecter, changeant ainsi ses propriétés physico-chimiques.

Les résonateurs SAW sont également utilisés sans l'ajout d'une couche sensible. Dans ce cas, le dispositif qui apporte la sélectivité se trouve en amont du SAW. Par exemple, Watson et al.^[14] ont couplé un résonateur SAW à une chromatographie en phase gazeuse. Le transducteur est placé à l'extrémité de la colonne. Les effluents sont dirigés vers le SAW où la température relativement faible (40 °C) permet au polluant de se

condenser sur la surface de quartz. Cela provoque un déplacement de la fréquence de résonance qui est proportionnel à la masse déposée.

Mais de manière générale, les capteurs SAW sont utilisés avec des couches sensibles. La problématique de ce type de détecteur est justement l'obtention de couches permettant une bonne sorption du polluant sur le SAW. Ces composés doivent en plus être sélectifs à l'explosif que l'on souhaite détecter. Plusieurs voies ont été explorées dans ce sens : les polymères contenant des fonctions acides, les cyclodextrines et les anticorps.

II.B.1.1.2 Les polymères acides

Les fonctions nitrées des composés nitroaromatiques constituent des sites basiques qui ont été mis à profit par certains laboratoires pour construire des couches sensibles à ce type d'explosifs. De nombreux polymères contenant des fonctions acides ont été étudiés. Deux principaux types de fonctions ont été utilisées : les fonctions alcool, parfois fluorées, et les fonctions silanes. Kannan et al.^[15] ont utilisés des polyéthylènes glycol (carbowax) et des polydiméthylsiloxane (PDMS) possédant des fonctions silanes en bout de chaîne. De leur côté, McGill et al.^[16] ont étudié de très nombreux polymères à base d'alcools fluorés. Les plus étudiés étant le FPOL, le SXFA et le SXPHFA (figure I.4).

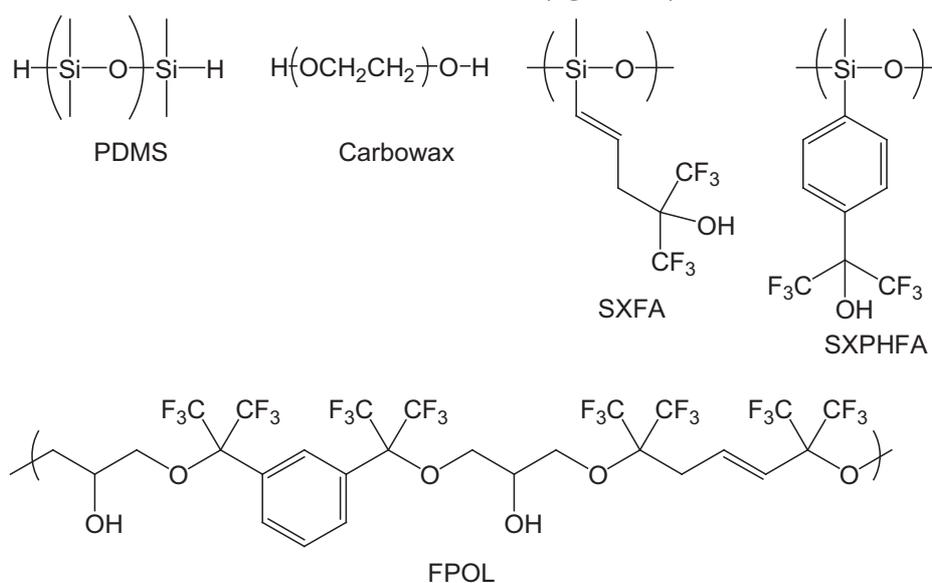


Figure I.4 : Structures chimiques de quelques polymères pour capteurs SAW destinés à la détection d'explosifs nitrés.

Ces polymères ont été évalués de manières différentes. Il est donc difficile de comparer leurs performances. Néanmoins, le polymère SXPHFA semble donner les meilleurs résultats. Sa limite de sensibilité vis à vis du 2,4 DNT a été évaluée par McGill et al.^[16] en utilisant un oscillateur SAW travaillant à une fréquence de 250 MHz. Une limite de détection de 235 ppt a alors été déterminée avec un rapport signal sur bruit minimum de 3 pour 1. Ceci peut être expliqué par une affinité plus importante de ce polymère due à la présence d'un noyau aromatique qui permet un recouvrement avec les électrons π des nitroaromatiques.

Enfin, la sélectivité de ces capteurs est par nature limitée. Ainsi, la plupart des polymères précédents sont aussi utilisés pour la détection d'autres composés organiques basiques. Par exemple, le FPOL a été utilisé par Greenblatt et al.^[17] pour détecter le sarin et le DMMP (respectivement un gaz de combat et un de ses simulants).

II.B.1.1.3 Les cyclodextrines

Récemment, de nombreux travaux ont été effectués sur les molécules qui ont la possibilité de s'emboîter car elles possèdent un grand potentiel en nanotechnologie. Ces interactions hôte-invité ont été mises à profit par Yang et al.^[18] pour mettre au point des capteurs SAW permettant là encore de détecter les nitroaromatiques. Les molécules organiques hôtes étudiées sont les cyclodextrines qui possèdent une cavité hydrophobe rigide préorganisée. Elles sont connues pour former des complexes hôte-invité à la fois en phase liquide mais aussi en phase gaz avec de nombreuses molécules organiques. Le travail de l'équipe de Yang a consisté à modifier des cyclodextrines de manière à obtenir une meilleure affinité pour les espèces hydrophobes. En changeant la taille de la cavité et sa fonctionnalisation, il est en effet possible de rendre l'interaction hôte-invité spécifique au DNT et au TNT. Comme ces deux composés contiennent des groupes nitro électroattracteurs sur leur cycles aromatiques, ils peuvent avoir une interaction forte avec les groupes riches en électrons. Ainsi, les auteurs ont modifié des β -cyclodextrines et des γ -cyclodextrines en y greffant des noyaux aromatiques riches en électrons (2,4,6-triméthylbenzyl). Ces molécules ont ensuite été codéposées sur le SAW avec du polyhydrométhylsiloxane (PHMS) pour couplage entre la fonction alcène de ces cyclodextrines et le PHMS. (catalyseur non décrit)

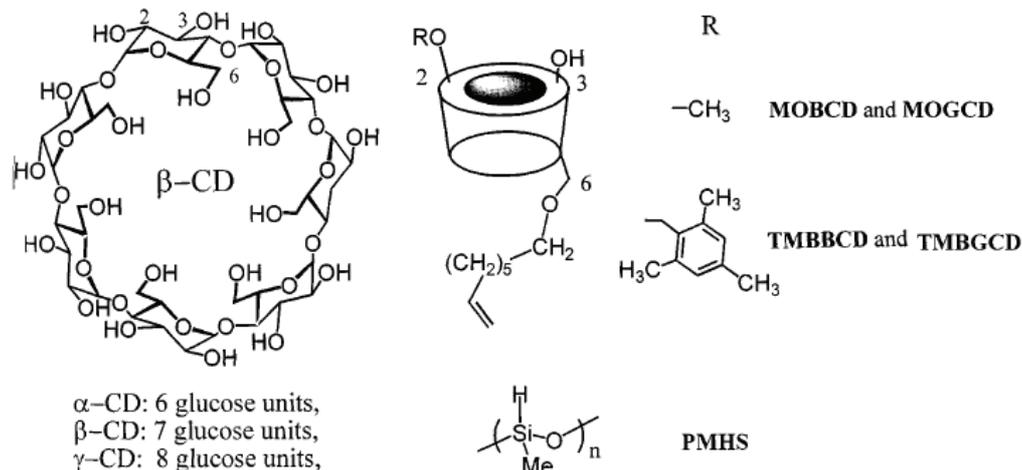


Figure 1.5 : Structures moléculaires des cyclodextrines, de leurs dérivés et du PMHS utilisées par Yang et al.

Pour des raisons expérimentales, ces couches sensibles ont été testées dans un premier temps avec l'*o*-nitrotoluène plutôt qu'avec le 2,4-DNT. La réponse obtenue est de l'ordre de 2500 Hz/ppm. Le capteur a démontré une relative sélectivité puisque les interférents testés (toluène, octane, éthanol et eau) ont tous conduit à une réponse inférieure à la centaine de Hz/ppm. Une réponse a également été obtenue en exposant ces capteurs

au 2,4-DNT à une concentration égale à la pression de vapeur saturante. Les cinétiques d'absorption et de désorption sont cependant beaucoup plus lentes. La désorption très lente (plusieurs minutes) peut s'expliquer par une interaction trop forte de la couche sensible avec les nitroaromatiques.

II.B.1.1.4 Les anticorps

Les anticorps ont la capacité de reconnaître et de se fixer de manière spécifique sur une molécule précise. Cette caractéristique est conférée par la présence de sites d'interaction extrêmement variables aux extrémités des anticorps. Cette reconnaissance a été mise à profit par l'équipe de Lee et al.^[19] en construisant des capteurs où une monocouche d'anticorps est immobilisée à la surface d'un SAW. Des anticorps anti-TNT et anti-RDX ont été utilisés en tant que couches sensibles pour détecter la présence d'explosifs dans l'air.

Ces anticorps n'ayant pas d'affinité avec la surface du composant, il a fallu utiliser une protéine particulière pour l'immobiliser sur le SAW. Le protocole d'immobilisation est décrit en détail par Davis et al.^[20] Le greffage est effectué de manière à ce que la partie active de l'anticorps soit maintenue libre.

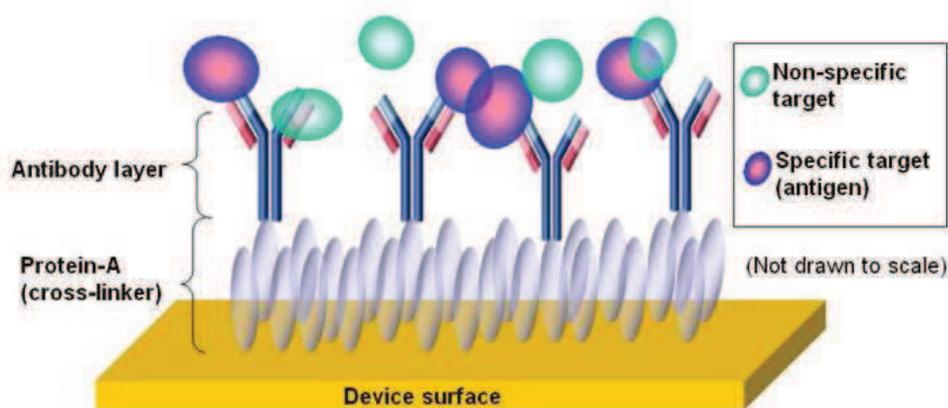


Figure I.6 : Représentation schématique du capteur.

La réponse de ces capteurs a été évaluée de deux manières. Tout d'abord, le capteur a été mis en présence de 50 pg de TNT pendant 0,3 seconde, et ce à plusieurs reprises. Le capteur avec l'anticorps contenant de l'anti-TNT a réagi contrairement à celui recouvert de anti-RDX. Malheureusement, le retour à la ligne de base ne s'est effectué que partiellement et la réponse a été de moins en moins importante avec le nombre d'injections. D'autres expérimentations ont utilisé le capteur en plaçant celui-ci à faible distance d'échantillons massifs (5,1 à 8,9 cm). Ces mesures, effectuées avec les deux capteurs, ont montré, dans les deux cas, une sélectivité limitée puisqu'une réponse a été obtenue avec les trois produits testés, que ce soit du RDX (échantillon de composition C-4) ou bien des interférents (2,4,6-trinitro-1,3-diméthyl-5-*tert*butylbenzène ou Musk xylène et nitrate d'ammonium) en quelques secondes.

II.B.1.1.5 Conclusion

Les capteurs SAW ont démontrés une sensibilité certaine mais une sélectivité limitée. Seul le couplage d'un SAW avec un chromatographe en phase gaz permet d'obtenir une sélectivité correcte. Cette approche a été prise par la société Electronic Sensor Tech. et a conduit à la commercialisation de deux systèmes (Znose Model 4200 et 7100).

II.B.2 Les microcantilevers

II.B.2.1.1 Principe

Les microcantilevers sont les micro-systèmes électro-mécaniques (MEMS) les plus simples qui peuvent être micro-usinés et produits en masse. Il y a deux méthodes de lecture des microcantilevers : soit l'observation de la variation de sa fréquence de résonance qui peut donner des informations sur l'absorption du polluant selon un principe similaire à celui du SAW, soit l'observation de la variation de sa courbure. En effet, l'adsorption moléculaire est limitée à une face du microcantilever et cela induit des changements dans les forces de surface qui provoquent une courbure du cantilever. Si les deux faces du composants sont recouvertes de matériaux différents, ceux-ci réagiront différemment et l'adsorption moléculaire provoquera le même phénomène (figure I.7).

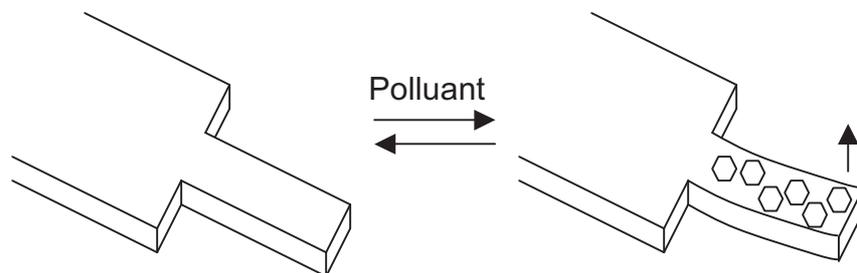


Figure I.7 : Principe simplifié de fonctionnement d'un microcantilever.

Le rayon de courbure induit par l'adsorption moléculaire sur un microcantilever peut être obtenu en utilisant la formule de Stoney.^[21] Elle permet le calcul du rayon de courbure de la déformation du cantilever en utilisant ses paramètres physiques :

$$z = \frac{(3(1-\nu)L^2)}{t^2 E} \delta s$$

où z est le rayon de courbure du cantilever, t son épaisseur, L sa longueur, E le module d'Young du substrat, ν le coefficient de poisson et δs est la différence d'effort entre les deux faces du cantilever. Sa déformation peut être mesurée avec une résolution inférieure à l'Angstrom en utilisant des techniques développées pour l'AFM (basées sur des propriétés optiques, piézoélectriques, piézorésistives ou capacitives). Comme dans le cas

des capteurs à base de SAW, un microcantilever est généralement recouvert d'une couche sensible sélective.

II.B.2.1.2 Les composés acides

L'utilisation des propriétés basiques des nitroaromatiques pour réaliser des capteurs SAW a été étendue aux capteurs à base de microcantilever. Plusieurs polymères dérivés d'alcools fluorés ont été testés pour détecter le 2,4-DNT, par exemple le FPOL et le SXFA.^[22] Une sensibilité inférieure à 0,1 ppb a été annoncée en utilisant le SXFA en couche de 1,5 μm .

Une autre méthode, propre au microcantilever, a consisté à déposer une monocouche organisée d'un composé acide sur un substrat. L'acide 4-mercaptobenzoïque (4-MBA) a ainsi été déposé sur un substrat d'or par Pinnaduwege et al.^[23]. Cet acide forme en effet spontanément une monocouche organisée l'or. La fonctionnarisation des composants est simple. Après un nettoyage méthodique de la surface en or, il suffit de plonger les microcantilevers dans une solution à $6 \cdot 10^{-3}$ en 4-MBA dans l'éthanol absolu pendant 2 jours pour obtenir la monocouche. Ces couches présentent en surface des fonctions acides carboxyliques qui possèdent une acidité significative (pKa de 5-7). Ces composants ont été utilisés pour la détection de RDX et de PETN (à des concentrations de 290 ppt et 1,4 ppb respectivement à 50°C). Le maximum de courbure est obtenu avec des temps de 20 à 25 secondes et le retour à la ligne de base se fait aussi de manière relativement rapide (voir Figure I.8) Cette méthode semble donc être sensible. Mais, la sélectivité de ces capteurs n'a pas encore été évaluée.

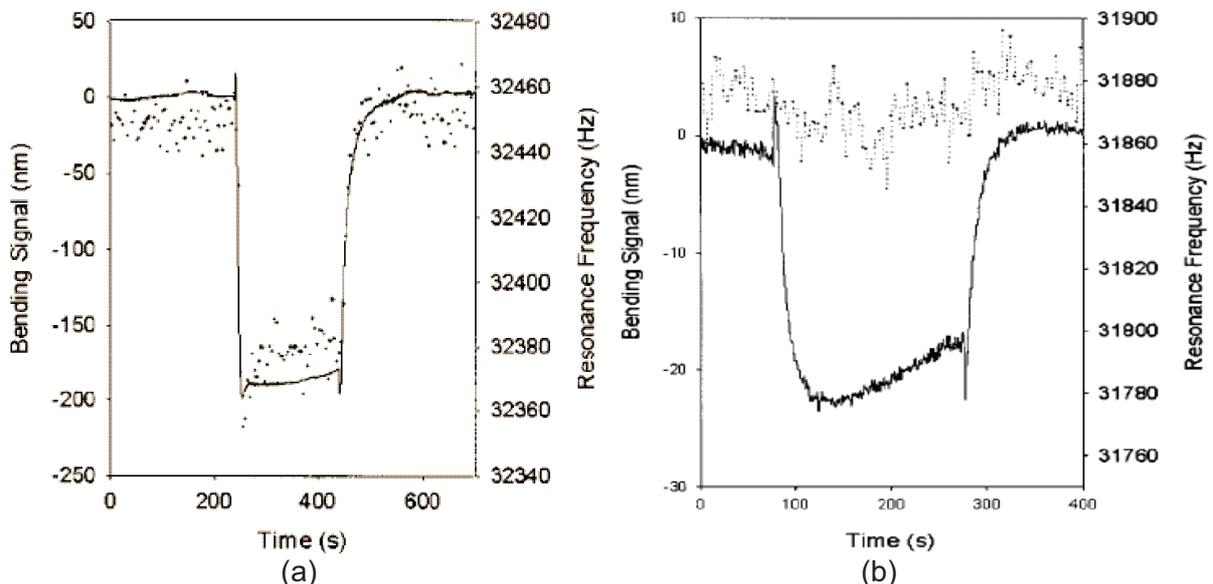


Figure I.8 : Réponse de cantilevers à des vapeurs d'explosifs : (a) 1,4 ppb de PETN et (b) 290 ppt de RDX dans l'air. La courbe pleine représente le signal de courbure et la courbe en nuage de points représente la fréquence de résonance du cantilever.

II.B.2.1.3 La déflagration des explosifs

Une des propriétés les plus évidentes des explosifs est de détonner. Cette propriété a été utilisée par Pinnaduwege et al.^[24] pour détecter le TNT. Les molécules de TNT ont une affinité avec la surface des microcantilevers, même s'ils ne sont pas recouverts par une couche sensible. Quand la source de TNT est retirée, les molécules se desorbent lentement. L'équipe de Pinnaduwege a observé que l'application d'une impulsion électrique à une piezorésistance intégrée au microcantilever pendant la désorption du TNT causait une augmentation de sa température au-dessus de la température de déflagration de l'explosif, résultant en une explosion miniature. Le composant ne se dégrade pourtant pas après plusieurs centaines d'impulsions (10-25 volts) et déflagrations.

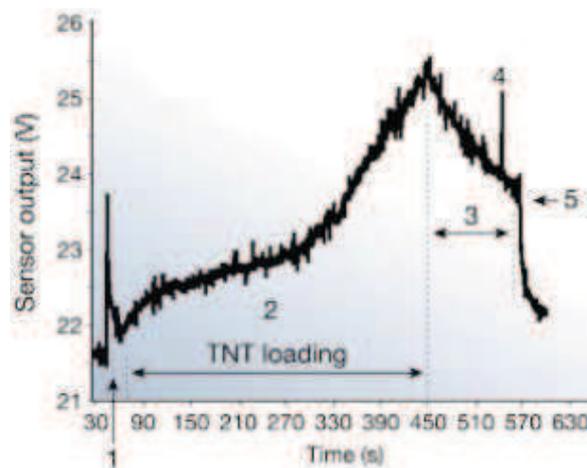


Figure I.9 : Déflagration et détection du trinitrotoluène.

Une réponse typique de ce détecteur peut être observée sur la Figure I.9. Après une première impulsion de référence à vide (1), le capteur est mis en présence de TNT qui se fixe à la surface du microcantilever (2). Après avoir stoppé l'arrivée de TNT, les molécules commencent à se désorber (3). Une première impulsion de 5 volts ne permet pas d'atteindre la température de déflagration et il ne se passe rien de plus (4). En revanche, une troisième impulsion provoque la déflagration qui induit une perte de masse très rapide (5). Cette explosion a été aussi observée à l'aide d'une caméra grande vitesse qui met en évidence un panache de fumée.

Ainsi, une quantité de 70 pg de TNT adsorbée sur le microcantilever a pu être détectée. Cette valeur a été calculée grâce au déplacement de la fréquence de résonance du microcantilever. L'intérêt principal de cette méthode est que la détection est basée sur une propriété intrinsèque aux explosifs. De plus, les interférents potentiels qui ont été testés (eau, acétone, éthanol, gasoil) se sont tous désorbés avant l'application des impulsions.

II.B.3 Les capteurs électriques

II.B.3.1 Les capteurs capacitifs

La permittivité électrique est une grandeur physique qui représente comment un champ électrique affecte et est affecté par un milieu diélectrique (un polymère par exemple). Or, cette grandeur peut varier lorsqu'un composé chimique est dissous dans le milieu. Ce comportement a été mis à profit pour mettre au point des capteurs d'explosifs. Ces capteurs sont de constructions très similaires à une capacité classique. Ils sont en effet constitués de deux conducteurs électriques, ou "armatures", très proches l'un de l'autre, mais séparés par un isolant, ou "diélectrique". La principale différence est que, dans ce cas, un des deux conducteurs est percé de trous qui permettent aux molécules cibles d'entrer en contact avec le polymère. Afin d'améliorer la sélectivité, le capteur est composé de plusieurs transducteurs, remplis avec différents polymères ayant des propriétés physico-chimiques différentes (polarité, polarisabilité, acidité...) et donc des affinités plus ou moins marquées avec les composés à détecter. La multiplicité des polymères utilisés renforce la sélectivité car chaque polluant interagit différemment avec chaque polymère. Cette « empreinte digitale » ainsi constituée permet une identification plus précise des vapeurs analysées.

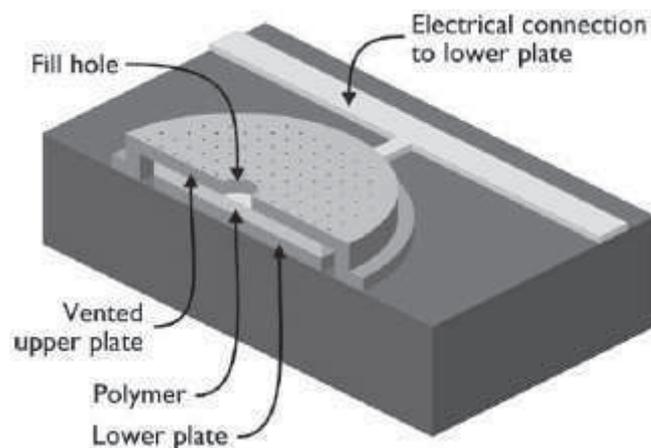


Figure I.10 : Schéma en coupe d'un transducteur capacitif.

Patel et al.^[25, 26] ont utilisé cette technique pour détecter un certain nombre d'impuretés contenues dans le TNT (2,4-DNT et 2,6-DNT) et de marqueurs pour explosif (DMDNB : 2,3-diméthyl-2,3-dinitrobutane et *o*-nitrotoluène). Les polymères utilisés pour cette application sont le poly(cyanopropylméthyl-co-phénylméthyl)siloxane (OV225) la polyépichlorhydrine (PECH) (voir Figure I.10).

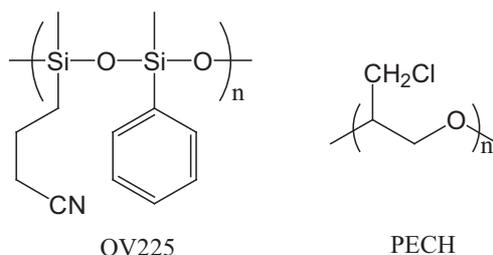


Figure I.11 : Structures chimiques de quelques polymères pour capteurs capacitifs.

Le temps de réponse a été évalué uniquement pour le toluène. Pour obtenir une réponse représentant 10 % du maximum, il faut absorber pendant 8,6 secondes en soumettant le capteur à une concentration égale à 10 % de la tension de vapeur saturante. En revanche, le retour à la ligne de base se fait en 13,8 secondes.^[27] La limite de sensibilité a été évaluée théoriquement en utilisant un rapport signal sur bruit de 3 sur 1. Les résultats sont présentés dans le Tableau I.4.

Composé	LDD (ppm)	Polymère	Température (°C)
2,4-DNT	0,01	OV225	20°C
	0,03	PECH	20°C
2,6-DNT	0,001	OV225	20°C
	0,001	PECH	20°C
o-nitrotoluène	0,5	OV225	20°C
	0,4	PECH	20°C
DMNB	0,02	OV225	25°C
	0,06	PECH	25°C

Tableau I. 4 : Limite de détection (LDD) estimée à partir de tests sur des impuretés d'explosifs ou sur des marqueurs.^[25]

II.B.3.2 Les capteurs résistifs

Une autre méthode pour détecter des polluants est l'observation de la variation de la résistance de certains matériaux composites. A cette fin, des particules de noir de carbone ont été mélangées à différents polymères organiques puis déposées entre deux connecteurs électriques. Le noir de carbone rend l'ensemble conducteur car les polymères hôtes utilisés sont isolants. Le changement de la valeur de la résistance est due uniquement au gonflement du polymère, conséquence de l'absorption de vapeurs de matériaux organiques. Ce phénomène change la concentration en particules de carbone conductrice. Afin de rendre ce type de capteur sélectif, les transducteurs résistifs ont été organisés sous forme de réseaux.^[28] Ceux-ci sont constitués de polymères commerciaux, peu coûteux, comme le polystyrène, la polysulfone, la polycaprolactone, le polyméthacrylate de méthyle ... Chaque polymère possède une réponse différente selon l'analyte, qui dépend du coefficient de partition de celui-ci dans le polymère. Plus leur absorption est importante, plus la résistance augmente. Ce type de capteur a été utilisé avec succès pour détecter des vapeurs de méthanol, d'éthanol, d'acétonitrile, de nitrométhane, de nitrobenzène à des pressions jusqu'à mille fois plus basses que leur pression de vapeur saturante.^[29] Pour les vapeurs de nitroaromatiques, la diffusion est plus lente que pour d'autres composés chimiques, le

capteur arrive pourtant à différentier le DNT, le TNT et le toluène. Matzger et al. ont ainsi obtenu une limite de détection de l'ordre du ppb pour les vapeurs de DNT.^[30]

II.B.4 Les capteurs optiques

Cette classe de capteurs repose sur l'utilisation de matériaux sensibles dont certaines propriétés optiques (spectre d'absorption, fluorescence, indice...) sont modifiées par la présence de certains composés chimiques. Dans le cadre de la détection de traces d'explosif dans l'air, les techniques mises au point sont jusqu'à présent uniquement basées sur le phénomène de fluorescence. Deux voies opposées sont explorées, l'extinction de fluorescence ou l'exaltation de la fluorescence. D'autres transducteurs optiques sont utilisés pour la détection d'explosif. On peut citer par exemple celui mis au point par Dorozhkin et al.^[31] qui permet de détecter les dépôts de nitroaromatiques (empreintes digitales de terroriste par exemple). Ce capteur est basé sur une réaction colorée qui se produit lorsqu'une solution de cymantène, vaporisée sur des traces de nitroaromatiques est soumise à une irradiation UV

II.B.4.1 Rapide rappel théorique sur la fluorescence^[32]

Le terme luminescence désigne l'émission de lumière ou plus exactement d'un rayonnement électromagnétique visible, ultraviolet ou infrarouge qui n'est pas d'origine purement thermique, par opposition à l'incandescence (lumière chaude). Il existe de nombreux types de luminescence que l'on distingue en fonction du mode d'excitation. Nous nous intéresserons ici surtout à la photoluminescence où la matière est excitée grâce à un photon. Lorsqu'une molécule est portée à un état excité par l'absorption d'un photon, elle revient spontanément à l'état fondamental selon des voies très diverses. Parmi ces voies de désexcitation, deux conduisent à une émission de lumière. Si cette émission se fait à partir d'un niveau singulet, on parle de fluorescence, si elle se fait à partir d'un niveau triplet, on parlera de phosphorescence. Ces processus seront décrits plus en détail dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

II.B.4.2 Les capteurs à base d'extinction de fluorescence

L'extinction de fluorescence a été mise à profit par de nombreuses équipes pour détecter des nitroaromatiques. Elle repose sur l'apparition de voies de désexcitation non-radiatives qui font chuter de façon très importante l'intensité de la fluorescence émise par ces systèmes. Les nitroaromatiques sont des composés de choix pour la détection grâce à cette technique, car leurs cycles aromatiques sont substitués par des groupes électro-attracteurs de type nitro qui font d'eux de bon électro-accepteurs. Il est couramment admis^[33] que le processus d'extinction de fluorescence se déroule souvent selon un mécanisme donneur-accepteur de transfert d'électron comme décrit dans la Figure I.12. Les analytes électron-déficients, comme les explosifs nitroaromatiques, peuvent agir comme des accepteurs pour les électrons photoexcités des polymères.

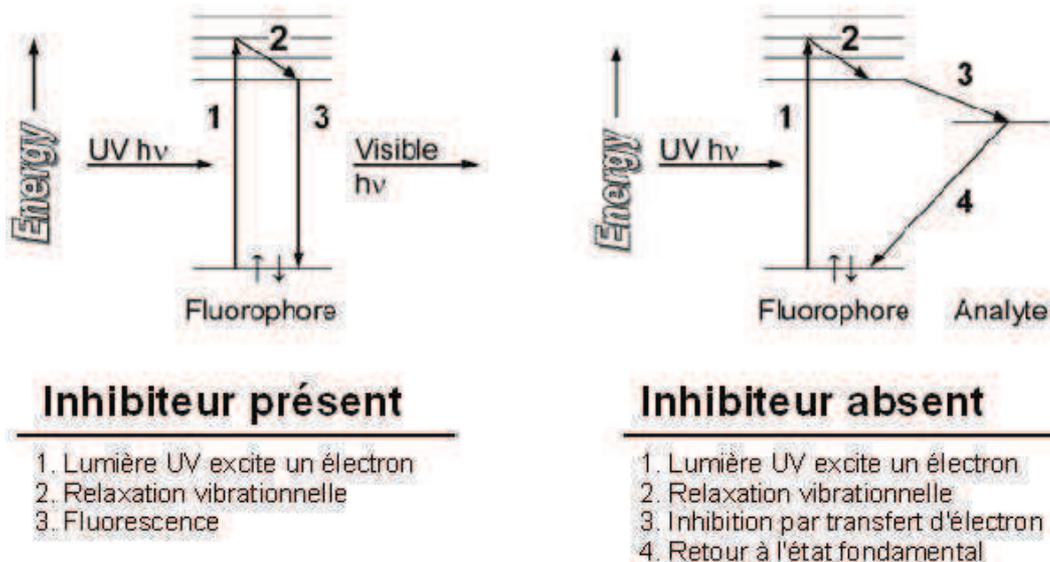


Figure I.12 : Principe de l'extinction de fluorescence par transfert d'électron photoinduit

Les matériaux sensibles majoritairement utilisés pour cette application sont les polymères fluorescents conjugués. Quatre classes de polymères ont été synthétisées par de nombreux laboratoires à travers le monde. Ce sont les poly(*p*-phénylèneéthynylènes), les polymétalloles, les polyacétylènes et les poly(*p*-phénylènevinylènes). Une autre voie consiste à greffer des entités fluorescentes sur des chaînes polymères.

II.B.4.2.1 Les polymères fluorescents conjugués^[34]

Les polymères conjugués sont constitués de chaînes macromoléculaires le long desquelles les électrons sont conjugués. En général, ils sont constitués d'un squelette carboné où les électrons π sont conjugués sur la totalité de la chaîne. Mais, dans certains cas, les poly(métallole)s par exemple, ils sont constitués d'hétéroatomes : silicium ou germanium. Ces polymères ont été très largement utilisés en tant que capteurs d'explosifs, en particulier de nitroaromatiques.

Le principal intérêt de ces polymères conjugués pour cette application est leur capacité à amplifier le signal d'extinction de fluorescence. Cette propriété a été mise en évidence pour la première fois par Zhou et Swager en 1995.^[35] Pour comprendre ce phénomène, il faut considérer un polymère conjugué avec un récepteur attaché à chaque unité de répétition et où le degré de polymérisation définit le nombre de sites récepteur n . Si la migration d'énergie est rapide au regard de la durée de vie de fluorescence, l'état excité peut visiter tous les récepteurs dans le polymère. De ce fait, l'occupation d'un seul de ces sites change radicalement l'émission de la chaîne polymère tout entière. Si le site récepteur est occupé par un inhibiteur de fluorescence, une extinction de fluorescence amplifiée peut avoir lieu. (voir Figure I.12). Pour un polymère isolé en solution, la sensibilité peut être améliorée jusqu'à n fois. En revanche, à l'état solide, une amplification plus importante peut être attendue du fait de transfert d'énergie interchaîne.

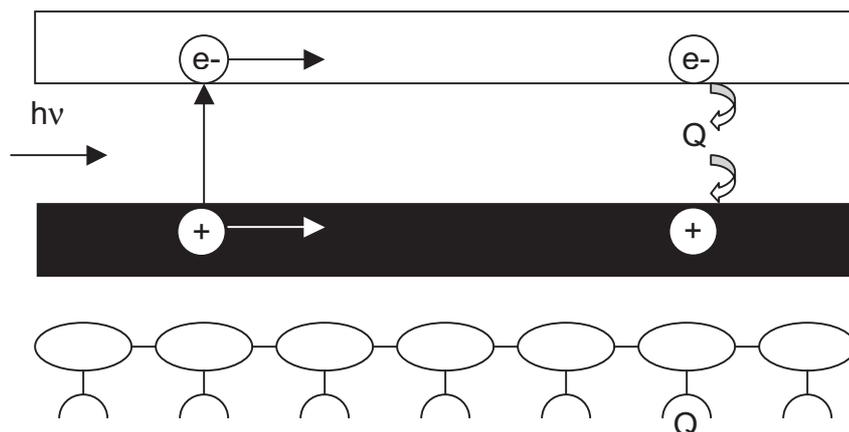


Figure I.13 : Principe de fonctionnement de l'amplification de l'extinction de fluorescence dans les polymères conjugués. L'excitation optique crée une paire électron-trou qui peut migrer le long de la chaîne polymère. Lorsque l'électron rencontre un désactivateur (Q) dans un site récepteur, une extinction par transfert d'électron a lieu.

Depuis 1995, de très nombreuses équipes ont synthétisé des polymères conjugués pour la détection de divers polluants. Comme nous l'avons déjà dit plus haut, la plupart des explosifs sont électron-déficients. Ces bons accepteurs d'électrons peuvent facilement éteindre la fluorescence par transfert d'électron photo-induit. Cependant, ces polymères ont été longtemps peu utilisés dans le domaine des capteurs car ils doivent fonctionner avec un matériau à l'état solide. Or ils possèdent pour les structures simples des propriétés à l'état solide insuffisantes (rendement de fluorescence faible, propriétés spectroscopiques peu stables...) du fait de la formation d'excimères. En 1998, Yang et Swager ont utilisé pour la première fois un polymère fluorescent conjugué pour détecter des composés nitroaromatiques.^[36] Ce polymère, communément appelé 3D-PPE (voir Figure I.14) comporte une fonction pentiptycène qui évite des interactions entre les électrons π du squelette trop importantes des différentes chaînes polymères. De plus, la réduction des interactions entre les chaînes macromoléculaires augmente fortement la solubilité de ce polymère par rapport aux autres poly(phénylèneéthynylènes). Enfin, les cavités créées entre des chaînes adjacentes semblent suffisamment larges pour permettre une certaine diffusion des petites molécules à travers le film. Cette diffusion est toutefois relativement limitée car l'efficacité de l'extinction de fluorescence n'évolue presque pas lorsque l'on passe d'un film d'une épaisseur de 2,5 nm à 20 nm.^[36]

Le polymère 3D-PPE est utilisé dans un produit commercial fabriqué par la société Nomadics : le Fido X. L'utilisation de l'extinction de fluorescence permet une miniaturisation importante du système qui tient aisément dans une main et pèse moins de 1 kg. Une sensibilité de l'ordre d'un femtogramme de TNT dans un millilitre d'air est annoncée par le constructeur.

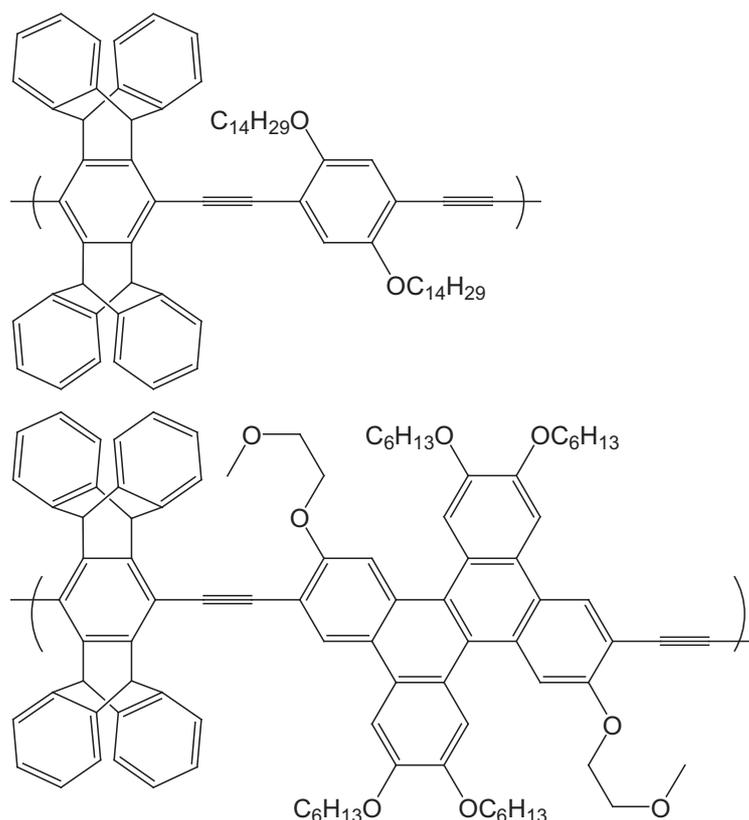


Figure I.13 : Structure chimique du polymère 3D-PPE et de son homologue à base de de dibenzochrysène.

Ce laboratoire a depuis conçu de nombreux autres polymères dérivés du 3D-PPE. On peut citer par exemple des modifications du substituant du groupement phénylène qui a été remplacé selon les cas par une amine tertiaire, un alcool fluoré ou encore un éther avec une chaîne hydrocarboné chirale. Une autre modification a consisté à substituer le groupement pentyptycène par des éthers aliphatiques ou à le remplacer par une fonction triphénylène. Dans le même esprit Yamaguchi et Swager^[37] ont synthétisé un polymère où le groupement phénylène est remplacé par un groupement dibenzochrysène. Les auteurs se sont en effet rendus compte que l'amplification dépendait fortement du nombre de sites de complexation que l'exciton pouvait visiter. Ainsi, un polymère avec une plus grande durée de vie de fluorescence devrait montrer une plus grande sensibilité. Ces matériaux à base de dibenzochrysène ont une durée de vie de l'ordre de 2 à 3 ns contre des durées de vie inférieures à la nanoseconde pour le 3D-PPE. Des études d'extinction avec le TNT ont montré que ces polymères étaient bien plus sensibles que les poly(phénylèneéthynylènes).

Une alternative a été l'utilisation de mettaloles par Sohn et al.^[38]. Ce sont des métallacyclopentadiènes contenant des atomes de germanium ou de silicium. Leur squelette, constitué de liaisons métal-métal, émettent dans le proche-ultraviolet et sont des bons conducteurs de trous. Ces propriétés sont la conséquence d'une délocalisation σ - σ^* le long du squelette M-M. Ces polymères sont les seuls à avoir, à la fois un squelette M-M et en même temps un système cyclique insaturé à 5 liaisons qui permet une bonne interaction avec le système π des nitroaromatiques.

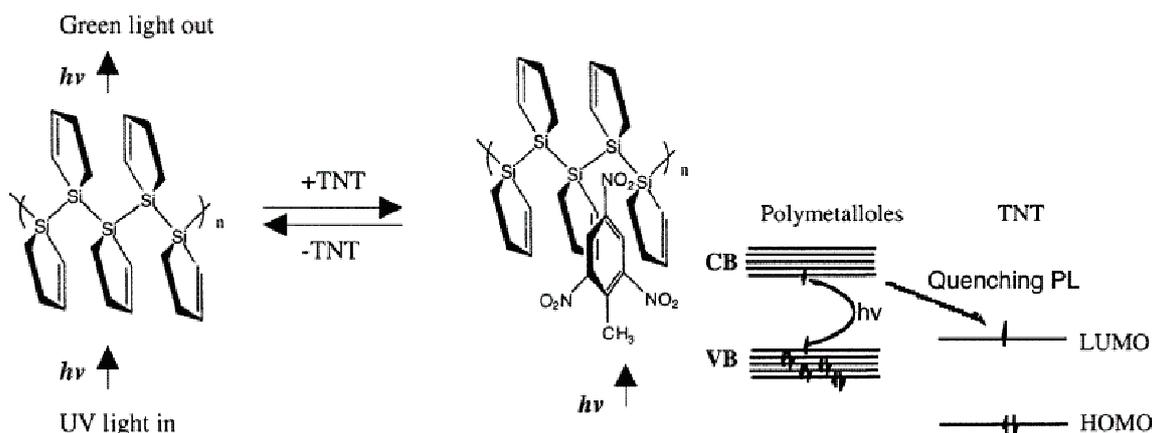


Figure I.15 : Représentation schématique du mécanisme de l'extinction de fluorescence par transfert d'électron pour les metalloles

L'interaction de ces polymères vis à vis de quelques nitroaromatiques a été caractérisée en solution. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les polysiloles (voir Figure I.15) qui possèdent une constante de Stern Wolmer de 4340 M^{-1} pour le TNT dans le toluène. Ce résultat est meilleur que celui obtenu avec le 3D-PPE, mais le comportement de ces polymères semblent bien moins bon à l'état solide.

Dans le cas des polymères fluorescents, la diffusion du polluant dans la matrice polymère est un paramètre important pour la vitesse de détection. Afin d'améliorer ce paramètre, Liu et al.^[39] ont étudié des polymères conjugués à base de polyacétylène substitué par deux groupements aryls. Le PTMSDPA s'est révélé être le plus efficace car il possède une grande perméabilité, due à une importante fraction de volume libre (0,26). De plus, il est fortement fluorescent.

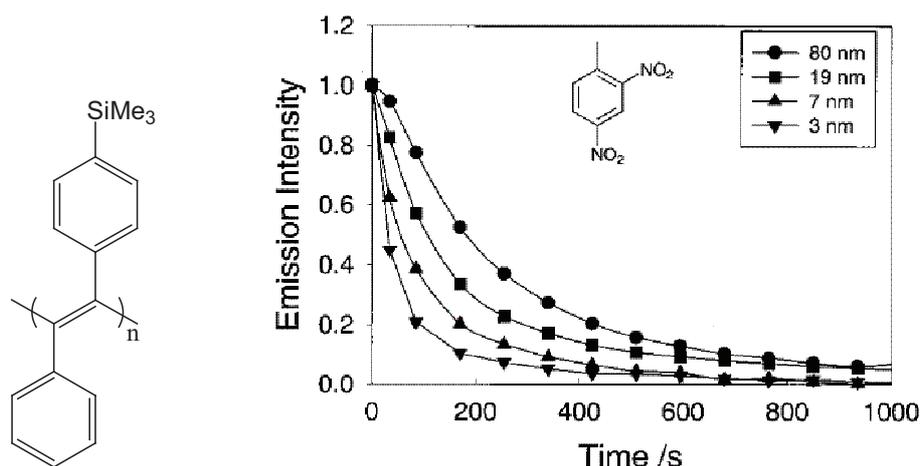


Figure I.15: Structure chimique du PTMSDPA et fluorescence du PTMSDPA en fonction du temps d'exposition au 2,4-DNT et de l'épaisseur du film.

Une diminution de la fluorescence est observée lorsque le polymère est mis en contact avec des vapeurs de 2,4-DNT (ajout d'un grain dans l'enceinte où se trouve le polymère). La vitesse d'extinction de fluorescence dépend de l'épaisseur du film, et semble

donc dépendre de la vitesse selon laquelle le composé nitroaromatique diffuse à l'intérieur du film. L'équipe de Liu a aussi observé que le temps de réponse $t_{50\%}$ était d'autant plus court que la pression de vapeur en composés aromatiques était importante. Ils confirment ainsi l'importance de la diffusion pour l'efficacité de ces polymères. Enfin, les trois interférents testés (la chloranil, le 1,2-diméthoxybenzène : 1,2-DMB, le 1,4-diméthoxybenzène) ne donnent pas lieu à une extinction significative de la fluorescence, le 1,2-DMB provoque même une augmentation de l'intensité de fluorescence.

Les poly(*p*-phénylènevinylènes) (PPV) (figure I.16) sont eux aussi des polymères possédant à la fois une grande fluorescence et une perméabilité importante aux gaz. Là encore la présence de groupes encombrants dans la structure du polymère permet d'éviter la formation d'excimères due au recouvrement des orbitales π .

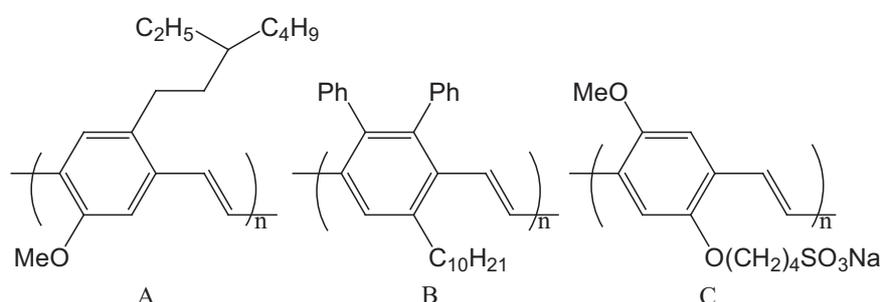


Figure I.16 : Structures chimiques de quelques poly(*p*-phénylènevinylène) : (A) MEH-PPV, (B) DP10-PPV, (C) MPS-PPV.

Le MEH-PPV et le DP10-PPV ont été testés en présence de TNT, 2,4-DNT, 2,6-DNT, 4-nitrotoluène et benzoquinone (BQ). Ces deux polymères ont permis de détecter ces différents nitroaromatiques à des concentrations proches de leur pression de vapeur saturante. Au contraire, il n'a été observé qu'une réponse limitée en présence de BQ, molécule riche en électrons. Si on compare ces deux polymères, le premier a montré une meilleure efficacité d'extinction que le second.^[40] Les auteurs expliquent ce phénomène de plusieurs manières. Premièrement, grâce à la présence de substituants donneurs d'électrons sur le cycle aromatique du MEH-PPV, il peut y avoir une plus forte interaction coulombienne entre ce polymère et les nitroaromatiques, qui sont électro-accepteurs, que dans le cas de DP10-PPV. De plus, la modélisation de la structure de ces polymères par les auteurs montre que le squelette du MEH-PPV est presque plan alors que celle du DP10-PPV est tordu car chaque monomère est tourné d'un angle de 5° par rapport au précédent. Cette déformation limite la migration de l'exciton, le long de la chaîne polymère et donc l'amplification du signal. L'étude de l'efficacité de ces films en fonction de leur épaisseur suggère une nouvelle fois que l'intégralité de l'épaisseur du film fluorescent n'est pas accessible aux molécules de polluant. La diffusion du polluant dans la matrice polymère limite encore l'efficacité du polymère.

Chen et al.^[41] ont observé que les propriétés photophysiques d'un PPV pouvait évoluer en présence d'un surfactant cationique (le bromure de dodécyltriméthylammonium : DTA). Les auteurs ont utilisé cette propriété afin de détecter le 2,4-DNT. Le poly(2,5-

méthoxy-propyloxysulfonatephénylènevinylène) (MPS-PPV, voir Figure I.16) est en effet un polymère anionique soluble dans l'eau qui montre une extinction de fluorescence importante en présence du cation méthylviologène mais pas en présence de molécules nitroaromatiques qui sont neutres. L'ajout de DTA diminue cette extinction de 3 ordres de grandeur pour le méthylviologène. En revanche, l'extinction en présence du 2,4-DNT est grandement améliorée. Ceci s'explique par le fait que le cation méthylviologène a moins d'affinité avec le polymère car la charge négative du sulfonate est écrantée par la présence du tensioactif cationique. Ce comportement a été observé aussi bien en solution que sous forme de couche mince. Le polymère et le surfactant semblent alors se structurer autour du PPV en un environnement pseudo-micellaire, créant un environnement localement hydrophobe. Mais, la désorption se fait très mal et il est nécessaire de mettre le film polymère 10 minutes sous vide (10^{-3} torr) pour retrouver 90 % de la fluorescence initiale. Cette étude montre néanmoins que l'on peut moduler les propriétés photophysiques d'un film polymère en ajoutant un tensioactif.

II.B.4.2.2 Les polymères fluorescents à chaîne latérale

Une alternative aux polymères conjugués est l'utilisation de polymère à chaîne latérale où l'entité fluorescente est cette fois accrochée au squelette du polymère grâce à un espaceur. Un phénomène d'amplification est attendu. Toutefois, celui-ci sera bien moins important que pour les polymères conjugués car le transfert d'énergie n'est possible que sur une distance limitée : le rayon de Förster (typiquement 1 nm). Néanmoins, ces polymères ont d'autres qualités qui peuvent faire d'eux de très bons candidats en tant que polymères pour la détection d'explosif. Il est par exemple très facile de modifier leur structures pour augmenter leur affinité avec un type de polluant particulier. Ils sont aussi solubles dans la plupart des solvants ce que rend aisé leur dépôt en film mince.

Afin d'étudier l'intérêt de ces polymères pour la détection d'explosif, le laboratoire a synthétisé un polymère à base de polystyrène sur lequel ont été greffés des fluorophores de type naphthalimide^[42] (figure I.18). Ce groupement fluorescent a été conçu en substituant un groupe encombrant (2,5-di*tert*butylphényl) sur la fonction imide de manière à éviter la formation d'excimères à l'intérieur du matériau. En effet, grâce à la présence du groupement *tert*butyl en position ortho sur le noyau aromatique, le fluorophore n'est plus plan, limitant de ce fait le recouvrement des électrons Π entre deux fluorophores.

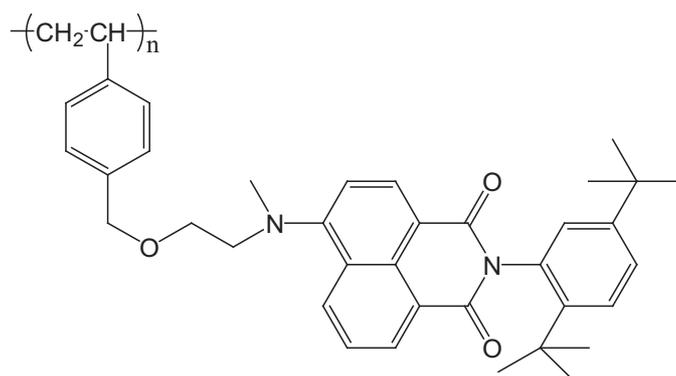


Figure I.18 : Structure chimique du PSt-NI.

L'évolution de la fluorescence de ce polymère a ensuite été étudiée en mettant un film d'une épaisseur de 5 nm en présence d'un milieu saturé en 2,4-DNT (figure I.19). Une décroissance importante de l'intensité de fluorescence est observée. Au bout d'une minute d'exposition, l'intensité décroît de 45 %. L'étude a montré que la cinétique de la réponse du film était contrôlée par la vitesse de diffusion du DNT dans le film polymère. Ces résultats très encourageants montrent d'une part la faisabilité de capteurs à base de polymères à chaînes latérales et d'autre part l'importance de la diffusion des analytes dans la matrice polymère pour l'efficacité de ce type de polymère. Ces polymères seront étudiés plus en détail dans le chapitre 6 du manuscrit.

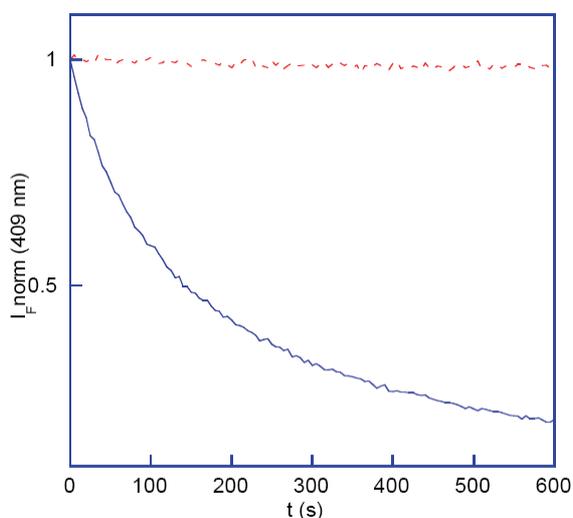


Figure I.19 : Courbe de décroissance de fluorescence du PSt-NI en fonction du temps à saturation du 2,4-DNT.

II.B.4.3 Les capteurs basés sur l' exaltation de la fluorescence

Une méthode alternative à l'extinction de fluorescence est l'élimination de sites de basse énergie de manière à obtenir une augmentation de la fluorescence. Il faut donc mettre le composé fluorescent en présence d'une molécule Q susceptible de provoquer une extinction efficace de sa fluorescence, l'idéal étant que la totalité de la fluorescence soit éteinte. L'ajout du composé à détecter vient alors remplacer Q, provoquant une

augmentation de la fluorescence (voir Figure I.20.A). Il faut pour cela que l'analyte ait une plus grande affinité que Q envers le composé fluorescent. Cette technique est particulièrement avantageuse dans le cas de milieux complexes. Il y a en effet un plus grand nombre d'interférents susceptibles de causer une fausse alarme dans le cas de l'extinction de fluorescence qu'avec cette technique.^[34] Pour l'instant, peu d'études ont été menées dans cette voie pour la détection d'explosif. Goldman et al.^[43] ont développé un système basé sur l'utilisation de nanocristaux de CdSe-ZnS couplés à des anti-corps anti-TNT. Le composé provoquant l'extinction de la fluorescence est constitué d'un analogue du TNT et d'une molécule de BHQ-10 connue pour éteindre la fluorescence des nanocristaux utilisés, le tout étant relié par un espaceur. (voir Figure I.21)

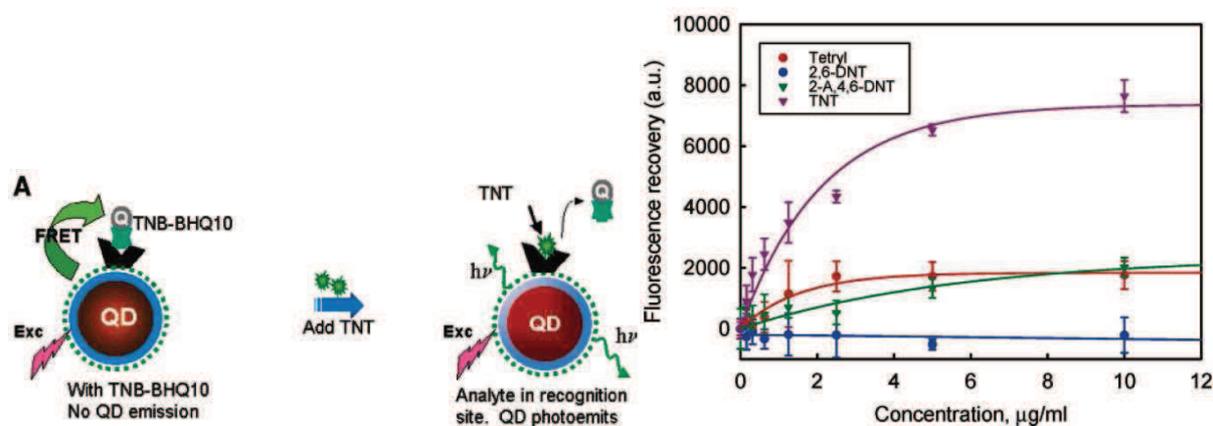


Figure I.20 : (A) Principe de fonctionnement du capteur et (B) courbes expérimentales obtenues avec plusieurs nitroaromatiques.

Les deux systèmes sont ensuite mis en solution dans une solution tampon borate (pH=9). L'ajout de TNT provoque effectivement une augmentation de la fluorescence du système. (voir Figure I.20.B). La sélectivité a été observée à l'aide de trois analogues du TNT (Tétryl, 2-A,4,6-DNT et 2,6-DNT). La fluorescence observée est alors beaucoup plus faible qu'avec le TNT. Ces résultats sont donc encourageants. Cependant, l'étude a été réalisée en solution et il reste à confirmer cette approche lorsque le matériau sensible est sous forme de film.

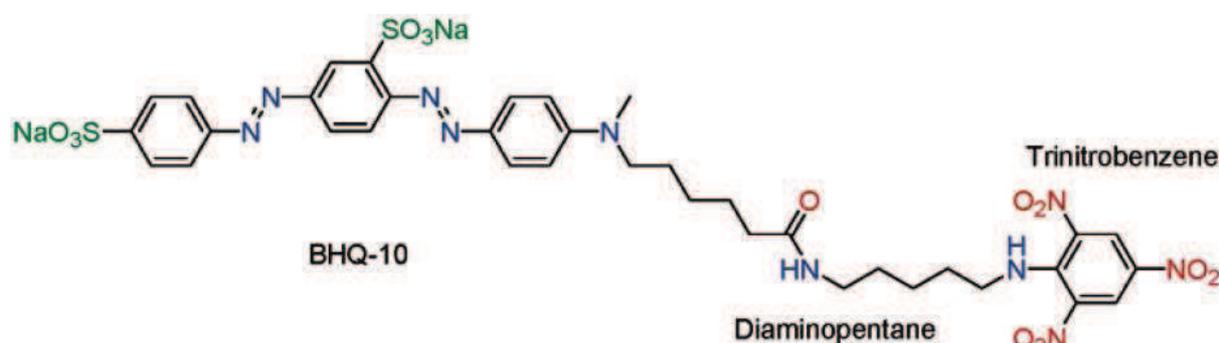


Figure I.21 : Structure chimique du TBN-DAP-BHQ-10.

II.B.5 Autres systèmes physiques de détection de traces

II.B.5.1 Spectrométrie de mobilité ionique (IMS)

Cette technologie consiste à ioniser des molécules présentes dans l'air à l'aide d'une source de rayonnement bêta tel que le nickel-63 ou l'américium-241. Les particules ionisées passent ensuite à travers un champ électrique faible jusqu'à un détecteur d'ion. Le temps mis par la particule ionisée pour atteindre le détecteur est proportionnelle à la masse de l'ion. Cette propriété est mise à profit pour identifier l'analyte.

La prise d'échantillon se fait, soit en aspirant de l'air près de l'objet suspect, soit en frottant la surface de celui-ci pour recueillir des particules. Le système transmet alors l'échantillon à la chambre d'ionisation du détecteur IMS. Là, des électrons interagissent avec les molécules d'explosif collectées et forment des anions qui sont ensuite envoyés dans un tube directeur soumis à un champ électrique. Les particules ainsi accélérées sont ensuite recueillies sur une plaque détectrice qui enregistre un courant d'ions puis génère un signal électrique au bout d'un temps caractéristique appelé temps de diffusion (t_D), typiquement de l'ordre de la milliseconde. On obtient ainsi le spectre des mobilités par la représentation de l'intensité du courant d'ions en fonction du temps. En définitive, si des ions de nature différente sont présents dans l'échantillon considéré, ceux-ci peuvent être séparés grâce à leurs différences de mobilité. Une base de données permet ensuite de les identifier.

Cette méthode de détection d'explosif est déjà utilisée dans des aéroports aux Etats Unis, au Royaume-Uni, en France et en Israël. Les tests sont effectués de manière aléatoire car les temps de prise d'échantillon et d'analyse sont trop importants pour opérer de manière systématique. L'appareil de ce type le plus répandu est le Ionscan 400B fabriqué par la société Smiths Detection. Cet appareil est à l'heure actuelle capable de détecter une quarantaine de substances chimiques parmi lesquelles des explosifs (RDX, PETN, TNT ...) et des drogues (cocaïne, héroïne ...).

II.B.5.2 La spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique très répandue d'identification de composés chimiques. Après ionisation de l'échantillon sous vide élevé, cette technique renseigne sur la présence et l'abondance relative, ordonnée par masses croissantes, de chacun des éléments : atomes, radicaux, molécules, constitutifs du prélèvement. Chacun de ces éléments est caractérisé par son rapport masse sur charge. Ces informations obtenues constituent le spectre de masse, qui s'apparente à une véritable empreinte digitale de la structure moléculaire considérée. Une comparaison à des banques de spectres permet alors d'identifier la structure étudiée. Mais ces appareils sont encombrants et coûteux. L'effort a donc été mis sur l'obtention de spectromètres de masse de taille plus réduite et consommant moins d'énergie. L'élément le plus lourd et le plus gourmand en énergie de ce type de spectromètre est le système de vide.^[44] Malheureusement, beaucoup de paramètres influent sur la puissance du système de vide nécessaire pour un spectromètre de masse, en particulier la nature de la source d'ionisation et de l'analyseur. Récemment, de gros efforts

ont été faits pour mettre au point des spectromètres de masse de taille et de masse réduites. On peut citer par exemple l'université de Purdue^[45] qui a conçu le prototype du spectromètre Mini 10 qui possède une dimension et une masse réduite (34 cm x 21,5 cm x 19 cm pour 10kg), soit 30 fois moins lourd qu'un appareil classique. Il utilise une ionisation électronique et l'analyseur est un piège ionique linéaire.

II.B.5.3 La spectroscopie infra-rouge à l'aide de laser à cascade quantique

La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier est une technique très répandue dans tous les laboratoires de chimie pour identifier les composés organiques. Les spectromètres classiques ne sont pas assez résolus pour permettre une identification précise des explosifs parmi le bruit d'une atmosphère classique et de plus ne sont pas assez sensibles. L'utilisation de lasers à cascade quantique (QCL) permet en grande partie de palier ce défaut. Les QCL sont des lasers à semi-conducteur qui émettent dans une zone allant de l'infrarouge moyen à l'infrarouge lointain. Ils ont été inventés par Faist et al.^[46] en 1994.

Les autres lasers à semi-conducteur émettent un radiation électromagnétique par une recombinaison d'une paire électron-trou à travers la bande d'énergie interdite existant entre les bandes de conduction et de valence du matériau. Dans le cas des QCL les électrons font des transitions entre des états liés, créés par confinement quantique dans des couches alternées ultraminces de matériaux semi-conducteurs. La longueur d'onde d'émission dépend ici de l'épaisseur des couches de matériau et non de l'énergie de la bande interdite. Ces lasers ont de plus l'avantage d'être compacts.

Le détecteur d'explosif développé par Normand et al.^[47] permet d'obtenir le spectre infrarouge d'un milieu sur une largeur de quelques cm^{-1} mais avec une résolution de l'ordre de $0,01 \text{ cm}^{-1}$ (voir Figure 1.22). Cela permet de différencier les bandes correspondant aux groupements NO_2 des autres. La construction d'une bibliothèque contenant les spectres de différents explosifs permet ensuite de les identifier. Les principaux avantages de cette technique semblent être un temps de mesure très court (10 ms) et l'identification possible des composés explosifs. Cependant, même si les auteurs annoncent une sélectivité théorique de l'ordre du ppt(v), les mesures n'ont été faites que sur la NG et l'EGDN et ces composés n'ont été détectés qu'à des concentration de l'ordre de la centaine de ppb(v).

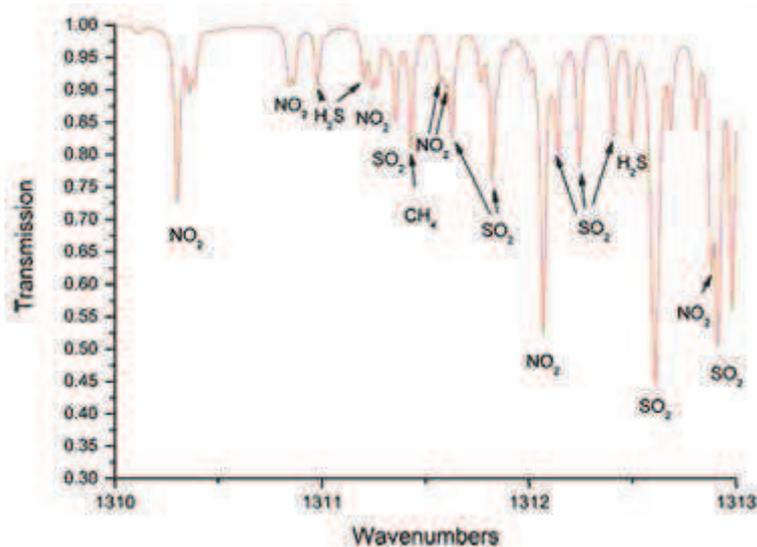


Figure I.22 : Spectre infrarouge obtenu à partir d'un laser à cascade quantique.

III La détection massive : rapide tour d'horizon des techniques employées

Ces techniques ne cherchent plus à détecter des traces d'explosifs sous formes de vapeur, mais l'explosif sous forme massive. Ce sont ici majoritairement des techniques d'imagerie qui ont été retenues. Elles utilisent des ondes électromagnétiques à différentes longueurs d'onde. Ce sont les caractéristiques physiques, la permittivité par exemple, qui permettent dans ce cas d'identifier les explosifs. Nous allons dans ce paragraphe présenter rapidement les différentes techniques étudiées à l'heure actuelle. Trois gammes de longueur d'onde sont principalement utilisées, les rayons X, le térahertz et les ondes millimétriques.

III.A Les rayons X

Les rayons X sont depuis longtemps utilisés pour contrôler les bagages. Ils permettent d'obtenir et, dans une certaine mesure, de différencier les objets métalliques et les explosifs des autres objets. Leur longueur d'onde, comprise approximativement entre 5 picomètres et 10 nanomètres, est suffisamment faible pour que le rayonnement électromagnétique soit directement influencé par la quantité d'électrons du milieu traversé. Ainsi, plus le numéro atomique Z du milieu est faible, plus le milieu va être transparent. Il est ainsi très facile de différencier des métaux de la matière organique, composée essentiellement d'atomes légers comme le carbone, l'azote et l'oxygène.

Depuis quelques temps, certaines machines plus perfectionnées, utilisant des rayons X à différentes longueurs d'onde et/ou acquérant des informations tridimensionnelles par tomographie, parviennent à déterminer le numéro atomique Z des milieux traversés de manière suffisamment précise pour en déduire de manière grossière leurs proportions en carbone, en azote et en oxygène. Les explosifs étant en règle générale des composés fortement azotés et oxygénés, ceci revient à détecter de manière spécifique la présence

d'explosifs. Il faut cependant souligner que cette technique est dépendante de la faculté de concentration de l'opérateur car la détection d'armes et autres produits explosifs n'est pour le moment pas automatisable.

Les rayons X sont très énergétiques. Ils sont de ce fait très dangereux pour l'homme, ce qui pose un problème pour la détection des explosifs portés par des personnes. Ceci a amené les chercheurs à s'intéresser aux rayons X « faible dose ». Les doses deviennent négligeables pour un individu adulte et ne présentent a priori pas de danger pour la santé. Contrairement au contrôle des bagages, l'image n'est plus faite en transmission mais en rétro-diffusion par effet Compton qui requiert une énergie beaucoup plus faible. Les images obtenues sont de très bonne qualité. Il est très facile de visualiser un objet métallique porté par un être humain. Il est cependant plus difficile de détecter des explosifs car ils sont majoritairement organiques, comme le corps humain. Enfin, la qualité des images étant trop bonne, un dernier problème se pose, éthique celui-ci. Les images obtenues permettent en effet de distinguer toutes les caractéristiques anatomiques de la personne observée. Des essais de simplification logicielle de l'image ont été tentés mais il devient alors très difficile de détecter les explosifs car le contraste devient trop faible. Il semble qu'aujourd'hui la perception précise des formes soit obligatoire pour détecter une « masse » suspecte.

III.B Les ondes térahertz

Le domaine de fréquence des ondes térahertz se situe entre 100 GHz et 10 THz. C'est un domaine du spectre électromagnétique étudié depuis peu de temps et pour lequel peu de composants sont disponibles. Toutefois, les térahertz suscitent un intérêt croissant, en particulier pour la détection d'explosif, pour quatre raisons.

- Ils peuvent traverser la plupart des vêtements et emballages sauf s'ils sont métalliques. Cela pose à nouveau le problème de la violation de l'intimité. Cependant, la longueur d'onde étant beaucoup plus grande que dans le cas des rayons X, l'image obtenue est moins résolue.
- Les photons sont d'énergie trop faible pour être ionisants. Ils ne sont donc pas nuisibles pour la santé, sauf à très forte dose où il peut y avoir un risque d'échauffement.
- La structure cristalline de certains explosifs absorbe dans la gamme térahertz. Ils possèdent donc un spectre caractéristique qui pourrait permettre de les identifier (voir Figure I.23). Cette technique d'imagerie serait alors particulièrement intéressante du fait de sa sélectivité. Cependant, tous les explosifs ne sont pas sous la forme de cristaux et les spectres obtenus sont relativement pauvres en pics. Cela rend par conséquent l'identification des explosifs délicate.
- Le corps humain émet dans cette gamme de longueur d'onde. Cela pourrait permettre de faire de l'imagerie passive, c'est à dire sans avoir besoin d'une source d'onde térahertz.

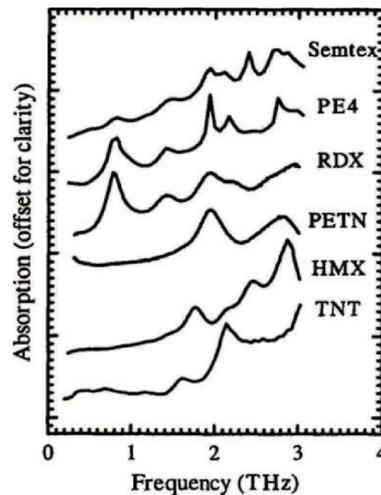


Figure I.23 : Spectres d'absorption de différents explosifs dans la gamme térahertz.^[48]

III.C Les ondes millimétriques

Le domaine de fréquence des ondes millimétriques se situe entre 10 GHz et 100 GHz. C'est un domaine du spectre électromagnétique bien connu, utilisé dans les télécoms et dans lequel de nombreux composants sont disponibles. La longueur d'onde étant de l'ordre du millimètre, les vêtements sont suffisamment fins et peu denses pour être aisément traversés. Pour les mêmes raisons, l'explosif à détecter doit avoir une épaisseur supérieure au millimètre. C'est heureusement toujours le cas pour des raisons d'initialisation de l'explosion et plus simplement de quantité d'explosifs nécessaire pour faire des dégâts significatifs.

La détection par ondes millimétriques s'appuie sur la forte différence d'indice qui existe entre le corps humain et les explosifs (ou autre diélectrique). La réflectivité du corps humain est très importante alors que la réflectivité de l'ensemble corps humain/explosif est beaucoup plus faible. En toute rigueur, cette réflectivité dépend d'autres paramètres comme la forme de l'explosif. Cependant, les conditions qui rendraient un objet suspect invisible sont tellement particulières qu'un simple changement dans l'angle d'incidence (lors du balayage par exemple) suffirait à le faire réapparaître. Un corps diélectrique épais apparaîtra donc clairement au travers les vêtements d'une personne. Cette technique ne permet pas de différencier un diélectrique d'un autre et une ceinture épaisse ou un portefeuille sera aussi visible qu'un explosif. Cette technique d'imagerie nécessite donc aussi la présence d'un opérateur pour identifier tout objet potentiellement dangereux.

IV Conclusion

Nous avons vu qu'il existe de très nombreuses techniques utilisées pour la détection d'explosifs, que ce soit dans l'air ou sous forme massive. Pourtant, il n'y a pour l'instant pas de technologie idéale. Ces méthodes de détection ont fait de gros progrès mais elles possèdent toujours d'importantes limitations qui justifient la poursuite des recherches conduites dans ce domaine dans le but d'améliorer leur efficacité. Que ce soit pour une application de sécurisation d'infrastructure (en particulier des aéroports) ou le déminage, le capteur de traces d'explosifs idéal doit posséder les qualités suivantes :

- Il doit posséder une bonne sensibilité car les quantités à détecter sont, dans les faits, infimes, bien plus basses que la tension de vapeur saturante de cet explosif.
- La sélectivité doit être suffisante pour permettre une différenciation des explosifs par rapport aux différents interférents qui existent.
- Les temps de préparation des échantillons et de réponse du détecteur doivent être courts pour permettre une détection systématique des passagers dans un aéroport ou encore un déminage efficace de grandes surfaces
- Le dispositif doit être portable, ou à défaut le moins encombrant possible
- Le dispositif doit être polyvalent de manière à détecter le plus grand nombre de composés possible

Prenons comme exemple deux des systèmes les plus aboutis, les capteurs à base d'IMS et de fluorescence.

L'IMS est un dispositif polyvalent et relativement sensible et sélectif. Pourtant, la lente préparation des échantillons interdit son utilisation systématique. Ces détecteurs sont donc uniquement utilisés sur les personnes suspectes. Bien que d'une taille raisonnable, ils ne peuvent pas être facilement transportés.

Les capteurs à base de fluorescence possèdent une très bonne sensibilité et un temps de réponse assez court. Le principe de ses détecteurs permet en outre une miniaturisation suffisante pour les rendre portatifs. Cependant, ils sont relativement peu sélectifs, bien que cet inconvénient soit en partie pallié par la mise en place d'un étage de séparation en amont du transducteur. Ils sont aussi jusqu'à maintenant spécifiques aux nitroaromatiques.

En résumé, un gros effort de développement reste encore à fournir pour mettre au point un détecteur possédant toutes ces caractéristiques. Aucune technologie n'émerge vraiment même si des technologies comme, par exemple, la spectrométrie de mobilité ionique et l'extinction de fluorescence semblent particulièrement prometteuses.

- [1] W. Walters, J. A. Zukas, *Explosive Effects and Applications*, Springer, **2002**.
- [2] A. M. Rouhi, Land Mines: Horrors begging for solutions, *Chemical and Engineering News* **1997**, 75, 10 March.
- [3] K. G. Furton, L. J. Myers, The scientific foundation and efficacy of the use of canines as chemical detectors for explosives, *Talanta* **2001**, 54, 487.
- [4] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S., **1995**.
- [5] S. Singh, Sensors-An effective approach for the detection of explosives, *J. Haz. Mat.* **2007**, 144, 15.
- [6] C. Lenchitz, R. W. Velicky, Vapor Pressure and Heat of Sublimation of Three Nitrotoluenes, *J. Chem. Eng. Data* **1970**, 15, 401.
- [7] V. George, T. F. Jenkins, D. C. Leggett, J. H. Cragin, J. Phelan, J. Oxley, J. Pennington, in *SPIE Conference on Detection and Remediation Technologies for Mines and Minelike Targets IV, Vol. 3710* (Ed.: SPIE), **1999**.
- [8] J. H. Harper, J. R. Almirall, K. G. Furton, Identification of dominant odor chemicals emanating from explosives for use in developing optimal training aid combinations and mimics for canine detection, *Talanta* **2005**, 67, 313.
- [9] R. V. Nolan, D. L. Gravitte, U.S. Army Technical Report, **1977**.
- [10] D. W. Hannum, J. E. Parmeter, National Institute of Justice, Sandia National laboratories, **1998**.
- [11] R. Verhagen, C. Cox, R. Machangu, B. Weetjens, M. Billet, in *Mine Detection Dogs: Training, Operations and Odour Detection* (Ed.: I. G. McLean), Geneva, **2003**, pp. 175.
- [12] P. J. Rodacy, S. Bender, J. Bromenshenk, C. Henderson, G. Bender, in *Detection and Remediation Technologies for Mines and Minelike Targets VII, Vol. 4742* (Ed.: SPIE), SPIE, **2002**, pp. 474.
- [13] S. W. Kercel, R. S. Burlage, D. R. Patek, C. M. Smith, A. D. Hibbs, T. J. Rayner, in *Detection and Remediation Technologies for Mines and Minelike Targets II, Vol. 3079* (Ed.: SPIE), SPIE, **1997**, pp. 467.
- [14] G. Watson, W. Horton, E. Staples, in *Ultrasonics Symposium* (Ed.: IEEE), **1992**, pp. 269.
- [15] G. K. Kannan, J. C. Kappor, Adsorption studies of carbowax and polydimethylsiloxane to use as chemical array for nitroaromatic vapour sensing, *Sens. Actuators B* **2005**, 110, 312.
- [16] R. A. McGill, T. E. Mlsna, R. Chung, V. K. Nguyen, J. Stepnowski, The design of functionalized silicone polymers for chemical sensor detection of nitroaromatic compounds, *Sens. Actuators B* **2000**, 65, 5.
- [17] J. Greenblatt, I. Baranes, A. Balan, R. Shayeitz, A. Zaltzman, Z. Liron, in *ERDEC Scientific conference on chemical and biological Defense Research*, Aberdeen, **1997**, pp. 843.
- [18] X. Yang, X.-X. Du, J. Shi, B. Swanson, Molecular recognition and self-assembled polymer films for vapor phase detection of explosives, *Talanta* **2001**, 54, 439.
- [19] S.-H. Lee, D. D. Stubbs, W. D. Hunt, P. J. Edmonson, in *Sensors* (Ed.: IEEE), **2005**, pp. 468.
- [20] K. A. Davis, T. R. Leary, Flow-Through Spectroelectrochemical Detector Based on Diffraction at a Cylindrical Electrode, *Anal. Chem.* **1989**, 61, 1227.
- [21] P. Müller, R. Kern, About the measurement of absolute isotropic surface stress of crystals, *Surface Science* **1994**, 301, 386.
- [22] L. A. Pinnaduwege, P. F. Britt, J. E. Hawk, D. L. Hedden, R. H. Ilgner, G. Muralidharan, M. E. Sigman, T. Skeen, T. Thundat, A. Wig, in *Third International Aviation Security Technology Symposium*, **2001**.
- [23] L. A. Pinnaduwege, J. E. Boiadjev, J. E. Hawk, T. Thundat, Sensitive detection of plastic explosives with self-assembled monolayer-coated microcantilevers, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 1471.
- [24] L. A. Pinnaduwege, A. Gehl, D. L. Hedden, G. Muralidharan, T. Thundat, R. T. Lareau, T. Sulchek, L. Manning, B. Rogers, M. Jones, J. D. Adams, A microsensor for trinitrotoluene vapour, *Nature* **2003**, 425, 474.
- [25] S. V. Patel, S. T. Hobson, S. Cemalovic, T. E. Mlsna, in *SPIE, Vol. 5986*, **2005**, pp. 162.
- [26] T. E. Mlsna, S. Cemalovic, M. Warburton, S. T. Hobson, D. A. Mlsna, S. V. Patel, Chemicapacitive microsensors for chemical warfare agent and toxic industrial chemical detection, *Sens. Actuators B* **2006**, 116, 192.
- [27] S. V. Patel, T. E. Mlsna, B. Fruhberger, E. Klaassen, S. Cemalovic, D. R. Baselt, Chemicapacitive microsensors for volatile organic compound detection, *Sens. Actuators B* **2003**, 96, 541.

- [28] M. C. Lonergan, E. J. Severin, B. J. Doleman, S. A. Beaber, R. H. Grubbs, N. S. Lewis, Array-Based Vapor Sensing Using Chemically Sensitive, Carbon Black-Polymer Resistors, *Chem. Mat.* **1996**, *8*, 2298.
- [29] E. J. Severin, B. J. Doleman, N. S. Lewis, An investigation of the Concentration Dependence and Response to Analyte Mixtures of Carbon Black/Insulating Organic Polymer Composite Vapor Detectors, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 658.
- [30] A. Matzger, T. P. Vaid, N. S. Lewis, in *SPIE Conference on Detection and Remediation Technologies for Mines and Minelike Targets, Vol. 3710* (Ed.: SPIE), **1999**, pp. 315.
- [31] L. M. Dorozhkin, V. A. Nefedov, A. G. Sabelnikov, V. G. Sevastjanov, Detection of trace amounts of explosives and/or explosive related compounds on various surfaces by a new sensing technique/material, *Sens. Actuators B* **2004**, *99*, 568.
- [32] B. Valeur, *Invitation à la fluorescence moléculaire*, De Boeck, Bruxelles, **2004**.
- [33] S. J. Toal, W. C. Trogler, Polymer sensors for nitroaromatic explosives detection, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2871.
- [34] S. W. Thomas, G. D. Joly, T. M. Swager, Chemical Sensors Based on Amplifying Conjugated Polymers, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1339.
- [35] Q. Zhou, T. M. Swager, Methodology for Enhancing the Sensibility of fluorescent chemosensors: Energy Migration in Conjugated Polymers, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7017.
- [36] J.-S. Yang, T. M. Swager, Porous Shape Persistent Fluorescent Polymer Films: An approach to TNT Sensory Materials, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5321.
- [37] S. Yamaguchi, T. M. Swager, Oxidative Cyclization of Bis(biaryl)acetylenes: Synthesis and photophysics of Dibenzo[g,p]chrysene-Based Fluorescent Polymers, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12087.
- [38] H. Sohn, M. J. Sailor, D. Magde, W. C. Trogler, Detection of Nitroaromatic Explosives Based on Photoluminescent Polymers Containing Metalloles, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3821.
- [39] Y. Liu, R. C. Mills, J. M. Boncella, K. S. Schanze, Fluorescent Polyacetylene Thin Film Sensor for Nitroaromatics, *Langmuir* **2001**, *17*, 7452.
- [40] C.-P. Chang, C.-Y. Chao, J. H. Huang, A.-K. Li, C.-S. Hsu, M.-S. Lin, B. R. Hsieh, A.-C. Su, Fluorescent conjugated polymer films as TNT chemosensors, *Synt. Met.* **2004**, *144*, 297.
- [41] L. Chen, D. McBranch, R. Wang, D. Whitten, Surfactant-induced modification of quenching of conjugated polymer fluorescence by electron acceptors: applications for chemicalsensing, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *330*, 27.
- [42] P. L. Le Barny, E. T. Obert, F. Soyer, J. P. Malval, I. Leray, N. Lemaître, R. Pansu, V. Simic, H. Doyle, G. Redmon, B. Loiseaux, in *Optics and Photonics for Defense and Security, Vol. 5990* (Ed.: SPIE), Bruges, **2005**.
- [43] E. R. Goldman, I. L. Medintz, J. L. Whitley, A. Hayhurst, A. R. Clapp, H. T. Uyeda, J. R. Deschamps, M. E. Lassman, H. Mattoussi, A Hybrid Quantum Dot-Antibody Fragment Fluorescence Resonance Energy Transfert-Based TNT Sensor, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6744.
- [44] G. E. Patterson, A. J. Guymon, L. S. Riter, M. Everly, J. Griep-Raming, B. C. Laughlin, Z. Ouyang, R. G. Cooks, Miniature Cylindrical Ion Trap Mass Spectrometer, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 6145.
- [45] B. C. Laughlin, C. C. Mulligan, R. G. Cooks, Atmospheric Pressure Ionization in a Miniature Mass Spectrometer, *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 2928.
- [46] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, A. Y. Cho, Quantum Cascade Laser, *Science* **1994**, *264*, 553
- [47] E. Normand, I. Howieson, M. McCulloch, P. Black, in *Optics and Photonics for Counterterrorism and Crime Fighting, Vol. 6402* (Ed.: SPIE), SPIE, **2006**.
- [48] M. C. Kemp, P. F. Taday, B. E. Cole, J. A. Cluff, A. J. Fitzgerald, W. R. Tribe, in *Terahertz for Military and Security Applications, Vol. 5070* (Ed.: SPIE), **2003**, pp. 44.

Chapitre 2 : Rappels de photophysique

I Molécule en solution

I.A Niveaux d'énergie d'une molécule

Une molécule peut être décrite par une fonction d'onde ψ , qui correspond à une énergie $E^{[1]}$. Ces deux grandeurs sont reliées par l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi$$

où H est le hamiltonien du système. Dans le cadre de l'approximation de Born - Oppenheimer, qui considère que les électrons se déplacent dans le champ fixe des noyaux, la fonction d'onde peut s'écrire comme le produit des fonctions électroniques, vibrationnelles et rotationnelles. L'énergie totale est ainsi la somme des énergies électroniques (E_{el}), vibrationnelles (E_{vib}), et rotationnelles (E_{rot}) :

$$\psi = \psi_{el} \chi_{vib} \psi_{rot}$$
$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad \text{avec} \quad E_{el} > E_{vib} \gg E_{rot}$$

Pour une molécule en phase condensée, l'énergie rotationnelle est négligeable devant les transitions entre états électroniques et vibrationnels. Les niveaux d'énergie accessibles pour une molécule sont schématisés Figure II.1.^[1-3] Un état électronique est dit singulet (S_n) si son spin total est nul et triplet (T_n) si le spin total est égal à 1. Chaque état possède des sous-états vibrationnels ($v = 0, 1, 2 \dots$). A température ambiante, une molécule est dans son état électronique fondamental S_0 , et l'agitation thermique n'est en général pas suffisante pour peupler les niveaux vibrationnels au delà de $v = 0$.

Les transitions entre ces niveaux d'énergie sont régies par deux règles de sélection^[2-4] :

- Les transitions ont lieu entre niveaux de même multiplicité de spin. Cependant la probabilité de transition entre un état singulet et un état triplet n'est pas rigoureusement nulle à cause du couplage spin-orbite, qui permet un mélange des deux fonctions d'onde correspondantes.
- Les transitions entre états électroniques ayant la même symétrie sont interdites. Le couplage entre les niveaux électroniques et les niveaux vibrationnels, ou couplage

vibronique, permet néanmoins à la molécule de s'écarter de la symétrie du niveau électronique pur et la transition peut avoir lieu.

Les différents processus qui succèdent à l'absorption d'un photon par une molécule sont résumés par le diagramme de Perrin-Jablonski, qui est présenté Figure II.1. Ils sont décrits dans la suite de cette section.

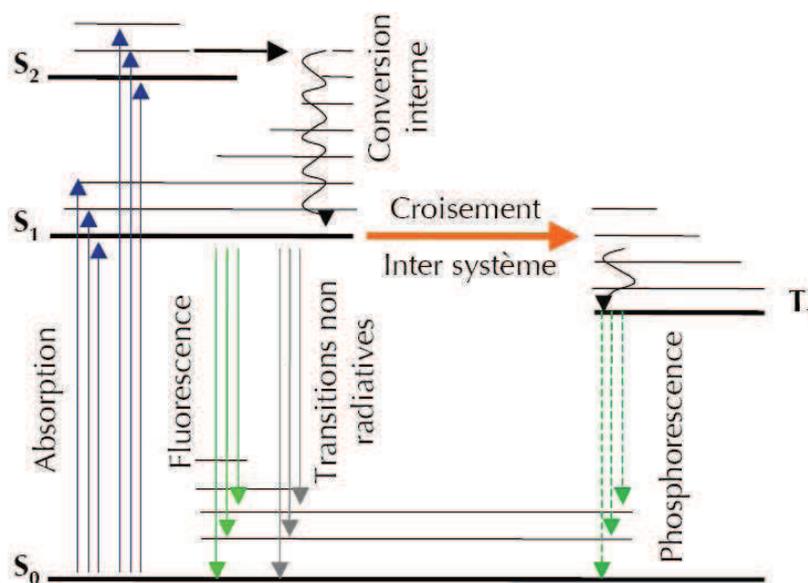


Figure II.1 : Diagramme de Perrin-Jablonski

Chaque niveau d'énergie correspond à une configuration électronique, c'est à dire au remplissage des orbitales moléculaires par les électrons de valence de la molécule. Une transition entre deux niveaux d'énergie correspond au passage d'un électron d'une orbitale à une autre. Pour les transitions correspondant à des longueurs d'onde UV ou visible, les orbitales moléculaires impliquées sont de type $\pi \rightarrow \pi^*$ et quelquefois $n \rightarrow \pi^*$. En particulier, la transition de plus basse énergie, qui conduit à la fluorescence, correspond au passage d'un électron de l'orbitale moléculaire occupée d'énergie la plus élevée (HOMO) à l'orbitale moléculaire vacante d'énergie la plus basse (LUMO).

I.B Absorption de la lumière

L'absorption d'un photon à la longueur d'onde λ est caractérisée par l'absorbance $A(\lambda)$ ou la transmittance $T(\lambda)$ du milieu :

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

Où I_0 et I sont les intensités lumineuses à l'entrée et à la sortie du milieu absorbant. La quantité de lumière que peut absorber une molécule à une longueur d'onde λ dépend de son coefficient d'absorption molaire, $\epsilon(\lambda)$ (en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Cette grandeur est reliée à

l'absorbance par la loi de Beer-Lambert pour les solutions où les molécules de soluté ne sont pas en interaction :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \times l \times C$$

Avec l , la longueur en cm traversée par le faisceau lumineux et C , la concentration de la molécule, en mol.L⁻¹.

Si plusieurs molécules absorbantes sont présentes en solution, l'absorbance totale à une longueur d'onde sera la somme des absorbances de chaque molécule à cette longueur d'onde.

En théorie classique, l'absorption de la lumière peut être décrite en considérant la molécule comme un dipôle oscillant. Cela conduit à introduire la force d'oscillateur f qui permet de quantifier l'intensité d'une transition. Elle est définie par^[2, 4] :

$$f = 2303 \times \frac{mc_0^2}{\mathcal{N}_a \pi e^2 n} \int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \equiv \frac{4,32 \cdot 10^{-9}}{n} \int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$$

Avec \mathcal{N}_a le nombre d'Avogadro, m la masse de l'électron, e sa charge, c_0 la vitesse de la lumière, n l'indice de réfraction du milieu et $\bar{\nu}$ le nombre d'onde en cm⁻¹. L'intégrale est réalisée sur la bande d'absorption. f est un nombre sans dimension et ne peut pas être supérieure à 1. Pour une transition d'un état i vers un état j , f peut être reliée au moment de transition M_{ij} par :

$$f = \frac{8\pi m c_0 \bar{\nu}}{3e^2 h} G M_{ij}^2 = 4,70 \cdot 10^{29} \bar{\nu} G M_{ij}^2$$

Avec h la constante de Planck, $\bar{\nu}$ le nombre d'onde au maximum d'absorption en cm⁻¹, G la dégénérescence de l'état final. M_{ij} est donné en e.s.u. (1 e.s.u. = 10⁻¹⁸ Debye).

L'absorption d'un photon UV ou visible induit des transitions entre orbitales π et π^* ou n et π^* . Les transitions $n \rightarrow \pi^*$ sont en général interdites par symétrie. Le coefficient d'absorption molaire et la force d'oscillateur correspondants sont donc assez faibles ($\varepsilon \approx 10^2 - 10^3$ mol⁻¹.cm⁻¹.L et $f \lesssim 10^{-3}$). Par contre pour une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ permise, on a $\varepsilon \approx 10^4 - 10^5$ mol⁻¹.cm⁻¹.L et f est proche de 1.

Selon le principe de Franck-Condon, les noyaux restent immobiles pendant la transition électronique. La Figure II.2 représente les courbes de potentiel des niveaux électroniques d'une molécule en fonction de la distance entre les noyaux^[2, 4]. La transition la plus probable a lieu à la verticale dans le diagramme de Morse (Figure II.2), c'est à dire à distance internucléaire fixe. Si la géométrie de l'état excité est proche de celle de l'état

fondamental la transition la plus probable sera la transition $S_0, v = 0 \rightarrow S_1, v = 0$, sinon la transition aura lieu entre les états $S_0, v = 0$ et $S_1, v \neq 0$. Des transitions vers d'autres niveaux vibrationnels de l'état S_1 sont aussi possibles. Une bande d'absorption correspondant à une transition $S_0 \rightarrow S_n$ peut donc présenter plusieurs pics. On parle alors de structure vibrationnelle.

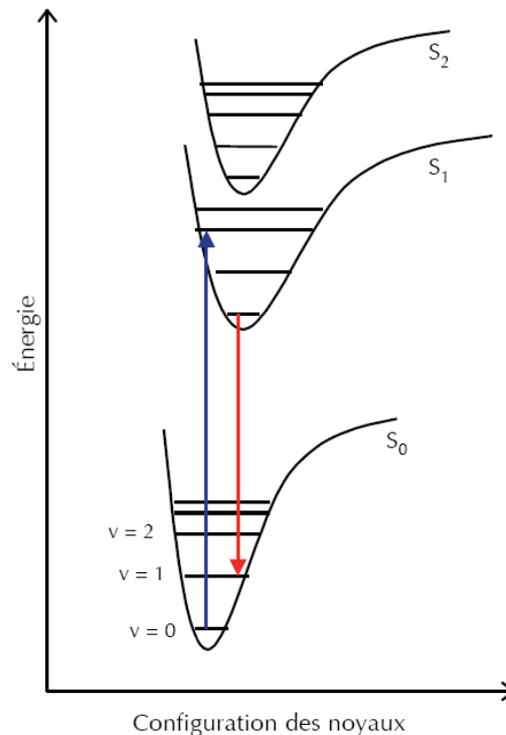


Figure II.2 Diagramme de Morse

A température ambiante, la largeur d'une bande d'absorption est due à deux effets^[3] :

- La largeur homogène est due à la présence des sous-niveaux vibrationnels qui peuvent former un continuum d'énergie. Il est possible d'observer une structure vibrationnelle si certains de ces modes de vibration ne sont pas actifs. L'élargissement homogène est d'autant plus important que la température est élevée. Boltzman a quantifié l'augmentation de la population des niveaux vibrationnels $v \neq 0$ lorsque la température augmente.
- L'élargissement inhomogène est provoqué par les interactions entre la molécule et son environnement. Les fluctuations de la sphère de solvation d'une molécule induisent une distribution des énergies de transitions électroniques et donc un élargissement du spectre.

I.C Processus de désexcitation

Transitions non radiatives : La relaxation vibrationnelle correspond à une transition entre niveaux vibrationnels d'un même état électronique. L'énergie correspondante est transférée au solvant par collisions. La conversion interne est une transition non radiative et isoénergétique entre deux niveaux électroniques de même multiplicité de spin. Après absorption d'un photon, qui a permis de porter la molécule à l'état S_n, ν , celle-ci revient à l'état $S_1, \nu = 0$ par relaxation vibrationnelle et conversion interne en 10^{-13} à 10^{-11} s, ce qui est plus rapide que les autres processus photophysiques décrits par la suite. A partir du niveau d'énergie S_n , deux processus non radiatifs sont ensuite possibles ; un retour au niveau S_0 par conversion interne ou un croisement intersystème, c'est à dire une transition isoénergétique de l'état S_1 vers l'état T_1 par couplage spin-orbite.

Transitions radiatives : La fluorescence correspond à une transition radiative entre deux états singulets. L'énergie du photon émis est plus faible que celle du photon qui a induit la transition $S_0 \rightarrow S_1$ (Figure II.2). Le spectre de fluorescence est donc décalé vers les grandes longueurs d'onde par rapport au spectre d'absorption. La différence entre les maxima de ces deux spectres est le déplacement de Stokes. Le spectre de fluorescence est en général symétrique par rapport au spectre d'absorption.

Le retour à l'état fondamental à partir de l'état T_1 par émission d'un photon est appelé phosphorescence. Cette transition n'étant possible que par un couplage spin-orbite, la constante radiative correspondante est faible et la durée de vie de l'état excité peut aller jusqu'à plusieurs minutes. Cependant à température ambiante, les transitions non radiatives sont beaucoup plus probables que la phosphorescence, et il faut se placer dans des conditions particulières, à très basse température ou dans un milieu rigide, pour pouvoir observer la phosphorescence.

Grandeurs caractéristiques de la fluorescence : A partir de l'état S_1 , il y a donc trois processus de désexcitation possibles auxquels sont associées les constantes suivantes :

- k_{ci} , pour la conversion interne.
- k_{cis} , pour le croisement intersystème.
- k_f , pour la fluorescence.

De ces grandeurs sont dérivées les constantes radiatives, $k_r = k_f$ et non radiatives, $k_{nr} = k_{ci} + k_{cis}$, et les durées de vie radiatives τ_r et non radiatives τ_{nr} qui sont égales à l'inverse de ces constantes. L'évolution temporelle de la concentration d'une molécule excitée M^* , est régie par l'équation :

$$-\frac{d[M^*]}{dt} = (k_r + k_{nr}) \cdot [M^*]$$

En intégrant l'équation, on obtient :

$$[M^*] = [M^*]_0 \exp(-(k_r + k_{nr}) \cdot t) = [M^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right)$$

$\tau_s = 1/(k_r + k_{nr})$ est la durée de vie de l'état excité. Quand la transition de fluorescence est permise, ce qui est le cas de la majorité des fluorophores organiques, τ_s est de l'ordre de quelques nanosecondes.

L'émission de fluorescence par une molécule est quantifiée par le rendement quantique de fluorescence, défini comme :

$$\phi_f = \frac{\text{nombre de photons émis}}{\text{nombre de photons absorbés}} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}}$$

Observation expérimentale : La fluorescence stationnaire, c'est à dire la fluorescence émise en éclairant de manière continue l'échantillon, est mesurée grâce à un spectrofluorimètre. Il est possible d'enregistrer un spectre d'émission de fluorescence, c'est à dire l'intensité de fluorescence émise en fonction de la longueur d'onde, pour une longueur d'onde d'excitation fixe. Ces spectres ne dépendent pas de la longueur d'onde d'excitation utilisée, car la fluorescence se fait toujours à partir de l'état $S_1, v = 0$. Des spectres d'excitation de fluorescence peuvent aussi être enregistrés, il s'agit de la fluorescence à une longueur d'onde d'émission fixée en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Si l'espèce absorbant la lumière est la même que celle qui la réémet, ce spectre a la même forme que le spectre d'absorption. Il est aussi possible de mesurer la durée de vie de l'état excité, τ_s . Les techniques de fluorescence résolue en temps seront décrites plus loin. La constante de vitesse k_r pour l'émission est, selon la théorie classique, reliée au coefficient d'absorption molaire par la relation suivante :^[5]

$$k_r \cong 3 \cdot 10^{-9} \bar{\nu}_{\max}^{-2} \int \epsilon \cdot d\bar{\nu}$$

Une valeur approximative de la durée de vie radiative $\tau_r = 1/k_r$ peut alors être obtenue à partir de la force d'oscillateur et de la position du maximum d'absorption ($\bar{\nu}_{\max}$ en cm^{-1}) :^[5]

$$\frac{1}{\tau_r} \cong \bar{\nu}_{\max}^{-2} \times f$$

Le rendement quantique de fluorescence d'une molécule en solution est en général évalué en comparant son spectre d'émission à celui d'un fluorophore de référence. Les propriétés photophysiques d'une molécule en solution peuvent donc être quantifiées expérimentalement.

I.D Anisotropie de fluorescence

La probabilité de porter une molécule à l'état excité par absorption d'un photon est proportionnelle à $\cos^2(\theta)$, où θ est l'angle entre la direction de polarisation de la lumière et le moment de transition de la molécule. Cette probabilité est donc maximale si la polarisation est parallèle au moment de transition et nulle si elle lui est perpendiculaire. Si la lumière utilisée pour l'excitation est polarisée linéairement, les molécules dont les moments de transition sont orientés dans une direction proche de celle de la polarisation seront préférentiellement excités. On parle alors de photosélection. Puisque la distribution des fluorophores excités est anisotrope, la fluorescence émise l'est aussi car la polarisation de la fluorescence est parallèle au moment de transition.

L'anisotropie de fluorescence est caractérisée en mesurant la fluorescence émise dans les directions parallèles et perpendiculaires à la polarisation d'excitation, comme illustré Figure II.3.

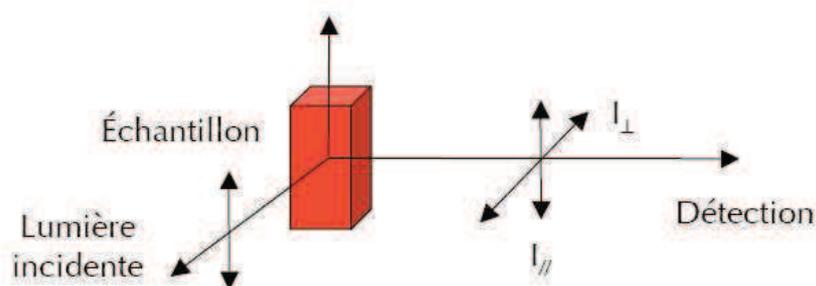


Figure II.3 : Principe de la mesure de l'anisotropie de fluorescence

La polarisation p et l'anisotropie r sont définies par :

$$p = \frac{I_{//} - I_{\perp}}{I_{//} + I_{\perp}}, \quad r = \frac{I_{//} - I_{\perp}}{I_{//} + 2I_{\perp}}, \quad r = \frac{2p}{3 - p}$$

Dans la définition de r , le dénominateur est égal à la fluorescence émise quelque soit sa polarisation. Il est possible de mesurer l'anisotropie stationnaire mais aussi son évolution temporelle.

Pour une population de molécules immobiles et orientées de manière aléatoire, l'anisotropie stationnaire a une valeur qui dépend de l'angle α que font les moments de transition et d'excitation de la molécule^[2] :

Si les moments de transition d'excitation et d'émission sont parallèles ($\alpha=0$) :

$$r_0 = \frac{3\cos^2 \theta - 1}{2} = 0,4$$

où θ est l'angle entre le moment de transition d'excitation et la polarisation de la lumière

Si, par contre, les moments de transition d'excitation et d'émission ne sont pas parallèles ($\alpha \neq 0$) :

$$r_0 = \frac{2}{5} \frac{3\cos^2 \alpha - 1}{2}, -0,2 < r_0 < 0,4$$

Si la molécule effectue un mouvement de rotation, la polarisation de la fluorescence sera différente de la polarisation de l'excitation et l'anisotropie stationnaire sera inférieure à 0,4. Si l'échelle de temps de la rotation est du même ordre de grandeur que la durée de vie de fluorescence de la molécule, la mesure de l'anisotropie de fluorescence permettra de suivre ce mouvement.

I.E Utilisation de la fluorescence pour sonder l'environnement d'une molécule

La fluorescence d'une molécule dépend de son environnement. Lorsque l'émission et/ou l'absorption de lumière dépend des caractéristiques du solvant (polarité, proticité . . .), on parle de solvatochromisme. Une interaction entre le fluorophore et certaines molécules peut aussi moduler la fluorescence. La détection de la lumière émise par une molécule est donc un outil de choix pour sonder les propriétés d'un milieu ou détecter la présence d'un analyte. Cette section décrit les différents processus inter- ou intramoléculaires qui induisent une modification de la fluorescence et leur application aux capteurs fluorescents.

En plus des processus intrinsèques de désexcitation décrits précédemment, il existe plusieurs autres processus qui impliquent une autre molécule. La quantité de lumière émise est donc plus faible en présence de cette molécule, appelée inhibiteur de fluorescence (ou quencheur en anglais), qu'en son absence. Ce phénomène est appelé l'extinction (ou l'inhibition) de la fluorescence.

L'extinction de la fluorescence peut être due à différents phénomènes :

Collision avec une autre molécule : Une collision entre le fluorophore à l'état excité et un atome lourd ou une espèce paramagnétique induit une augmentation de la probabilité de croisement intersystème. L'énergie d'excitation est alors dissipée sous forme de chaleur. En particulier, le dioxygène dissous inhibe la fluorescence des molécules en solution et dans certains cas, il peut être nécessaire d'éliminer l'oxygène du milieu pour pouvoir observer la fluorescence.

Transfert d'électron : Si les potentiels d'oxydoréduction du fluorophore et de l'inhibiteur le permettent, il peut y avoir une oxydation ou une réduction du fluorophore à l'état excité et le produit de cette réaction n'est en général pas fluorescent.

Transfert de proton : Les propriétés acido-basiques d'une molécule varient quand celle-ci est portée à l'état excité. Dans certains cas, le fluorophore peut perdre ou gagner un proton à l'état excité. En particulier, la fluorescence d'une molécule peut varier en fonction du pH.

Transfert d'énergie : Il peut y avoir un transfert de l'énergie d'excitation électronique du fluorophore vers un autre type de molécules. Ce transfert peut être radiatif, c'est à dire qu'il y a émission d'un photon par le donneur qui est réabsorbé par l'accepteur, ou non radiatif (sans émission de photon).

Formation d'exciplexe : Un exciplexe est un complexe qui se forme entre le fluorophore à l'état excité et une autre molécule.

Processus homomoléculaire : Deux fluorophores de même nature peuvent interagir. A concentration élevée, il peut y avoir formation d'excimères qui inhibent la fluorescence. L'énergie d'excitation peut aussi migrer de manière radiative, c'est à dire qu'il y a une réabsorption de la fluorescence émise. La migration (aussi appelée homotransfert) non radiative ne modifie pas les propriétés de fluorescence d'une molécule.

Processus intramoléculaire : Dans certains cas, le fluorophore est lié à une unité de reconnaissance d'un analyte. La signalisation de l'interaction entre cette unité et l'analyte peut être assurée par la formation ou la disparition d'un excimère, un transfert d'électron, de proton, d'énergie mais aussi de charge.

Indépendamment du mécanisme impliqué, deux cas peuvent être distingués : le cas statique pour lequel le fluorophore excité et l'inhibiteur sont suffisamment proches pour que l'interaction soit significative et le cas dynamique, aussi appelé inhibition limitée par la diffusion, où les deux molécules doivent s'approcher l'une de l'autre pendant la durée de vie de l'état excité.

Deux situations peuvent conduire à une inhibition statique .

- La formation d'un complexe à l'état fondamental qui n'est pas fluorescent.
- L'inhibiteur et le fluorophore restent immobiles pendant la durée de vie de l'état excité. Lorsque l'inhibiteur est dans une sphère de volume V_q centrée sur le fluorophore, appelée sphère d'action, la fluorescence est totalement éteinte.

Dans les deux cas, il n'y a pas de modification de la cinétique de dépeuplement de l'état excité puisque le fluorophore non éteint coexiste avec une espèce non fluorescente. Si l'inhibition est statique, l'intensité de fluorescence diminue mais la durée de vie de fluorescence n'est pas modifiée.

Dans le cas dynamique, la cinétique de dépeuplement dépend de la concentration en inhibiteur et la durée de vie du fluorophore diminue quand cette concentration augmente. La variation de l'intensité est décrite par l'équation de Stern-Volmer^[2, 3] :

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = \frac{I_0}{I} = 1 + k_d \tau_0 [Q] = 1 + K_{sv} [Q]$$

Pour étudier l'inhibition de la fluorescence, on peut tracer le graphe de Stern-Volmer, c'est à dire I_0/I en fonction de $[Q]$. En solution diluée ce graphe est en général linéaire, même pour une inhibition statique. Dans des systèmes plus compliqués, par exemple si il y a des effets transitoires ou si une inhibition statique se superpose à une inhibition dynamique, ce n'est plus le cas. L'étude de la fluorescence stationnaire et de la fluorescence résolue en temps est indispensable pour caractériser le système fluorophore - inhibiteur de manière complète.

II Le solvatochromisme

Le solvant est principalement considéré comme un simple milieu de dispersion servant à dissoudre un soluté. Mais, dans bien des cas, le solvant modifie certaines propriétés physico-chimiques du soluté par rapport à la phase gaz ou par rapport à un autre solvant. Nous allons ici nous intéresser au solvatochromisme qui est un cas particulier de l'influence du solvant sur certaines propriétés des molécules de soluté. Dans ce cas, le solvant agit comme un champ électrique en réaction aux propriétés dipolaires des molécules de soluté.

II.A Notion de cage de solvant

Le résultat des interactions entre une molécule de soluté et les molécules de solvant environnantes est la formation d'une « cage » de solvant. Dans la première couche de solvation, les molécules de solvants sont organisées et orientées. Ces interactions diminuant rapidement avec la distance, l'agitation thermique reprend progressivement un rôle prépondérant dans les couches périphériques de solvation où les molécules de solvant sont de plus en plus désordonnées (Figure II.4).

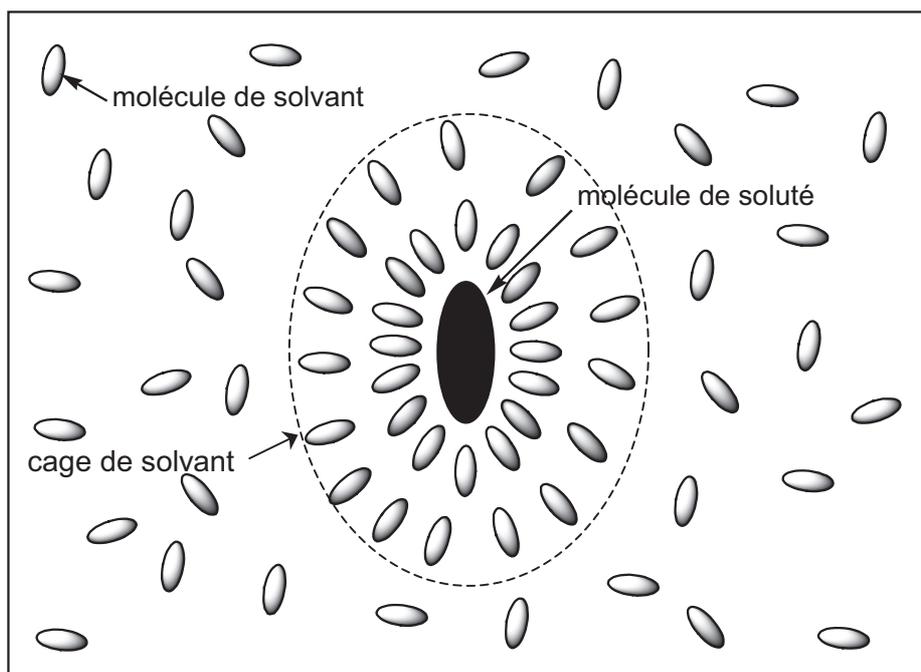


Figure II.4 : Organisation des molécules de solvant autour du soluté : cage de solvant.

Le système formé par la molécule de soluté entourée de la cage de solvant, également appelé complexe de solvation soluté-solvant, a une durée de vie moyenne courte de l'ordre de 10^{-12} s^[6], car la formation de la cage de solvant est un phénomène dynamique. Il y a échange permanent entre les molécules de solvant de la cage de solvation et celles qui ne sont pas en interaction directe avec le soluté. La vitesse de cet échange dépend en particulier de la température du système et de la concentration en soluté.

Les molécules de solvant sont en général des molécules neutres polarisables ou possédant déjà un moment dipolaire électrique permanent. De ce fait, les interactions soluté-solvant sont en grande majorité de nature électrostatique. Elles mettent en jeu des forces intermoléculaires à courte portée : ce sont les forces de Van der Waals.

Les forces intermoléculaires responsables de l'interaction soluté-solvant sont classées en général en deux catégories. D'une part, les forces de Van der Waals proprement dites qui traduisent trois types d'interactions distinctes : les forces d'orientation, d'induction et de dispersion. Elles ne sont pas spécifiques. L'énergie de ce type de liaison est de l'ordre de 1 kJ.mol^{-1} . D'autres part, les forces de liaison hydrogène et les forces de transfert de charges qui sont des forces d'orientation spécifiques et qui sont d'énergies plus importantes.

II.B Solvatochromisme positif et négatif

Comme nous l'avons vu précédemment, le solvatochromisme se manifeste par une évolution des bandes d'absorption et/ou d'émission électronique de certains composés en solution (position, intensité et forme) par rapport à la phase gazeuse ou à un autre solvant. Cette évolution dépend de la nature du solvant pour un soluté donné.

- Le solvatochromisme est dit négatif si le déplacement des bandes se fait vers les plus petites longueurs d'onde suite à une augmentation de la polarité du solvant, c'est à dire par l'utilisation de solvant de polarité croissante (Figure II.4). On parle aussi de déplacement hypsochrome pour les bandes d'absorption. Ce comportement est rencontré lorsque le moment dipolaire à l'état fondamental $|\vec{\mu}_g|$ de la molécule de soluté est supérieur à celui de l'état excité $|\vec{\mu}_e|$.
- Dans le cas contraire, c'est à dire un déplacement vers les plus grandes longueurs d'onde, le solvatochromisme est dit positif (Figure II.4). Dans ce cas, on a $|\vec{\mu}_g| < |\vec{\mu}_e|$. Le déplacement des bandes d'absorption est qualifié de bathochrome.

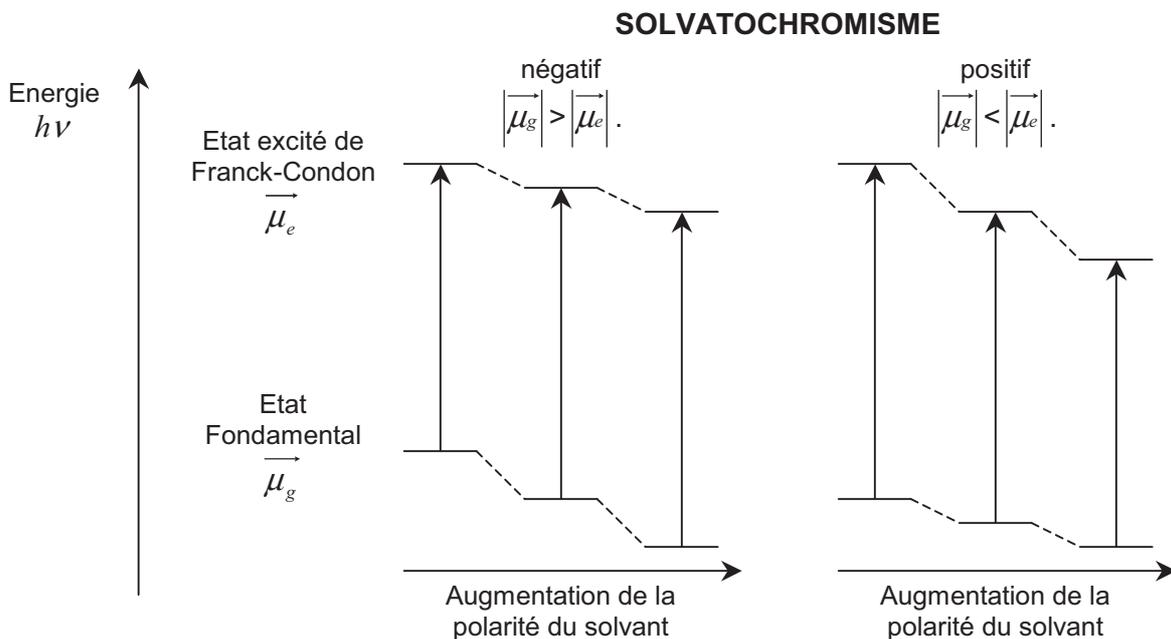


Figure II.4 : Représentation schématique de la variation de l'énergie des niveaux électroniques fondamentaux et excités d'une molécule de soluté en fonction de la polarité du solvant et suivant le signe de $\mu_e - \mu_g$.

II.C Théorie du solvatochromisme. Déplacement de Stokes

II.C.1 Champ de réaction du solvant.

On suppose qu'une molécule de soluté de moment dipolaire permanent $\vec{\mu}_g$ est dissoute dans un solvant de moment dipolaire permanent $\vec{\mu}_s$. La molécule de soluté polarise le solvant dans lequel elle est dissoute.^[7] Le moment dipolaire $\vec{\mu}_g$ crée autour de lui un champ électrique \vec{E}_{μ_g} qui va déformer le nuage électronique des molécules de solvant avoisinantes. Le moment dipolaire total des molécules de solvant, $\vec{\mu}_s^{tot}$, soumises à ce champ \vec{E}_{μ_g} sera alors :

$$\vec{\mu}_s^{tot} = \vec{\mu}_s + \alpha_s \cdot \vec{E}_{\mu_g}$$

Si $\vec{\mu}_s$ est non nul, les molécules de solvant vont s'orienter d'elles-mêmes (polarisation d'orientation). Si $\vec{\mu}_s$ est nul, l'orientation des molécules de solvant sera gouvernée uniquement par le moment dipolaire induit $\vec{\mu}_s^{induit} = \alpha_s \cdot \vec{E}_{\mu_g}$ (polarisation électronique). Le résultat de ces polarisations (polarisation d'orientation et polarisation électronique) est la formation d'une cage de molécules de solvant dont les positions et les orientations minimisent l'énergie libre du système soluté solvant.^[7] Les moments dipolaires des molécules de solvants $\vec{\mu}_s^{tot}$ vont s'orienter suivant les lignes de champ de \vec{E}_{μ_g} (Figure II.5)

En réaction à cette polarisation, l'ensemble des molécules de solvant ainsi orientées va induire un champ électrique \vec{R} , appelé champ de réaction.^[7] \vec{R} est créé à l'intérieur de la cage de solvant et a la même direction que le moment dipolaire de la molécule du soluté (Figure II.6). \vec{R} dépend, entre autre, du moment dipolaire de la molécule de soluté ainsi que des paramètres caractérisant le solvant tels que sa polarité ou sa polarisabilité. Le moment dipolaire total des molécules de soluté dans leur propre champ de réaction est alors :

$$\vec{\mu}_g^{tot} = \vec{\mu}_g + \alpha \cdot \vec{R}$$

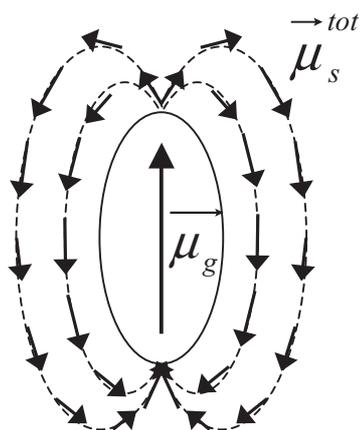


Figure II.5 : Polarisation et orientation des molécules de solvant soumises au champ électrique créé par le soluté. Les molécules de solvant sont schématisées par leur moment dipolaire, représenté par des flèches noires. Les lignes de champ de \vec{E}_{μ_g} sont tracées en pointillé, leur sens est le même que celui des moments dipolaires.

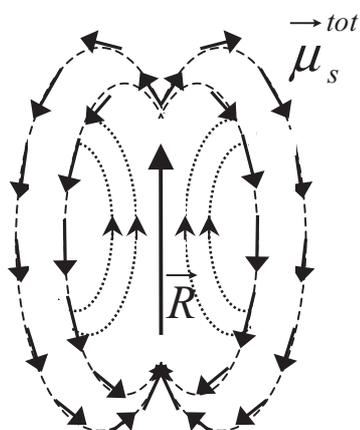


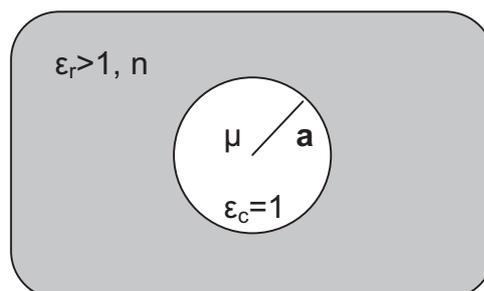
Figure II.6 : Champ de réaction du solvant. Les courbes en pointillé représentent quelques lignes de champ générées par la cage de solvant.

L'énergie du soluté soumis au champ de réaction est : $E_s = -\vec{\mu}_g \cdot \vec{R}$.

II.C.2 Expression du champ de réaction en fonction des paramètres du solvant : modèle du continuum diélectrique

Le champ de réaction dépend de la nature et de l'arrangement des molécules de solvant entourant la molécule de soluté. La détermination de son expression est difficile. De nombreux modèles ont été proposés. Ils sont tous basés sur le modèle d'Onsager du continuum diélectrique.^[8]

Le solvant est considéré comme un milieu continu homogène et isotrope, caractérisé par sa constante diélectrique $\epsilon_r > 1$ et son indice de réfraction n .



Le soluté est assimilé à une cavité sphérique de rayon a , appelé rayon d'Onsager, de constante diélectrique $\epsilon_c=1$ (vide), avec un moment dipolaire μ ponctuel localisé en son centre.

Dans cette approximation, l'expression du champ de réaction est :

$$\vec{R} = \frac{2\vec{\mu}}{a^3} \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} = \frac{2\vec{\mu}}{a^3} f(\epsilon_r)$$

II.C.3 Théorie des déplacements solvatochromiques

II.C.3.1 Réorganisation de la cage de solvant après absorption et émission d'un photon

Comme nous l'avons déjà vu précédemment, la durée d'une transition électronique est si courte que la position et la quantité de mouvement de tous les atomes restent inchangées (principe de Franck-Condon). Les molécules de solvant ne se sont donc pas réorientées au cours de la transition. Le champ de réaction du solvant est donc resté identique à celui qui existait avant l'absorption du photon. Ainsi, les molécules de solvant se trouvent dans une conformation hors équilibre autour du soluté. Au cours de la durée de vie de l'état excité, cette conformation hors équilibre va évoluer vers une nouvelle conformation plus stable avec réorientation des molécules de solvant. Suite à l'émission d'un photon à partir de cet état excité plus stable, le même phénomène de réorganisation du solvant a lieu autour de l'état fondamental de Franck-Condon nouvellement formé (Figure II.7).

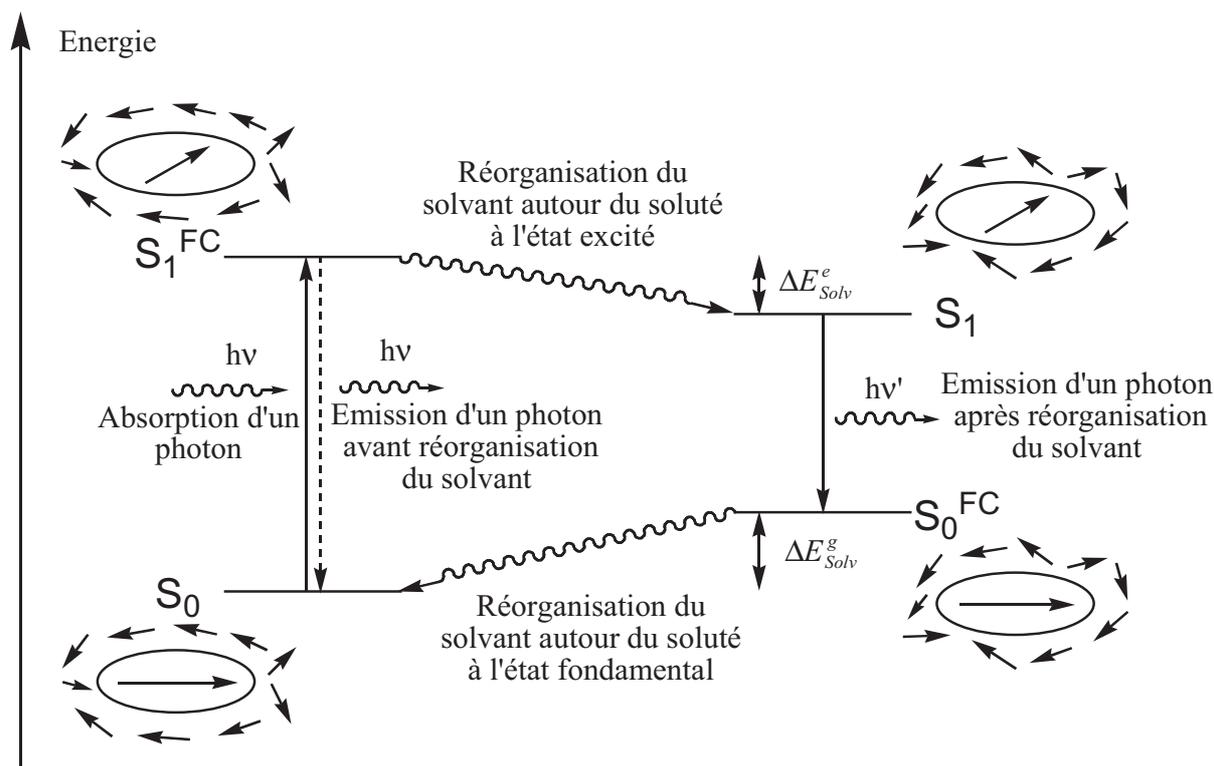


Figure II.7 : Réorganisation des molécules de solvant autour du soluté suite à l'absorption et à l'émission d'un photon.

La fréquence de l'émission de fluorescence va alors diminuer durant la réorganisation de la cage de solvant. Ce phénomène sera observable si le temps de réorganisation du solvant τ_r est plus court que la durée de vie de l'état excité. Cette durée de vie τ_r est très variable, allant de quelques picosecondes à quelques dizaines de picosecondes.

II.C.3.2 Modélisation du solvatochromisme

En fait, le champ de réaction résulte de la polarisation électronique et de la polarisation d'orientation des molécules de solvant par le soluté polaire. Le champ de réaction électronique s'exprime à l'aide de la constante diélectrique à haute fréquence n^2 :

$$\vec{R}_{elec} = \frac{2\vec{\mu}}{a^3} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} = \frac{2\vec{\mu}}{a^3} f(n^2)$$

La contribution d'orientation s'exprime donc par :

$$\vec{R}_{or} = \vec{R} - \vec{R}_{elec} = \frac{2\vec{\mu}}{a^3} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) = \frac{2\vec{\mu}}{a^3} (f(\epsilon) - f(n^2))$$

Pour la suite, on définira Δf la polarisabilité orientationnelle par :

$$\Delta f = f(\varepsilon) - f(n^2) = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$$

Si la relaxation du solvant (ou du microenvironnement) autour d'une molécule excitée est complète, les déplacements solvatochromiques résultant de l'interaction dipôle-dipôle sont la somme de l'énergie de stabilisation de l'état Franck-Condon S_1^{FC} de l'état excité et de l'état fondamental S_0^{FC} (Figure II.7) par la réorientation de la cage de solvant qui s'exprime par :

$$\Delta E_{Solv}^e = -\vec{\mu}_e \cdot (\vec{R}_{or}^g - \vec{R}_{or}^e) = -\vec{\mu}_e \cdot (\vec{\mu}_g - \vec{\mu}_e) \frac{2\Delta f}{a^3}$$

$$\Delta E_{Solv}^g = -\vec{\mu}_g \cdot (\vec{R}_{or}^e - \vec{R}_{or}^g) = -\vec{\mu}_g \cdot (\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g) \frac{2\Delta f}{a^3}$$

Le déplacement de Stokes, exprimé en nombre d'onde s'obtient alors par l'addition des deux équations précédentes et conduit à l'équation de Lippert-Mataga :

$$\bar{\nu}_s = \bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f = \frac{2}{hca^3} (\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g)^2 \Delta f$$

où $\bar{\nu}_s$ est le déplacement de Stokes, h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, a le rayon de la cavité dans laquelle le soluté réside (cavité d'Onsager) et $\vec{\mu}_g$ et $\vec{\mu}_e$ les moments dipolaires de la molécule de soluté respectivement à l'état fondamental et à l'état excité.

De la même manière, il est possible d'obtenir les deux équations suivantes qui permettent de calculer les moments dipolaires aux états fondamental et excité :

$$\bar{\nu}_a = -\frac{2}{hca^3} \vec{\mu}_g \cdot (\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g) \Delta f + const$$

$$\bar{\nu}_f = -\frac{2}{hca^3} \vec{\mu}_e \cdot (\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g) \Delta f + const'$$

Principaux facteurs d'erreur sur la détermination des moments dipolaires à l'état excité :

Les équations proposées sont des modèles impliquant des approximations concernant les interactions soluté-solvant. Seuls deux termes ont été considérés. En réalité, les molécules de soluté sont en général non-sphériques et n'entrent pas, en principe, dans le cadre du modèle d'Onsager. Cependant, le facteur principal d'erreur sur la détermination du moment dipolaire provient de l'estimation du paramètre a , rayon d'Onsager. L'évaluation de ce paramètre est crucial car la pente de l'équation de Lippert-Mataga est proportionnelle à $1/a^3$. Le paramètre a est obtenu à partir du volume de Van der Waals de la molécule de

soluté, lui-même estimé par des modèles moléculaires ou par des programmes de modélisation moléculaire. Ainsi, l'erreur sur la détermination du moment dipolaire peut atteindre 15 à 20 %.

II.D Phénomène de fluorescence double : les TICT et les PICT.

La présence sur une même molécule d'un groupe électroattracteur et d'un groupe électrodonneur séparés par un système d'électrons π délocalisés peut induire la présence, à l'état excité, d'une forme à transfert de charge. Cette forme peut être ou non fluorescente et éventuellement posséder des propriétés de fluorescence très différentes de la forme excitée neutre. Si ces propriétés sont très différentes, on peut observer un phénomène de fluorescence double. Il fut pour la première fois observé par Lippert et al.^[9] au début des années 60 avec des composés tels que le 4-(N,N-diméthylamino)benzonitrile (DMBAN). Cette molécule possède en solution deux bandes de fluorescence différentes qui évoluent selon la polarité du solvant. La première bande qui se situe dans le bleu est appelée bande normale (L_b) et n'est pas dépendante de la polarisation. Ce comportement est expliqué par un état excité peu polaire. La seconde bande, située dans le rouge, est très dépendante de la polarité du solvant et est appelée bande anormale (L_a). Cette transition serait due à la présence d'un transfert de charge intramoléculaire avec un très grand moment dipolaire. Deux modèles concurrents tentent d'expliquer le mécanisme de formation et la structure finale de ces états à transfert de charge particuliers (figure II.8).

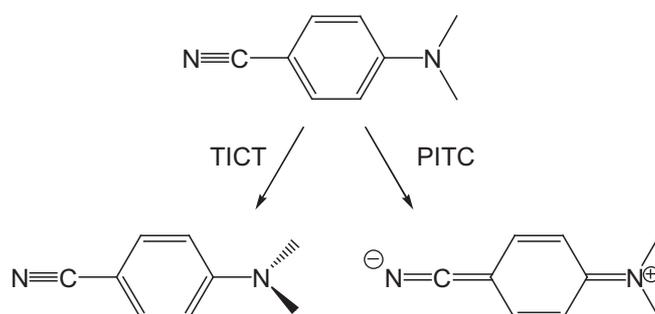


Figure II.8 : Représentation schématique des mécanismes TICT et PICT.

II.D.1 Les états à transfert de charge intramoléculaire tordu (TICT)

Le premier modèle, communément appelé TICT (pour twisted intramolecular charge transfert en anglais) a été proposé par Grabowsky et al.^[10, 11]. Il suppose l'existence de deux conformères pour l'état à transfert de charge intramoléculaire. Après l'absorption, la molécule se trouve dans la conformation non-torsadée (état LE). La conformation se modifie ensuite pour former un état à transfert de charge tordu qui se situe à un minimum d'énergie (Figure II.9). Cette transformation se déroule selon un processus non-radiatif. Dans la conformation finale, le groupe donneur est typiquement perpendiculaire au groupement phényle (angle droit requis pour une séparation de charge totale). Ce modèle est basé sur

l'observation de différents composés de structure semblable à celle du DMABN mais dont la rotation de la liaison C-N est bloquée dans une conformation soit plane soit tordue. Dans ces cas, il y a disparition de l'une ou de l'autre bande de fluorescence. Cependant, ce modèle ne permet pas d'expliquer l'existence d'une fluorescence duale chez certaines molécules malgré leur impossibilité d'effectuer une torsion.

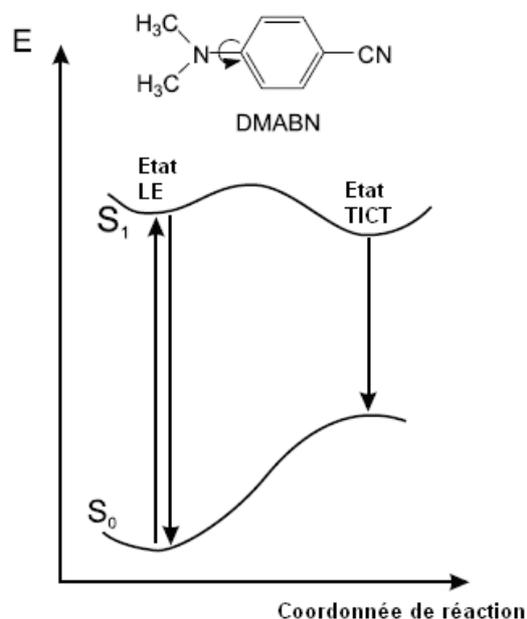


Figure II.9 : Diagramme d'énergie potentielle du DMABN (la coordonnée de réaction tient compte à la fois de la relaxation et de la rotation du groupe diméthylamino).

II.D.2 Les états à transfert de charge intramoléculaire plan (PICT)

Le modèle des états PICT (pour planar intramolecular charge transfert en anglais) a été proposé comme alternative au TICT pour expliquer en particulier la présence d'une fluorescence double dans les systèmes possédant un hétérocycle à 7 atomes. C'est le cas du NMC7 (Figure II.10) où le groupe donneur ne peut pas tourner de façon complète.^[12] Contrairement au modèle TICT où seul un état initial est impliqué dans la formation de l'état à transfert de charge intramoléculaire « final », le modèle PICT suppose l'existence d'un couplage vibronique entre deux états singulets par une inversion du groupe amino. Ce couplage, induit par le solvant, conduit à une structure plane plus stable. L'état à transfert de charge intramoléculaire final est caractérisé par une structure quinoïdale avec un changement configurationnel de l'amine et un raccourcissement de la longueur de la liaison benzène-amine qui empêche la rotation entre ces deux groupements. Dans cette structure, le doublet non-liant de l'atome d'hydrogène devient partie intégrante du système π du cycle aromatique, provoquant l'apparition d'une charge positive sur le groupe donneur et une charge négative sur le groupe accepteur, et ainsi l'existence d'un état à transfert de charge avec un grand moment dipolaire. Il faut noter que ces deux modèles sont en complète contradiction car le modèle PICT impose l'impossibilité pour le groupe amine de tourner.

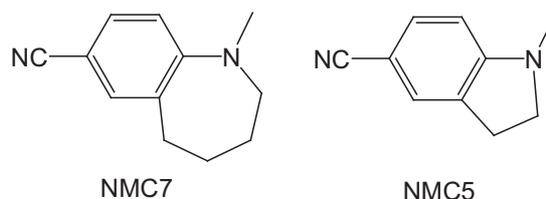


Figure II.10 : Structure chimique du NMC7 et du NMC5.

Dans le modèle PICT, deux conditions sont nécessaires pour observer une fluorescence double. Tout d'abord, la différence d'énergie entre les deux états initiaux doit être suffisamment faible pour permettre les couplages vibroniques, peu importe ensuite la nature de l'état est le plus stable. Cette condition permet à Zachariase et al.^[12] d'expliquer la fluorescence double observée ou non chez différents composés par une différence dans l'écart entre leur deux niveaux d'énergie. Deuxièmement, la barrière énergétique de la réhybridation du groupement amine d'une forme pyramidale à une forme plane doit être assez faible pour permettre la formation d'un état à transfert de charge. Par exemple, une fluorescence double est observée avec la molécule NMC7 (cycle à 7 : petite barrière d'énergie) alors que ce n'est pas le cas avec la molécule NMC5 (cycle à 5 : grande barrière d'énergie).

En conclusion, aucune preuve expérimentale directe n'a pu être trouvée jusqu'à présent pour l'un ou l'autre de ces modèles. Le mécanisme de formation des états excités à transfert de charge est encore débattu à l'heure actuelle.

II.E Echelle empirique de polarité $E_T(30)$

L'idée d'utiliser un solvant solvatochrome comme indicateur de polarité du solvant a été initialement proposée par Brooker.^[13] La première échelle de polarité du solvant a été établie par Kosover^[14] en utilisant comme colorant de référence l'iodure de 1-éthyl-4-méthoxycarbonylpyridinium qui présente un fort effet solvatochrome négatif. Reichardt a ensuite proposé une échelle de polarité $E_T(30)$ du solvant^[6, 15], jusqu'à présent la plus étendue, en employant des colorants possédant des moments dipolaires permanents importants tels que les bétaïnes. La bande d'absorption de ces composés subit un déplacement hypsochrome très important avec l'augmentation de la polarité du solvant. La première bétaïne utilisée, la bétaïne 27, est peu soluble dans les solvants polaires et l'eau, et insoluble dans les solvants non polaires tels que les hydrocarbures aliphatiques. Afin d'étendre l'échelle de polarité à ces solvants, une bétaïne plus lipophile a été utilisée : la bétaïne 30 (figure II.11).

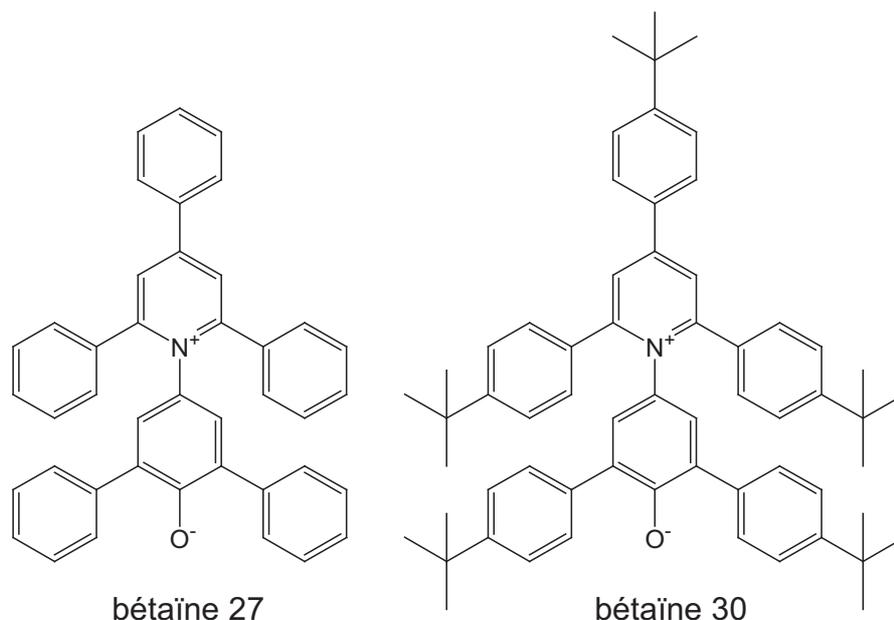


Figure II.11 : Structures chimiques de la bétaine 27 et de la bétaine 30.

Le paramètre de polarité $E_T(30)$ est défini comme étant l'énergie de transition de la bande à transfert de charge de ces composés. Il est relié au déplacement du maximum de spectre d'absorption selon l'expression^[6] : $E_T(30) = \lambda_{A} \cdot hc \bar{\nu}_{abs}$ en kcal.mol⁻¹.

Suite à l'abandon de l'unité calorie dans le système d'unités internationales, il est préférable d'utiliser le paramètre normalisé E_T^N , sans unité. Il est défini en utilisant l'eau et le tétraméthylsilane (TMS) comme solvants de référence^[6] :

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{solvant}) - E_T(\text{TMS})}{E_T(\text{eau}) - E_T(\text{TMS})} = \frac{E_T(\text{solvant}) - 30,7}{32,4}$$

L'échelle E_T^N varie entre 0 pour le TMS et 1 pour l'eau.

L'utilisation d'une échelle de polarité doit être faite avec précaution. A priori, elle ne doit être appliquée qu'aux molécules similaires à la molécule de référence à savoir, pour l'échelle E_T^N , les bétaines.

Il a été démontré que le paramètre E_T^N est essentiellement influencé par le terme $2 \left(\frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} \right)$.^[16] Deux dépendances distinctes ont été observées : l'une pour les solvants non-protiques et l'autre pour les solvants protiques tels que les alcools, l'eau et les acides organiques.

Par ailleurs, il apparaît que la basicité des solvants, au sens de Lewis, n'est pas prise en compte par l'échelle E_T^N .^[6] En effet, la charge négative est plutôt localisée sur l'atome d'oxygène alors que la charge positive du groupement pyridinium est délocalisée, ce qui

confère aux bétaïnes un caractère basique au sens de Lewis. Elles présenteront préférentiellement des interactions spécifiques acide-base.

En conclusion, la description de la polarité d'un solvant, c'est à dire des interactions soluté solvant, par un nombre, est une simplification pratique mais qui, utilisée sans précautions, peut devenir dangereuse. En conséquence, nous utiliserons l'échelle de polarité E_T^N à titre indicatif, sans chercher à établir de corrélations entre les propriétés mesurées et la polarité du solvant.

III Assemblées de fluorophores

La fluorescence peut être mise à profit pour détecter des analytes ou les propriétés physiques d'un milieu. Cependant, les phénomènes décrits dans la section précédente concernent des molécules isolées, or nous souhaitons développer des capteurs à base de polymères fluorescents dont les fluorophores sont présents à des concentrations importantes. Dans de tels polymères, il existe des interactions entre les fluorophores qui modifient les phénomènes décrits plus haut. Cette section présente les processus photophysiques qui peuvent se produire dans une assemblée de fluorophores.

III.A Forces d'interaction

Les molécules organiques forment des cristaux moléculaires, c'est à dire que les interactions entre molécules dans le solide sont des interactions faibles. Les forces d'interactions pouvant intervenir sont les suivantes :^[17]

Forces de Van Der Waals Il existe plusieurs types d'interactions :

- Les forces de dispersion de London qui sont des forces attractives dues à l'induction d'un dipôle dans une molécule non polaire par une molécule polaire ou un dipôle instantané dans une molécule non polaire. Elles ont une énergie de l'ordre de 0,2 eV par molécule.
- Les forces de Keeson qui correspondent aux interactions entre dipôles permanents. Elles ont une énergie d'environ 0,5 eV par molécule.
- Les forces de Debye dues à des interactions entre une molécule polaire et un dipôle induit. Ces forces évoluent proportionnellement à $1/D^6$, où D est la distance entre deux molécules.

Liaison hydrogène Il s'agit d'une interaction électrostatique entre un atome d'hydrogène lié à un donneur et une région de forte densité électronique autour d'un atome. Les liaisons hydrogène fortes, telles que OH—O ou NH—O, ont une énergie de l'ordre de 0,2 à 0,4 eV par molécule. L'énergie des liaisons hydrogène plus faibles varie de 0,02 à 0,2 eV par molécule. Dans une liaison hydrogène, la distance entre les atomes varie entre 1,5 et 2 nm.

Recouvrement des orbitales π Lorsque la cohésion dans le cristal est assurée par un recouvrement entre les orbitales π des molécules, l'énergie de cohésion est inférieure à 0,4 eV par molécule.

A titre de comparaison, les énergies de liaison pour une liaison ionique et une liaison covalente sont respectivement de l'ordre de 10 et 3 eV/molécule.

III.B Transfert d'énergie

L'énergie d'excitation d'un fluorophore peut être transférée à une autre molécule, ce qui induit une inhibition de la fluorescence. Dans des assemblées de fluorophore, l'énergie se déplace par transfert d'énergie. Si les deux molécules sont différentes, on parle de transfert d'énergie ou hétérotransfert, et si elles sont de la même nature les termes de migration de l'énergie et d'homotransfert sont utilisés.

Transfert radiatif : Dans ce cas, le donneur émet un photon qui est réabsorbé par l'accepteur. Pour qu'un tel processus ait lieu, il faut que le recouvrement du spectre de fluorescence du donneur et du spectre d'absorption de l'accepteur soit non nul, et que la transition de l'accepteur soit permise.

Quand il y a un transfert d'énergie radiatif entre deux molécules, le spectre de fluorescence est déformé car l'intensité émise diminue dans la zone de recouvrement des spectres. Pour un hétérotransfert, la durée de vie de fluorescence du donneur n'est pas modifiée mais pour un homotransfert elle peut augmenter.^[4]

Transfert non radiatif : Le transfert d'énergie non radiatif est un processus résonant, c'est à dire qu'il s'agit d'une transition isoénergétique entre des états vibrationnels du donneur excité et de l'accepteur. Il doit aussi y avoir un recouvrement entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur. Plusieurs processus peuvent conduire à un transfert d'énergie non radiatif ;

- Une collision entre le donneur et l'accepteur ou un échange d'électron. Dans le second cas, un électron passe d'une orbitale LUMO à l'autre et un électron passe d'une orbitale HOMO à l'autre. Ces deux processus nécessitent un recouvrement des orbitales moléculaires c'est à dire que la distance entre le donneur et l'accepteur doit être faible (quelques Å). Par ailleurs le spin doit être conservé au cours du transfert.
- Une interaction coulombienne qui comprend les interactions dipôle-dipôle et les interactions multipolaires. Si les transitions du donneur et de l'accepteur sont permises, ce processus est prédominant et peut se produire lorsque la distance entre le donneur et l'accepteur est grande, jusqu'à 100Å.

Une classification des mécanismes de transfert d'énergie non radiatif a été établie en comparant l'énergie d'interaction entre le donneur et l'accepteur, U , à la largeur de la bande

d'absorption, Δw , la différence d'énergie entre les états excités du donneur et de l'accepteur ΔE et la largeur de la bande vibronique $\Delta \epsilon$. Il y a trois cas :^[3, 18]

Le couplage fort : ($U \gg \Delta E$ et $U \gg \Delta w, \Delta \epsilon$) Ce cas est décrit par le modèle de Simpson et Peterson.^[18, 19] L'approximation de Born-Oppenheimer est valide. L'interaction entre les niveaux d'énergie électronique conduit à un dédoublement du spectre d'absorption, chaque bande conservant sa structure vibrationnelle (voir paragraphe III.C). A l'état excité, l'énergie est délocalisée sur les molécules de l'agrégat, on parle d'exciton. Pour un transfert entre deux molécules, la constante de vitesse k_T est définie comme le temps nécessaire à l'excitation, initialement localisée sur le donneur, pour atteindre une densité maximale sur l'accepteur. Elle s'écrit :^[3]

$$k_T \approx \frac{4|U|}{h}$$

$$U \propto \frac{|\vec{M}_D \parallel \vec{M}_A|}{r^3} (\cos \theta_{DA} - 3 \cos \theta_D \cos \theta_A)$$

Où h est la constante de Planck, \vec{M}_D et \vec{M}_A sont les moments de transition du donneur et de l'accepteur, r est la distance entre ces deux molécules, θ_{DA} , l'angle entre les moments de transition du donneur et de l'accepteur et θ_D et θ_A les angles entre les moments de transition et la direction $D \rightarrow A$. k_T est supérieure à 10^{12} seconde⁻¹.

Le couplage faible : ($U \gg \Delta E$ et $\Delta w \gg U \gg \Delta \epsilon$) Cette distinction est aussi faite dans le cadre du modèle de Simpson et Peterson. L'approximation de Born-Oppenheimer n'est pas valide. L'énergie électronique est localisée mais pas l'énergie vibronique. Il y a un dédoublement des bandes vibroniques qui peut conduire à une variation de l'intensité des bandes du spectre d'absorption sans que leur position ne soit significativement modifiée. L'exciton est localisé et se propage pas à pas, c'est à dire en passant d'une molécule à une molécule voisine de manière aléatoire. La constante de transfert est :^[3]

$$k_T \approx \frac{4|U|S_{vw}^2}{h}$$

S_{vw}^2 est l'intégrale de recouvrement vibrationnelle correspondant à la transition entre une molécule dans un état électronique excité à l'état vibrationnel v et une molécule à l'état fondamental dans un état vibrationnel w . Elle est inférieure à 1. La constante de transfert est proche de 10^{12} seconde⁻¹.

Dans le cas où $U \approx \Delta E$, on parle de couplage intermédiaire. La séparation des fonctions d'onde électroniques et vibrationnelles n'est pas possible, mais dans ce cas le dédoublement des bandes vibroniques est du même ordre de grandeur que l'espacement de ces bandes dans la molécule isolée, et la forme du spectre d'absorption est modifiée.

Le couplage très faible : ($U \ll \Delta E \ll \Delta w$) Ce cas correspond à la théorie développée par Förster. Il n'y a pas de modification des spectres d'absorption. L'excitation se déplace aussi pas à pas. La constante de vitesse est proportionnelle à $1/r^6$, contrairement aux cas précédents où elle est proportionnelle à $1/r^3$.^[3]

$$k_T \approx 4\pi^2 \frac{(|U|S_{vw}^2)^2}{h\Delta\epsilon}$$

Dans le cadre du modèle de Förster, la constante de vitesse du transfert k_T est donnée par la relation :

$$k_T = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6$$

Avec τ_D la durée de vie de fluorescence du donneur, r la distance entre le donneur et l'accepteur et R_0 le rayon de Förster qui correspond à la distance pour laquelle le transfert de l'énergie d'excitation vers l'accepteur et le retour à l'état fondamental du donneur par fluorescence sont équiprobables. R_0 est donné par la formule :^[3]

$$R_0 = 0,2108 \left(\frac{\kappa^2 \Phi_D}{n^4} \int_0^\infty I_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \right)$$

I_D et Φ_D sont respectivement l'intensité et le rendement quantique de fluorescence du donneur, ϵ_A est le coefficient d'absorption molaire de l'accepteur et n l'indice de réfraction du solvant. κ^2 est un facteur d'orientation qui est lié à θ_{DA} , θ_D et θ_A par l'équation :

$$\kappa^2 = (\cos \theta_{DA} - 3 \cos \theta_D \cos \theta_A)$$

κ^2 varie entre 0, si les moments de transition sont perpendiculaires, et 4 s'ils sont colinéaires. S'ils sont parallèles, $\kappa^2 = 1$. Si le temps caractéristique de rotation du fluorophore est inférieur à la durée de vie de l'état excité, on est dans le cas dynamique et $\kappa^2 = 2/3$. Enfin dans un milieu rigide où les accepteurs sont orientés et répartis de manière aléatoire par rapport au donneur, $\kappa^2 = 0,476$.

Dans le cas d'un hétérotransfert, une inhibition de la fluorescence du donneur est observée. Si cela est possible, la fluorescence de l'accepteur peut être exaltée. Le transfert d'énergie non radiatif est utilisé pour les mesures de transfert d'énergie entre molécules fluorescentes ou transfert d'énergie par résonance de type Förster (FRET, pour l'acronyme anglais "Förster resonance energy transfer"), qui permettent d'étudier les interactions entre molécules, notamment en milieu biologique.

Pour un homotransfert, la forme du spectre de fluorescence et la durée de vie de l'état excité restent inchangés. En revanche, l'anisotropie stationnaire diminue et le déclin

d'anisotropie est plus rapide. En effet, si l'énergie d'excitation est transférée à une molécule voisine, la polarisation de la lumière réémise change, et l'anisotropie diminue.

III.C Niveau d'énergie de l'exciton

Pour un ensemble de N molécules identiques, qui n'interagissent pas entre elles, l'énergie du système après excitation est dégénérée N fois et est égale à l'énergie de la molécule isolée. La présence d'interactions, même faibles, fait que l'énergie d'excitation ne peut pas être localisée sur une seule molécule et induit une levée de dégénérescence. Cette réponse collective à l'excitation est appelée un exciton. Cet exciton peut se déplacer dans le cristal avant d'être dissipé de manière radiative ou non radiative.

III.C.1 Cas de deux molécules

Lorsque deux molécules identiques sont suffisamment proches l'une de l'autre, il peut y avoir une interaction entre leurs électrons et une modification des propriétés spectroscopiques. On parle alors de :

Dimère : Si l'interaction a lieu entre deux molécules dans leur état fondamental. Le terme dimère physique est aussi utilisé pour distinguer ce cas d'un dimère « chimique », où les deux molécules sont liées de manière covalente.

Excimère : Si l'interaction a lieu entre une molécule à l'état excité et une molécule à l'état fondamental. Dans les milieux où les mouvements des molécules sont contraints, Birks définit l'excimère comme un dimère qui est associé dans un état électronique excité et qui est dissociatif à l'état fondamental, c'est à dire qu'il se dissocierait sans contraintes externes.^[20]

La fonction d'onde de l'état fondamental du dimère est approximée par le produit des fonctions d'onde à l'état fondamental des deux molécules, soit :^[1]

$$\psi_g = \psi_1 * \psi_2$$

L'énergie correspondante est :

$$E_g = E_1 + E_2 + W = E_1 + E_2 + \langle \psi_1 \psi_2 | V_{12} | \psi_1 \psi_2 \rangle$$

où E_1 et E_2 sont les énergies des monomères, W le terme d'interaction coulombienne, et V_{12} le terme d'interaction intermoléculaire de l'Hamiltonien. Pour un dimère, W est positif et pour un excimère W est négatif. Dans la paire excitée, l'énergie électronique oscille de manière cohérente entre les deux molécules et il y a deux états décrits par les fonctions d'ondes :

$$\psi_e(\pm) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1^* \psi_2 \pm \psi_1 \psi_2^*)$$

Les énergies correspondantes sont :

$$E_{\pm} = E_1^* + E_2 + W' \pm \beta = E_1 + E_2 + \langle \psi_1^* \psi_2 | V_{12} | \psi_1^* \psi_2 \rangle \pm \langle \psi_1^* \psi_2 | V_{12} | \psi_1 \psi_2^* \rangle$$

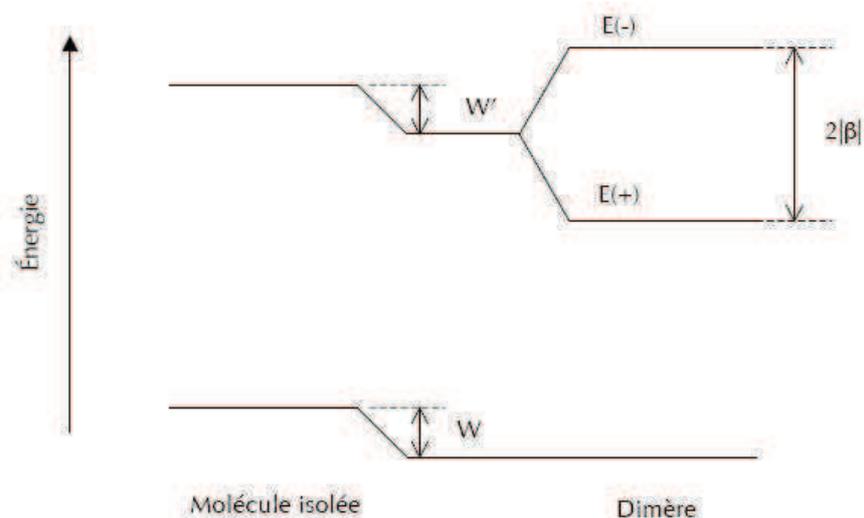


Figure II.12 : Niveaux d'énergie de deux molécules en présence d'interactions faibles.

W' est l'énergie coulombienne d'interaction entre ψ_1^* et ψ_2 , et β est l'énergie d'interaction résonante. Les niveaux d'énergie du dimère, comparés à ceux de la molécule isolée sont schématisés Figure II.12.

Les transitions de l'état fondamental du dimère vers l'un ou l'autre des états excités sont dictées par le moment de transition :

$$\vec{M} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{M}_1 \pm \vec{M}_2)$$

où \vec{M}_1 et \vec{M}_2 sont les moments de transition des monomères. Dans le cas où les molécules sont dans des plans parallèles, on appelle θ , l'angle entre ces plans et le vecteur reliant les milieux des deux moments de transition. Il y a trois cas possibles, selon la position relative des molécules et donc de θ (Figure II.13) :

- Si les moments de transition sont parallèles ($\theta = 90^\circ$), alors c'est la transition vers le niveau d'énergie le plus élevé qui est permise. On parle d'agrégats H. Il y a un déplacement vers le bleu du spectre d'absorption.
- Si les moments de transition sont en tête bêche ($\theta = 0^\circ$), alors c'est la transition vers le niveau d'énergie le plus bas qui est permise. On parle d'agrégats J. Un déplacement vers le rouge du spectre d'absorption est observé.

- Dans les autres cas, les deux transitions sont permises et on observe un dédoublement de la bande d'absorption. Cependant, c'est en général la transition vers l'état d'énergie la plus élevée qui est la plus intense.

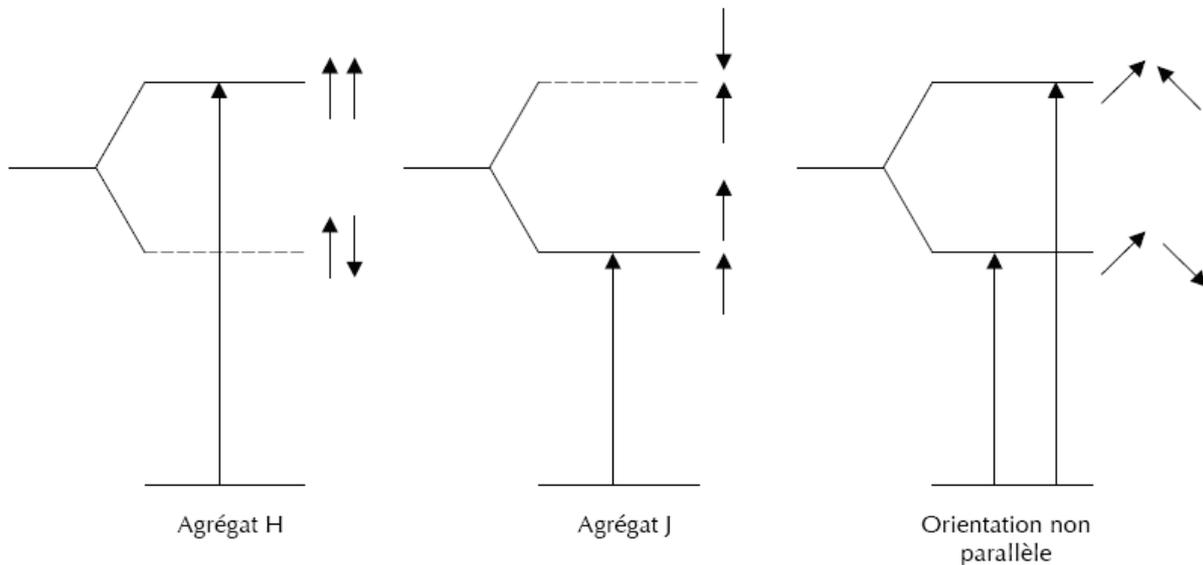


Figure II.13 : Transitions possibles dans un dimère en fonction des orientations relatives des molécules.

III.C.2 Cas de N molécules

Pour N molécules alignées et ayant toutes la même orientation, le raisonnement appliqué au cas de deux molécules est généralisable. L'énergie d'excitation est partagée entre toutes les molécules du cristal et il y a une levée de dégénérescence qui conduit à la formation d'une bande d'énergie comportant N niveaux. L'énergie d'un niveau de la bande excitonique est :^[1]

$$E(k) = E_0 + \delta\omega_0 + 2\beta \cos(kd)$$

Avec β , l'énergie d'interaction entre proches voisins et $\delta\omega_0$ la somme de la valeur absolue de la différence d'énergie entre le centre de la bande et l'énergie de la molécule isolée et de la variation de l'énergie de cohésion par molécule. d est la distance minimale entre deux molécules voisines et $k = 0, \pm \frac{2\pi}{Nd}, \dots, \pm \frac{\pi}{d}$

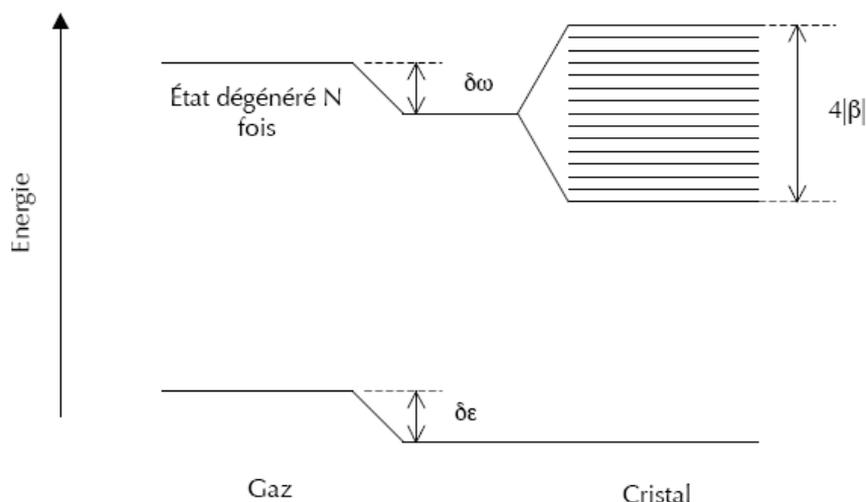


Figure II.14 : Niveaux d'énergie de N molécules sans interaction intermoléculaire (à gauche) et en présence d'interactions faibles (à droite).

La notion d'agrégats H et J est généralisable :

- Dans un agrégat H, les molécules sont empilées de telle sorte que les moments de transition soient parallèles ($\theta = 90^\circ$). A chaque énergie correspond une combinaison d'orientation des moments de transition. Il n'y a qu'une transition possible, celle vers l'état où tous les moments de transition sont orientés dans la même direction, c'est à dire l'état d'énergie la plus haute.
- Dans un agrégat J, les molécules sont en ligne ($\theta = 0^\circ$). Comme précédemment, la transition permise est celle vers l'état où tous les moments de transition ont la même orientation, qui est ici le premier niveau de la bande excitonique.
- Dans les autres cas, les transitions vers le premier et le dernier niveau d'énergie sont permises.

Pour les structures cristallines plus complexes, Davidov a montré que le nombre de bandes excitoniques est égal au nombre de molécules non équivalentes dans la maille cristalline. Pour chaque bande, il n'y a en général qu'une transition permise à partir de l'état fondamental.

III.D Fluorescence à l'état solide

A l'état dilué, l'incorporation d'un fluorophore dans une matrice polymère induit en général une amélioration de ses propriétés de fluorescence, car il est protégé des interactions avec son environnement.

Les molécules peuvent être suffisamment proches les unes des autres dans le solide pour qu'il y ait une migration de l'énergie d'excitation par transfert de type Förster. Si la concentration est très élevée, des agrégats peuvent se former et la fluorescence peut être différente.^[21] Pour la majorité des molécules fluorescentes, l'agrégation induit une perte de la fluorescence. Dans les structures cristallines, la formation d'exciton fait que le diagramme d'énergie est modifié. Après l'excitation, le système revient à l'énergie la plus basse de la

bande excitonique. Or les transitions autorisées dans le solide ne correspondent en général pas à la transition de plus basse énergie et le solide n'est donc pas fluorescent. De plus, même si la structure cristalline permet une conservation de la fluorescence, la présence de défauts de structure ou d'impuretés peut éteindre la fluorescence, par piégeage de l'exciton. Pour des structures amorphes, les interactions entre molécules voisines entraînent une augmentation de la probabilité de transitions non radiatives et l'excitation peut aussi être piégée par des impuretés ou la formation locale d'excimères.

Quand la molécule est fluorescente à l'état solide, le spectre de fluorescence est soit similaire à celui de la molécule en solution, soit il est différent, ce qui traduit un couplage fort dans le solide. Dans le premier cas, on parlera de fluorescence du monomère, alors que dans le second on parlera de fluorescence d'un agrégat, qui comporte au moins deux molécules. L'ajout de substituants adéquats sur un fluorophore peut permettre de contrôler sa fluorescence.^[22] En particulier, il est possible de limiter les interactions entre les fluorophores en ajoutant des substituants encombrants.^[23-25] La formation d'agrégats J produit des solides fluorescents.^[26, 27] Enfin, certaines molécules qui ne sont pas fluorescentes en solution, le deviennent à l'état solide, car la molécule devient plane, ce qui diminue la probabilité de transitions non radiatives.^[27, 28]

- [1] M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic progresses in organic crystals*, Oxford University Press, **1982**.
- [2] B. Valeur, *Invitation à la fluorescence moléculaire*, De Boeck, Bruxelles, **2004**.
- [3] B. Valeur, *Molecular fluorescence Principles and applications*, Wiley VCH, **2001**.
- [4] J. B. Birks, *Photophysics of aromatic molecules*, Wiley - Interscience, **1970**.
- [5] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, **1991**.
- [6] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd ed., VCH, **1990**.
- [7] W. Liptay, Electrochromism and Solvatochromism, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **1969**, 8, 177.
- [8] L. Onsager, Electric Moments of Molecules in Liquids, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 1486
- [9] E. Lippert, W. Lippert, F. Moll, F. Nagele, W. Boos, H. Prigge, I. Seibold-Blanckenstein, Transformation of electron excitation energy, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 695.
- [10] K. Rotkiewicz, K. H. Grellmann, Z. R. Grabowski, Reinterpretation of the anomalous fluorescence of p-n,n-dimethylamino-benzonitrile, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, 19, 315.
- [11] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig, Structural Changes Accompanying Intramolecular Electron Transfer: Focus on Twisted Intramolecular Charge-Transfer States and Structures, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3899.
- [12] S. Techert, K. A. Zachariasse, Structure Determination of the Intramolecular Charge Transfer State in Crystalline 4-(Diisopropylamino)benzonitrile from Picosecond X-ray Diffraction, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 126, 5593.
- [13] L. S. Brooker, G. H. Keyes, D. W. Heseltine, Color and Constitution. XI Anhydronium Bases of p-Hydroxystyryl Dyes as Solvent Polarity Indicators, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 5350
- [14] E. M. Kosower, The Effect of Solvent on Spectra. I. A New Empirical Measure of Solvent Polarity: Z-Values, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 3253
- [15] C. Reichardt, Empirical Parameters of the Polarity of Solvents, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **1965**, 4, 29.
- [16] P. Suppan, Invited review solvatochromic shifts: The influence of the medium on the energy of electronic states, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **1990**, 50, 293.
- [17] J. Fraxedas, *Molecular Organic Materials: From Molecules to Crystalline Solids*, Cambridge University Press, **2006**.
- [18] M. Kasha, Energy Transfer Mechanisms and the Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates, *Radiation Research* **2006**, 20, 55.
- [19] W. T. Simpson, D. L. Peterson, Coupling strength for resonance force transfert of electronic energy in Van der Waals solids, *J. Chem. Phys.* **1957**, 26, 588.
- [20] J. B. Birks, in *The Exciplex* (Eds.: M. Gordon, W. R. Ware), Academic Press Inc., New York, **1975**, pp. 39.
- [21] R. G. Stomphorst, G. van der Zwan, M. A. M. J. van Zandvoort, A. B. Sieval, H. Zuilhof, F. J. Vergeldt, T. J. Schaafsma, Spectroscopic Study of Erythrosin B in PVA Films, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 4235
- [22] F. D. Lewis, J.-S. Yang, Solid-State Fluorescence of Aromatic Dicarboxamides. Dependence upon Crystal Packing, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 1775.
- [23] T. Forster, Energiewanderung und fluoreszenz, *Naturwissenschaften* **1946**, 33, 166.
- [24] H. Langhals, R. Ismael, O. Yuruk, Persistent fluorescent of perylene dyes by steric inhibition of aggregation, *Tetrahedron* **2000**, 56, 5435.
- [25] F. Cacialli, R. H. Friend, C.-M. Bouché, P. L. Le Barny, F. Soyer, P. Robin, Naphtalimide side-chain polymers for organic light-emitting diodes: Band-offset and role of polymer thickness, *J. Appl. Phys.* **1998**, 83, 2343.
- [26] B. K. An, S. K. Kwon, S. D. Jung, S. Y. Park, Enhanced emission and its switching in fluorescent organic nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14410.
- [27] M. L. Ferrer, F. del Monte, Enhanced emission of Nile red fluorescent nanoparticles embedded in hybrid sol-gel glasses, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 80.
- [28] S. Y. Li, L. M. He, F. Xiong, Y. Li, G. Q. Yang, Enhanced fluorescent emission of organic nanoparticles of an intramolecular proton transfer compound and spontaneous formation of one-dimensional nanostructures, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 10887.

Chapitre 3 : Problématique

I Inconvénients des polymères fluorescents conjugués

Nous avons vu dans le chapitre 1 que les capteurs à base de polymère fluorescent constituent des candidats très intéressants comme transducteur pour la détection d'explosifs. Pour l'instant, les études effectuées sont très largement basées sur l'utilisation de polymères fluorescents conjugués, en particulier π -conjugués. Cependant, malgré toutes leurs qualités, la plus intéressante étant l'amplification du signal d'extinction, ils ont encore des lacunes qui limitent leur efficacité.

Tout d'abord, malgré les efforts qui ont été mis en œuvre par les équipes travaillant sur les polymères conjugués, ceux-ci restent peu perméables aux gaz. Yang et Swager ont essayé d'inclure des cavités induites par la présence de fonctions pentyptycène dans la structure de leur polymère^[1] (Figure III.1). Cependant, la diffusion reste limitée, en particulier dans le cas d'analytes de taille importante. Cela implique de travailler avec des films d'une épaisseur inférieure à 5 nm. Le signal de fluorescence obtenu est alors relativement faible d'où un niveau signal sur bruit qui peut être relativement élevé.

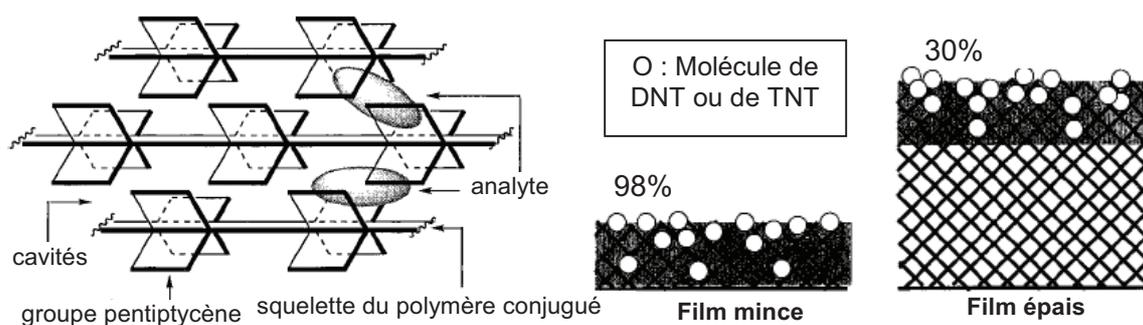


Figure III.1 : Représentation idéale des cavités formées par le 3D-PPE et représentation schématique de l'importance de l'épaisseur du film^[1].

De plus, la synthèse des polymères conjugués est en général assez complexe. Si l'on prend l'exemple du 3D-PPE qui est le polymère de ce type le plus connu, sa synthèse se fait par polycondensation de deux monomères mettant en œuvre un couplage de Sonogashira. Comme toute polymérisation de ce type, la pureté des monomères et l'équimolarité de la réaction sont cruciales pour obtenir une longueur de chaîne importante. De plus, la synthèse de ces deux monomères s'effectue en trois étapes pour le premier et en cinq étapes pour le

second. A cause de la complexité de leur synthèse, la structure macromoléculaire de ces matériaux varie facilement d'un lot à l'autre. Une quantité faible d'impuretés dans l'un des monomères peut faire chuter de manière importante le degré de polymérisation.^[2] Or, les propriétés photo-physiques des polymères conjugués dépendent fortement de la structure de la chaîne polymère, les matériaux obtenus peuvent donc voir leur efficacité varier de façon substantielle selon le lot d'où ils proviennent.

Dans leur forme traditionnelle, les polymères conjugués, en particulier Π -conjugués, sont connus pour être sensibles à la photo-oxydation. Ce processus entraîne un clivage de la chaîne polymère et la formation de groupes carbonyles qui inhibent la fluorescence.^[3] Ces processus ont été étudiés en détail par Berntsen et al.^[4] sur des films d'un poly(dialkoxy-p-phenylènevinylène). Ils ont observé une diminution rapide de la fluorescence en présence d'oxygène et d'eau ainsi qu'une modification des spectres d'absorption et de photoluminescence de ce polymère. Les auteurs ont ainsi observé que le polymère était mille fois plus stable sous vide qu'en présence d'air. Les polymères conjugués récemment mis au point ont été cependant modifiés pour augmenter leur stabilité. La présence de groupes chimiques encombrés (pentiptycène par exemple) permet de limiter le contact direct entre les squelettes polymères, augmentant ainsi leur stabilité chimique.^[5] Néanmoins, aucune étude détaillée n'a à notre connaissance été effectuée afin d'étudier la stabilité sous irradiation de ces nouveaux polymères.

La durée de vie de fluorescence de ces polymères est un facteur important dans l'efficacité des polymères fluorescents utilisés comme transducteur. Or, celle-ci est généralement relativement faible, au mieux de l'ordre de quelques nanosecondes.

Enfin, les polymères Π -conjugués possèdent une solubilité modérée dans la plupart des solvants organiques classiques, ce qui peut poser certains problèmes, en particulier lors de la mise en œuvre de ces matériaux pour obtenir des films.

En conclusion, malgré tous leurs avantages, les polymères fluorescents conjugués possèdent un certain nombre de faiblesses qui justifient l'étude d'un autre type de polymères fluorescents : les polymères fluorescents à chaînes latérales.

II Cahier des charges

Le but de ces travaux de thèse est donc de mettre au point une série de polymères ou de copolymères à chaînes latérales conçus pour pallier en partie les inconvénients des polymères fluorescents conjugués et d'élucider les mécanismes d'extinction de fluorescence des polymères à chaînes latérales. Le matériau obtenu doit donc posséder certaines propriétés nécessaires pour constituer une couche fluorescente efficace en tant que transducteur pour un capteur à base d'extinction de fluorescence :

- Il doit posséder un rendement quantique de fluorescence à l'état solide important de manière à ce que le capteur ait un faible niveau de bruit.
- La fluorescence doit diminuer en présence de 2,4-dinitrotoluène de façon à détecter la présence de cet analyte dans l'air. Cette extinction de fluorescence doit en outre être réversible afin de pouvoir utiliser le détecteur de façon continue.
- La diffusion des vapeurs dans le polymère doit être rapide pour permettre l'obtention de temps de réponse courts.
- Le matériau doit avoir une bonne affinité avec le 2,4-DNT. La réponse du capteur est en effet d'autant plus importante que la quantité d'inhibiteur présent dans la matrice est élevée. Cependant, elle ne doit pas non plus être trop forte, auquel cas la désorption et donc le retour à la ligne de base en fin de mesure risquerait d'être longue si ce n'est incomplète.
- La stabilité chimique et photochimique doit être importante pour que la partie transductrice du capteur n'ait pas besoin d'être remplacée trop fréquemment.
- La fluorescence ne doit pas être sensible à l'humidité de l'air afin d'éviter la mise en place d'un étage de séchage de l'air dans le détecteur.
- Le polymère obtenu doit enfin être soluble dans de nombreux solvants afin d'être aisément mis sous forme de couche mince.

De ces contraintes, nous avons été amenés à choisir une structure chimique qui a été à la base de ce travail. Les différentes étapes qui ont conduit à ce choix sont développées dans ce qui suit :

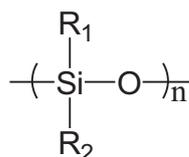
III Solution sélectionnée

Les structures qui ont été sélectionnées pour répondre au mieux à ces spécifications sont des polymères dont le squelette est une chaîne de type polysiloxane. Différents types de groupements chimiques peuvent ensuite être greffés sur le squelette. Les premiers sont des fluorophores de type aminonaphtalimide tandis que les seconds sont des alcools fluorés. Nous allons maintenant décrire ces structures chimiques en nous attachant à justifier leur utilisation pour notre application.

III.A Les polysiloxanes

III.A.1 Structure chimique des polysiloxanes

Les polysiloxanes sont des polymères inorganiques formés d'une chaîne silicium-oxygène. Ils ont la structure chimique suivante :



où R_1 et R_2 peuvent représenter une grande variété de groupements organiques

III.A.2 Flexibilité de la chaîne polymère

Le squelette siloxane donne une très grande flexibilité aux polysiloxanes. La longueur de la liaison Si-O est en effet de 1,64 Å contre 1,53 Å pour la liaison C-C, typique des polymères organiques. De plus, l'oxygène est bivalent et ne peut donc pas porter de substituants. Enfin, l'angle Si-O-Si, de 143°, est beaucoup plus ouvert que celui d'un carbone tétraédrique (109,5°) que l'on retrouve classiquement dans un polymère organique. Ces trois caractéristiques structurales, en diminuant les contraintes stériques, confèrent une grande flexibilité au squelette des polysiloxanes. En conséquence, ceux-ci possèdent généralement une température de transition vitreuse (T_G) très basse. Le Tableau III.1 rassemble quelques valeurs de la température de transition vitreuse de polysiloxanes symétriques et asymétriques.

R_1	R_2	T_G (°C)
CH ₃	CH ₃	-123
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-139
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	-109
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	-116
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	49
CH ₃	H	-138
CH ₃	C ₂ H ₅	-135
CH ₃	C ₃ H ₇	-120
CH ₃	C ₈ H ₁₇	-92
CH ₃	CH ₂ CH ₂ CF ₃	-70
CH ₃	C ₆ H ₅	-33

Tableau III.1 : Température de transition vitreuse de quelques polysiloxanes substitués.^[6]

Comme pour tous les polymères, la structure des substituants du squelette a une grande influence sur la température de transition vitreuse des polysiloxanes. Par exemple, le poly(méthylhydrosiloxane) (PHMS) a une T_G de 135 K, la substitution de l'atome d'hydrogène du silane par un groupement méthyle conduit à une augmentation de la T_G d'environ 15-20 K. En revanche, l'introduction d'un groupement phényle, plus volumineux induit une augmentation de la T_G d'une centaine de degrés.

Un autre paramètre, cependant moins significatif, est le degré de polymérisation (D_p) de la chaîne polysiloxane. Il influence également la température de transition vitreuse dans le cas des faibles D_p . Dans le cas particulier du polydiméthylsiloxane (PDMS), la T_G

augmente avec la masse molaire pour atteindre un seuil de 150 K pour une D_p d'environ 100 (figure III.2).

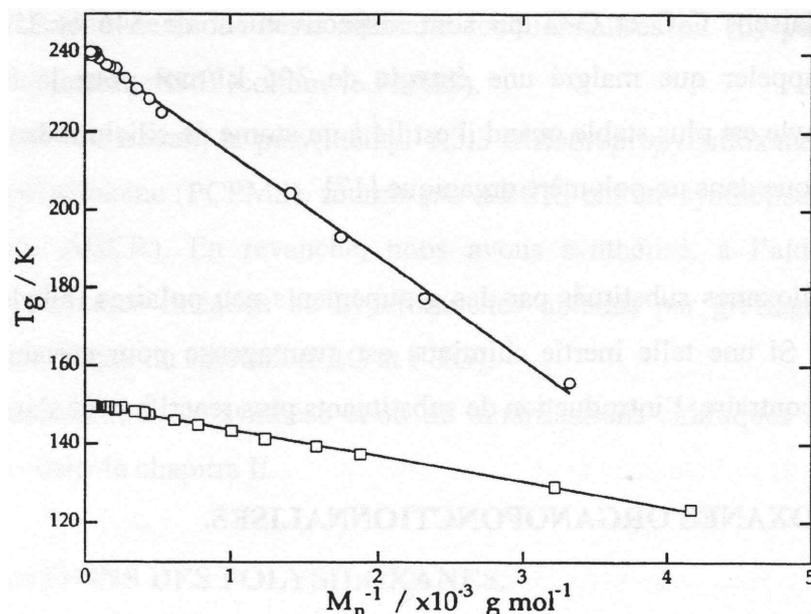


Figure III.2 : Variation de la température de transition vitreuse (T_g) du poly(phénylméthyl)siloxane (o) et du polydiméthylsiloxane (□) en fonction de l'inverse de la masse molaire moyenne en nombre.^[6]

III.A.3 Stabilité thermique

Une autre propriété reconnue des polysiloxanes est leur stabilité thermique. Cette stabilité s'explique principalement par l'énergie nécessaire pour dissocier la liaison Si-O, à savoir 445 kJ/mol. Cette énergie est bien plus élevée que celle des liaisons C-C et C-O (respectivement 346 et 358 kJ/mol) que l'on retrouve chez les polymères organiques. De même, malgré une énergie de 306 kJ/mol pour la liaison Si-C, un groupement méthyle est plus stable quand il est lié à un atome de silicium dans le PDMS qu'à un atome de carbone dans un polymère organique.^[6]

La stabilité des polysiloxanes ouvre de nombreuses applications à haute température. Leur stabilité thermique dépend à la fois de la nature des substituants et de l'atmosphère de dégradation comme le montre le Tableau III.2.

R_1	R_2	Température de dégradation (°C)	
		Air sec	Hélium
CH ₃	C ₂ H ₅	240	345
CH ₃	CH ₃	290	435
CH ₃	C ₆ H ₅	375	410

Tableau III.2 : Stabilité thermique de quelques polysiloxanes.^[7]

III.A.4 La perméabilité des polysiloxanes

Les polysiloxanes sont connus pour avoir une bien meilleure perméabilité aux gaz que la plupart des autres matériaux élastomères.^[8] Ils sont d'ailleurs depuis longtemps utilisés en tant que membranes séparatrices. Ces propriétés ne semblent pas être seulement dues à leur faible température de transition vitreuse. En effet, si on les compare à d'autres élastomères possédant des T_G très basses, la perméabilité de ceux-ci reste bien en dessous de celle des polysiloxanes (voir Tableau III.3). Plusieurs théories tentent d'expliquer ce phénomène. La première fait intervenir de faibles interactions intermoléculaires, la seconde implique la grande liberté de rotation et d'oscillation des groupes méthyles du polymère.^[8] Une dernière théorie s'intéresse à l'épaisseur de la chaîne qui est très irrégulière, très large au niveau de l'atome de silicium substitué et très fine au niveau de l'atome d'oxygène.^[8] De nombreux coefficients sont utilisés pour décrire la perméabilité d'un gaz à travers une membrane, nous utiliserons ici le coefficient de perméabilité P_e qui peut être défini ainsi :

$$P_e = \frac{\text{Quantité}_{\text{perméant}} \times \text{Épaisseur}_{\text{film}}}{\text{Surface}_{\text{film}} \times \text{Temps} \times \Delta P_{\text{Perméant}}^{\text{amont / aval}}}$$

	Polymère	PDMS	Polyisoprène cis	Polyéthylène bd
	T_G (K)	146	200	148
$P_e \times 10^{10}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($\text{cmHg})^{-1}$)	N ₂	281	30,1	0,143
	O ₂	605	23,3	2,8
	CO ₂	324	153	12,6
	H ₂ O	43000	168	90
	Propane	-	2290	9,43
	n-Butane	19000	-	-

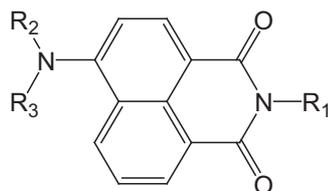
Tableau III.3 : Perméabilité de quelques polymères à faible T_G vis à vis de quelques gaz.^[9, 10]

Grâce à toutes ces propriétés, les polysiloxanes constituent les meilleurs candidats en tant que squelette pour la synthèse de polymères fluorescents à chaînes latérales efficaces pour la détection d'explosifs, ou plus largement pour la détection de gaz.

III.B Le fluorophore 4-amino-1,8-naphtalimide

III.B.1 Structure chimique

Les 4-amino-1,8-naphtalimides sont des fluorophores dont la structure chimique générale est la suivante :



où R_1 , R_2 et R_3 peuvent représenter une grande variété de groupements organiques

III.B.2 Propriétés photophysiques

Nous allons ici donner rapidement quelques propriétés photophysiques des aminonaphtalimides. Ces composés seront étudiés plus en détail dans le chapitre 4 de ce manuscrit. Les aminonaphtalimides sont des chromophores qui absorbent dans le bleu et fluorescent dans le vert. Ces molécules sont réputées pour leur stabilité chimique et photochimique et ont d'ailleurs été utilisées pour fabriquer des OLEDs.^[11] Leur fluorescence dépend beaucoup de la structure des groupements R_1 , R_2 et R_3 , en particulier à l'état solide. Cependant, les aminonaphtalimides possèdent pour la plupart un bon rendement de fluorescence en solution, entre 0,8 et 1. Le principal type de chromophore utilisé dans cette thèse est celui dont le groupement R_1 est constitué d'un groupe 2,5-di*tert*butylphényle et où les groupes R_2 et R_3 sont des chaînes alkyles. La présence de ce groupement encombré en R_1 permet d'obtenir un rendement de fluorescence élevé à l'état solide (voir chapitre 1).

III.B.3 Extinction de fluorescence en présence de 2,4-dinitrotoluène

Pour obtenir un polymère pouvant constituer la couche sensible d'un capteur de 2,4-DNT, il est nécessaire que la fluorescence de ce polymère soit inhibée par la présence de ce dérivé nitré. Nous avons vu précédemment que les nitroaromatiques sont des molécules dont le cycle aromatique est très pauvre en électrons. Or, le système aromatique du fluorophore aminonaphtalimide est étendu et riche en électrons. Il devrait donc subir une inhibition de sa fluorescence en présence de 2,4-DNT. De plus, l'étude des niveaux d'énergie des aminonaphtalimides et des nitroaromatiques (ici le 2,4-DNT et le TNT) montre qu'une inhibition de fluorescence par transfert d'électron photoinduit est possible. Le niveau d'énergie LUMO du naphtalimide est en effet de plus haute énergie que le niveau d'énergie HOMO de ces deux nitroaromatiques (Figure III.3). L'inhibition de fluorophore de type aminonaphtalimide a été vérifiée dans le laboratoire avec l'utilisation du polystyrène-naphtalimide, PSt-NI (figure I.18) qui a montré une extinction de fluorescence en présence de cet analyte.^[12]

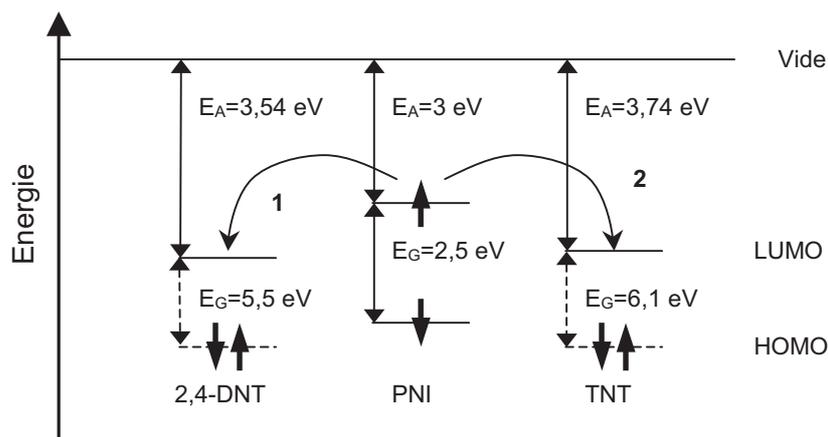


Figure III.3 : Diagramme de niveaux d'énergie décrivant le mécanisme de transfert de charge entre un aminonaphtalimide (PNI) et le 2,4-DNT (1) et le TNT (2).^[13, 14]

III.C Les alcools fluorés

Les groupements chimiques fortement donneurs de liaisons hydrogène comme l'hexafluoroisopropanol (HFIP) ont trouvé de nombreuses applications en tant que couches sensibles dans de nombreux capteurs d'explosif. Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 1, ils sont en effet utilisés de manière classique dans les capteurs à base d'ondes acoustiques de surface, de microcantilever et même dans certains polymères conjugués dérivés du 3D-PPE^[15]. En particulier un alcool fluoré à base de polysiloxane, le SFXA a démontré une importante affinité envers les vapeurs d'analytes faiblement accepteurs de liaison hydrogène. Ceci est la conséquence de la forte acidité de ces alcools ($pK_a=9,6$ pour le HFIP)^[16] qui leur permet d'avoir une bonne affinité avec, par exemple, les groupes nitro que l'on retrouve dans les nitroaromatiques.

Nous allons donc mettre au point la synthèse de plusieurs polymères de type polysiloxane substitués par des substituants à base d'aminonaphtalimides et d'alcools fluorés, en variant leur structure pour obtenir des propriétés physico-chimiques et photo-physiques intéressantes pour notre application. Nous étudierons ensuite ces propriétés pour identifier les mécanismes d'extinction de fluorescence qui ont lieu au sein de ce polymère. Nous observerons enfin le comportement de ce polymère en présence de 2,4-DNT.

- [1] J.-S. Yang, T. M. Swager, Fluorescent Porous Polymer Films as TNT Chemosensors: Electronic and Structural Effects, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11864.
- [2] M. Fontanille, Y. Gnanou, in *Chimie et physico-chimie des polymères*, Dunod, Paris, **2002**, pp. 198.
- [3] M. Yan, L. J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M. E. Galvin, T. M. Miller, Defect Quenching of Conjugated Polymer Luminescence, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 744.
- [4] A. Berntsen, Y. Croonen, R. Cuijpers, B. Habets, C. Liedtbaum, H. Schoo, R. J. Visser, J. Vleggaar, P. van de Weijer, in *Organic Light-Emitting Materials and Devices, Vol. 3148* (Ed.: SPIE), SPIE, **1997**, pp. 264.
- [5] J.-S. Yang, T. M. Swager, Porous Shape Persistent Fluorescent Polymer Films: An approach to TNT Sensory Materials, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5321.
- [6] J. C. Stephen, J. A. Semlyen, *Siloxane Polymers*, **1993**.
- [7] H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed. (Ed.: Wiley), New York, **1976**, p. 271.
- [8] J. E. Mark, in *Silicon-Based Polymer Science: A Comprehensive Resource* (Eds.: J. M. Ziegler, F. W. G. Fearon), American Chemical Society, Washington, **1990**, pp. 47.
- [9] W. A. Lee, R. A. Rutherford, in *Polymer Handbook*, Second ed. (Eds.: J. Brandrup, E. H. Immergut), Wiley, **1974**, p. III:139.
- [10] H. Yasuda, Stannett, in *Polymer Handbook*, Second ed. (Eds.: J. Brandrup, E. H. Immergut), Wiley, **1974**, p. III:229.
- [11] V. Cleave, G. Yahioğlu, P. L. Le Barny, R. H. Friend, N. Tessler, harvesting Singlet and Triplet Energy in Polymer LEDs, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 285.
- [12] P. L. Le Barny, E. T. Obert, F. Soyer, J. P. Malval, I. Leray, N. Lemaître, R. Pansu, V. Simic, H. Doyle, G. Redmon, B. Loiseaux, in *Optics and Photonics for Defense and Security, Vol. 5990* (Ed.: SPIE), Bruges, **2005**.
- [13] C.-P. Chang, C.-Y. Chao, J. H. Huang, A.-K. Li, C.-S. Hsu, M.-S. Lin, B. R. Hsieh, A.-C. Su, Fluorescent conjugated polymer films as TNT chemosensors, *Synt. Met.* **2004**, *144*, 297.
- [14] F. Cacialli, R. H. Friend, C.-M. Bouché, P. L. Le Barny, F. Soyer, P. Robin, Naphtalimide side-chain polymers for organic light-emitting diodes: Band-offset and role of polymer thickness, *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 2343.
- [15] J. P. Amara, T. M. Swager, Synthesis and Properties of Poly(phenylene ethynylene)s with Pendant Hexafluoro-2-propanol Groups, *Macromolecules* **2005**, *38*, 9091.
- [16] E. J. Houser, R. A. McGill, V. K. Nguyen, R. Chung, D. W. Weir, in *Detection and Remediation Technologies for Mines and Minelike Targets V, Vol. 4038*, SPIE, **2000**, pp. 504.

Chapitre 4 : Etude des 4-amino-1,8-naphtalimide

I Généralités et applications

Les amino-1,8-naphtalimides sont des dérivés de l'anhydride naphtalique. Le premier composé de ce type fut synthétisé par Bradley et al.^[1] en 1954. Dans cette publication, les auteurs ne font alors référence ni aux propriétés d'absorption ni aux propriétés de fluorescence de ces molécules. Les premières applications apparurent bien plus tard, à la fin des années 1970 avec l'utilisation en biologie d'un 4-amino-1,8-naphtalimide 3,6-disulfonaté, par Stewart,^[2] pour mettre en évidence les connections entre des cellules. Ces composés fluorescents, connus sous le nom de « Lucifer Yellow » sont toujours très utilisés dans ce domaine. Les premières études photophysiques effectuées sur des amino-1,8-naphtalimides non sulfonates sont attribuées à E. Martín de l'université de Madrid dans la deuxième moitié des années 1980.^[3-5] Les propriétés photophysiques de ces fluorophores varient selon la nature et la position des substituants sur le système aromatique. Notre travail ayant porté exclusivement sur les 4-amino-1,8-naphtalimides (ANI) dont la structure est présentée à la Figure IV.1, nous nous limiterons à exposer les propriétés de ce type de dérivés.

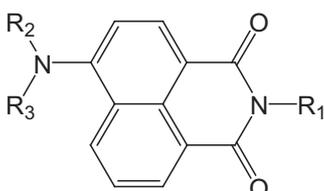


Figure IV.1 : Structure chimique des 4-amino-1,8-naphtalimides.

Les composés à base de 4-amino-1,8-naphtalimide ont, depuis leur découverte, été utilisés pour de nombreuses applications que nous allons rapidement présenter dans le paragraphe qui suit.

Colorants polymérisables : Les polymères commercialisés sont très souvent préalablement colorés, en particulier pour les applications textiles. L'intérêt des colorants polymérisables sur les colorants conventionnels est que le colorant est lié chimiquement au polymère. De cette manière, le colorant ne peut plus être extrait du polymère. En conséquence, ce type de colorant est beaucoup mieux fixé à la fibre. Les ANI ont été utilisés comme colorants polymérisables pour la coloration de fibres de polyméthylméthacrylates,^[6-8] de polystyrènes^[8, 9], de polyesters^[10], de polyamides^[6] et même de laine.^[7]

Colorants Laser : Les molécules de la série des ANI sont utilisées depuis de nombreuses années comme colorant Laser pour des gammes de longueurs d'onde comprises entre 500 et 600 nm. Deux propriétés des ANI font de ces molécules des colorants laser efficaces : un rendement quantique de fluorescence élevé (entre 0,8 et 1 en solution) et une bonne résistance au photoblanchiment. On peut citer par exemple deux colorants Laser commerciaux : le brillantsulfaflavin et le fluorol 7GA commercialisés par Lambda Physik.^[11]

OLED : La grande stabilité des ANI a permis leur utilisation pour la mise au point de diodes électroluminescentes organiques (OLED). Bien que l'émission de ces composés se situe généralement dans le vert, ils n'ont pas uniquement été utilisés pour la fabrication d'OLED de cette couleur.^[12-14] D'autres longueurs d'onde d'émission ont été en effet obtenues en modifiant la structure des ANI utilisés^[15] ou en utilisant des ANI en tant que dopant dans un autre polymère fluorescent.^[16-18]

Capteurs physico-chimiques : Assez récemment, les ANI ont été utilisés pour la mise au point de capteurs d'ions. Leur présence provoque une variation de deux caractéristiques des ANI : les longueurs d'onde d'absorption et d'émission et l'intensité de la fluorescence. Deux types de molécules ont été synthétisés. Pfeffer et al.^[19] ont mis au point une nouvelle molécule de ANI conçue de manière à former une cavité constituée de trois amines secondaires capable de complexer des anions (H_2PO_4^- , AcO^-). Chen et al.^[20] ont synthétisé des dendrimères de type polyamidoamine de troisième génération avec des groupements 4-amino-1,8-naphtalimide en périphérie. Ces molécules montrent une exaltation de leur fluorescence en présence d'ion de terre rare (Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+})

Colorants dans les écrans cristaux liquides : Les ANI ont été étudiés pour être utilisés dans les écrans dichroïques. Dans ces écrans, l'orientation de cristaux liquides nématiques induit une orientation du fluorophore qui permet un changement de la couleur de l'écran, du noir à la couleur du colorant. Cette technologie évite l'utilisation de filtres de couleur au niveau de chaque pixel. Le paramètre crucial pour ce genre d'application est le paramètre d'ordre. Plus le paramètre d'ordre est élevé, meilleur est le contraste. Grabtschev et al.^[21, 22] ont obtenu des paramètres d'ordre importants en utilisant des ANI.

Marqueurs membranaires : Les ANI sont utilisés de manière très courante en tant que marqueurs de cellules biologiques. Les molécules les plus utilisées sont les colorants « brillant sulfoflavine », « Lucifer Yellow » VS et CH. Ce dernier est utilisé pour marquer spécifiquement les cellules nerveuses.^[2] Ces ANI portent des fonctions sulfonate qui permettent de les rendre solubles dans l'eau et donc de les rendre compatibles avec une utilisation en biologie.

Antiviraux : Les ANI ont aussi été étudiés en tant que moyen de lutte contre les rétrovirus, HIV-1 par exemple. La réponse antivirale est induite par la photodégradation de certains ANI sous lumière visible. Les photoproduits obtenus ont montré une action antivirale efficace contre plusieurs maladies virales.^[23-25]

II Synthèse

Plusieurs molécules de 4-amino-1,8-naphtalimide ont été synthétisées au cours de cette thèse. Le principe de leur synthèse est identique (Figure IV.2) mais les conditions de température, de solvant et de pression sont très différentes selon la nature des substituants R_1 , R_2 et R_3 :

- La première étape est une réaction de substitution nucléophile d'une amine sur un anhydride naphthalique. Pour les amines peu encombrées, la synthèse se fait à reflux dans l'éthanol selon une méthode mise au point par Philipova.^[26] Ces conditions ne sont plus efficaces avec des amines encombrées comme la (2,5-ditertbutyl)phénylamine. Il est alors nécessaire de se placer dans des conditions plus drastiques, mises au point au laboratoire,^[27] en opérant à 220 °C avec la quinoléine comme solvant.
- La seconde étape est une substitution nucléophile aromatique d'une amine sur un atome de chlore ou de brome. Cette substitution est rendue possible par la présence du groupement imide électroattracteur qui rend le cycle aromatique plus réactif envers les attaques nucléophiles. Cette substitution peut être faite suivant deux méthodes. La première consiste à faire réagir l'amine avec le composé halogéné dans le méthoxyéthanol en présence d'un acide de Lewis (CuSO_4).^[26] La seconde utilise le diméthyltétrahydropyrimidone (DMPU) en présence d'une base faible (K_2CO_3). Dans le cadre de cette thèse, seule la deuxième méthode sera utilisée car elle fonctionne avec une plus grande gamme d'amines. Dans le cas des amines encombrées et volatiles, la tertbutylamine par exemple, il est nécessaire de travailler dans un tube pression pour éviter l'évaporation de l'amine et la formation d'un sel en phase gazeuse.

Les différentes molécules obtenues sont purifiées par deux chromatographies sur colonne de silice. L'éluant dépend du composé à purifier, néanmoins, le plus souvent, le solvant utilisé a été le dichlorométhane ou le toluène. Lorsque cela est possible, ces amines sont ensuite recristallisées dans l'éthanol (voir Annexe A).

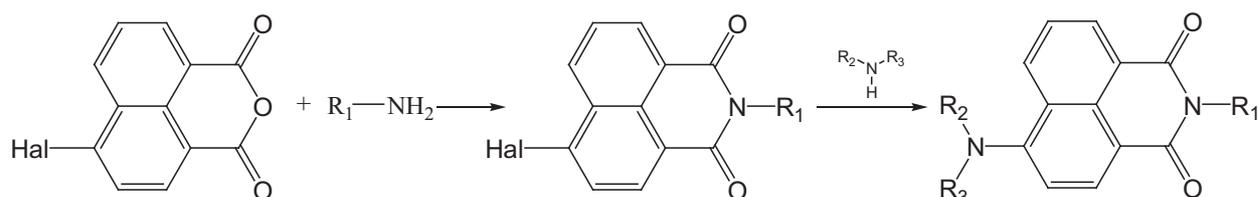


Figure IV.2 : Principe de la synthèse des ANI réalisée au laboratoire (Hal = Cl, Br).

Les propriétés photophysiques des molécules préparées ont été étudiées à la fois en solution et à l'état solide. Les phénomènes étudiés n'étant pas forcément les mêmes, les structures étudiées en solution peuvent être différentes de celles étudiées à l'état solide. Par soucis de simplicité, nous expliciterons ces structures chimiques dans les paragraphes où seront présentées leurs études

III Etude des propriétés photophysiques de quelques aminonaphtalimides en solution

Du fait de leurs nombreuses applications, les fluorophores de type ANI sont étudiés en solution depuis le milieu des années 80s. Leurs propriétés photophysiques sont connues pour évoluer de façon significative en fonction des caractéristiques du milieu (polarité, pH ou présence de cations dans l'eau). Nous allons ici étudier en détail les différences de comportement qui peuvent être observées entre un ANI secondaire et un ANI tertiaire. Pour cela, nous étudierons dans un premier temps, les propriétés des ANI dans deux solvants : le dichlorométhane afin de quantifier les propriétés spectroscopiques générales de ces molécules dans un solvant très peu polaire et le squalane afin d'étudier la relaxation de leur anisotropie. Nous considérerons ensuite le solvatochromisme de ces deux molécules dans une grande gamme de solvants en nous attachant tout particulièrement à expliquer les grandes différences de comportement entre ces deux types de molécules très proches chimiquement.

III.A Présentation des molécules étudiées

En solution, les propriétés des ANI dépendent très peu de la nature du substituant R_1 . Grabtchev et al.^[28] ont étudié les propriétés de plusieurs composés de ce type en solution. Ils ont observé des changements négligeables des propriétés telles que l'absorption, le rendement de fluorescence et la photodégradation. Il n'en est pas de même au niveau des substituants R_2 et R_3 . La nature des substituants de la fonction amine aromatique modifie en effet de façon importante les propriétés photophysiques de ces composés. En particulier, le fait, pour l'amine, d'être primaire, secondaire ou tertiaire influe de façon importante sur le comportement des ANI (durée de vie de fluorescence, rendement de fluorescence, spectre d'absorption ou d'émission). Le comportement des ANI primaires a été étudié en détail dans la littérature.^[29, 30] Ils montrent de très bonnes propriétés photophysiques en solution (rendement de fluorescence élevé, bonne photostabilité ...), propriétés très proches de celles des ANI secondaires. Mais, à l'état solide, les ANI primaires voient leur comportement se dégrader de façon importante. Leur rendement de fluorescence devient alors bien trop faible pour que leur utilisation en tant que fluorophore à l'état solide soit envisageable. Le but de cette thèse étant d'obtenir des matériaux fluorescents à l'état solide, nous n'étudierons pas ces composés dans ce manuscrit.

Afin d'étudier les propriétés des ANI en solution, nous avons considéré deux composés modèles. Leurs structures sont très proches. Ils ne sont différenciés que par le type de l'amino aromatique : secondaire pour le premier composé, [le 4-(allyl)amino-1,8-naphtalimide ((Allyl)ANI)], tertiaire pour le second [le 4-(méthylallyl)amino-1,8-naphtalimide ((Me-Allyl)ANI)] (Figure IV.3)

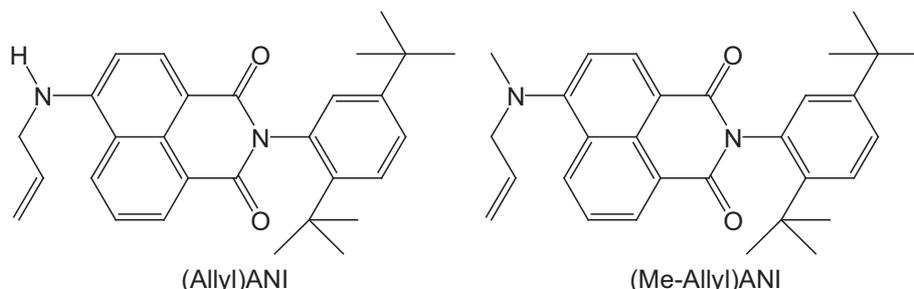


Figure IV.3 : Structure chimique du (Allyl)ANI et du (Me-Allyl)ANI.

III.B Etudes générales dans le dichlorométhane et le squalane

Dans toutes les études en solution qui suivent, les solutions de ANI ont été préparées avec une concentration telle que l'absorbance soit inférieure à 0,1 afin de minimiser les risques de réabsorption de la fluorescence par les molécules. Les spectres d'absorption et de fluorescence du (Allyl)ANI et du (Me-Allyl)ANI sont présentés dans le figure IV.5. Ils sont caractéristiques des ANI. Les spectres d'absorption en solution dans le dichlorométhane présentent une large bande dont le maximum se situe vers 420 nm (Figure IV.4). Cette bande correspond à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ et sa largeur est caractéristique des composés à transfert de charge.^[31] Une autre bande correspondant à une transition $S_0 \rightarrow S_2$ se situe vers 275nm. Le coefficient d'absorption molaire des deux molécules a été calculé en mesurant l'absorbance des deux fluorophores en solution dans le dichlorométhane à plusieurs concentrations (Figure IV.5). Les valeurs obtenues sont élevées : $14,1 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ pour le (Me-Allyl)ANI et $15,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ pour le (Allyl)ANI. Un déplacement du maximum d'absorption vers les hautes énergies peut être observé dans le cas du (Me-Allyl)ANI. Cela peut être attribué à une déstabilisation de la molécule excitée par effet inductif donneur du groupe méthyl sur l'atome d'azote.

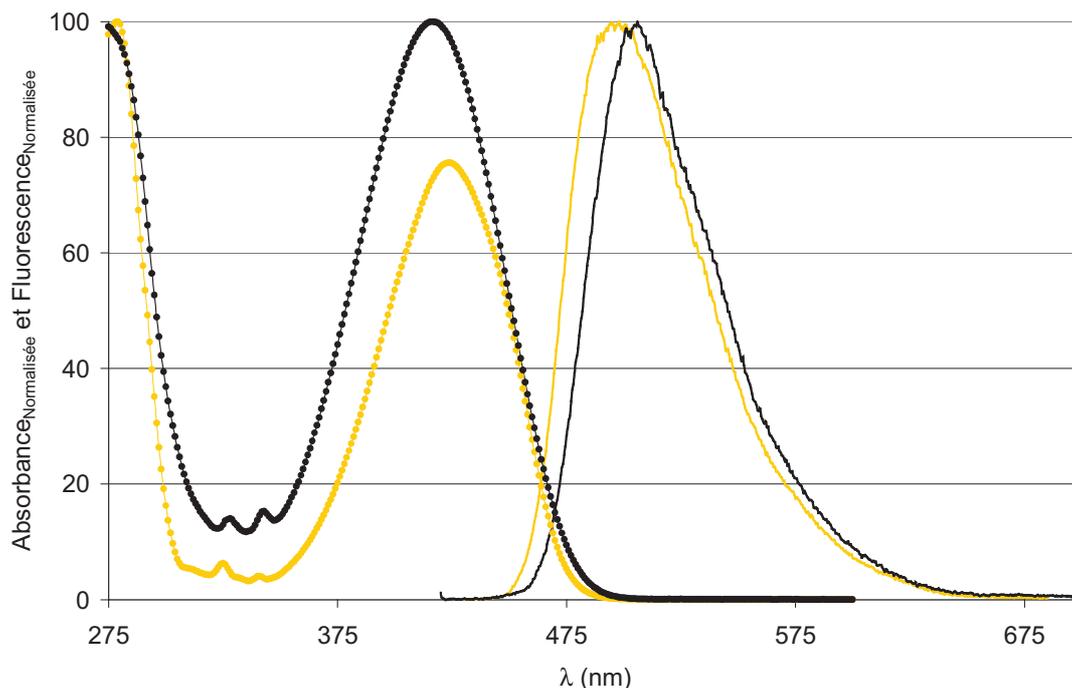


Figure IV.4 : Spectres d'absorption —♦— et de fluorescence —■— du (Allyl)ANI et spectres d'absorption —♦— de fluorescence —■— du (Me-Allyl)ANI dans le dichlorométhane.

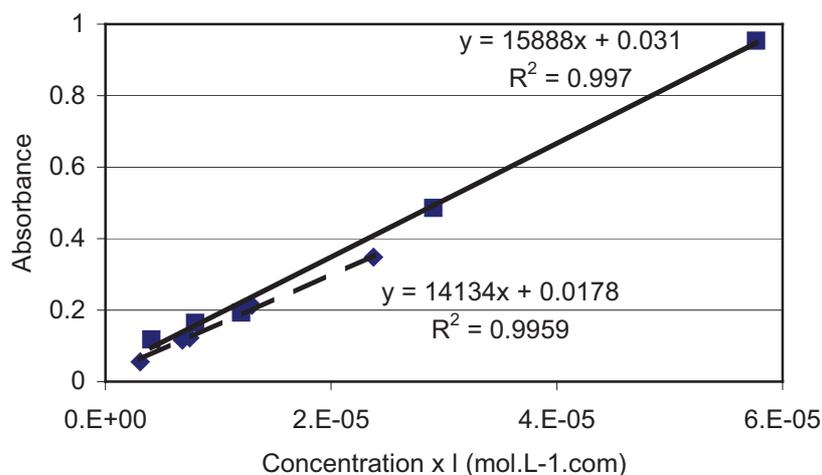


Figure IV.5 : Absorbance de (Me-Allyl)ANI (♦) et de (Allyl)ANI (■) en fonction de leur concentration dans le dichlorométhane.

Les déclin de fluorescence des deux molécules étudiées en solutions sont monoexponentiels. La durée de vie de ces deux molécules est de 8,7 ns pour le (Me-Allyl)ANI et de 9,8 ns pour le (Allyl)ANI. Les spectres ont été collectés grâce au montage de fluorescence en cuve commun aux équipes du PPSM de l'ENS de Cachan. Ce montage sera décrit en détail en annexe B.

Les déclin de fluorescence du (Me-Allyl)ANI ont été mesurés à différentes longueurs d'onde d'émission. Ces déclin sont globalement identiques quelque soit la longueur d'onde

d'observation sur toute la plage de fluorescence de la molécule (Figure IV.6). Cependant, une légère composante rapide dans le bleu peut être observée. Cela correspond à une réémission de la lumière qui peut se produire avant la réorganisation de la cage de solvant (voir chapitre 2).

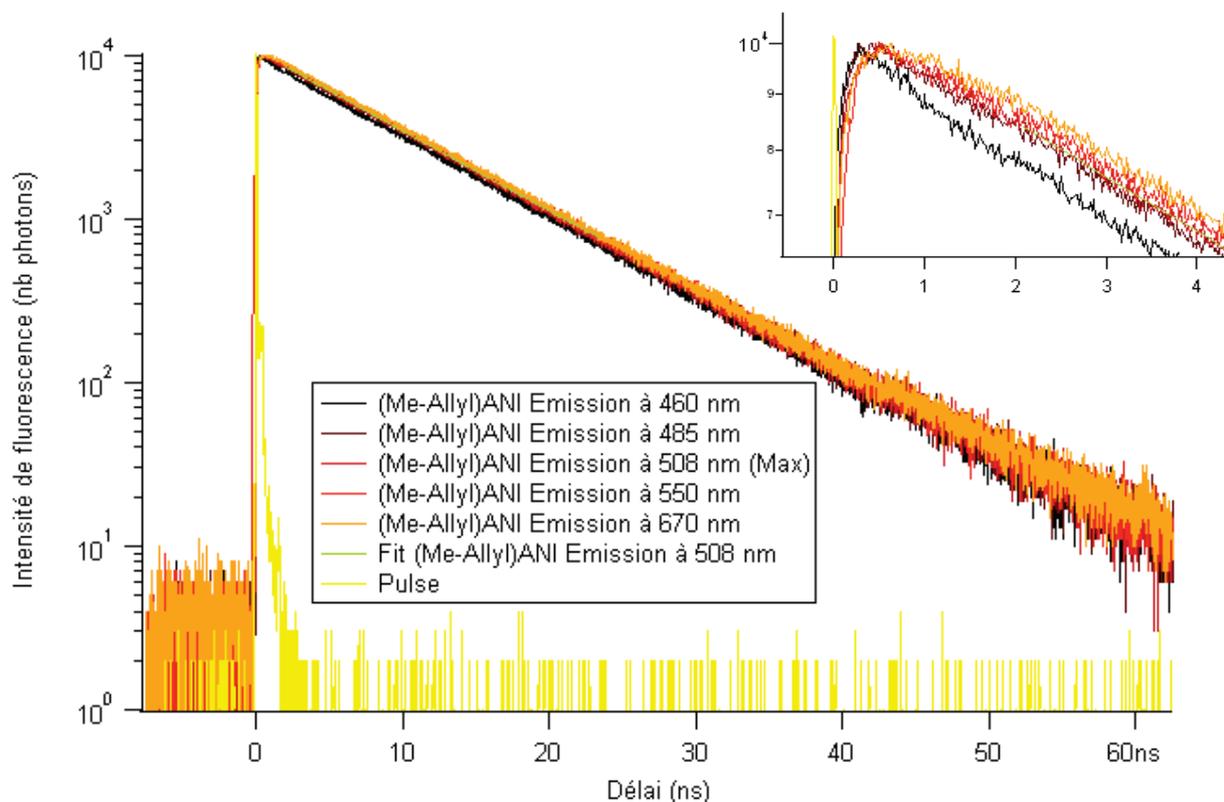


Figure IV.6 : Déclins de fluorescence du (Me-Allyl)ANI dans le dichlorométhane à différentes longueurs d'onde.

Dans les premiers temps de la fluorescence, un autre phénomène a lieu. La molécule tourne sur elle-même par un processus de diffusion brownienne. En excitant les molécules avec un laser polarisé, nous avons créé une population anisotrope de molécules fluorescentes. Cette population va relaxer vers une distribution angulaire uniforme. L'anisotropie de la fluorescence résolue dans le temps permet de suivre ce phénomène. Nous avons mesuré la relaxation de l'anisotropie de fluorescence dans le squalane qui est un solvant aliphatique fortement visqueux. L'utilisation de ce solvant est nécessaire car pour les petites molécules, ce phénomène n'est observable que dans des milieux très visqueux et pas dans des solvants classiques. La courbe de relaxation correspondante est présentée sur la Figure IV.7.

L'amplitude initiale de l'anisotropie nous renseigne sur l'angle que font le moment de transition à l'absorption et à l'émission. On observe une valeur de $0,38 \pm 0,015$, ce qui est très proche de la valeur maximale de 0,4 correspondant à un moment de transition identique pour l'absorption et l'émission. Dans la suite de ce manuscrit, nous considérerons que les

moments dipolaires de transitions sont colinéaires, ce qui permettra un certain nombre de simplifications.

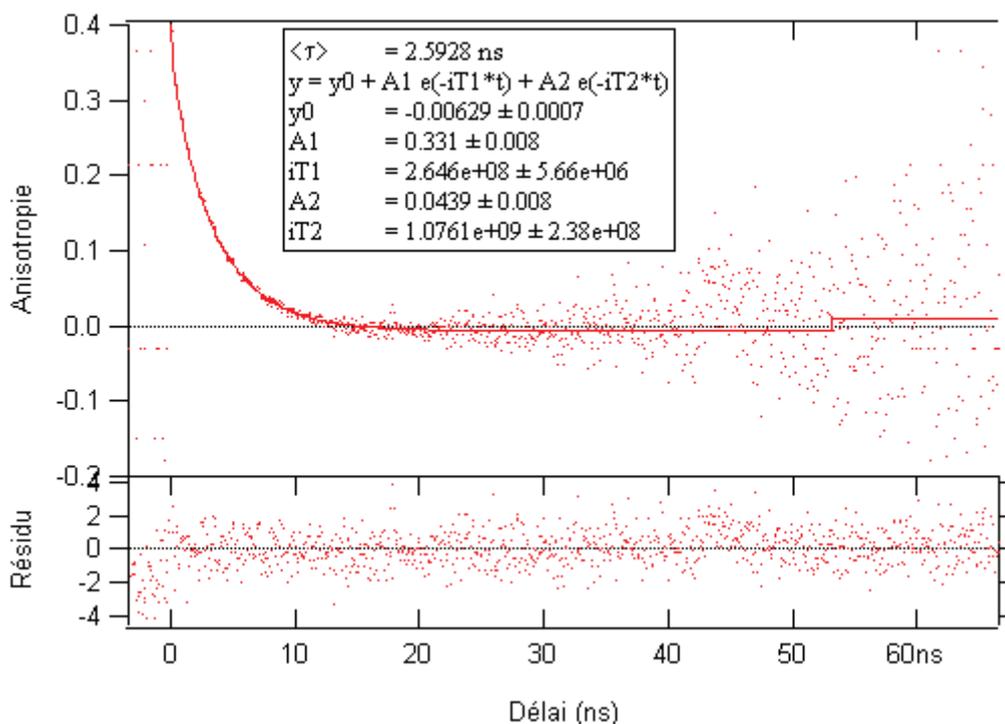


Figure IV.7 : Relaxation de l'anisotropie du (Me-Allyl)ANI dans le squalane.

Le temps caractéristique de la relaxation rotationnelle dépend de la viscosité du solvant et de la forme de la molécule. Pour une molécule sphérique la relaxation est exponentielle. Dans notre cas, la relaxation de l'anisotropie observée est biexponentielle. Ceci correspondrait à une molécule prolate (similaire à la forme d'un ballon de rugby) ou oblate (similaire à la forme de la Terre). Mais les valeurs numériques que nous obtenons avec ces modèles pour les temps de rotation autour des grands et petits axes sont aberrants (temps de rotation négatif). Il faut alors probablement décrire cette molécule comme un ellipsoïde avec une totale dissymétrie. Mais la précision de notre mesure ne nous permet pas d'extraire trois temps caractéristiques du déclin de l'anisotropie qui permettraient l'obtention de valeurs précises pour les différents axes de cet ellipsoïde.

A partir du temps moyen de la relaxation de 2,59 ns nous pouvons cependant déduire une approximation du rayon de la molécule en admettant qu'elle est sphérique. Pour cela on utilise la relation de Stokes-Einstein-Debye qui donne le coefficient de diffusion rotationnel pour une sphère^[32, 33] :

$$D_s = \frac{k_B T}{6V\eta}$$

avec k_B , la constante de Boltzmann, T la température absolue, V , le volume de la particule, η , la viscosité du milieu

La relaxation de l'anisotropie de fluorescence pour un rotor sphérique étant une exponentielle décroissante de temps caractéristique $\tau = 1/6D_s$, il est aisé d'obtenir les dimensions de la particule :

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 k_B T \tau}{4\pi \eta}}$$

avec r , le rayon de la particule, τ , le temps caractéristique de la relaxation

La viscosité du squalane à 23°C (température de la mesure) étant de $2,93 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, nous en déduisons une valeur de 0,44nm pour le rayon moyen de la molécule. Ce rayon nous servira par la suite dans les calculs de solvatochromisme.

III.C Etude du solvatochromisme de quelques aminonaphtalimides

Les molécules d'ANI sont connues pour posséder un solvatochromisme important.^[34]
^{35]} Nous avons observé une diminution très sensible de l'intensité de la fluorescence de la molécule de (Me-Allyl)ANI dans les solvants très polaires. Cette sensibilité aux milieux polaires et donc à la présence d'eau pourrait impliquer, pour notre application capteur, de sécher l'échantillon de gaz avant de le mettre en contact avec le polymère. Nous avons donc cherché des analogues moins sensibles à cet effet de polarité. La littérature montre une sensibilité moins importante des ANI secondaires aux milieux polaires.^[36] Nous avons confirmé ce résultat en étudiant une molécule, sous produit de réaction, la 4-(méthylamino)-1,8-naphtalimide qui est une ANI secondaire. Nous avons pu effectivement montrer qu'elle présente une très bonne fluorescence dans les solvants polaires (déclins monoexponentiels dans les solvants polaires, $\tau = 9,03 \text{ ns}$ dans l'éthanol, $\tau = 10,1 \text{ ns}$ dans le DMSO et $\tau = 10,4 \text{ ns}$ dans l'acétonitrile). Dans ce paragraphe, nous allons étudier la dépendance avec la polarité du solvant de la fluorescence (spectres et durée de vie) des molécules de (Me-Allyl)ANI et de (Allyl)ANI.

Solvant	(Me-Allyl)ANI			(Allyl)ANI		
	λ_{Max}^{Abs} (nm)	λ_{Max}^{Em} (nm)	$\Delta\bar{\nu}_s$ (cm ⁻¹)	λ_{Max}^{Abs} (nm)	λ_{Max}^{Em} (nm)	$\Delta\bar{\nu}_s$ (cm ⁻¹)
n-Hexane	389	470	3906	NS	NS	NS
Toluène	404	485	4134	417	479	3104
Dichlorométhane	417	508	4296	424	493	3301
Tétrahydrofurane	404	504	4911	425	495	3327
Ethanol	420	534	5083	441	521	3482
Acétonitrile	415	528	5157	429	515	3896
DMSO	422	534	4970	440	524	3644

Tableau IV.1 : Propriétés spectroscopiques en solution de deux ANI. λ_{Max}^{Abs} : maximum du spectre d'absorption, λ_{Max}^{Em} : maximum du spectre de fluorescence, $\Delta\bar{\nu}_s$: Déplacement de Stokes.

Dans le Tableau IV.1, sont rassemblées les longueurs d'onde d'absorption et de fluorescence de ces deux molécules en solution dans différents solvants. Nous observons que l'absorption comme la fluorescence se déplacent vers le rouge dans des solvants polaires pour les deux molécules. Cet effet est dû à la stabilisation du moment dipolaire de la molécule par un solvant polaire. Lippert et Mataga ont formalisé cet effet par les relations présentées au chapitre 2. Elles permettent de calculer les moments dipolaires à l'état fondamental et à l'état excité en utilisant les maxima des spectres d'absorption et de fluorescence ainsi que le déplacement de Stokes en fonction de la polarisabilité orientationnelle (Δf) de différents solvants. Ces équations peuvent dans notre cas être simplifiées en considérant que les moments dipolaires sont colinéaires. Les équations vues au chapitre 2 peuvent donc se simplifier ainsi :

$$\Delta\bar{\nu}_s = \bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f = \frac{2}{hca^3} (\mu_e - \mu_g)^2 \Delta f$$

$$\bar{\nu}_a = -\frac{2}{hca^3} \mu_g \cdot (\mu_e - \mu_g) \Delta f + const$$

$$\bar{\nu}_f = -\frac{2}{hca^3} \mu_e \cdot (\mu_e - \mu_g) \Delta f + const'$$

Nous avons utilisé le rayon hydrodynamique de la molécules de (Me-Allyl)ANI, calculé dans le paragraphe précédent comme rayon de Onsager (a) pour les deux fluorophores étudiés.

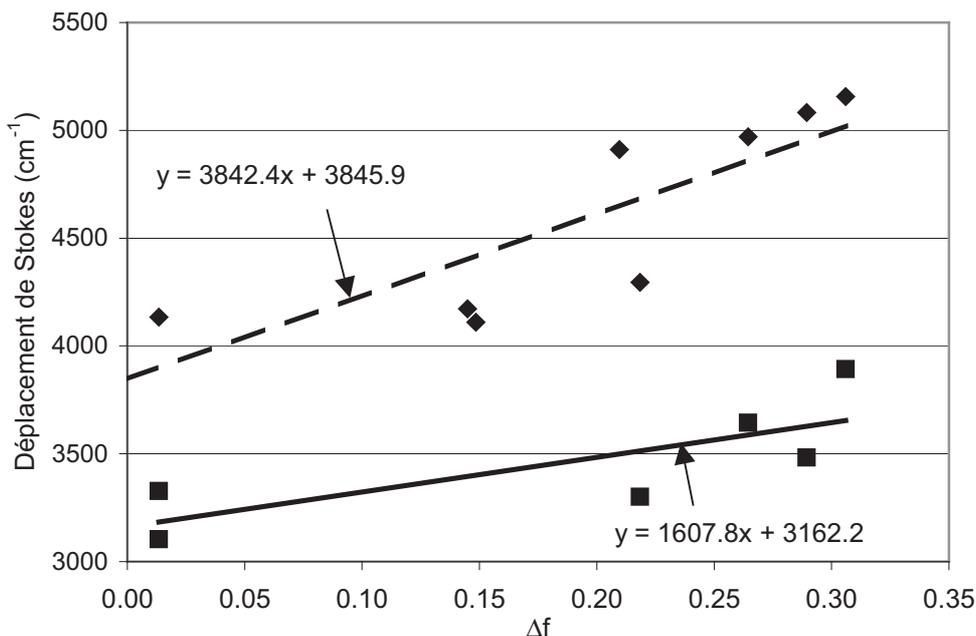


Figure IV.8 : Evolution du déplacement de Stokes $\overline{\Delta\nu_s}$ du (Allyl)ANI (■ et trait pleins) et du (Me-Allyl)ANI (◆ et pointillé) en fonction du Δf de différents solvants.

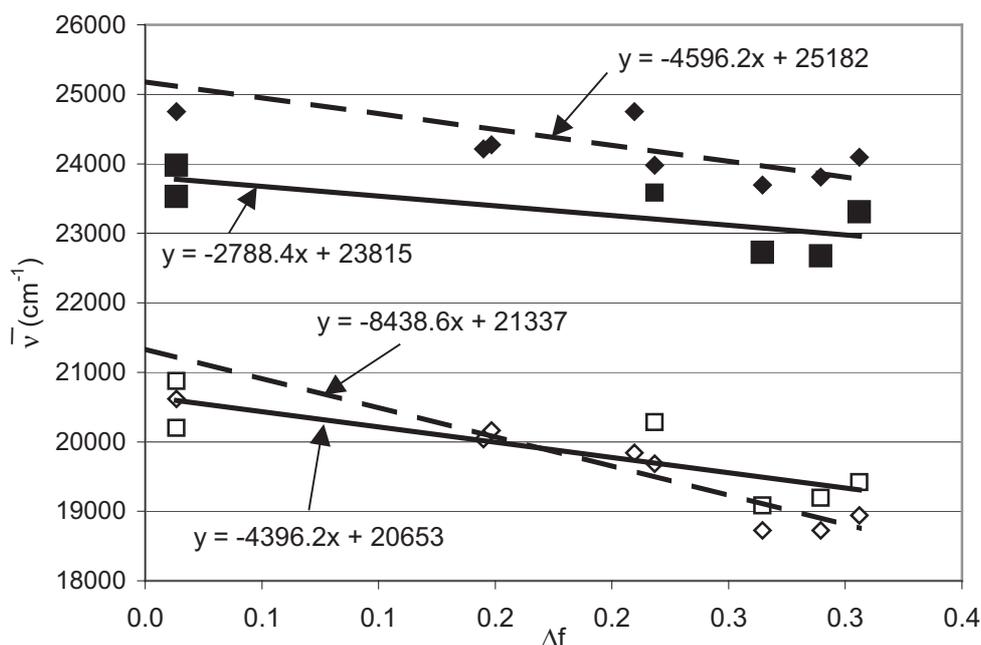


Figure IV.9 : Evolution des propriétés spectroscopiques de deux ANI : maximum d'absorption du (Allyl)ANI (■) et du (Me-Allyl)ANI (◆), maximum de fluorescence du (Allyl)ANI (□) et du (Me-Allyl)ANI (◇) en fonction du Δf de différents solvants.

Les tracés du déplacement de Stokes en fonction de Δf sont représentés sur la Figure IV.8. La dispersion des points par rapport à la courbe théorique.^[37] Elle est due au fait que ce modèle est purement électrostatique et néglige donc les interactions intermoléculaires (liaisons hydrogène et interactions acide-base de Lewis en particulier). Mais la pente de la droite d'ajustement permet d'extraire la différence entre les moments

dipolaires à l'état fondamental et à l'état excité. Le tracé des longueurs d'onde d'absorption et d'émission en fonction de Δf (Figure IV.9) permet l'obtention des moments dipolaires à l'état fondamental et à l'état excité. Les résultats sont représentés sur le Tableau IV.2.

Molécule	(Me-Allyl)ANI		(Allyl)ANI	
	Mesuré	Modélisation	Mesuré	Modélisation
μ_g (D)	6,8	5,5	6,4	5,7
μ_e (D)	12,5		10,1	
$\mu_e - \mu_g$ (D)	5,7		3,7	

Tableau IV.2 : Moments dipolaires à l'état fondamental μ_g et à l'état excité μ_e et leur différence des molécules (Allyl)ANI et (Me-Allyl)ANI

Nous constatons que le fluorophore (Me-Allyl)ANI est plus solvatochromique que le (Allyl)ANI comme nous le supposons à partir des données de la littérature.^[34, 35] La différence entre les moments dipolaires à l'état fondamental et à l'état excité est plus importante pour le (Me-Allyl)ANI. Ce phénomène peut s'expliquer par une plus grande stabilité de la forme à transfert de charge. En fait, l'état excité S_1 de ces molécules est une combinaison linéaire d'un état neutre excité et d'un état à transfert de charge (Figure IV.10). Dans le cas du (Me-Allyl)ANI, la forme à transfert de charge est stabilisée par effet inductif donneur de la fonction méthyle sur l'ammonium. Le caractère à transfert de charge s'exprime donc plus pour cette molécule que pour la molécule de (Allyl)ANI. Cette interprétation est cohérente avec le fait que les moments dipolaires à l'état fondamental sont très proches pour les deux molécules alors que le moment dipolaire à l'état excité du (Me-Allyl)ANI est grand que pour le (Allyl)ANI. Ces valeurs sont, en outre, relativement proches des valeurs obtenues par modélisation moléculaire.¹

Les figures IV.11 et IV.12 présentent les densités électroniques de l'orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO) et de l'orbitale vacante la plus basse en énergie (LUMO) du (Allyl)ANI et du (Me-Allyl)ANI. Il est possible d'observer un déplacement de la densité électronique de l'atome d'azote vers la fonction imide qui indique que l'état S_1 de ces molécules est partiellement à transfert de charge.

¹ Les calculs de modélisation moléculaire présentés dans ce manuscrit ont été réalisés par Gilles Clavier du PPSM à l'ENS Cachan. Les calculs ont été menés sur le centre de calcul MESO de l'ENS de Cachan. Les optimisations de la géométrie de ces molécules ont été effectuées dans le vide grâce à une méthode DFT hybrid b3lyp en utilisant une base 6-31g. Les calculs des orbitales moléculaire et les calculs à l'état excité ont été exécutés avec une base 6-31g(d). Les orbitales ont été générées par le logiciel GAUSSIAN 03.^[38] Les fréquences de vibration infrarouge ont aussi été calculées pour toutes les structures obtenues pour établir que ce sont des minima vrais.

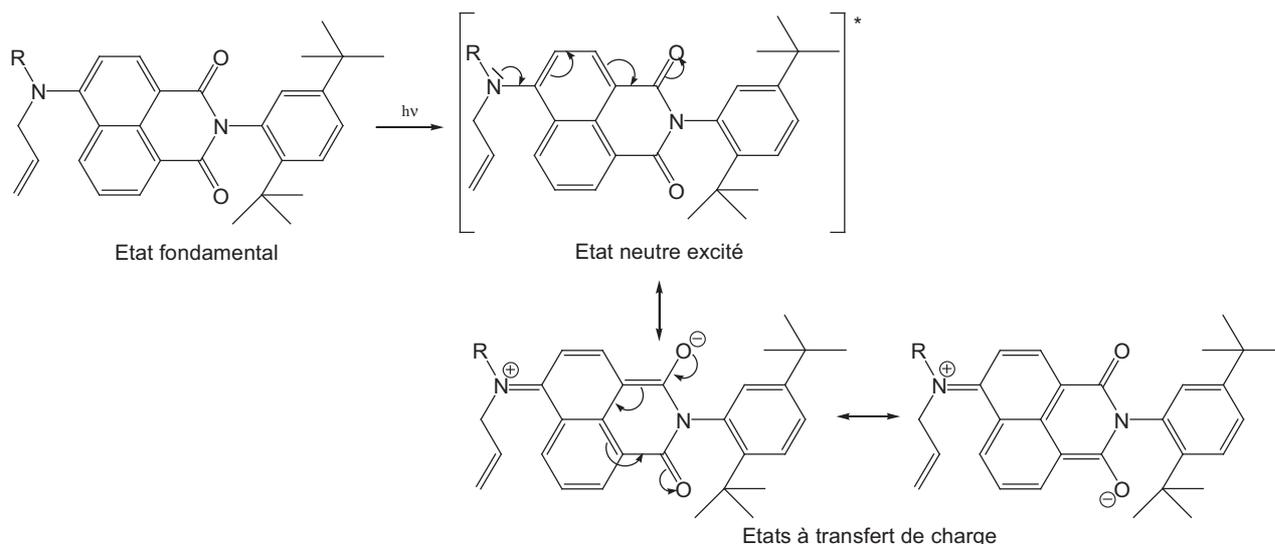


Figure IV.10 : Mécanisme de mise en place de l'état à transfert de charge pour les molécules (Allyl)ANI et (Me-Allyl)ANI (R=H ou Me).

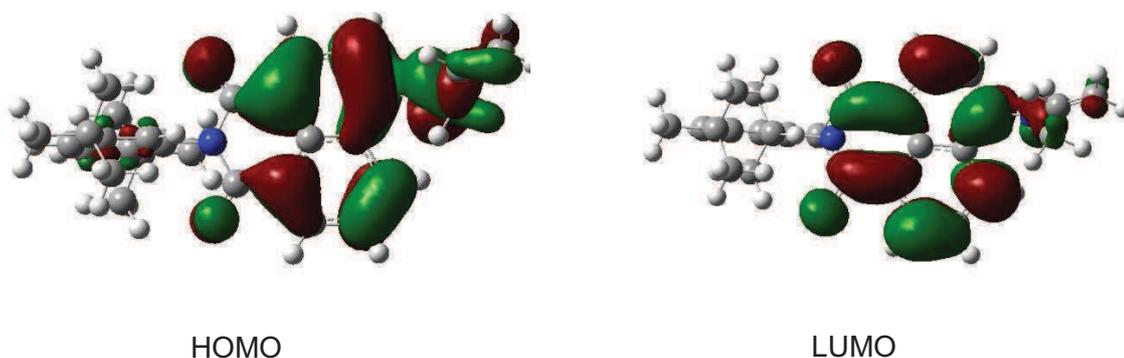


Figure IV.11 : Orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO) et orbitale vacante la plus basse en énergie (LUMO) du (Allyl)ANI

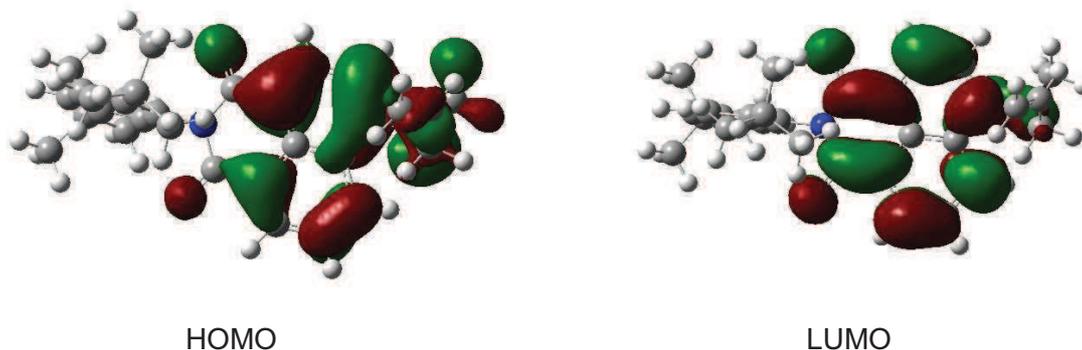


Figure IV.12 : Orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO) et orbitale vacante la plus basse en énergie (LUMO) du (Me-Allyl)ANI

Les durées de vie de fluorescence de ces deux molécules dans différents solvants ont ensuite été mesurées. Les courbes obtenues sont représentées sur les figures IV.13 et

IV.14. La durée de vie de fluorescence observée à l'aide d'un montage de fluorescence résolu dans le temps est définie par l'inverse de la somme de la constante de désexcitation radiative et de la constante de désexcitation non-radiatives :

$$\tau_f = \frac{1}{k_r + k_{nr}}$$

Une diminution de la durée de vie de fluorescence peut donc être attribuée à deux phénomènes : l'augmentation de la constante de désexcitation radiative (k_r) ou l'augmentation de la constante de désexcitation non-radiative (k_{nr}). Le premier entraînant une augmentation du rendement de fluorescence alors que le second entraîne une diminution de ce rendement.

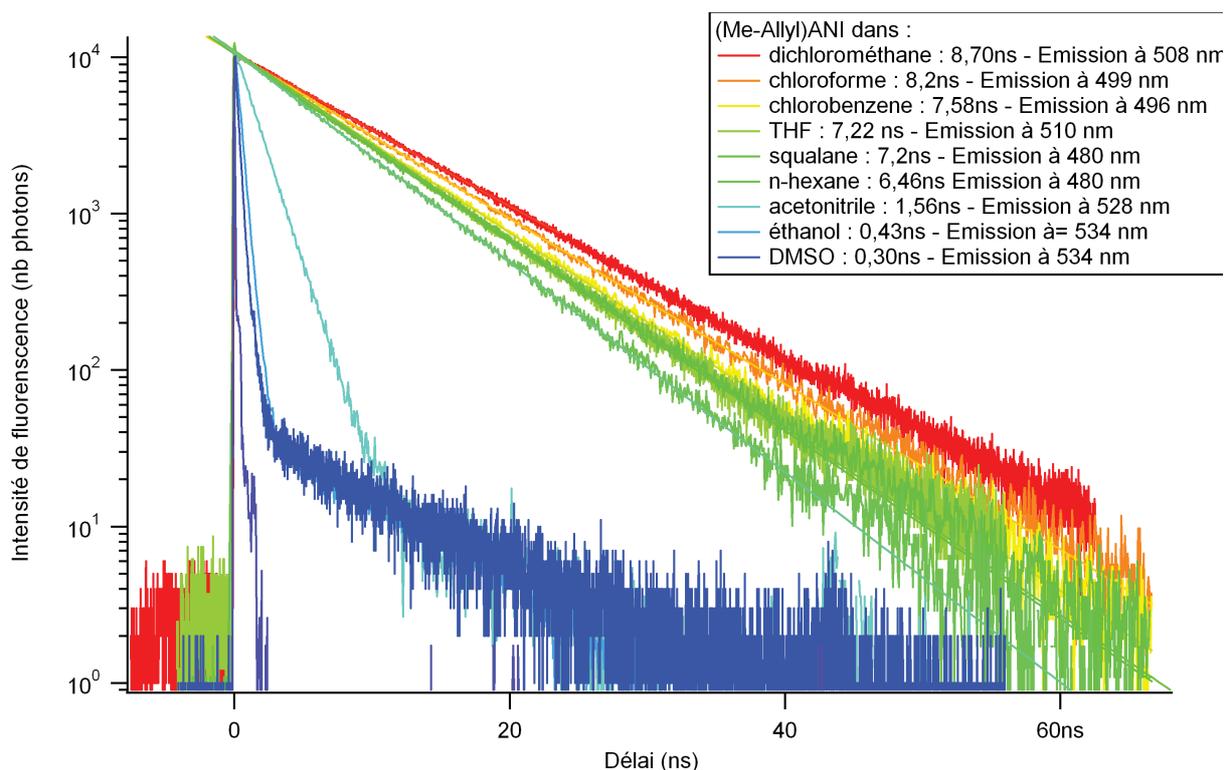


Figure IV.13 : Déclin de fluorescence du (MeAlly)ANI dans différents solvants. Les durées de vie associées sont indiquées dans la légende ($\lambda_{exc}=450$ nm).

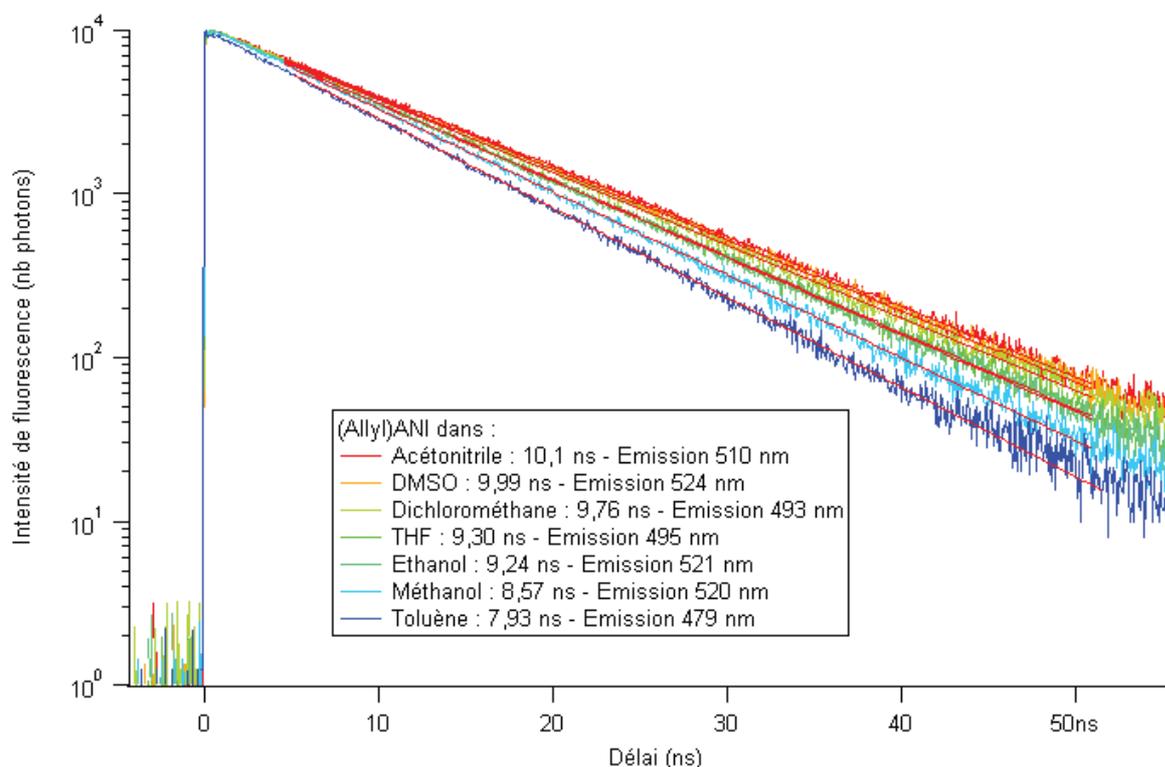


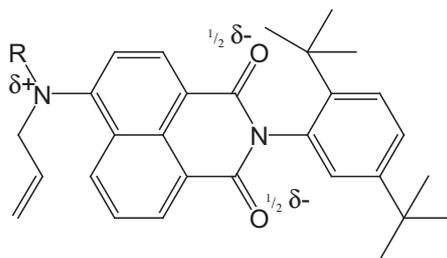
Figure IV.14 : Déclin de fluorescence du (Allyl)ANI dans différents solvants. Les durées de vie associées sont indiquées dans la légende ($\lambda_{exc}=450$ nm).

Cette étude confirme que le (Me-Allyl)ANI est plus solvatochromique que le (Allyl)ANI. Une légère augmentation de la durée de vie de fluorescence pour les (Allyl)ANI est observée. Par contre, une diminution brutale de la durée de vie de fluorescence pour le (Me-Allyl)ANI dans les solvants très polaires est mise en évidence.

La diminution brutale de la durée de vie de fluorescence du (Me-Allyl)ANI dans les solvants polaires peut s'expliquer par une augmentation importante de la constante k_{nr} . Dans l'acétonitrile, l'éthanol et le DMSO, la durée de vie de fluorescence passe d'environ 7 à 8 ns à une valeur de l'ordre de la nanoseconde, voire moins de 0,5 ns pour les deux derniers. Ce phénomène peut s'expliquer par l'ouverture d'une voie de désactivation non-radiative efficace dans le cas du (Me-Allyl)ANI. La présence d'un TICT ou d'un ICT non fluorescent peut être envisagée. Dans les solvants peu polaires, l'énergie d'activation nécessaire au passage par cette voie de désactivation non radiative est trop élevée. En augmentant la polarité, cette énergie diminue jusqu'à être suffisamment faible pour que cette voie de désactivation soit prépondérante, entraînant une chute de la durée de vie de fluorescence. En diminuant la température de l'échantillon dans l'éthanol et donc en diminuant l'énergie du système et la polarité du solvant, nous observons de façon qualitative une augmentation très significative de l'intensité de la fluorescence du (Me-Allyl)ANI.

En revanche, dans le cas de l'(Allyl)ANI, l'augmentation de la polarité s'explique d'une manière différente. Comme nous l'avons vu plus haut, l'état excité est une combinaison de deux formes mésomères, une forme neutre et une forme chargée. Dans les

solvants polaires, la forme chargée est prépondérante. Or la constante k_r est proportionnelle à l'intégrale de recouvrement des orbitales moléculaires des états fondamental et excité. De plus, l'orbitale moléculaire de l'état à transfert de charge est très différente de celle de l'état fondamental. L'OM de l'état fondamental est en revanche assez proche de celle de l'état excité neutre. Par conséquent, plus l'état à transfert de charge est favorisé, plus l'intégrale de recouvrement et donc la constante k_r est faible. De ce fait, pour cette molécule, l'augmentation de la polarité provoque une augmentation de la durée de vie de fluorescence. L'absence de désactivation par la voie TICT ou ICT pour les ANI secondaires est aussi due à la moins grande stabilisation de la charge positive sur la fonction amine. L'état TICT étant représenté par la distribution électronique suivante :



En conclusion, les ANI secondaires semblent être moins sensibles, en solution, que les ANI tertiaires aux variations des propriétés du milieu. Mais il est important de voir si ces propriétés vont être conservées à l'état solide. En effet, les matériaux qui seront synthétisés dans le chapitre suivant seront utilisés sous forme de film et non en solution.

IV Etude des 4-aminonaphtalimides à l'état solide

Etudier les fluorophores à l'état solide est très important dans le cadre des utilisations dans le domaine des capteurs de gaz car ces applications impliquent le plus souvent que la couche sensible soit sous forme solide. Nous avons donc évalué les comportements des deux fluorophores précédents à l'état solide. Nous avons tout d'abord étudié ces deux molécules sous forme de films amorphes, en nous concentrant sur les spectres d'absorption et de fluorescence, puis sur le déclin de fluorescence résolu dans le temps de films d'épaisseurs différentes. Ces déclins ont été mesurés sur des films secs et humides. Puis nous avons essayé d'empêcher la formation d'excimères par liaison hydrogène en encombrant l'amine secondaire. Cette étude a permis la mise en évidence d'une différence de comportement entre les ANI secondaires à l'état amorphe et cristallin. Enfin, l'importance de l'encombrement de la fonction imide pour la fluorescence à l'état solide des ANI tertiaires a été ensuite discutée.

IV.A Etude des ANI en film et de leur sensibilité à l'eau

IV.A.1 Mise en place des films

L'obtention de films homogènes n'est pas toujours aisée et il existe de nombreuses techniques d'obtention de couches plus ou moins minces (dépôt à la tournette, dépôt par pulvérisation ...). Les ANI étudiés dans ce paragraphe possèdent des propriétés filmogènes remarquables. Nous avons donc pu utiliser une technique très simple qui a permis l'obtention de films de très bonne qualité et d'épaisseurs variables. Les molécules étudiées sont dans un premier temps mises en solution dans un solvant volatil (le dichlorométhane convient parfaitement). Une goutte de 100 μL est ensuite déposée sur une lame de microscope. Rapidement, cette goutte est étirée à l'aide d'une autre lame de microscope sur la totalité de la première lame. La concentration de la solution déposée détermine l'épaisseur de la couche obtenue (une concentration de l'ordre de 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ permet l'obtention de films de l'ordre de 50 nm d'épaisseur).

La qualité des films obtenus a été caractérisée par microscopie optique en absorption et en fluorescence. Leur épaisseur a été mesurée, pour les échantillons les plus fins, par microscopie à force atomique (AFM). Pour des films relativement fins (épaisseur inférieure à 10 μm) la qualité est très bonne, les films sont homogènes, tant au niveau absorption qu'au niveau fluorescence, il n'y a pas de formation de cristaux sur les films qui sont totalement amorphes (Figure IV.15a). En revanche pour des films plus épais (épaisseur supérieure à 100 μm), on évapore une goutte sans l'étirer. La laque obtenue se craquèle (Figure IV.15b) et les films obtenus ne sont plus exploitables. Les phénomènes mis en cause dans la formation de ces structures n'ont pas été étudiés en détail. Pour cette raison, nous ne travaillerons dans ce paragraphe qu'avec des films fins, d'une épaisseur de l'ordre de 100 nm.

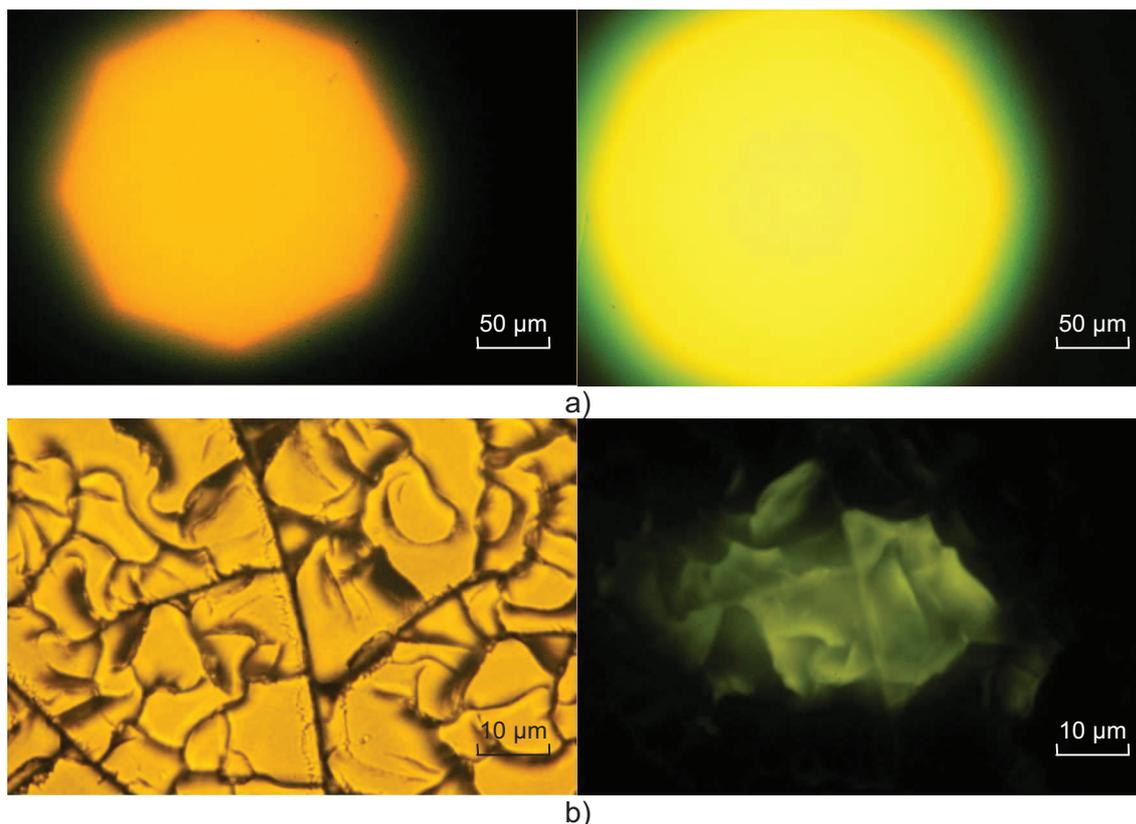


Figure IV.15 : Photographies au microscope en transmission (à gauche) et en fluorescence (à droite) de deux films de (Me-Allyl)ANI : a) film fin (≈ 100 nm) : Objectif x10 x1,5 / b) film épais (≈ 100 μm) : Objectif x50 x1,5.

Afin de pouvoir caractériser l'épaisseur des films, une corrélation a été effectuée entre l'épaisseur du film, mesurée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) et l'absorbance de ce film mesurée localement grâce à un microscope couplé à un spectromètre au niveau de la mesure effectuée par AFM. Ce travail a permis d'obtenir une "Absorbance linéaire" pour ces deux molécules ($1,58 \mu\text{m}^{-1}$ pour les films d'(Allyl)ANI et $4,17 \mu\text{m}^{-1}$ pour les films de (MeAllyl)ANI)

IV.A.2 Caractéristiques spectroscopiques des films de ANI

Les spectres d'absorption et de fluorescence de l'(Allyl)ANI et du (Me-Allyl)ANI ont été enregistrés (Figure IV.16). Les spectres obtenus ont la même forme que ceux déterminés en solution. Les longueurs d'onde des maxima d'absorption et de fluorescence et le déplacement de Stokes de ces molécules sont similaires à l'état solide. Ils se situent en effet dans la même gamme de longueurs d'onde que les maxima observés en solution. Lorsque nous comparons les propriétés spectroscopiques des films de ANI à celles des solutions correspondantes, un effet hypsochrome ou bathochrome qui dépend du solvant est observé.

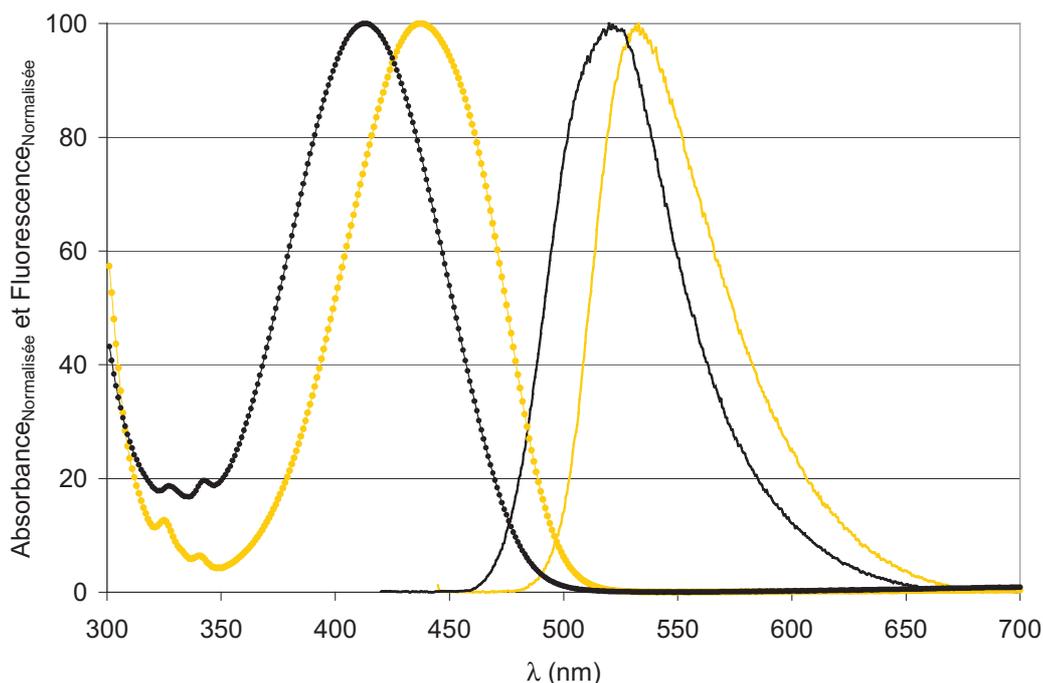


Figure IV.16 : Spectres d'absorption — et de fluorescence — du (Allyl)ANI et spectres d'absorption — de fluorescence — du (Me-Allyl)ANI en film.

Molécule	(Me-Allyl)ANI	(Allyl)ANI
λ_{Max}^{Abs} (nm)	413	437
λ_{Max}^{Em} (nm)	520	533
$\overline{\Delta\nu_s}$ (cm ⁻¹)	4982	4122

Tableau IV.3 : Propriétés spectroscopiques en film de deux ANI. λ_{Max}^{Abs} : maximum du spectre d'absorption, λ_{Max}^{Em} : maximum du spectre de fluorescence, $\overline{\Delta\nu_s}$: Déplacement de Stokes.

Sur la base des positions des bandes d'absorption et de fluorescence pour ces deux films, nous observons une polarité apparente pour le (Me-Allyl)ANI proche de celle de l'acétonitrile et pour le (Allyl)ANI supérieure à celle du DMSO. Ceci indique que les interactions intermoléculaires vont au delà des interactions usuelles soluté-solvant pour ce qui est de la spectroscopie. En effet, le « solvant » (ici, les autres molécules de ANI) présente une orbitale LUMO à la même énergie que le soluté. Le couplage est de type dipôle-dipôle. Son amplitude dépend fortement de la distance et de l'orientation des molécules.^[39, 40] Dans les films amorphes que nous utilisons, nous observons, pour ces deux molécules, un déplacement important de l'absorption et de la fluorescence vers le rouge par rapport aux solvants apolaires (ce qui se rapproche le plus de l'état gazeux).

IV.A.3 Fluorescence résolu dans le temps en film et influence de l'eau

IV.A.3.1 Etude des molécules de (Allyl)ANI et de (Me-Allyl)ANI

Les déclin de fluorescence en films de (Allyl)ANI et de (Me-Allyl)ANI ont été mesurés pour des films d'épaisseurs différentes. Ces films ont ensuite été mis en contact avec de l'eau par dépôt d'une goutte d'eau déminéralisée sur la surface du film au niveau de la zone où le laser excite le film. Les résultats sont présentés sur les figures 17 et 18.

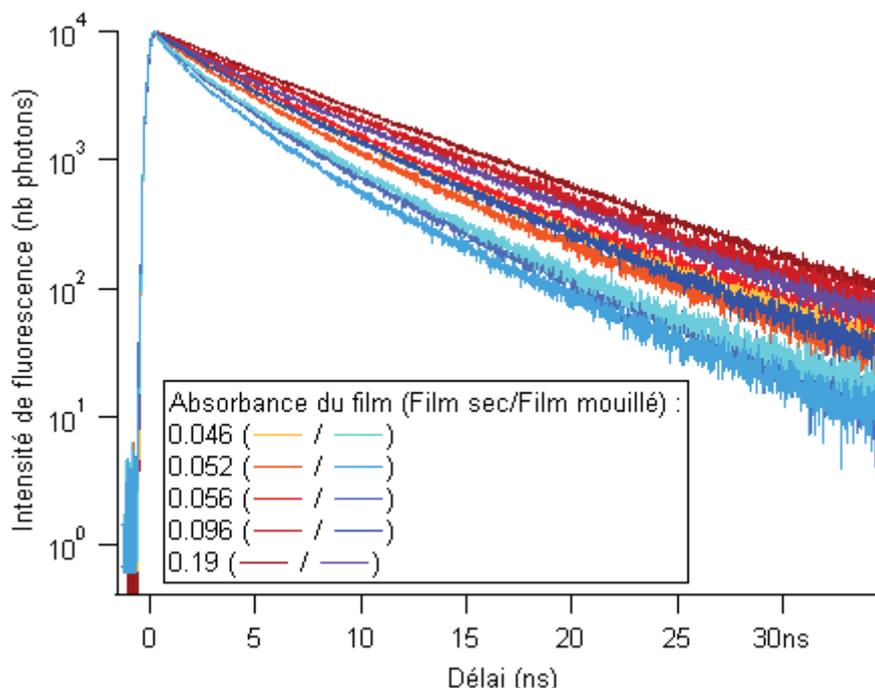


Figure IV.17 : Déclin de fluorescence dans l'air ou en présence d'eau de films de (Me-Allyl)ANI d'épaisseurs variables. L'épaisseur du film est représenté par son absorbance mesurée à l'endroit de la mesure.

Les déclin de fluorescences mesurés pour les films de (Me-Allyl)ANI sont longs. Cependant, ils ne sont plus monoexponentiels comme en solution mais multiexponentiels ($\tau_1=9,09$ ns, 46 %, $\tau_2=5,15$ ns, 54 % pour le film le plus épais). Ils dépendent cependant beaucoup de l'épaisseur du film. Plus le film est fin, plus le déclin de fluorescence est rapide. Ce phénomène peut s'expliquer de deux manières. Tout d'abord, il peut être dû à la polarité locale du verre à l'interface verre/film fluorescent. Mais il peut aussi être dû à la présence d'eau atmosphérique car ces manipulations ont été effectuées en présence d'air et non pas sous flux d'azote, la diminution de la durée de vie étant alors à attribuer à la présence de molécules d'eau à la surface du film. Nous avons donc déposé de l'eau à la surface pour étudier son influence.

Lorsque les films sont recouverts d'eau déminéralisée, le déclin de fluorescence s'accélère. Ce comportement est observé quel que soit l'épaisseur du film, et ce même si la chute de la durée de vie de fluorescence semble être d'autant plus importante que

l'épaisseur du film est faible. La présence d'eau à la surface du film provoque donc bien une chute de la fluorescence des ANI tertiaires de même que le contact avec la surface du verre. Cependant, cette diminution n'est pas critique car les durées de vie de fluorescence restent assez longues même en présence d'eau ($\tau_1=6,72$ ns, 74 %, $\tau_2=2,48$ ns, 26 % pour le film le plus épais).

Nous pouvons quantifier l'effet de l'épaisseur en faisant la modélisation suivante. Après absorption de la lumière, l'excitation peut diffuser vers la surface où elle rencontre des ANI solvatés par de l'eau ou de la silice qui ne fluorescent pas. Soit e l'épaisseur du film, D le coefficient de diffusion de l'excitation dans la couche fluorescente. La constante de vitesse de diffusion sur une distance e est donc de $k=D/e^2$.^[41] Soit τ_{f0} la durée de vie de l'état fluorescent infiniment loin de l'interface. Le déclin de fluorescence est donné par les formules de diffusion de la chaleur dans une tôle d'épaisseur e .^[42] Nous nous limiterons au premier terme de la série d'exponentiels, le deuxième terme ne contribuant que pour 7%. La durée de vie $\tau_{f0}(e)$ d'un état excité placé dans un film d'épaisseur e est alors :

$$\frac{1}{\tau_f(e)} = \frac{1}{\tau_{f0}} + \frac{D}{e^2} \text{ ou encore } \left(\frac{\tau_f}{\tau_{f0}} - 1 \right)^{-1/2} = \frac{e}{\sqrt{D\tau_{f0}}}$$

Si une interface n'est pas réactive (film sec) l'excitation rebondit sur l'interface et on doit considérer une épaisseur double. Nous avons donc tracé $(\tau_{f0}(e)/\tau_{f0}-1)^{-1/2}=f(e)$. L'inverse de la pente nous donne la distance parcourue par l'excitation pendant la durée de vie de la fluorescence. Nous observons par ailleurs deux pentes dans un rapport 3,5 (proche de 4) suivant que le film est plongé dans l'eau ou bien sec. Nous déduisons de la figure IV.18 que la distance parcourue par l'excitation est de $\sqrt{D\tau_{f0}} = 20\text{nm}$.

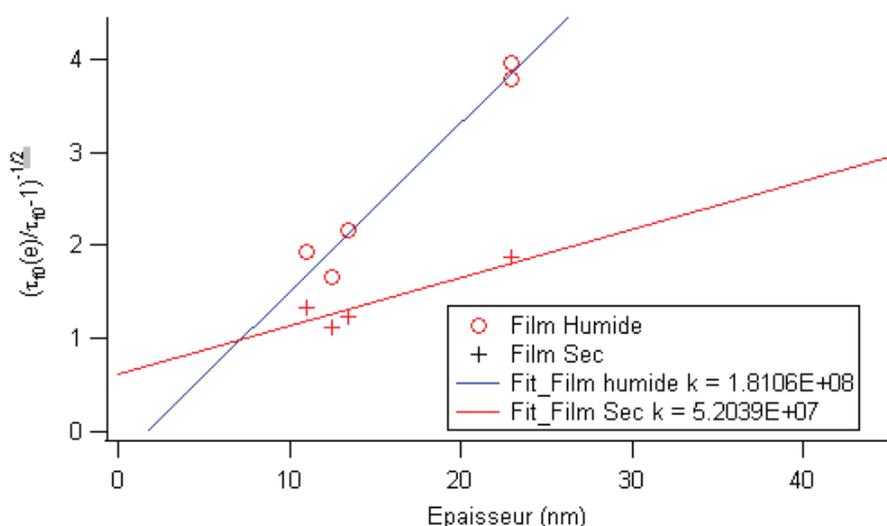


Figure IV.18 : Tracé de $(\tau_{f0}(e)/\tau_{f0}-1)^{-1/2}$ en fonction de l'épaisseur pour différents films secs et humides

Les déclin de fluorescence des films d'(Allyl)ANI observés sont complexes et assez rapides, que ce soit pour des films secs ou pour des films mouillés. Ces durées de vie relativement courtes en milieu amorphe ($\langle \tau \rangle = 1,12$ ns) sont dues à la multitude d'environnements que voit la molécule d'ANI secondaire. Ces déclin ne dépendent pas de l'épaisseur du film et les tracés des déclin de fluorescence de ces films d'épaisseurs différentes sont rigoureusement superposés sur la Figure IV.19. La chute de la durée de vie par rapport à l'ANI tertiaire est due à la présence, dans les films amorphes, de défauts qui constituent des pièges de basse énergie. Cette hypothèse sera confirmée dans le paragraphe suivant. L'insensibilité des déclin à l'épaisseur est observée à la fois pour les films secs et pour les films mouillés. Nous pouvons penser que l'eau pénètre dans l'épaisseur des films formés par l'amine secondaire alors qu'elle ne pénétrait pas dans les films de l'amine tertiaire. De plus, les déclin de fluorescence de cette molécule en film mouillé ($\langle \tau \rangle = 1,22$ ns) sont très proches de ceux sous forme de film sec. Le déclin est même un peu plus lent mais cette observation est en accord avec l'augmentation de la durée de vie de fluorescence en solution avec la polarité du solvant. Cela confirme la très faible dépendance de la fluorescence des ANI secondaires à la présence d'eau.

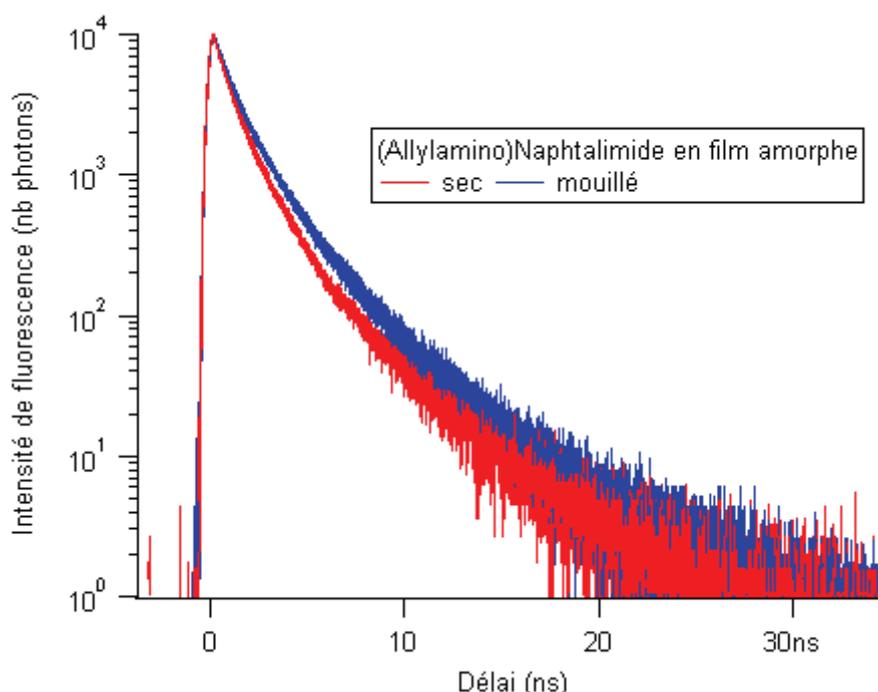


Figure IV.19 : Déclin de fluorescence dans l'air ou en présence d'eau de différents films de (Allyl)ANI d'épaisseurs variables. Les déclin ont été mesurés pour plusieurs épaisseurs de film. Mais les déclin étant strictement superposés, les épaisseurs ne sont pas mentionnées.

En revanche, la durée de vie de cette molécule est plus faible que celle du (Me-Allyl)ANI, même en présence d'eau et les films sont bien moins fluorescents. L'utilisation d'ANI secondaire n'est donc pas intéressante par rapport à l'utilisation d'ANI tertiaire car les propriétés restent globalement moins bonnes. En revanche, dans le cas d'une application où

la fluorescence ne doit pas chuter en présence d'eau, l'utilisation de ces molécules a un intérêt certain.

IV.A.3.2 Etude de la molécule de (tBu)ANI en film et à l'état cristallin

Les ANI secondaires semblent posséder une fluorescence à l'état solide beaucoup moins efficace que les ANI tertiaires, bien que leur fluorescence soit moins sensible à la polarité en solution. Ce comportement est peut être dû à la présence de liaisons hydrogène entre les molécules de ANI. Les liaisons hydrogène qui pourraient induire la formation d'exciplexes et donc la mise en place de voies de désexcitation non radiatives à l'état solide qui ont pour conséquence une diminution de la durée de vie de fluorescence à l'état solide. Afin d'étudier cette hypothèse la molécule de (tBu)ANI (Figure IV.20) a été synthétisée au laboratoire. Le groupe encombré tertibutyle est placé sur l'amine de manière à éviter la formation de liaisons hydrogène du fait de la gêne stérique.

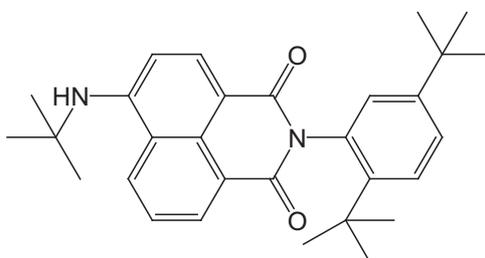


Figure IV.20 : Structure chimique du (tBu)ANI.

Les déclin de fluorescence de cette molécule ont été mesurés en solution, ils sont très similaires à ceux obtenus avec le (Allyl)ANI et ils ne seront donc pas présentés dans ce manuscrit.

Les déclin de fluorescence ont aussi été effectués en film (Figure IV.23). La durée de vie de fluorescence en film est très proche de celle de l'(Allyl)ANI. L'encombrement de la fonction amine n'empêche donc pas la formation de liaisons hydrogène. Pour vérifier cela, nous avons collecté les spectres infrarouges (Figure IV.21) des films de (Allyl)ANI et de (tBu)ANI qui sont très proches. Aucun de ces deux spectres ne montre de bande fine à un nombre d'onde proche de 3200 cm^{-1} caractéristique des liaisons N-H libres.^[43] En milieu amorphe, il se forme donc des liaisons hydrogène intermoléculaires pour ces deux molécules.

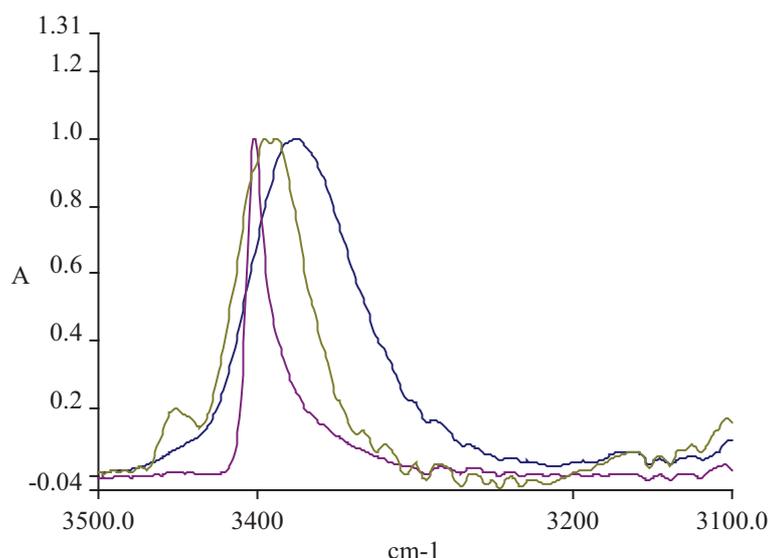


Figure IV.21 : Spectres FTIR du (Allyl)ANI (—) et du (tBu)ANI (—) en film et du (tBu)ANI sous forme cristalline (—) dans la région 3500-3100 cm^{-1} .

Cependant, la molécule de (tBu)ANI a pu, contrairement à (Allyl)ANI être recristallisée. Le spectre infrarouge de ces cristaux est légèrement différent de celui de la molécule sous forme amorphe. Néanmoins, il ne présente pas non plus de bandes caractéristiques des fonctions NH libres. Cependant, cette molécule possède des propriétés spectroscopiques très différentes à l'état cristallin par rapport à l'état amorphe (Figure IV.22 et 23 et Tableau IV.4). Les spectres d'absorption et de fluorescence sont très différents dans ces deux états et le déplacement de Stokes est beaucoup plus faible à l'état cristallin. Le déclin de fluorescence est en effet monoexponentiel avec une durée de vie longue. Cette différence s'explique par la présence de sites de piégeage non-fluorescents dans le cas du film amorphe où l'organisation des fluorophores est anarchique alors que, à l'état cristallin, les chromophores sont tous organisés de manière identique qui se trouve être une forme fluorescente. Si l'on compare les constantes de vitesse de désexcitation radiative et non radiative, nous observons que la première est identique dans les cas amorphes et cristallins, aux incertitudes de mesure près. En revanche, la constante de vitesse de désexcitation non radiative est plus de dix fois supérieure à l'état amorphe comparée à l'état cristallin.

Etat	Amorphe (film)	Cristallin
Durée de vie	$\langle \tau \rangle = 0,84 \text{ ns}$	$\tau = 4,20 \text{ ns}$
Φ_f	0,13	0,60
$k_r \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$1,55 \cdot 10^8$	$1,43 \cdot 10^8$
$k_{nr} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$1,09 \cdot 10^9$	$9,52 \cdot 10^7$

Tableau IV.4 : Propriétés spectroscopiques du (tBu)ANI ; τ : la durée de vie (ajustement monoexponentiel), $\langle \tau \rangle$: la durée de vie moyenne, Φ_f : le rendement quantique de fluorescence, k_r : la constant de vitesse de désexcitation radiative, k_{nr} : la constant de vitesse de désexcitation non-radiative.

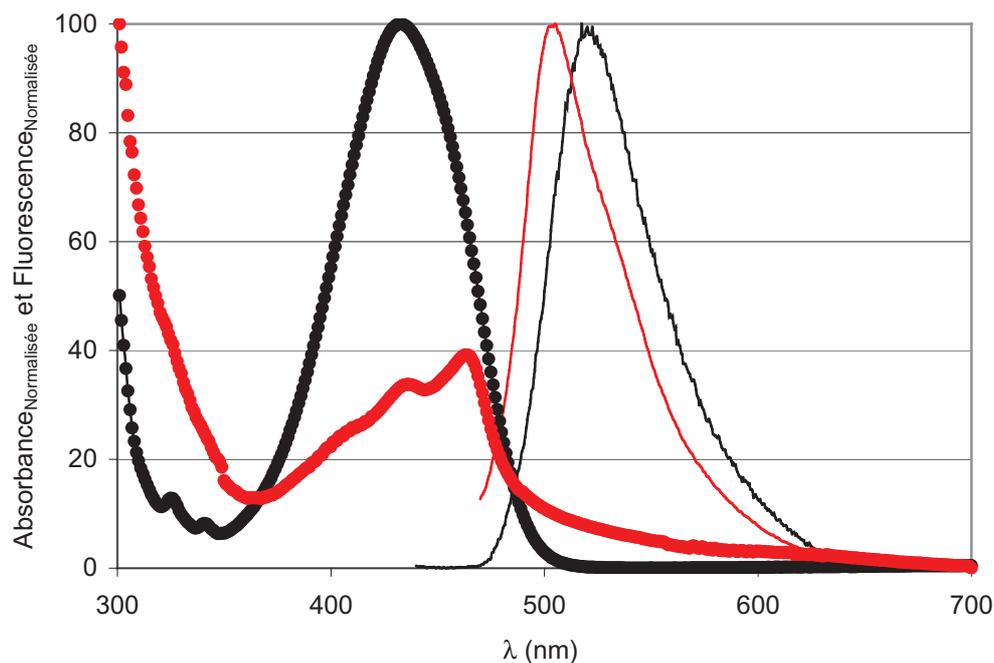


Figure IV.22 : Spectres d'absorption $\color{red}\blacklozenge$ et de fluorescence $\color{red}\blacktriangle$ du (tBu)ANI à l'état amorphe et spectres d'absorption \blacklozenge de fluorescence \blacktriangle du (tBu)ANI à l'état cristallin.

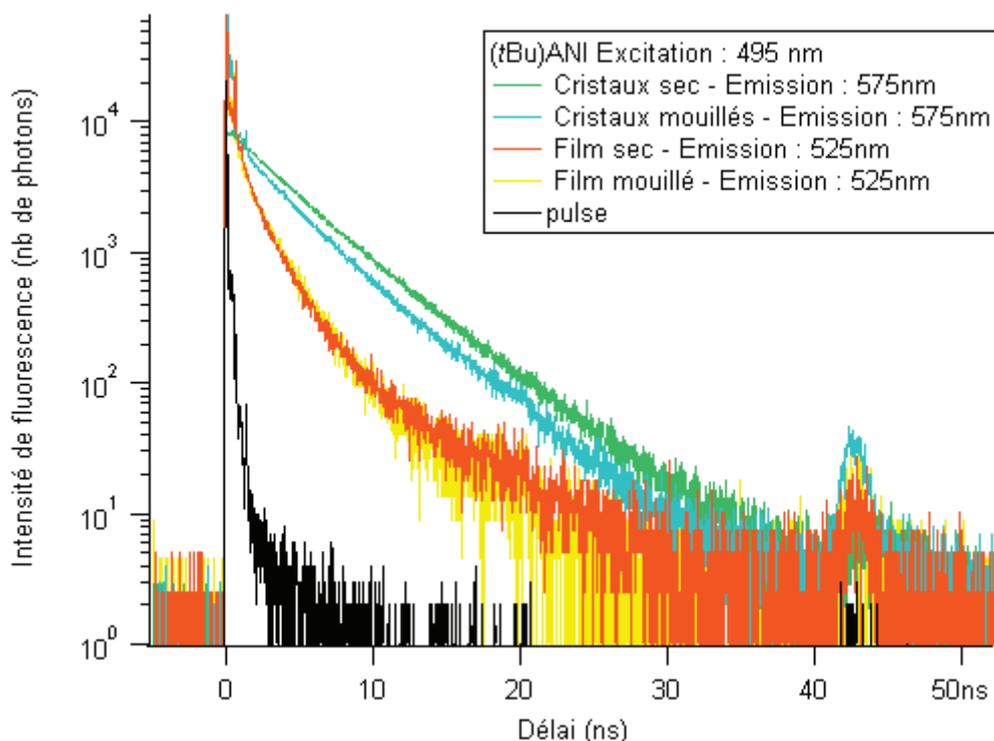


Figure IV.23 : Déclin de fluorescence de (tBu)ANI sous forme de film amorphe et sous forme cristalline en présence ou en l'absence d'eau.

Cet exemple montre l'importance de l'organisation des fluorophores pour l'efficacité de la fluorescence des ANI secondaires. Les déclins rapides que l'on observe à l'état

amorphe sont probablement dus à la présence de défauts qui tuent la fluorescence. A contrario, la robustesse de la fluorescence des films d'ANI tertiaires apparaît comme exceptionnelle.

IV.B Optimisation du rendement quantique de fluorescence à l'état solide : influence de l'encombrement de l'ANI

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, la durée de vie des ANI secondaires sous forme de solide amorphe est courte et leur fluorescence peu intense comparée aux ANI tertiaires. Nous allons donc maintenant nous intéresser à l'optimisation de la structure d'ANI tertiaires.

Le rendement quantique à l'état solide est un paramètre clé pour un capteur physico-chimique de gaz. Il détermine en effet l'épaisseur minimale de la couche de polymère qui est nécessaire pour obtenir un rapport signal sur bruit suffisant. Plus l'épaisseur de la couche de polymère utilisée est faible, plus le temps de réponse est court car c'est bien souvent la diffusion de polluant dans la couche sensible qui détermine son efficacité (voir chapitre 1). Or ce temps de réponse est l'un des paramètres clés pour un capteur de polluant. Il est donc crucial d'avoir des polymères dont le rendement de fluorescence à l'état solide est élevé.

IV.B.1 Molécules étudiées

Le but de cette thèse étant d'obtenir des matériaux possédant une température de transition vitreuse faible, nous avons étudié l'influence de la structure de quelques ANI tertiaires sur le rendement quantique de fluorescence. Il est connu^[12, 13, 44] que l'utilisation d'ANI encombré permet d'obtenir de très bon rendements quantiques de fluorescence. Cependant, une molécule encombrée est bien souvent volumineuse, ce qui pourrait nuire à l'obtention d'une température de transition vitreuse basse. Nous avons donc synthétisés les quatre molécules suivantes avec des fonctions amine et imide diversement encombrées (figure IV.24).

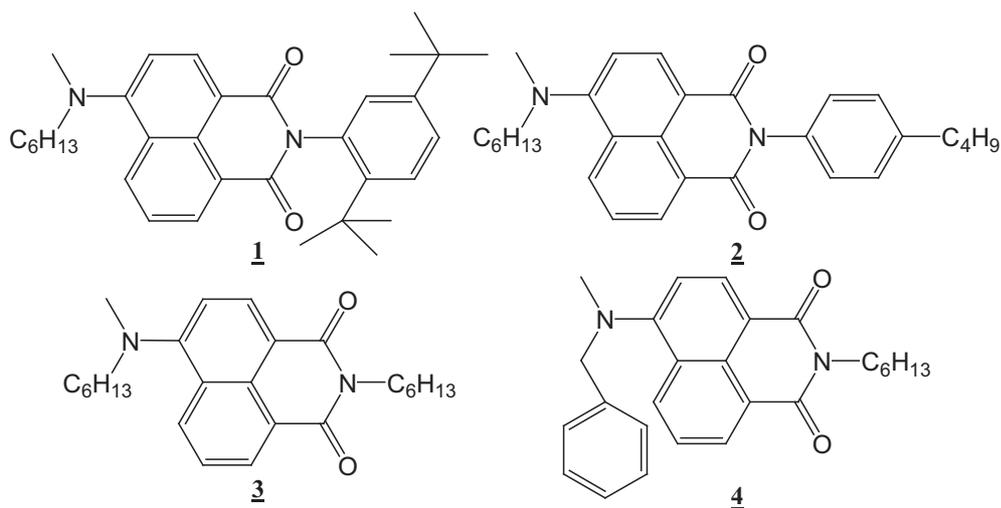


Figure IV.24 : Structures chimiques de quatre ANI plus ou moins encombrés

Les composés **1** à **3** possèdent le même substituant au niveau de l'amine aromatique, en revanche l'encombrement au niveau de la fonction imide est croissante lorsque l'on passe de **1** à **3**. Le composé **4** est en revanche peu encombré au niveau de l'imide mais le groupe benzényl au niveau de la fonction amine est placé de manière à éviter le recouvrement des orbitales π . Toutes ces molécules portent au moins une chaîne aliphatique qui sera remplacée par une chaîne alkylénique afin d'être greffées sur des polymères.

IV.B.2 Rendement de fluorescence à l'état solide.

Le rendement quantique de fluorescence à l'état solide ne peut pas être déterminé de la même façon qu'en solution, c'est à dire par la comparaison de la fluorescence à un standard. La mesure sur des films organiques solides est moins fiable car le signal de photoluminescence a une distribution angulaire qui est fortement dépendante de l'indice de réfraction de l'échantillon ainsi que de l'orientation des dipôles qui émettent dans l'échantillon.^[45] Les mesures qui suivent ont été réalisées sur un montage qui utilise une sphère intégratrice, inspiré des travaux de Mattoussi et al.^[46] et dont le principe est présenté en Annexe C. Ces mesures ont été effectuées au Laboratoire d'Innovations pour les Technologies des Energies nouvelles et les Nanomatériaux (LITEN) sur le site du CEA de Saclay.

L'épaisseur des films n'étant pas un paramètre important pour cette méthode de mesure, ceux-ci ont été déposés par évaporation d'une solution sur une lamelle de quartz. Le rendement quantique de fluorescence a été déterminé soit sur les molécules pures soit sur une dispersion dans une matrice polymère. La première méthode permet d'obtenir le rendement quantique de la molécule seule sans tenir compte des interactions entre la molécule et la matrice où elle serait incorporée. Malheureusement, les films formés ne sont pas parfaitement homogènes. Bien que, en théorie, l'état du film n'influe pas sur la qualité de la mesure, dans la pratique, il semble jouer un rôle non-négligeable. En revanche, l'utilisation

d'une matrice polymère (polystyrène) a permis l'obtention de films de bonne qualité. Le polystyrène a été choisi car les ANI utilisés y sont solubles et leur fluorescence n'est pas perturbée par cette matrice contrairement aux polymères de type polyméthacrylates où la fonction ester semble réduire le rendement de fluorescence.^[44] Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau IV.5.

Molécule	Produit pur	Dispersion dans PSt
1	51 %	64 %
2	53 %	39 %
3	23 %	38 %
4	31 %	35 %

Tableau IV.5 : Rendement quantique de fluorescence à l'état solide de quelques ANI

Comme attendu, les résultats sont relativement différents suivant la méthode de dépôt en couche mince utilisée. Nous ne considérerons ici que les résultats obtenus dans la matrice de polystyrène. Le composé 1 avec sa fonction imide très encombrée possède un rendement de fluorescence supérieur de plus de 40 % à celui des autres structures obtenues. Ce phénomène a été expliqué par le fait que le noyau aromatique portant les fonctions tertibutyl rendait très difficile la formation d'exciplexe.^[47] L'utilisation de fonctions chimiques légèrement moins encombrées ne permet pas d'obtenir les propriétés suffisantes pour faire de bons fluorophores pour des capteurs physico-chimiques de gaz.

V Conclusion

Les 4-amino-naphtalimides sont des composés fluorescents de synthèse relativement aisée qui possèdent des très bonnes propriétés de fluorescence. Suivant l'utilisation que l'on veut en faire, on utilisera préférentiellement un ANI secondaire ou tertiaire. Les ANI secondaires possèdent de très bonnes propriétés de fluorescence en solution quelque soit la polarité du solvant, malgré un fort solvatochromisme. Leur utilisation en tant que sonde de polarité peut être par exemple envisagée. Les ANI tertiaires, surtout ceux dont la fonction imide est substituée par un groupement chimique encombré de type 2,5-di*tert*butylphényl possèdent des propriétés de fluorescence à l'état solide remarquables qui permettent d'envisager de très nombreuses applications dans le domaine des capteurs par exemple. Ces propriétés remarquables ont d'ailleurs déjà été utilisées dans le domaine des OLEDs par exemple.

- [1] W. Bradley, F. W. Pexton, Nuclear substitution by anions and self-union in 1,8-naphthalimide and its N-methyl derivative, *J. Chem. Soc.* **1954**, 4432.
- [2] W. W. Stewart, Functional connections between cells as revealed by dye-coupling with a highly fluorescent naphthalimide tracer, *Cell*. **1978**, *14*, 741.
- [3] A. Pardo, E. Martin, J. M. L. Poyato, J. J. Camacho, Synthesis and photophysical properties of some N-substituted-1, 8-naphthalimides, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **1987**, *41*, 69.
- [4] A. Pardo, E. Martin, J. M. L. Poyato, J. J. Camacho, J. M. Guerra, R. Weigand, M. F. Brana, J. M. Castellano, N-substituted 1,8-naphthalimide derivatives as high efficiency laser dyes, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **1989**, *48*, 259.
- [5] A. Pardo, J. M. L. Poyato, E. Martin, J. J. Camacho, D. Reyman, M. F. Brana, J. M. Castellano, Solvent effects on the photophysical properties of N-substituted 1,8-naphthalimide derivatives, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **1989**, *46*, 323.
- [6] T. Konstantinova, R. Lazarova, A. Venkova, V. Vassileva, On the synthesis and photostability of some new naphthalimide dyes, *Polym. degrad. stab.* **2004**, *84*, 405.
- [7] T. Konstantinova, A. Spirieva, T. Petkova, The synthesis properties and application of some 1,8-naphthalimide dyes, *Dyes and Pigments* **2000**, *45*, 125.
- [8] T. Filipova, I. Grabtchev, I. Petkov, Synthesis and Spectral Properties of New N-Substituted Naphthalimide Luminophores for Structural Coloration of Polymethylmethacrylate and Polystyrene, *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **1996**, *35*, 1069.
- [9] L. G. F. Patrick, A. Whiting, Synthesis of some polymerisable fluorescent dyes, *Dyes and Pigments* **2002**, *55*, 123.
- [10] A. M. Kadhim, A. T. Peters, New Intermediates and Dyes for Synthetic-polymer Fibres, *J. Sof. Dyers Colourists*, **1974**, *90*, 153.
- [11] U. Brackmann, *Lambdachrome Laser Dyes*, Lambda Physik, **1986**.
- [12] C.-M. Bouché, P. L. Le Barny, H. Facoetti, F. Soyer, P. Robin, Electroluminescent properties of side-chain naphthalimide-derived polymers, *J. Chem. Phys.* **1998**, *95*, 1351.
- [13] F. Cacialli, C.-M. Bouché, P. L. Le Barny, R. H. Friend, H. Facoetti, F. Soyer, P. Robin, Naphthalimide polymers for organic light-emitting diodes, *Opt. Mat.* **1998**, *9*, 163.
- [14] D. Kolosov, V. Adamovich, P. Djurovich, M. E. Thompson, C. Adachi, 1,8-Naphthalimides in Phosphorescent Organic LEDs: The Interplay between Dopant, Exciplex, and Host Emission, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9945.
- [15] J.-A. Gan, Q. L. Song, X. Y. Hou, K. Chen, H. Tian, 1,8-Naphthalimide for non-doping OLEDs: the tunable emission color from blue, green to red, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2004**, *162*, 399.
- [16] G. Tu, Q. Zhou, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing, F. Wang, White electroluminescence from polyfluorene chemically doped with 1,8-naphthalimide moieties, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 2712.
- [17] J. Liu, G. Tu, Q. Zhou, Y. Cheng, Y. Geng, L. Wang, D. Ma, X. Jing, F. Wang, Highly efficient green light emitting polyfluorene incorporated with 4-diphenylamino-1,8-naphthalimide as green dopant, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1431.
- [18] S. Wang, P. J. Zeng, Y. Q. Liu, G. Yu, X. B. Sun, H. B. Niu, D. B. Zhu, Luminescent properties of a novel naphthalimide-fluorene molecule, *Synt. Met.* **2005**, *150*, 33.
- [19] F. M. Pfeffer, M. Seter, N. Lewcenko, N. W. Barnett, Fluorescent anion sensors based on 4-amino-1,8-naphthalimide that employ the 4-amino N-H, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5241.
- [20] Q.-Q. Chen, L. Lin, H.-M. Chen, S.-P. Yang, L.-Z. Yang, X.-B. Yu, A polyamidoamine dendrimer with peripheral 1,8-naphthalimide groups capable of acting as a PET fluorescent sensor for the rare earth cations, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2006**, *180*, 69.
- [21] I. Grabtchev, I. Moneva, V. Bojinov, S. Guittonneau, Synthesis and properties of fluorescent 1,8-naphthalimide dyes for application in liquid crystal displays, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1291.
- [22] I. Grabtchev, I. Moneva, E. Wolarz, D. Bauman, New Unsaturated 1,8-Naphthalimide Dyes for Use in Nematic Liquid Crystals, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51*, 1185.
- [23] T. C. Chanh, D. E. Lewis, J. S. Allan, F. Sogandares-Bernal, M. M. Judy, R. E. Utecht, J. L. Matthews, Neutralization of HIV-1 and inhibition of HIV-1-induced syncytia by 1,8-naphthalimide photoactive compound, *AIDS Res. Hum. Retroviruses* **1993**, *9*, 891.
- [24] D. Rideout, R. Schinazi, C. D. Pauza, K. Lovelace, L. C. Chiang, T. Calogeropoulou, M. McCarthy, J. H. Elder, Derivatives of 4-amino-3,6-disulfonato-1,8-naphthalimide inhibit reverse transcriptase and suppress human and feline immunodeficiency virus expression in cultured cells, *J. Cell. Biochem.* **1993**, *51*, 446.

- [25] T. C. Chanh, D. E. Lewis, M. M. Judy, F. Sogandares-Bernal, G. R. Michalek, R. E. Utecht, H. Skiles, S. C. Chang, J. L. Matthews, Inhibition of retrovirus-induced syncytium formation by photoproducts of a brominated 1,8-naphthalimide compound, *Antiviral. Res.* **1994**, *25*, 133.
- [26] T. Philipova, Synthesis and application of fluorescent dyes on basis of 1,8-naphthalic anhydride, *Rev. Roum. Chim.* **1996**, *41*, 591.
- [27] P. L. Le Barny, H. Facoetti, M. Vergnolle, in *WO0002936*, **2000**.
- [28] I. Grabtchev, T. Konstantinova, S. Guittonneau, P. Meallier, Photochemistry of Some 1,8-naphthalic Anhydride Derivatives, *Dyes and Pigments* **1997**, *35*, 361.
- [29] W. W. Stewart, Synthesis of 3,6-Disulfonated 4-Aminonaphthalimides, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7615.
- [30] T. N. Konstantinova, P. Meallier, I. Grabchev, The synthesis of Some 1,8-Naphthalic anhydride Derivatives as Dyes for Polymeric Materials, *Dyes and Pigments* **1993**, *22*, 191.
- [31] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, **1991**.
- [32] G. R. Fleming, *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy*, Oxford University Press, **1986**.
- [33] J. B. Birks, *Photophysics of aromatic molecules*, Wiley - Interscience, **1970**.
- [34] I. Grabtchev, Photophysical Characteristics of Polymerizable 1,8-Naphthalimide Dyes and their Copolymers with Styrene or Methymethacrylate, *Dyes and Pigments* **1998**, *38*, 219.
- [35] Y. A. Mednykh, Y. A. Manaev, V. V. Volchkov, B. M. Uzhinov, Influence of the Configuration of the Amine Nitrogen Atom on the Efficiency of Fluorescence of 4-Aminonaphthalimide Derivatives, *Russ. J. Gen. Chem* **2004**, *74*, 1728.
- [36] I. Grabchev, P. Meallier, T. Konstantinova, M. Popova, Synthesis of Some Unsaturated 1,8-Naphthalimide Dyes, *Dyes and Pigments* **1995**, *28*, 41.
- [37] N. Mataga, Solvent Effects on the Absorption and Fluorescence Spectra of Naphthylamines and Isomeric Aminobenzoic Acids, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1963**, *36*, 654.
- [38] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. J. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Lyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [39] W. T. Simpson, D. L. Peterson, Coupling strength for resonance force transfert of electronic energy in Van der Waals solids, *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 588.
- [40] M. Kasha, Energy Transfer Mechanisms and the Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates, *Radiation Research* **2006**, *20*, 55.
- [41] P. W. Atkins, in *Physical Chemistry*, Fourth ed., Oxford, Oxford, **1990**, pp. 749.
- [42] H. S. Carslaw, J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, Second ed., Oxford Science Publication, Oxford, **1959**.
- [43] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, *Structure Determination of Organic Compounds*, Springer, Berlin, **2000**.
- [44] F. Cacialli, R. H. Friend, C.-M. Bouché, P. L. Le Barny, F. Soyer, P. Robin, Naphtalimide side-chain polymers for organic light-emitting diodes: Band-offset and role of polymer thickness, *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 2343.
- [45] N. C. Greenham, I. D. W. Samuel, G. R. Hayes, R. T. Phillips, Y. A. R. R. Kessener, S. C. Moratti, A. B. Holmes, R. H. Friend, Measurements of absolute photoluminescence quantum efficiencies in conjugated polymers, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *241*, 89.
- [46] H. Mattoussi, H. Murata, C. D. Merritt, Z. H. Kafafi, in *Organic Light-Emitting Materials and Devices II*, Vol. 3476, SPIE, **1998**, pp. 49.
- [47] P. L. Le Barny, E. T. Obert, F. Soyer, J. P. Malval, I. Leray, N. Lemaître, R. Pansu, V. Simic, H. Doyle, G. Redmon, B. Loiseaux, in *Optics and Photonics for Defense and Security*, Vol. 5990 (Ed.: SPIE), Bruges, **2005**.

Chapitre 5 : Synthèse et caractérisation des polysiloxanes-aminonaphtalimide

Nous avons vu dans la partie précédente que les dérivés du 4-amino-1,8-naphtalimide possédaient de très bonnes propriétés photophysiques à l'état solide. Cela permet d'envisager la synthèse de polymères efficaces pour la détection d'explosifs. Trois possibilités s'offrent au chimiste lorsqu'il veut disperser une molécule dans une matrice polymère^[1] (Figure V.1) :

- **Système hôte-invité** : La molécule peut être dispersée dans la matrice polymère par dissolution des deux composés dans un solvant puis par évaporation de celui-ci. Cette méthode peut donner de très bons résultats comme nous l'avons vu dans le paragraphe IV.B de la partie 4, en particulier lorsque la molécule est soluble dans la matrice polymère. Cependant, si ce n'est pas le cas, il peut se former des agrégats, et ce d'autant plus si les molécules sont mobiles dans la matrice polymère, c'est à dire si la température de transition vitreuse de cette matrice polymère est faible. Dans notre cas, les molécules d'ANI se sont révélées insolubles dans le polydiméthylsiloxane (PDMS) et ont formé des cristaux dans cette matrice. Cette technique n'a donc pas été étudiée de manière plus approfondie dans le cadre de cette thèse.
- **Polymère réticulé** : La molécule peut servir de lien entre deux chaînes macromoléculaires. Ainsi, le système obtenu est réticulé, ce qui peut être intéressant pour certaines applications. Notre but étant d'obtenir un matériau polymère soluble possédant une faible T_G , nous n'avons pas envisagé cette voie.
- **Polymère à chaînes latérales** : La dernière solution consiste à fixer au squelette polymère de manière covalente l'entité que l'on veut intégrer à la matrice. Cette technique permet d'obtenir des polymères à chaînes latérales qui ont de nombreux avantages par rapport aux systèmes hôte-invité. En liant la molécule active à la chaîne polymère, on évite deux inconvénients qui nuisent à l'efficacité du matériau pour la détection de polluant. Tout d'abord, les problèmes de solubilité ne se posent plus car il n'y a plus deux espèces en présence, le polymère est soluble dans lui-même. Ensuite, la migration du greffon est beaucoup plus difficile que dans le cas des molécules invitées. Ainsi, la ségrégation de phase est beaucoup plus rare et lente car le mouvement d'une chaîne macromoléculaire dans une matrice macromoléculaire est quasi-nul alors que le mouvement d'une molécule isolée reste possible, surtout si la T_G de la matrice est basse. Cependant, cette voie, bien que généralement bien plus efficace que celle à base des systèmes hôte-invité, n'est pas utilisée systématiquement car elle nécessite l'obtention de polymères complexes dont

la synthèse peut se révéler difficile. En effet, la molécule active peut entraîner une inhibition de la polymérisation ou encore se dégrader pendant la réaction de polymérisation ou de greffage.

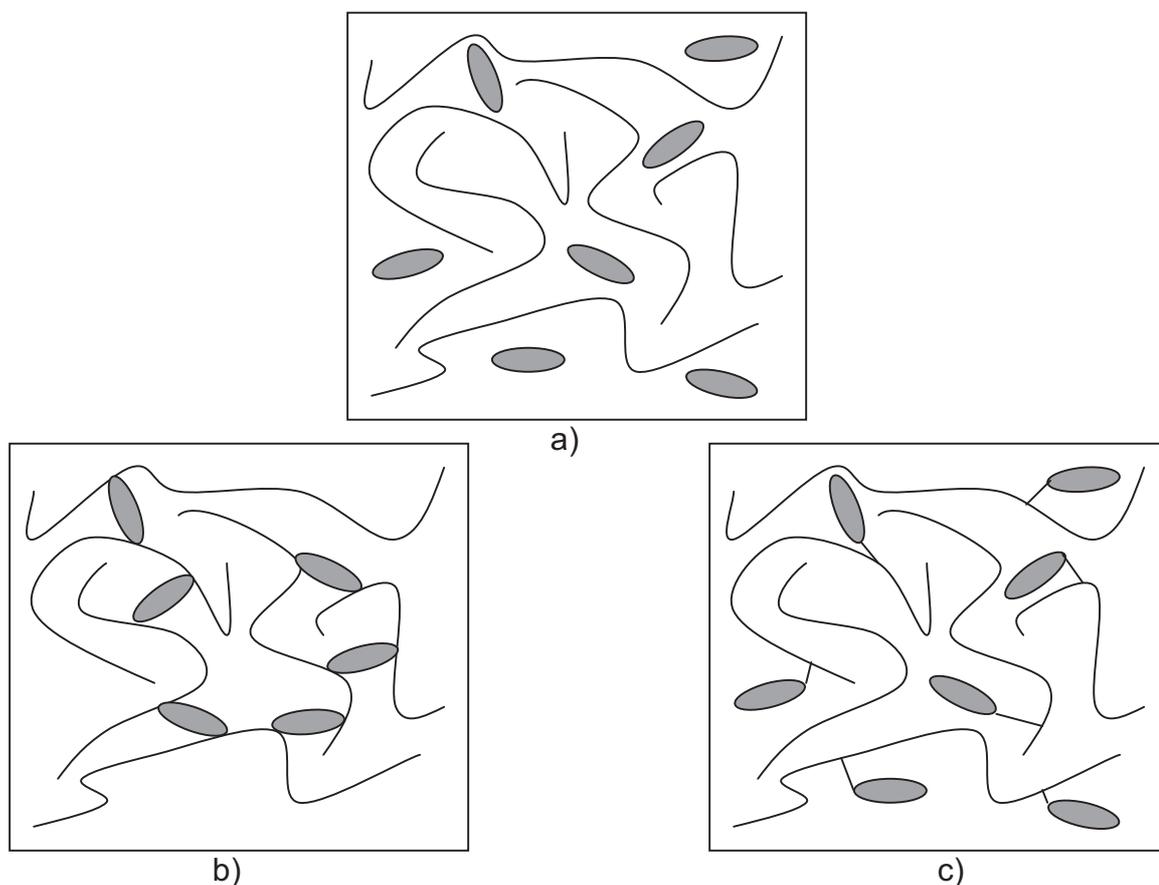


Figure V.1 : Représentation schématique des différents modèles de dispersion de molécules actives dans une matrice polymère : a) Système hôte-invité, b) Polymère réticulé c) Polymère à chaînes latérales.

Pour obtenir notre matériau sensible, nous avons dans la suite de cette analyse choisi la voie polymère à chaînes latérales. Nous allons donc dans la suite de ce manuscrit nous intéresser à la synthèse de polymères fluorescents à chaînes latérales de type 4-amino-1,8-naphtalimide de faible température de transition vitreuse.

I Synthèse

Nous avons vu dans le chapitre 3 l'intérêt des dérivés de type polysiloxane pour la fabrication de couches sensibles entrant dans la réalisation de capteurs, en particulier de capteurs basés sur l'extinction de fluorescence. Nous allons ici étudier la synthèse de ce polymère en justifiant tout d'abord le type de synthèse utilisé puis nous optimiserons celle-ci en nous penchant tout particulièrement sur un catalyseur nouvellement développé dans le laboratoire d'István Markó à l'Université Catholique de Louvain.^[2]

I.A Choix de l'hydrosilylation

La synthèse des polysiloxanes peut être réalisée selon trois méthodes différentes :^[3]

Hydrolyse des chlorosilanes : Cette méthode consiste à effectuer une polycondensation à partir d'un dichlorosilane disubstitué en présence d'eau en passant par un intermédiaire silanol (Figure V.2). Les fonctions silanol instables en présence d'acide chlorhydrique se condensent sur d'autres fonctions silanol ou chlorosilane pour donner des oligomères linéaires et cycliques. Cette synthèse présente de nombreux inconvénients dont le plus grand est l'importance des réactions secondaires. En effet, la forte concentration en acide chlorhydrique au sein du milieu réactionnel provoque de multiples réactions impliquant les liaisons Si-O-Si des chaînes en croissance. Les liaisons Si-C peuvent également être coupées, ce qui provoque des pontages intermoléculaires et l'apparition de chaînes ramifiées.

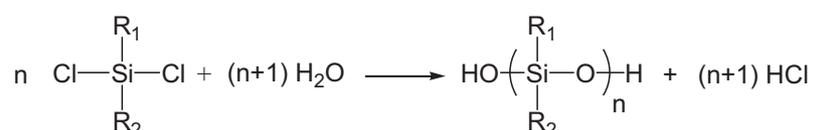


Figure V.2 : Schéma de synthèse des polysiloxanes par hydrolyse des chlorosilanes correspondants.

Polymérisation par ouverture de cycle : Le réactif de départ est un cyclotétrasiloxane octasubstitué (désigné par D₄). La polymérisation par ouverture de cycle peut se faire par voie cationique ou anionique (Figure V.3). Elle est en général amorcée par un alcoolate de potassium. Mais lorsque le dérivé utilisé contient une fonction silane (et donc un atome d'hydrogène acide) c'est la polymérisation cationique qui est retenue.

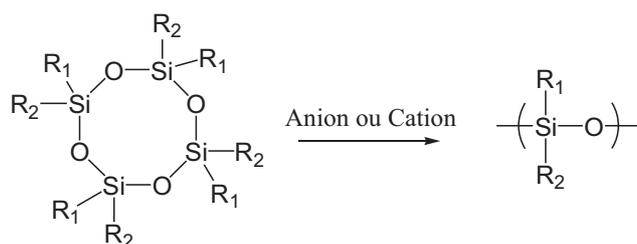


Figure V.3 : Schéma de synthèse de polysiloxanes par ouverture de cycle.

Ces deux types de synthèse sont difficiles à contrôler en particulier lorsque les groupes R₁ et R₂ sont complexes. De plus un mauvais contrôle de ces synthèses n'implique pas seulement un mauvais contrôle de la taille des chaînes polymères obtenues mais également la formation de réseaux tridimensionnels et donc une T_G plus élevée et surtout une insolubilité. En revanche, une grande gamme de dérivés du polysiloxane contenant une proportion connue de fonctions hydrométhylsiloxane sont commercialisés. La modification de

ces polymères par greffage d'alcène par une réaction d'hydrosilylation constitue une bonne alternative à la synthèse de polysiloxanes à partir de monomères fonctionnalisés.

La réaction d'hydrosilylation, c'est à dire l'addition d'un hydrogénosilane organique ou inorganique sur un composé insaturé, a été découverte en 1947 par Sommer et al.^[4]. Elle a depuis fait l'objet d'un très grand nombre d'études car elle permet d'introduire une grande variété de groupes fonctionnels dans des dérivés organosilylés avec de bons rendements et des conditions de mise en œuvre assez simples. C'est la raison pour laquelle cette réaction est très communément utilisée pour la synthèse de composés organosilylés. Il existe trois méthodes différentes pour effectuer cette réaction : radicalaire, ionique et catalytique. La méthode radicalaire est basée soit sur le clivage thermique de la fonction Si-H soit sur la décomposition homolytique de cette fonction dans des conditions plus douces mais en présence d'un amorceur de radicaux libres. Ce type de réaction est possible car l'énergie de la liaison Si-H est relativement faible comparée à celle de la liaison C-H.^[5] Une autre méthode est l'utilisation d'une catalyse électrophile ou nucléophile. Ces réactions de substitution mettant en jeu la liaison Si-H se déroulent selon un mécanisme ionique impliquant soit une attaque nucléophile sur l'atome de silicium, soit une interaction électrophile avec l'atome d'hydrogène. Ce type de clivage hétérolytique est rendu possible par le fait que l'atome de silicium est moins électronégatif que l'atome de carbone et que ses orbitales d sont capables de participer à la formation de la liaison.^[5]

La troisième méthode repose sur l'utilisation de catalyseurs à base de métaux de transition. Leurs propriétés catalytiques ont été historiquement mises en évidence par Wagner et al.^[6] pour le platine déposé sur du charbon actif (Pt/C). Puis d'autres métaux comme le rhodium, le ruthénium, le palladium, le nickel et l'iridium ont eux aussi montré une activité catalytique pour la réaction d'hydrosilylation. Mais le catalyseur hétérogène le plus utilisé reste le Pt/C, qui demeure le plus efficace.

La catalyse homogène est aussi très utilisée pour les réactions d'hydrosilylation. Le premier catalyseur de ce type, l'acide hexachloroplatinique ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$), fut développé par Speier pour la société Dow Corning en 1957.^[7] Là encore, bien qu'une large gamme de dérivés métalliques (métaux de transition du groupe VIII, principalement) ait été étudiée pour réaliser la réaction d'hydrosilylation (Rh, Ru, Pd, Ni, Ir ...),^[5] ce sont les catalyseurs à base de platine qui sont les plus utilisés. Dans les faits, deux catalyseurs homogènes sont presque uniquement utilisés, le catalyseur de Speier et le catalyseur de Karstedt (figure V.4).

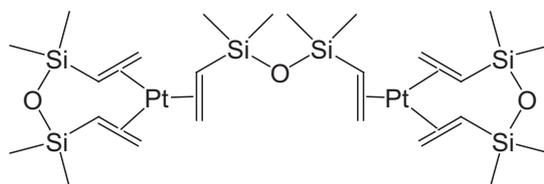


Figure V.4 : Structure chimique du catalyseur de Karstedt.

Le composé insaturé quant à lui possède le plus souvent une double liaison C=C vinylique ou allylique.

Les deux types d'addition généralement observés entre une fonction silane et une double liaison C=C sont représentées Figure V.5.

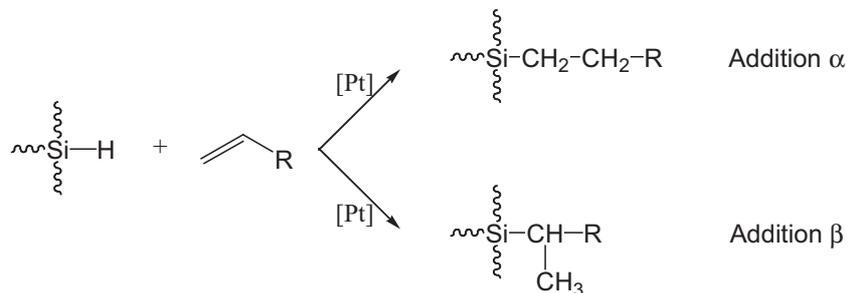


Figure V.5 : Additions α et β lors de l'hydrosilylation d'une double liaison par une fonction silane.

L'hydrosilylation est une réaction où l'addition de la liaison Si-H sur l'insaturation est en général du type α (anti-Markovnikov). Cependant, le sens de l'addition du silane dépend essentiellement de trois paramètres : la structure du composé insaturé, la nature du silane mais surtout du type de catalyseur utilisé. L'addition β (Markovnikov) est notamment importante (40 %) lors de l'hydrosilylation du styrène par le polyméthylhydrosiloxane avec l'acide hexachloroplatinique(IV) (H_2PtCl_6) comme catalyseur.^[8] Outre les additions α et β , la réaction d'hydrosilylation peut donner lieu à diverses réactions secondaires, telles que l'hydrolyse des fonctions silane, la redistribution des chaînes siloxane, l'hydrogénation et l'isomérisation des fonctions allyliques et la réaction de O-silylation. Ces réactions secondaires et les différents catalyseurs qui peuvent être utilisés seront décrits plus en détail dans la suite de ce manuscrit.

I.B Structure et synthèse des greffons utilisés

I.B.1 Les greffons 4-amino-1,8-naphtalimide

Les structures des greffons de type 4-amino-1,8-naphtalimide (ANI) utilisés au cours de cette thèse sont représentées sur la Figure V.6 :

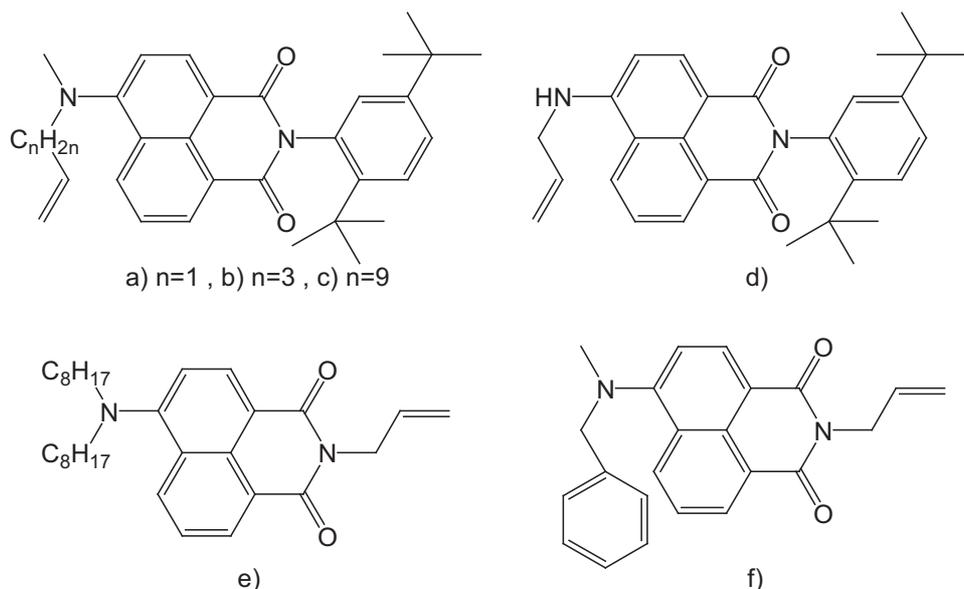


Figure V.6 : Structure chimique des greffons de type 4-amino-1,8-naphthalimide utilisés pendant la thèse.

De nombreux polymères ont été synthétisés à partir de ces six greffons. Ceux qui ont été étudiés de façon plus approfondie sont les greffons a), b) et c). En effet, nous avons montré dans le chapitre précédent que les ANI tertiaires, en particulier ceux qui portaient un substituant très encombré sur la fonction imide, possédaient le meilleur rendement de fluorescence. Ils sont donc susceptibles de posséder le meilleur rendement quantique de fluorescence après greffage sur la matrice polymère, c'est à dire à l'état de solide amorphe. Le composé a) a été en particulier utilisé comme composé modèle pour comparer les différents catalyseurs d'hydrosilylation qui ont été utilisés. La molécule d) a été utilisée pour vérifier la faible fluorescence des ANI secondaires greffés sur des matrices polymères. Les deux greffons e) et f) ont été quant à eux employés lors de l'étude de l'influence de la position de l'insaturation sur la cinétique du greffage ainsi que pour vérifier l'influence du groupement encombré placé sur la fonction imide sur le rendement de fluorescence de ces polymères.

La synthèse de ces composés a été décrite dans le chapitre 4 de ce manuscrit. Pour les molécules b) et c), les amines utilisées lors de la seconde étape, la N,N-méthylpenténylamine et la N,N-méthylundécénylamine, ne sont pas commerciales. Ces amines ont été synthétisées par substitution nucléophile du 5-bromo-1-pentène et du 11-bromo-1-undécène respectivement par la N-méthylamine (Figure V.7).^[9, 10] Du fait de la grande volatilité de la N-méthylamine, ces deux réactions ont été conduites dans un tube pression ou dans un autoclave selon les quantités mises en jeu.

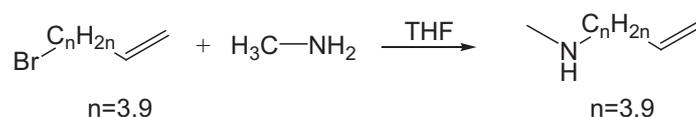


Figure V.7 : Principe de la synthèse de la N,N-méthylpenténylamine et de la N,N-méthylundécénylamine.

I.B.2 Greffons pour améliorer l'affinité du polymère pour le 2,4-DNT

Afin d'augmenter l'affinité du polymère envers le 2,4-dinitrotoluène, l'ajout de groupements possédant une forte affinité avec ce composé a été envisagé. Deux types de molécules ont été testés, les alcools fluorés, déjà étudiés au laboratoire (voir chapitre 3) et les dérivés du calixpyrole.

I.B.2.1 Le greffon de type hexafluoroisopropanol

Nous avons vu dans le chapitre 3 l'intérêt de l'ajout de groupements de type hexafluoroisopropanol sur le squelette polymère pour augmenter son affinité envers les nitroaromatiques et en particulier le 2,4-DNT. Pour être convenablement greffé sur le squelette siloxane, l'alcool fluoré utilisé doit posséder une double liaison C=C. Nous avons donc sélectionné l'allylhexafluoroisopropanol (Figure V.8) dont la synthèse se fait en une étape à partir du propène et de l'hexafluoroacétone. Ce composé est depuis peu de temps commercial, mais il a été préalablement synthétisé au laboratoire en autoclave à 170 °C pendant 45 h.^[11]

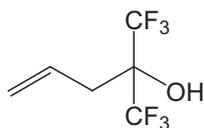
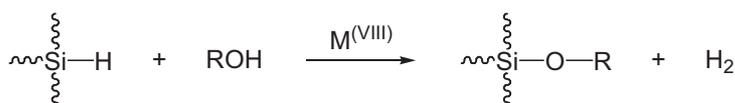


Figure V.8 : Structure chimique du greffon allylhexafluoroisopropanol.

Les métaux de transition du groupe VIII sont connus pour être des catalyseurs de la réaction entre un silane et des composés porteurs de fonctions hydroxyle (O-silylation).^[12] Cette réaction est représentée par le schéma de la Figure V.9.



R = H, alkyle, aryle, acyle

Figure V.9 : Réaction d'O-silylation entre un silane et une fonction –OH catalysée par les métaux de transition du groupe VIII.

La réaction qui permet le passage d'une liaison Si-H à une liaison Si-O, conduisant ainsi à des alcoxysilanes, est largement utilisée en particulier pour introduire des groupes protecteurs de la fonction alcool comme par exemple le groupe t-butyldiméthylsilyle.^[13] Ainsi, lors de la réaction entre un composé ayant une fonction Si-H et un dérivé porteur d'une insaturation et d'une fonction alcool, il y a donc compétition entre les réactions d'hydrosilylation et d'O-silylation. L'étude de Torrès^[14] a en effet montré que même si la réaction d'hydrosilylation était plus rapide que celle d'O-silylation, cette dernière n'était toutefois pas négligeable suivant les conditions opératoires utilisées.

L'utilisation de ce greffon nécessitera donc la mise en place de conditions expérimentales particulières pour limiter l'O-silylation.

I.B.2.2 Les calixpyrroles

Récemment, Shao et al.^[15] ont rapporté la synthèse d'un calix[4]pyrrole qui formait un complexe à transfert de charge avec le chloranil, un cycle aromatique pauvre en électrons. Comme les nitroaromatiques sont aussi des cycles aromatiques pauvres en électrons, nous avons synthétisé deux calixpyrroles qui diffèrent par la taille de la cage riche en électrons (Figure V.10). Ces molécules sont préparées en respectivement une^[16] et deux étapes.^[17]

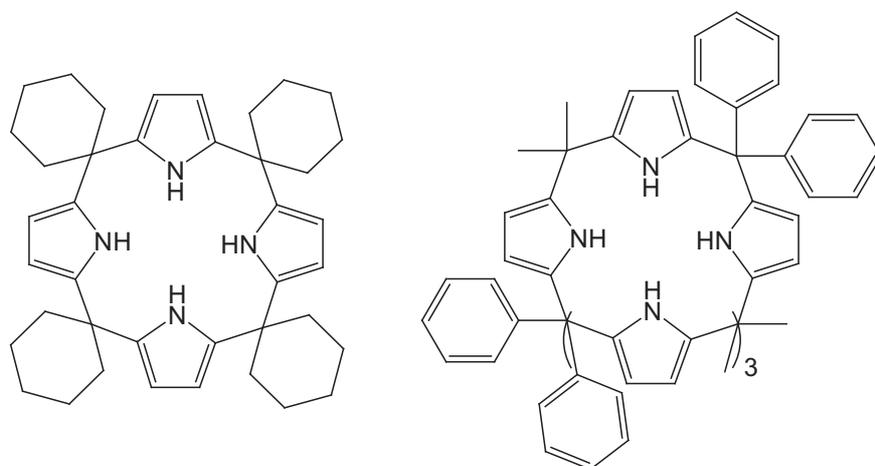


Figure V.10 : Structures chimiques des calixpyrroles synthétisés.

Les tentatives pour obtenir des complexes à transfert de charge se sont révélées infructueuses. De plus, les molécules synthétisées s'oxydent rapidement à l'air, ce qui les rend incompatibles avec l'utilisation dans des polymères pour capteurs. Nous avons donc rapidement abandonné cette voie.

I.C Structure des poly(diméthyl-co-hydrométhyl)siloxanes commerciaux utilisés

Les polymères siliconés utilisés au cours de ce travail sont des copolymères statistiques de type poly(diméthyl-co-hydrométhyl)siloxane (Figure V.11) commerciaux vendus par la société ABCR (A Best Choice of Reagents). Ces copolymères sont disponibles avec une grande gamme de rapports entre les deux comonomères. Toutes leurs chaînes sont terminées par des fonctions triméthylsilane et possèdent des masses molaires variables selon le degré de substitution.

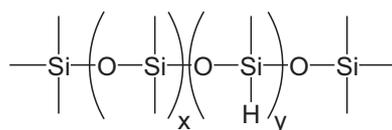


Figure V.11 : Structure chimique des copolymères commerciaux utilisés.

La fiche technique qui accompagne ces polymères donne une fourchette pour la quantité y de motifs silane dans ces polymères. Nous avons déterminé par RMN ^1H les pourcentages de motif silane en comparant le nombre de protons Si-H à celui des fonctions méthyle liées aux atomes de silicium. La longueur des chaînes étant faible, il est nécessaire de prendre en compte les fonctions triméthylsilane terminales dans le calcul. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau V.1.

Copolymère	Masse annoncée ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	DP estimé	Taux de substitution annoncé	Taux de substitution mesuré par RMN ^1H
HMS-031	1900-2000	24,3	3-4 %	2,8 %
HMS-301	1900-2000	25,5	25-30 %	30 %
HMS-501	900-1200	13,3	50-55 %	53 %
PS-120	1800-2100	31,5	100 %	-

Tableau V.1 : Caractéristiques chimiques des copolymères commerciaux utilisés.

On constate qu'il y a un bon accord entre le taux de substitution annoncé et celui trouvé expérimentalement.

I.D Problématiques du greffage sur un polymère

Le travail avec des polymères implique des contraintes supplémentaires par rapport à l'utilisation de l'hydrosilylation pour la synthèse de molécules de petite taille :

- **Modification du squelette du polymère** : la réaction de greffage utilisée ne doit pas dégrader le squelette polymère, que ce soit par clivage ou par réorganisation de la chaîne (branchement, réticulation).
- **Réactions secondaires** : la réaction doit provoquer le minimum de réactions secondaires, en particulier sur les molécules greffées. En effet, il est impossible une fois le polymère synthétisé de le purifier de façon efficace. Ce n'est pas le cas des petites molécules, pour lesquelles une purification conventionnelle (chromatographie, distillation ...) permet, en général, de séparer le produit recherché des sous-produits de réaction. Dans le cas d'une réaction de greffage, la problématique est plus complexe. Si les produits secondaires ne sont pas fixés de manière covalente au squelette, il est toujours possible de purifier le polymère obtenu par précipitation ou par chromatographie sur colonne à exclusion stérique préparative par exemple. En revanche, les impuretés fixées de façon covalente au polymère ne peuvent plus être séparées car elles sont liées de façon définitive aux matériaux obtenus. Il est donc

nécessaire de réaliser la réaction d'hydrosilylation avec le catalyseur le plus sélectif possible.

- **Taux de conversion** : D'une manière générale, mais plus particulièrement dans le cas des polysiloxanes, le taux de conversion en fin de réaction doit être le plus proche possible de 1. En effet, les fonctions réactives qui subsistent en fin de réaction peuvent provoquer une évolution du matériau dans le temps. Par exemple, dans le cas des poly(méthylhydro)siloxanes, les fonctions silanes restantes peuvent s'hydrolyser en présence d'eau atmosphérique pour former des fonctions silanol qui peuvent à terme réagir entre elles et provoquer une réticulation du polymère formé.

I.E Greffage des fonctions 4-amino-1,8-naphtalimide à l'aide de différents catalyseurs

Il existe un grand nombre de catalyseurs utilisés pour les réactions d'hydrosilylation. Les plus efficaces sont les catalyseurs à base de platine. Nous allons ici étudier la réaction de greffage de fonctions de type ANI et alcools fluorés sur une chaîne polysiloxane à l'aide de plusieurs catalyseurs à base de platine.

I.E.1 Considérations générales sur l'hydrosilylation^[5]

I.E.1.1 Le mécanisme de Chalk-Harold

Pendant longtemps, le mécanisme de la réaction d'hydrosilylation en catalyse homogène à base de platine 0 et les intermédiaires formés au cours de cette réaction ont été l'objet de nombreux débats. Deux mécanismes principaux avaient été proposés : celui de Chalk et Harrold^[18] et celui de Lewis.^[19, 20] Ce dernier mécanisme a été établi pour rendre compte notamment de la présence de platine colloïdal dans le milieu réactionnel. Cependant, Lewis et al. ont ensuite reconnu que leur mécanisme, faisant intervenir du platine colloïdal comme co-catalyseur de la réaction, n'était pas correct.^[21] Finalement, les colloïdes obtenus n'étaient selon eux que des produits de fin de réaction dus à la réduction irréversible du catalyseur.

Le mécanisme de Chalk-Harold avec des catalyseurs à base de platine 0 est décrit sur la Figure V.11. Sakaki et al.^[22] ont ensuite montré que l'hydrosilylation de l'éthylène par le catalyseur de Karstedt suivait le mécanisme de Chalk-Harold.

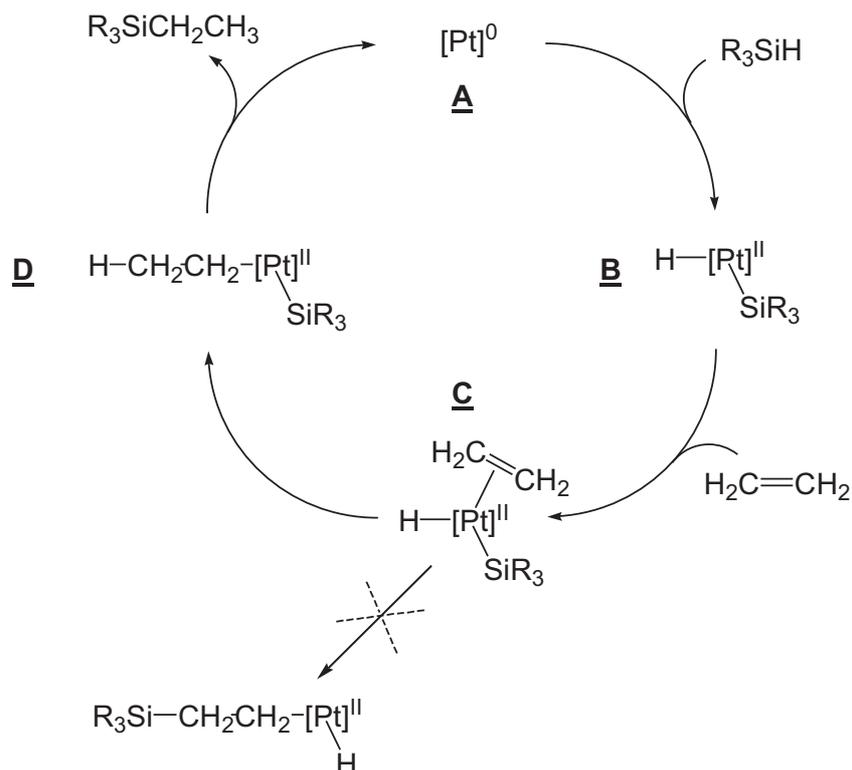


Figure V.12 : Mécanisme de Chalk-Harrod appliqué à l'hydrosilylation de l'éthylène.

- Le platine 0 du catalyseur est dans un premier temps oxydé à l'état +II par addition du silane (**B**).
- L'éthylène entre ensuite dans la sphère de coordination du Pt, phénomène rendu possible par la grande labilité des ligands divinyltétraméthylsiloxane (DVTMS) du catalyseur. L'espèce II est ainsi formée (**C**).
- L'éthylène peut alors s'insérer soit dans la liaison Pt-Si (**D**) soit dans la liaison Pt-H. Dans le cas de l'insertion dans la liaison Pt-H, l'étape limitante est l'isomérisation du complexe $\text{Pt}(\text{SiR}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{DVTMS})$ après insertion de l'éthylène. Sa barrière d'énergie est relativement faible, de l'ordre de $92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dans le cas de l'insertion de l'éthylène dans la liaison Pt-Si, l'étape limitante est l'insertion de C_2H_4 . L'énergie d'activation de cette étape est nettement plus élevée (190 à $250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) que pour le cas précédent. Cette énergie élevée est attribuée notamment au fait que pour l'insertion de C_2H_4 dans la liaison Pt-Si ait lieu, il faut pour des raisons d'encombrement stérique que le groupe SiR_3 effectue une rotation à cause des orbitales sp^3 du silicium. Ces considérations énergétiques ont permis aux auteurs de conclure que le mécanisme d'hydrosilylation de l'éthylène par le catalyseur de Karstedt suit le mécanisme de Chalk Harrod
- Une élimination réductrice de l'organosilane ainsi formé permet ensuite de récupérer le catalyseur à l'état d'oxydation 0.

I.E.1.2 Réactivité des silanes : considérations générales

La réactivité de la liaison Si-H pour l'hydrosilylation est influencée par les propriétés physico-chimiques du silane et la nature de l'atome de silicium. Bien que la réaction d'hydrosilylation ait été étudiée en détail, peu d'informations sur sa cinétique sont disponibles, ce qui limite la détermination quantitative de la réactivité des silanes. Leur réactivité semble cependant dépendre d'effets inductifs et stériques des substituants de l'atome de silicium. Pour l'hydrosilylation catalysée par des complexes de métaux de transition, les substituants influent sur plusieurs étapes élémentaires dans le processus catalytique. C'est pourquoi la nature du substituant joue un rôle complexe dans ce type de réaction. Cependant, le mécanisme de Chalk-Harrod suggère que son influence est la plus importante durant la formation de l'intermédiaire **B** (Figure V.12) obtenu lors de l'addition oxydante du silane sur le métal. En conséquence, les effets inductifs, stériques et mésomériques de ces substituants et en particulier leur influence sur la formation de la liaison métal-silicium semblent être extrêmement importants pour cette réaction. En particulier, les poly(hydrométhyl-co-déméthyl)siloxanes semblent être bien moins réactifs que les silanes de taille plus faible. Cette baisse de réactivité est attribuée à des effets stériques dus à l'encombrement induit par la chaîne macromoléculaire.^[5]

I.E.2 Méthodologie de l'étude

Nous allons dans ce paragraphe étudier l'efficacité de plusieurs catalyseurs pour l'accrochage par hydrosilylation de nos greffons qui sont des molécules multifonctionnelles. Ces composés comportent des fonctions réactives qui peuvent fortement perturber l'activité et la sélectivité des catalyseurs employés. Nous allons donc être amenés à étudier la cinétique de ces réactions de greffage. La spectroscopie infrarouge permet de suivre l'avancement de nos réactions. Deux méthodes ont été envisagées :

- **Le suivi continu de la réaction par spectroscopie proche infrarouge** (4000 cm^{-1} à 12500 cm^{-1}). Nous avons eu accès au laboratoire de chimie des polymères de l'Université Paris 6 qui est équipé pour effectuer un enregistrement continu du spectre infrarouge dans cette gamme de longueurs d'onde. Cette technique permet d'observer les harmoniques de vibration propres à chaque molécule. Son utilisation requiert cependant la présence d'harmoniques de vibration des liaisons Si-H ou C=C pour ces molécules précises dans cette gamme de longueurs d'onde. Il n'a malheureusement pas été possible de mettre en évidence de telles bandes pour nos composés et le suivi en continu de la réaction a dû être écarté.
- **L'infrarouge moyen** (600 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}) permet d'observer l'absorption des molécules due à leurs modes de vibration. Les fonctions Si-H sont représentées dans ce domaine du spectre infrarouge par deux bandes.^[23] Une première bande généralement double située entre 1000 et 700 cm^{-1} qui représente des vibrations de déformation et une bande de vibration d'étirement vers 2200 cm^{-1} . Cette dernière est située dans une zone du spectre infrarouge où extrêmement peu de fonctions chimiques absorbent. Il est donc relativement aisé de suivre son évolution. La

disparition de la fonction Si-H pendant la réaction sera donc suivie par spectroscopie FTIR. Les spectres ont été réalisés sur un spectromètre FTIR : le « System 2000 FT-IR » de Perkin Elmer. Cependant, l'évolution de cette bande ne pourra pas être observée en continu car nous n'avions pas à notre disposition l'appareil adapté.

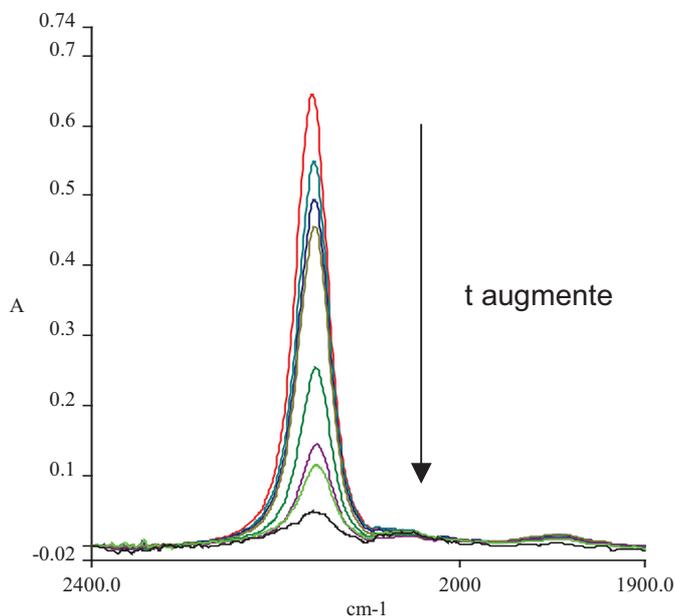


Figure V.13 : Evolution de la bande Si-H en fonction du temps (t) lors de la réaction de greffage du 1-octène sur le HMS-301.

Une étude rapide préalable a permis d'évaluer grossièrement la cinétique des réactions d'hydrosilylation. Grâce à ce travail, nous avons pu choisir la fréquence optimale des prélèvements à effectuer pour déterminer précisément la cinétique des différents greffages. Des spectres FTIR du milieu réactionnel ont été effectués en fonction du temps et ont été comparés au spectre de ce même milieu en début de réaction. L'évolution de l'aire de la bande Si-H a permis de déterminer l'avancement ξ de la réaction. Dans le cas du catalyseur à base de platine sur charbon, une rapide filtration sur terre infusoire est nécessaire pour éliminer le catalyseur qui est gênant pour l'enregistrement du spectre.

Les spectres infrarouge obtenus sont ensuite traités pour rendre comparable la bande correspondant aux fonctions Si-H. Une correction de la ligne de base est dans un premier temps effectuée de manière à éliminer l'éventuelle dérive qui apparaît dans de rares cas. Les spectres sont ensuite normalisés en prenant comme référence la bande correspondant aux vibrations des groupements méthyle attachés aux atomes de silicium. Cette bande intense correspond à des groupements chimiques dont la quantité ne doit pas varier pendant la réaction de greffage. Malgré toutes ces précautions, le bruit des spectres obtenus est relativement important en particulier pour les cinétiques faisant intervenir un grand nombre de composés (les cinétiques avec interférent). En effet, le nombre de bandes du spectre d'absorption augmente avec la multiplication des composés présents dans le milieu réactionnel. Le niveau de bruit augmente de la même manière pour la détermination de l'aire de la bande Si-H. Un exemple de courbe obtenue est présenté Figure V.14.

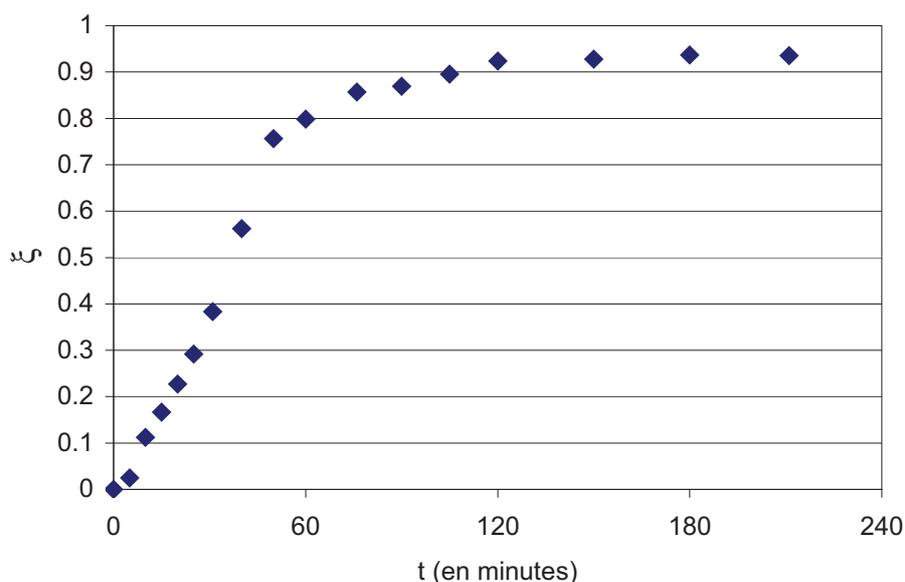


Figure V.14 : Cinétique de greffage du 1-octène sur le HMS-301 avec le catalyseur Pt-Carbène.
(Température : 80 °C, Catalyseur : 0,1 % molaire par rapport au substrat)

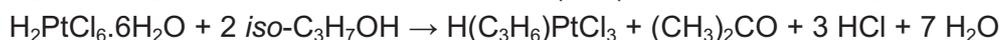
Pour présenter les données de façon plus synthétique, les résultats seront rassemblés sous forme de tableaux où seront placés les avancements des réactions aux temps suivants :

- 15 minutes, 1 heure, 4 heures et 20 heures pour les cinétiques rapides
- 1 jour, 2 jours, 3 jours, 5 jours, 1 semaine et 2 semaines pour les cinétiques longues

Le taux de conversion sera indiqué comme étant égal à 1 lorsqu'il ne sera plus possible d'observer le pic de la fonction Si-H vers 2160 cm^{-1} . La réaction sera alors considérée comme terminée.

I.E.3 Le catalyseur de Speier : rappels bibliographiques

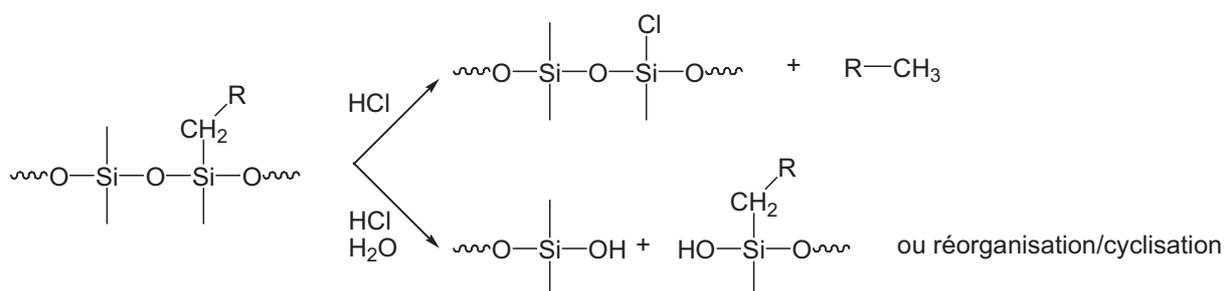
L'acide hexachloroplatinique est utilisé dilué dans un solvant organique polaire, le plus souvent dans l'isopropanol. Le système catalytique H_2PtCl_6 -solvant est caractérisé par une période d'induction suivie d'une réaction d'hydrosilylation exothermique et très rapide. Cette période d'induction est due au fait que le composé H_2PtCl_6 n'est pas le catalyseur de la réaction. Le catalyseur serait plutôt un composé à base de Pt^{II} dont la structure n'est pas encore complètement identifiée, vraisemblablement le H_2PtCl_4 ou encore le $\text{H}(\text{C}_3\text{H}_6)\text{PtCl}_3$ qui se formeraient pas les réactions suivantes :^[5, 8]



Il est important de noter, dans les deux cas, la formation d'acide chlorhydrique pendant la période d'induction de la réaction d'hydrosilylation. Dornic et al.^[24, 25] ont montré que la présence d'HCl dans le milieu était responsable d'une dégradation des polymères de type polysiloxane. Cette dégradation se déroule selon deux mécanismes :

- L'acide peut causer une dessilylation au niveau des liaisons Si-C (Figure V.15).
- Il peut aussi se produire une scission ou une réorganisation du polymère ou encore la formation de cycles de tailles plus ou moins importantes. Toutes ces réactions secondaires provoquent une réduction de la masse molaire du polymère.^[24, 25]

Ainsi Dvornic et al.^[24] ont obtenu des polymères avec une masse molaire viscosimétrique de 30 000 g.mol⁻¹ en utilisant le catalyseur de Karstedt contre une masse de 1000 à 2000 avec le catalyseur de Speier.



Pour ces raisons, il est important, lorsque l'on travaille avec des polysiloxanes, de ne pas utiliser de catalyseur de Speier et de manière général d'éviter les catalyseurs qui génèrent in-situ du HCl ou d'autres sous-produits ioniques. Afin d'éviter ces réactions secondaires qui pourraient nuire à la qualité des polymères obtenus, nous avons donc décidé de ne pas travailler avec ce catalyseur qui, bien qu'encore très utilisé pour la synthèse de petites molécules, ne semble pas être un choix judicieux pour le greffage de polymères par hydrosilylation.

Par ailleurs, la réaction de l'alcool allylique avec le triéthylsilane en présence du catalyseur de Speier conduit au triéthylsilylallyléther et aucune hydrosilylation de la double liaison n'est observée.

I.E.4 Le catalyseur de Karstedt

I.E.4.1 Description du catalyseur et mécanisme : rappels bibliographiques

Le catalyseur le plus utilisé de nos jours pour les réactions d'hydrosilylation est le catalyseur de Karstedt^[26] (ou platine(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane) à base de platine 0. Il est obtenu par la réaction décrite sur la Figure V.16.

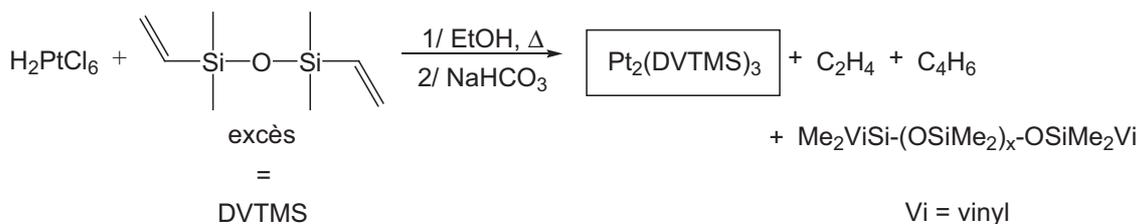


Figure V.16 : Synthèse du catalyseur de Karstedt à partir de l'acide hexachloroplatinique.

Il peut également être préparé à partir du catalyseur $\text{Pt}(\text{COD})_2$ (COD = 1,5-cyclooctadiène)^[27] et de divinyltétraméthylsiloxane (DVTMS). La structure de ce catalyseur a été déterminée par diffraction des rayons X^[27] et est présentée sur la Figure V.17. La présence des ligands DVTMS sur le platine 0 semble favoriser une triple coordination du Pt qui est alors un centre à 16 électrons contrairement au platine présent dans le complexe $\text{Pt}(\text{COD})_2$ qui en possède 18.

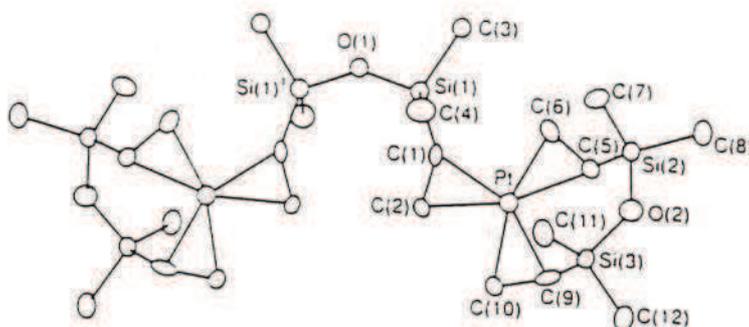


Figure V.17 : Structure du catalyseur de Karstedt déterminée par rayon X.

Lappert et Scott^[28] ont montré la grande labilité du ligand DVTMS à travers différentes réactions : l'addition d'un gros excès de DVTMS conduit à un équilibre entre le catalyseur de Karstedt (**1** Figure V.18) et un nouveau complexe (**2** Figure V.18). En présence de styrène, un nouvel équilibre se met en place, avec la formation d'un autre complexe décrit sur la Figure V.19. Ces complexes ont été caractérisés par RMN ^1H , ^{13}C , ^{29}Si et ^{195}Pt .

Ainsi, la labilité du ligand DVTMS dans le complexe de Karstedt peut expliquer la très grande réactivité de ce catalyseur pour la réaction d'hydrosilylation puisque les substrats insaturés peuvent facilement entrer dans la sphère de coordination du Pt en remplaçant le ligand DVTMS. Le nouveau système, toujours à 16 électrons, offre alors un site vacant pour l'addition oxydative par un silane HSiR_3 .

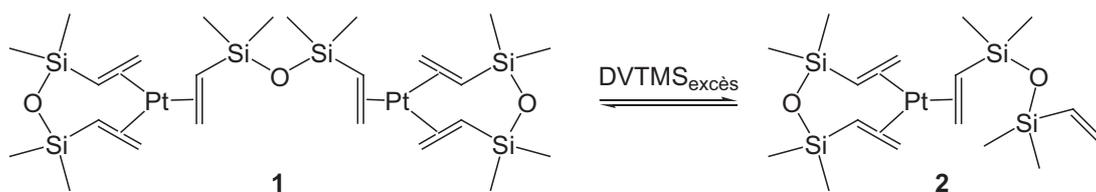


Figure V.18 : Réaction du catalyseur de Karstedt avec un excès de DVTMS.

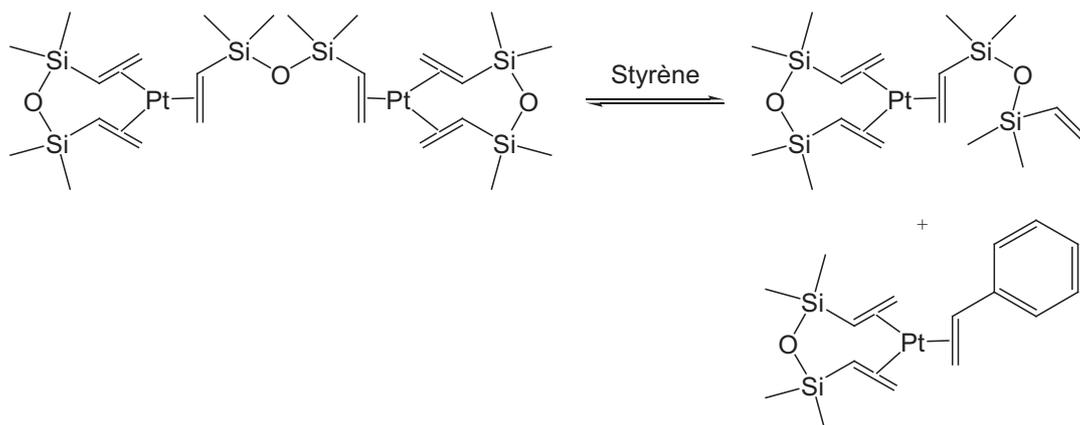


Figure V.19 : Réaction entre le catalyseur de Karstedt et le styrène.

Dans le cas particulier du greffage de l'alcool fluoré, l'utilisation du catalyseur de Karstedt n'est pas envisageable car le greffage d'un substrat contenant un alcool aliphatique fait apparaître une formation significative de fonctions silyléther (jusqu'à 40 %).^[29]

I.E.4.2 Utilisation du catalyseur pour la synthèse de polymères

L'activité du catalyseur de Karstedt pour la synthèse de polymères de type polysiloxane-naphtalimide est très forte. Dans la plupart des cas, nous constatons la disparition de la fonction silane au bout de 4 h de réaction. Il n'a malheureusement pas été possible de réaliser la cinétique de ces réactions car le catalyseur de Karstedt est très sensible et les réactions ont été réalisées dans des ampoules scellées, sous azote, à l'abri de la lumière. Les réactions effectuées en milieu moins contrôlé ont fait apparaître une dégradation rapide du catalyseur avec formation de colloïdes de platine. Le milieu obtenu devient alors noir. Nous n'avons donc pas étudié en détail les cinétiques mettant en jeu ce catalyseur d'autant plus qu'il se révèle bien plus réactif que les autres catalyseurs utilisés.

De plus, les résultats obtenus avec le catalyseur de Karstedt ne sont pas très reproductibles. Malgré une purification et un séchage préalable des solvants par distillation sur sodium, la réaction s'emballe parfois pour donner très rapidement un gel noir. Aucun facteur particulier influençant cette réaction secondaire n'a pu être mis en évidence.

Le catalyseur de Karstedt est donc un catalyseur très actif qui permet d'obtenir de façon rapide des polymères relativement purs. Cependant, l'utilisation de ce catalyseur est limitée par l'emballement de la réaction qui peut apparaître dans certains cas et par son incompatibilité avec l'utilisation de greffons contenant des fonctions alcools. Nous avons donc cherché à utiliser des catalyseurs plus sélectifs pour obtenir des polymères de meilleure qualité pour notre application capteur. Il est en effet indispensable que le greffon fluorescent ne subisse pas de modification pendant l'étape de greffage. Nous avons donc dans un premier temps testé un catalyseur moins actif, le platine sur charbon actif.

I.E.5 Le catalyseur Platine sur Charbon

I.E.5.1 Court rappel bibliographique

Le catalyseur composé de platine déposé sur du charbon actif (Pt/C) constitue le plus vieux catalyseur d'hydrosilylation. Il n'en est pas moins toujours très utilisé du fait de son faible coût, de son efficacité et de sa bonne sélectivité. La réaction d'hydrosilylation avec le Pt/C est de type hétérolytique, comme pour les autres catalyseurs décrits dans ce manuscrit. Cependant, sous certaines conditions, un mécanisme de type radicalaire a pu être mis en évidence.^[5] Comme pour les autres catalyseurs, plusieurs réactions secondaires peuvent se produire. La sélectivité dépend dans une certaine mesure du silane et du composé insaturé employés. Par exemple, l'hydrosilylation d'oléfines halogénées conduit à leur polymérisation. Cette réaction secondaire semble cependant être limitée à ce type de composés.

I.E.5.2 Utilisation du catalyseur

Le Pt/C avait été testé au laboratoire pour le greffage par hydrosilylation d'alcool fluoré. Il avait alors donné de bons résultats. Il est donc apparu judicieux de tester l'efficacité de ce catalyseur pour le greffage de nos composés.

L'activité du catalyseur Pt/C a donc été testé dans les mêmes conditions que le catalyseur de Karstedt, la réaction a été réalisée dans le toluène à 80 °C en utilisant 1 % en mole de platine par rapport aux fonctions silane. Les résultats de la cinétique sont présentés dans le Tableau V.2. Nous observons que la cinétique de greffage de la fonction ANI est beaucoup plus lente qu'avec le catalyseur de Karstedt. Au bout de deux semaines, la réaction n'est toujours pas terminée. Le taux de conversion est égal à 0,94.

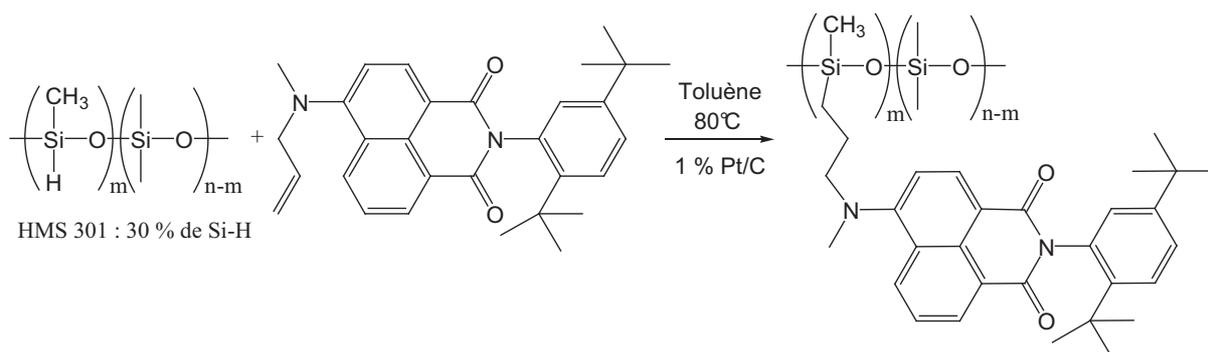


Figure V.20 : Réaction de greffage d'un ANI sur le HMS-301 avec le catalyseur Pt/C.

Temps de réaction	ξ
4 heures	0,48
1 jour	0,65
2 jours	0,75
5 jours	0,85
1 semaine	0,90
2 semaines	0,94

Tableau V.2 : Cinétique de greffage du greffon (allyl-Me)ANI avec le catalyseur Pt/C (1 % en mol par rapport au substrat).

La réaction de greffage avec ce catalyseur hétérogène s'est révélée trop lente pour être utilisée de façon systématique pour la synthèse de polymères fluorescents. Nous avons donc cherché un catalyseur à la fois plus actif que le catalyseur Pt/C et aussi plus sélectif que les deux catalyseurs testés, en particulier un catalyseur qui, contrairement au catalyseur de Karstedt, accepterait la présence de fonctions alcool aliphatique.

I.E.6 Le catalyseur Platine-carbène

Les études précédentes ont montré que la réaction de greffage en utilisant les catalyseurs classiques n'était pas satisfaisante. En effet des réactions secondaires, nuisant à la qualité du polymère obtenu, peuvent se produire (clivage des chaînes polymères avec le catalyseur de Speier ou réticulation, en particulier lors de la réaction avec un alcool fluoré). Dans le cas du catalyseur Pt/C, la réaction est trop lente puisque le taux de conversion est toujours inférieur à 1, même au bout de deux semaines. Nous avons donc cherché dans la littérature un catalyseur à la fois plus réactif que le Pt/C mais aussi plus sélectif que les catalyseurs utilisés jusqu'à présent. Les catalyseurs Pt-carbène développés par Markó et al.^[2, 29] en 2002 semblent posséder ces deux propriétés.

I.E.6.1 Description du catalyseur et rappels bibliographiques

Le ligand DVTMS du catalyseur de Karstedt semble en fait être trop labile et donc se dissocier trop rapidement, conduisant à la formation de platine colloïdal responsable de la formation d'une partie des produits secondaires.^[30] Markó et al.^[2, 29] ont ainsi entrepris de modifier le catalyseur de Karstedt en introduisant des ligands σ -donneur très forts, les carbènes qui stabilisent le complexe. Ces complexes sont préparés par traitement du catalyseur de Karstedt par les carbènes d'imidazole obtenus par déprotonation des sels d'imidazolium correspondants (Figure V.21).

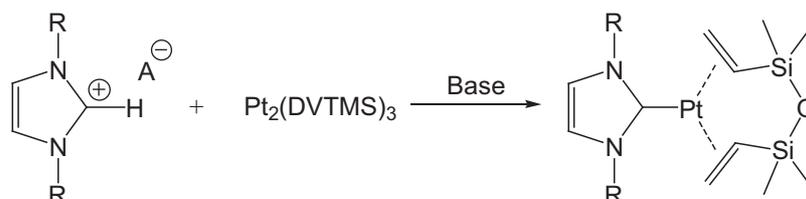


Figure V.21 : Principe de la synthèse des catalyseurs Pt-Carbène

Les substituants R peuvent être des groupements aliphatiques ou aromatiques. Les complexes obtenus sont des solides fortement cristallins qui peuvent être stockés de façon prolongée sans perte significative de leur activité catalytique. Ils sont en effet insensibles à la présence d'eau ou d'oxygène bien qu'il soit conseillé de les stocker, comme tous les catalyseurs à base de platine, à l'abri de la lumière. En cela, ces catalyseurs sont manipulables beaucoup plus facilement que le catalyseur de Karstedt qui s'oxyde facilement en formant des colloïdes de platine. De nombreux catalyseurs de ce type ont été synthétisés avec des substituants de type méthyle, cyclohexyle, *tert*butyle, adamantyle, triméthylphényle, diisopropylphényle. L'activité de ces catalyseurs est différente selon la nature du groupement R, en particulier dans le cas des trois derniers ligands, où une période d'induction non négligeable peut être observée. Le dérivé à base de cyclohexyle particulièrement facile à préparer et à manipuler montre un bon profil de réaction avec une période d'induction minimale.^[29] Ce catalyseur a, de ce fait, été étudié de manière plus approfondie et a été utilisé au cours de ce travail. Il sera noté Pt-Carbène dans la suite du manuscrit. Sa structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X et est représentée Figure V.22. L'atome de platine occupe le centre d'un arrangement trigonal plan et le ligand carbène est presque parfaitement orthogonal au plan défini par le métal et ses autres substituants. Le ligand DVTMS est quant à lui replié en un cycle à six liaisons d'organisation de type chaise.^[29]

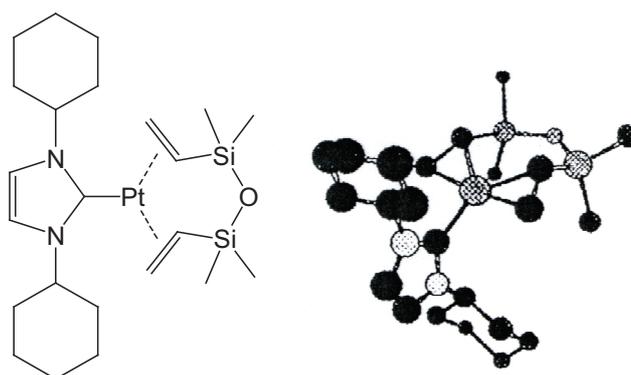


Figure V.22 : Structures chimique et cristalline déterminée par diffraction des rayons X du catalyseur Pt-carbène utilisé.^[29]

L'activité de ces catalyseurs est plus faible que celle du catalyseur de Karstedt, en revanche, une plus grande sélectivité est observée. Seule l'addition de type *anti*-Markonikov est obtenue et les alcènes internes (non situés en bout de chaîne) sont totalement inertes et sont récupérés inchangés en fin de réaction. De plus, il se forme moins de produits d'isomérisation et de réduction. A titre de comparaison, alors que la réaction d'hydrosilylation

de l'alcène donne un rendement brut de 96 % avec seulement 1 % d'impuretés, l'utilisation du catalyseur de Karstedt donne dans les mêmes conditions le produit voulu avec un rendement de 78 % accompagné de 13 à 15 % de produits d'isomérisation et 5 à 7 % de produits de réduction.^[2]

Ce catalyseur est aussi moins sensible à la présence de fonctions chimiques qui peuvent avec certains catalyseurs provoquer la formation de produits secondaires, inhiber la réaction d'hydrosilylation ou même provoquer une destruction du catalyseur.^[29] Ce catalyseur a été testé avec une grande variété de groupements chimiques. On peut noter d'ailleurs que les alcools libres ne sont pas réactifs en présence du catalyseur Pt-carbène. Aucune trace de la formation de l'éther silylé correspondant n'a pu être détectée alors que dans les mêmes conditions, les auteurs ont obtenus avec le catalyseur de Karstedt une quantité significative de l'éther silylé (jusqu'à 40 %) Cette réaction secondaire se révèle très critique dans notre cas pour le greffage des alcools fluorés. La formation d'un éther silylé pourrait conduire à la formation de ponts chimiques entre des chaînes macromoléculaires entraînant la formation d'un réseau. Ce catalyseur tolère aussi très bien les autres fonctions chimiques testées par Markó et al.^[29], comme les fonctions époxyde, cétone et ester. Cependant, toutes les fonctions chimiques classiques n'ont pas été testées par les auteurs, en particulier les fonctions amine qui nous le verrons plus tard poseront certains problèmes.

Par ailleurs, bien que toutes les fonctions précédemment citées, hormis la fonction époxyde, soient de bons ligands, aucune inhibition n'a été observée à part avec le 1-hexèn-5-one où 24h ont été nécessaires pour atteindre un taux de conversion de 80 %. Cependant, un taux de conversion de 100 % peut être obtenu avec des temps de réactions plus longs. Avec les autres substrats, la réaction était complète en 2-4 heures. En effet, le catalyseur reste actif en fin de réaction et le même catalyseur a pu être utilisé pour un deuxième puis un troisième cycle de synthèse sans perdre de son efficacité. De même l'activité de ces catalyseurs est conservée après plusieurs jours en solution à température ambiante. Ces propriétés expliquent un ton^2 élevé de 10^6 pour ce catalyseur.^[29] En comparaison, le catalyseur de Karstedt conduit à une formation continue de platine colloïdale et une diminution continue de son activité.

Le mécanisme de l'hydrosilylation avec ce nouveau catalyseur n'est pas encore complètement élucidé. Toutefois, les études cinétiques qui ont été effectuées montrent que le mécanisme est très proche du mécanisme de Chalk-Harold. Cependant, quelques différences apparaissent. Le départ du ligand DVTMS est l'étape la plus longue du mécanisme catalytique, il nécessite la présence à la fois de l'alcène et du silane. La vitesse de réaction est d'ordre un à la fois pour l'alcène et pour le silane. Cela implique que les deux réactifs soient impliqués dans l'étape limitante cinétiquement. La stabilité de ce catalyseur,

² La productivité d'un catalyseur peut être symbolisée par le *ton* (pour « turnover number » en anglais) qui est le rapport du nombre de moles de produit formé sur le nombre de moles de catalyseur). Le *ton* doit généralement être supérieur à 1000 pour des produits à haute valeur ajoutée et supérieur à 50000 pour des produits moins coûteux ou synthétisés à grande échelle.

en particulier lors de la réaction, s'explique par le fait que le diaminocarbène reste lié de manière covalente à l'atome de platine, contrairement au catalyseur de Karstedt, où le DVTMS très labile peut se dissocier de l'atome de platine.

I.E.6.2 Synthèse du catalyseur Pt-carbène

Du fait de son développement récent, le catalyseur Pt-Carbène n'est pas commercial. Il a donc été nécessaire de le synthétiser. La préparation de ce catalyseur se fait en deux étapes : la synthèse de l'imidazolium puis son utilisation pour la formation du carbène et de sa réaction sur le catalyseur de Karstedt.

I.E.6.2.1 Synthèse du chlorure de N,N-dicyclohexylimidazolium

La synthèse du chlorure de N,N-dicyclohexylimidazolium a nécessité une mise au point au laboratoire. Elle a dans un premier temps été tentée en utilisant une méthode en deux étapes consistant tout d'abord en la synthèse du cyclohexylimidazole puis en sa réaction avec le chlorure de cyclohexyle pour donner le produit voulu. La synthèse des alkylimidazoles se fait classiquement par réaction de l'imidazole sur un halogénure d'alkyle en présence d'une base forte (Figure V.23).^[31] Cette méthode a donné un rendement très faible (9 %) dans notre cas. Gridnev et al.^[32] ont développé une autre méthode de synthèse par addition successive sur du glyoxal de cyclohexylamine puis de chlorure d'ammonium en milieu très acide (pH = 2) (Figure V.24). Avec cette méthode, nous avons obtenu un rendement plus satisfaisant (48 % pour un rendement annoncé par la littérature de 49 %).

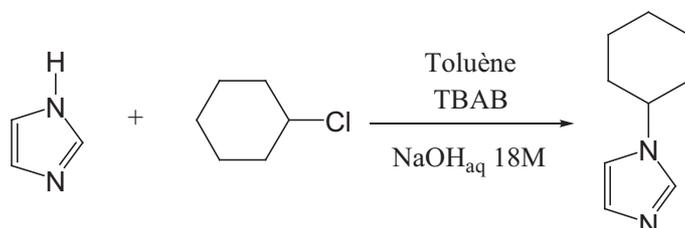


Figure V.23 : Synthèse du cyclohexylimidazole d'après Savignac et al.^[31]

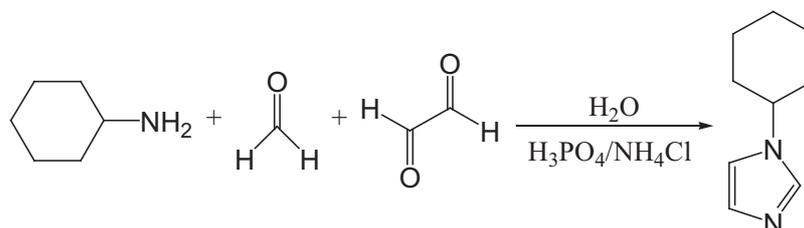


Figure V.24 : Synthèse du cyclohexylimidazole d'après Gridnev et al.^[32]

La deuxième étape se fait par réaction sans solvant du chlorure d'alkyle avec l'imidazole obtenu.^[33] La réaction est effectuée à 110 °C. La réaction n'est pas décrite dans la littérature avec le chlorure de cyclohexyle mais avec des alkyles linéaires. L'absence de réaction observée dans notre cas est probablement due à l'encombrement trop important de

cette amine secondaire, cette réaction est en effet décrite dans la littérature avec des halogénures primaires.

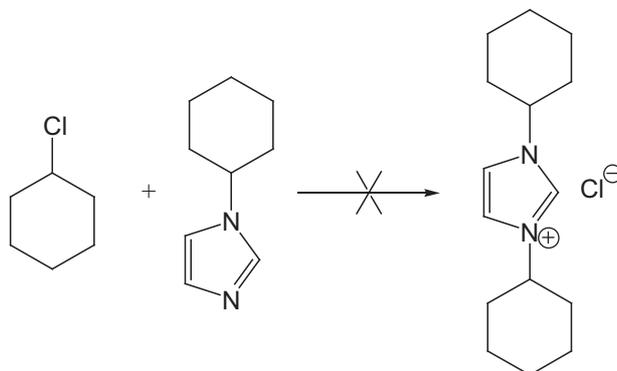


Figure V.25 : Synthèse du chlorure de N,N-dicyclohexylimidazolium d'après Herrmann et al.^[33]

Cette synthèse en deux étapes, peu efficace, a été abandonnée au profit d'un protocole expérimental en une seule étape développée par Arduengo et al.^[34] Cette réaction est très similaire à la synthèse du cyclohexylimidazole d'après Gridnev et al.^[32] Dans ce cas, deux équivalents de cyclohexylamine sont mis à réagir dans le toluène avec un équivalent de paraformaldéhyde et de glyoxal. Cette réaction est conduite en présence d'acide chlorhydrique qui détermine la nature du contre-ion de l'imidazolium. Cette méthode a permis l'obtention du produit voulu avec un rendement de 58 %.

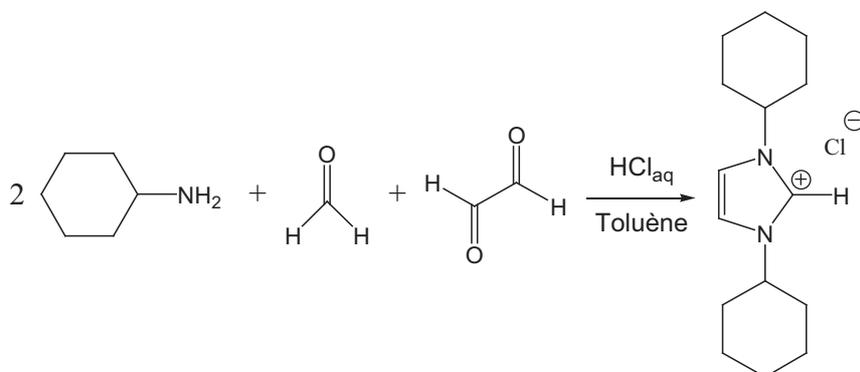


Figure V.26 : Synthèse du chlorure de N,N-dicyclohexylimidazolium.

I.E.6.2.2 Synthèse du catalyseur Pt-Carbène

La synthèse du catalyseur se fait par réaction d'un diaminocarbène sur le catalyseur de Karstedt. Il est possible de synthétiser et d'isoler le diaminocarbène dans un solvant de type THF^[35] puis de le faire réagir avec le catalyseur de Karstedt. La stabilité des diaminocarbènes est en effet très importante à tel point que le 1,3-diadamantylimidazol-2-ylidène a pu être isolé sous forme de cristaux stables.^[36] Cependant, il est aussi possible de préparer le carbène in-situ en présence du catalyseur de Karstedt. Le produit recherché est alors obtenu directement. La synthèse de fait par déprotonation du N,N-dicyclohexylimidazolium par une base forte (le *tert*-butanoate de potassium) dans le

tétrahydrofurane en présence du catalyseur de Karstedt.^[29, 37] Le catalyseur est obtenu avec un très bon rendement (78 %) sous forme de cristaux blancs. Le spectre RMN ¹H du produit obtenu est rigoureusement identique à celui décrit dans la littérature.

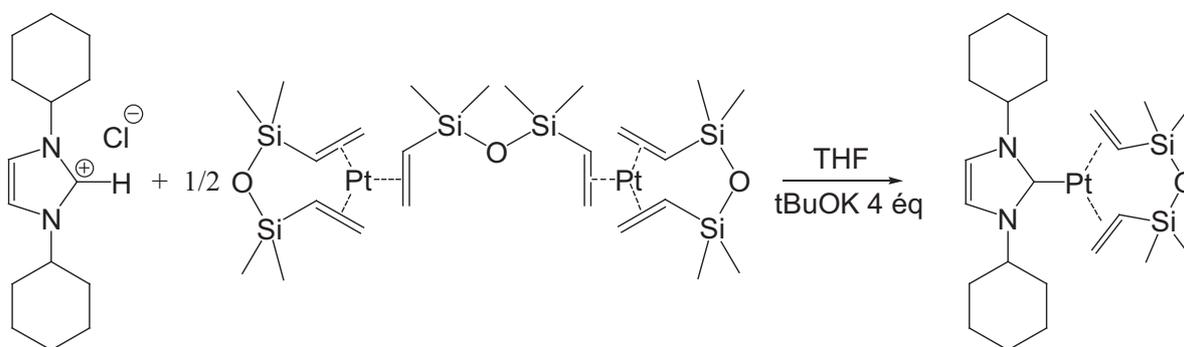


Figure V.27 : Synthèse du catalyseur Pt-Carbène.

I.E.6.3 Tests préliminaires sur le catalyseur Pt-Carbène

Il est important de vérifier l'activité du catalyseur, ainsi préparé, dans de bonnes conditions, en particulier en l'absence de fonctions chimiques complexes pouvant perturber la réaction catalytique. Pour cela, nous avons dans un premier temps étudié la cinétique de l'hydrosilylation du 1-octène par le copolymère HMS-301. Les conditions de la réaction sont proches de celles utilisées dans la littérature pour étudier l'efficacité de ce catalyseur.^[2] Les quantités de catalyseur sont supérieures à celle utilisées par Markò et al.,^[2] mais dans notre cas, le substrat utilisé (un poly(diméthyl-co-hydrométhyl)siloxane) est plus encombré que celui mis en œuvre par les auteurs. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau V.3.

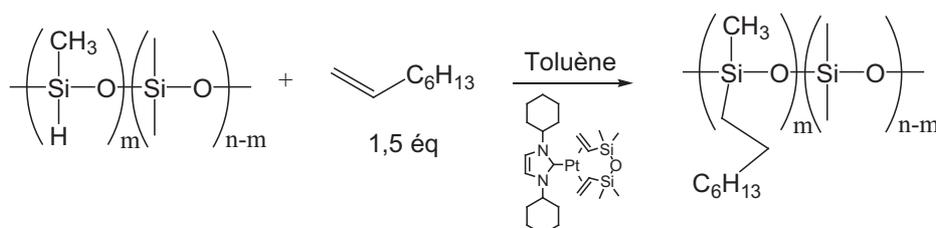


Figure V.28 : Réaction de greffage du 1-octène sur le HMS-301.

Quantité de catalyseur par rapport au substrat	1 %	0,1 %	100 ppm
Temps de réaction		ξ	
15 min	0,22	0,25	0,04
1 h	0,72	0,80	0,3
4 h	0,98	0,97	0,9
20 h	1	1	0,99

Tableau V. 3 : Influence de la quantité de catalyseur sur la cinétique de l'hydrosilylation du 1-octène par le HMS-301.

Les résultats obtenus montrent une bonne activité de ce catalyseur. Le taux de conversion augmente rapidement et la réaction est totale au bout de 20 heures. Pour une quantité de catalyseur plus faible, une période d'induction d'une heure est observée avant que la vitesse de réaction ne s'accélère pour devenir similaire à celle obtenue avec une quantité plus importante de catalyseur. Ce résultat est en accord avec la littérature. En effet, les auteurs ont observé une période d'induction pour ce type de catalyseur lorsque le carbène utilisé était très encombré. Par exemple, l'hydrosilylation du 1-octène avec un catalyseur dérivé du N,N-di(2,6-diisopropylphényl)imidazolium a montré une période d'induction d'une trentaine de minutes. Dans notre cas, ce n'est plus le catalyseur qui est encombré mais le substrat, le copolysiloxane. Dans la suite de nos travaux et pour éviter toute période d'induction, nous travaillerons avec 1 % de catalyseur par rapport au substrat.

L'activité de notre catalyseur pour le greffage de fonctions alcène sur un poly(diméthyl-co-hydrométhyl)siloxane est suffisamment importante pour qu'il apparaisse pertinent de l'utiliser pour greffer nos aminonaphtalimides et notre alcool fluoré.

I.E.6.4 Utilisation du Pt-Carbène pour la greffage d'aminonaphtalimides

Les premiers tests de greffage d'aminonaphtalimide ont été effectués avec le 4-(N,N-allylméthyl)amino-1,8-(2,5-ditertbutylphényl)naphtalimide (greffon a Figure V.5). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.4. La cinétique de cette hydrosilylation est lente car le temps nécessaire pour obtenir un taux de conversion proche de 1 est d'une semaine. La réaction a été conduite dans les mêmes conditions que pour le greffage du 1-octène (même lot de catalyseur, même conditions expérimentales). Cette chute de l'activité du catalyseur Pt-carbène pour l'hydrosilylation avec le 4-(N,N-allylméthyl)amino-1,8-(2,5-ditertbutylphényl)naphtalimide est peut être la conséquence de la présence d'une fonction inhibitrice de la réaction d'hydrosilylation avec ce catalyseur ou d'un mécanisme plus complexe.

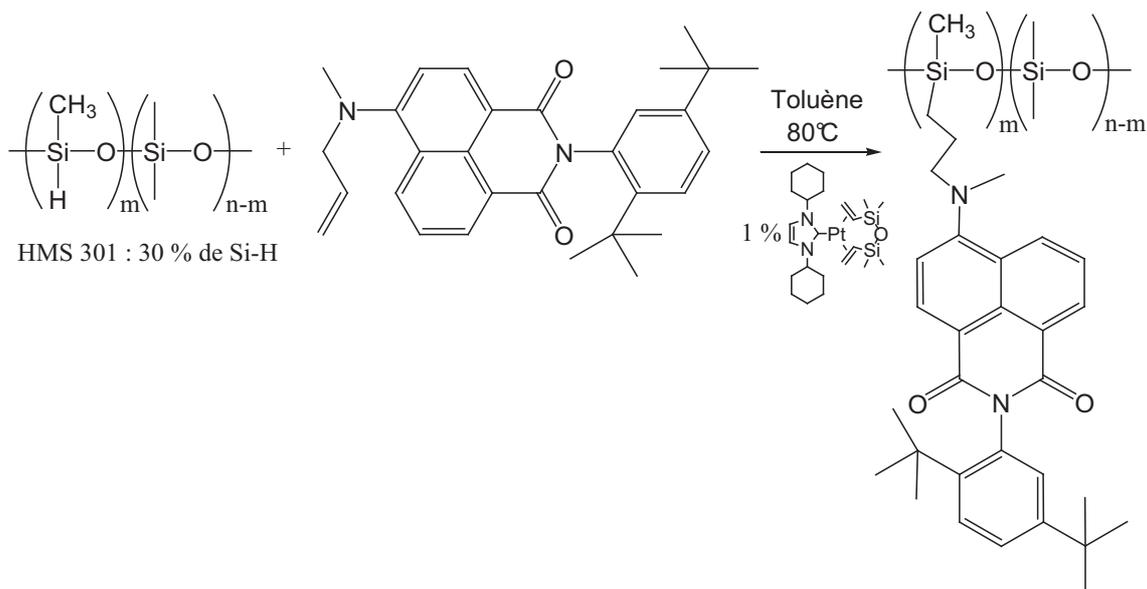


Figure V.29 : Réaction de greffage du 4-(N,N-allylméthyl)amino-1,8-(2,5-ditertbutylphényl)naphtalimide sur le HMS-301.

Temps de réaction	ξ
1 jour	0,85
2 jours	0,92
5 jours	0,95
7 jours	0,98
14 jours	1

Tableau V.4 : Cinétique de d'hydrosilylation du greffon a par le HMS-301 (1% de catalyseur par rapport aux fonctions silane).

En revanche, dans les mêmes conditions expérimentales, le greffage des molécules e) et f) (Figure V.6) est rapide. La réaction est en effet finie au bout de 24 h comme dans le cas de l'hydrosilylation du 1-octène. Cependant, nous avons vu dans le chapitre 4 que les ANI semblables à e) et f) ne possédaient pas un rendement quantique de fluorescence suffisant à l'état solide. Il a donc été nécessaire de mettre au point la réaction de greffage des substituants amino-1,8-(2,5-ditertbutylphényl)naphtalimide sur les poly(diméthyl-co-hydrométhyl)siloxanes pour obtenir des matériaux possédant un bon rendement de fluorescence. Nous allons maintenant étudier plus en détail cette réaction.

I.E.6.4.1 Identification de la fonction inhibitrice

Nous avons tout d'abord tenté d'identifier la fonction chimique responsable de cette inhibition. Dans cette optique nous avons effectué la réaction de greffage du 1-octène dans les mêmes conditions que le paragraphe précédent mais en présence de molécules simulant les fonctions chimiques présentes sur l'aminonaphtalimide, à savoir dans un premier temps, une amine tertiaire aromatique et le (2,5-ditertbutylphényl)-1,8-naphtalimide. Les résultats obtenus sont présentés sur le Tableau V. 5.

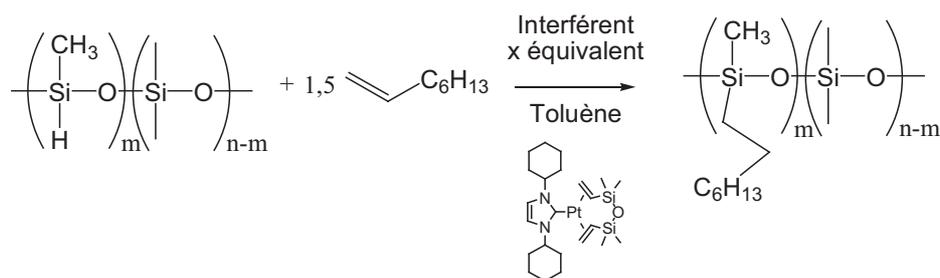


Figure V.30 : Réaction de greffage du 1-octène en présence d'un interférent

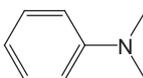
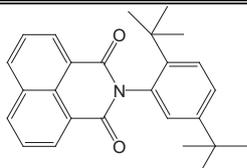
Interférent				
Quantité d'interférent	0,1 éq	1 éq	10 éq	0,36 éq*
Temps de réaction	ξ			
15 min	0,18	0,18	0,25	0,2
1 h	0,65	0,6	0,8	0,71
4 h	0,82	0,81	0,85	0,90
20 h	1	1	1	1

Tableau V.5 : Influence de la N,N-diméthylaniline et la (2,5-di-*tert*butylphényl)-1,8-naphtalimide sur la cinétique de l'hydrosilylation.

(* du fait de la faible solubilité du (2,5-di-*tert*butylphényl)-1,8-naphtalimide, un seul test a été effectué à saturation dans le toluène à 80 °C)

Ces résultats montrent une très faible influence de la présence de ces molécules sur l'activité du catalyseur. Dans tous les cas, la réaction est totale en 20h. La présence de ces deux fonctions chimiques dans le milieu ne semblent pas être responsable de la faible activité observée. Une étude approfondie du milieu réactionnel en fin de réaction avec le greffon a) a montré la présence en petite quantité d'une impureté dans le milieu réactionnel. Cette molécule a pu être isolée par chromatographie sur silice et a pu être identifiée comme étant le 4-(N-méthyl)amino-1,8-(2,5-di-*tert*butylphényl)naphtalimide (Figure V.31). Cette molécule n'est pas présente en début de réaction, ce n'est pas une impureté formée pendant la synthèse du greffon. Elle est donc le produit d'une réaction secondaire. Cette réaction se produit de la même manière si l'on fait réagir le catalyseur avec le greffon sans silane. En revanche, en l'absence de catalyseur, le greffon et le silane ne forment pas ce sous produit. Cette réaction secondaire est donc peut être responsable de l'inhibition de la réaction catalytique.

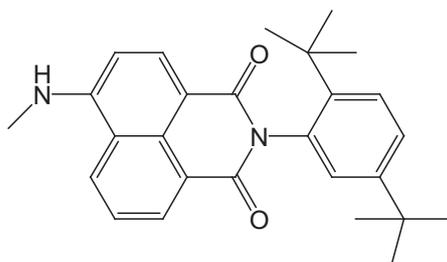


Figure V.31 : Structure chimique du 4-(N-méthyl)amino-1,8-(2,5-ditertbutylphényl)naphtalimide.

Nous avons donc réalisé la même cinétique en utilisant le 4-(N,N-méthylhexyl)amino-1,8-(2,5-ditertbutylphényl)naphtalimide comme interférant de manière à vérifier que le greffon naphtalimide en lui même n'est pas responsable de la faible activité du catalyseur pour notre réaction de greffage. Cet ANI ne contient pas de fonction alcène, ce qui limite son accrochage au complexe de platine. Dans ces conditions, la cinétique de la réaction n'est que très peu perturbée par la présence de cet ANI (Tableau V.6). L'inhibition de l'activité du catalyseur semble donc être liée à la formation de l'amine secondaire ou au moins à l'immobilisation du catalyseur lors de sa formation. De plus, lors de cette réaction et aussi en faisant réagir cet interférent avec le catalyseur seul, l'apparition d'une impureté de type ANI secondaire n'est pas observée. La dégradation du greffon semble donc nécessiter la présence d'une double liaison sur la chaîne hydrocarbonée rattachée au groupement amine.

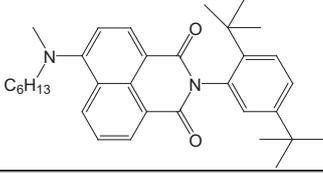
Interférent	
Quantité d'interférent	1 éq
Temps de réaction	ξ
15 min	0,2
1 h	0,72
4 h	0,82
20 h	0,97

Tableau V.6 : Influence du 4-(N,N-méthylhexyl)amino-1,8-(2,5-ditertbutylphényl)naphtalimide sur la cinétique de l'hydrosilylation.

Il est donc important de vérifier l'influence des fonctions amines aromatiques secondaires sur la cinétique du greffage. Nous avons choisi la N-méthylaniline comme interférent. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau V.7. L'influence des fonctions amines aromatiques secondaires est bien plus importante pour les autres interférents étudiés. En effet, même avec seulement 0,1 équivalent de cette amine, la réaction de greffage est sensiblement ralentie et le taux d'avancement de cette réaction n'est que de 0,93 au bout de 20 heures. L'ajout d'une proportion croissante de cette amine secondaire aromatique entraîne une diminution croissante de la vitesse de réaction pour n'atteindre qu'un avancement de 0,77 au bout de 20h avec 10 équivalents d'interférent. Les

amines aromatiques secondaires constituent donc bien des inhibiteurs de cette réaction catalytique. Cependant, la présence d'une faible quantité d'amine secondaire ne peut pas expliquer à elle seule une diminution si importante de la vitesse de cette réaction. En effet, nous constatons que l'ajout d'une faible quantité ne perturbe pas trop l'activité du catalyseur. En particulier, la présence d'amine secondaire ne détruit pas le catalyseur qui reste toujours actif.

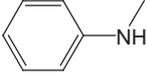
Interférent			
Quantité d'interférent	0,1 éq	1 éq	10 éq
Temps de réaction	ξ		
15 min	0,2	0,2	0,12
1 h	0,65	0,6	0,3
4 h	0,8	0,8	0,6
20 h	0,93	0,86	0,77

Tableau V.7 : Influence de la N-méthylaniline sur la cinétique de l'hydrosilylation.

Un autre hypothèse qui pourrait expliquer la faible activité du catalyseur pour le greffage de la molécule a) (Figure V.5) est la gêne stérique qui apparaîtrait lors de l'étape de l'addition du greffon sur l'atome de platine. Ce greffon est en effet une molécule relativement massive et pourrait justifier une baisse d'activité pour des raisons stériques. Mais nous avons vu plus tôt que les réactions de greffage des molécules e) et f) (Figure V.6) étaient terminées au bout de 24 h dans des conditions de synthèse identiques. Pourtant, l'encombrement de la fonction alcène est aussi important que des les cas précédents, voire même plus important si l'on considère l'espace occupé par les doublets non-liants des atomes d'oxygène de la fonction imide.

I.E.6.4.2 Optimisation de la réaction de greffage

L'étude précédente a montré que la baisse de l'activité observée avec le catalyseur Pt-carbène était due à sa réaction avec un naphthalimide portant une fonction amino-alcène. Or, les amines forment de nombreux complexes avec les ions métalliques des éléments de transition. Les amines simples sont des ligands comparables à l'ammoniac. Les greffons utilisés peuvent donc être considérés comme des ligands bidentés pour ce complexe de platine. Il se formerait alors un complexe possédant une structure proche de celle représentée sur la Figure V.32. Une manière de limiter la formation de ce complexe est d'augmenter la distance entre la fonction amine et la double liaison. La stabilité d'un cycle est en effet dépendante de la longueur de celui-ci.^[38, 39] Les cycles très longs ne sont pas thermodynamiquement favorisés. La complexation du platine par l'amine et la fonction alcène devrait donc être défavorisée par un trop grand éloignement entre les deux sites.

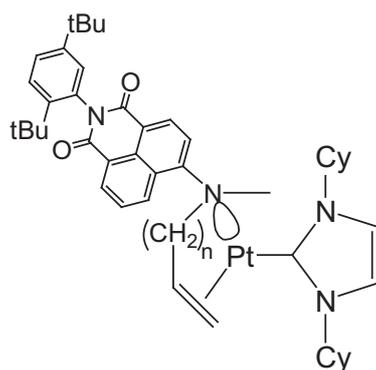


Figure V.32 : Structure chimique possible de l'intermédiaire formé pendant la réaction de greffage.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé la cinétique du greffage de différents greffons 4-amino-1,8-naphtalimide en faisant varier la longueur de la chaîne aliphatique de manière à limiter la formation du complexe avec l'amine pour les grandes longueurs de chaîne. Nous nous attendons à une vitesse de réaction plus importante avec les chaînes plus longues. Les résultats sont présentés sur le Tableau V.8.

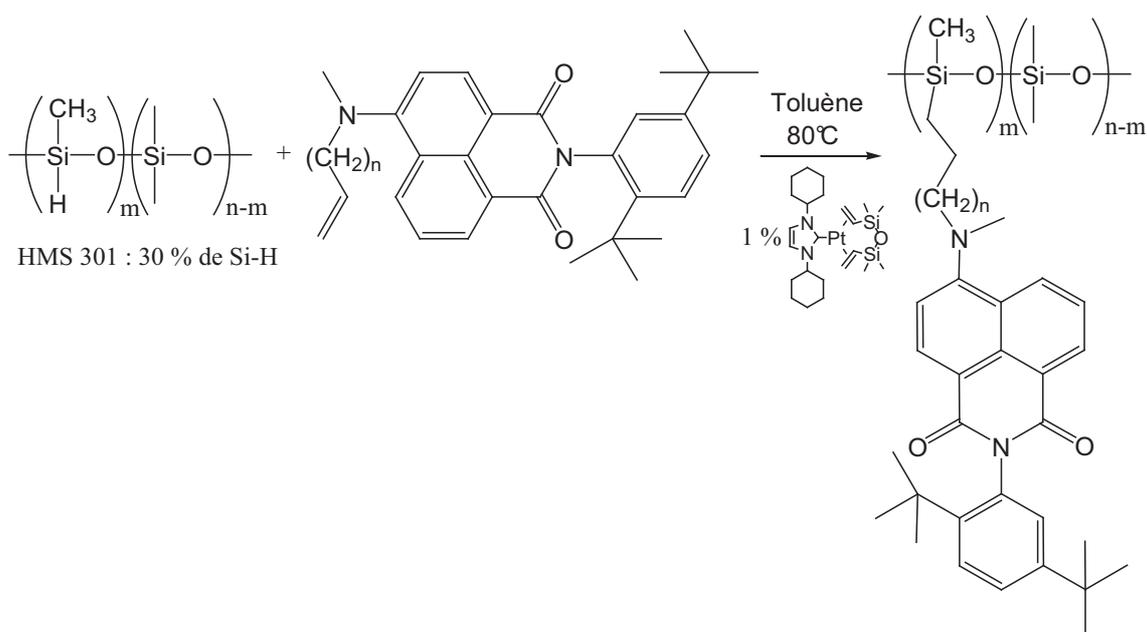


Figure V.33 : Réaction de greffage de plusieurs 4-amino-1,8-naphtalimide ($n = 1, 3, 9$)

n=	1	3	9
Temps de réaction	ξ		
1 jour	0,85	0,86	0,92
2 jours	0,92	0,94	0,99
5 jours	0,95	0,97	Réaction finie au bout de 51 h
7 jours	0,98	0,98	
14 jours	1	1	

Tableau V.8 : Influence de la longueur de la chaîne aliphatique sur la cinétique de l'hydrosilylation

Les cinétiques réalisées avec les trois 4-aminonaphtalimides montrent deux comportements différents. Pour les deux molécules avec une chaîne hydrocarbonée courte de type allyl et pentényl, nous obtenons une réaction lente, complètement terminée au bout de deux semaines de réaction. Nous observons, dans les deux cas, la formation de l'impureté en quantité non négligeable. Pour une chaîne oléfinique de type undécényl, la réaction est beaucoup plus rapide, puisque terminée en seulement 51h, soit en environ 7 fois moins de temps que pour les autres greffons. L'éloignement de la fonction alcène de l'amine semblent donc éviter la formation du complexe responsable de l'inhibition de la réaction. Dans ce cas, l'impureté est toujours formée durant la réaction, mais dans des quantités bien moins importantes. Ces traces d'impureté expliquent une réaction un peu plus lentes que dans le cas du greffage du 1-octène.

I.E.6.5 Greffage de l'allylhexafluoroisopropanol

La synthèse des copolymères contenant des motifs 4-amino-1,8-naphtalimide et des motifs hexafluoroisopropanol n'a pas posé de problème particulier avec le catalyseur Pt-carbène. Les deux greffons sont ajoutés en même temps au début de la réaction catalytique. Les durées de réactions sont identiques avec ou sans ajout de ce greffon car le temps de réaction est limité par le premier greffon. Aucune réticulation provoquant la formation d'un gel n'est observé avec ce catalyseur, contrairement à ce que est le cas lorsque l'on utilise le catalyseur de Karstedt.

Une évolution ultérieure du polymère synthétisé a cependant été observée lorsqu'on travaille avec l'allylhexafluoroisopropanol commercial sans purifier ce réactif. Une réticulation lente a été constatée au bout de plusieurs semaines. Cette évolution n'a pas été observée avec le réactif synthétisé au laboratoire. Il est donc nécessaire de procéder à une distillation du réactif commercial avant son utilisation.

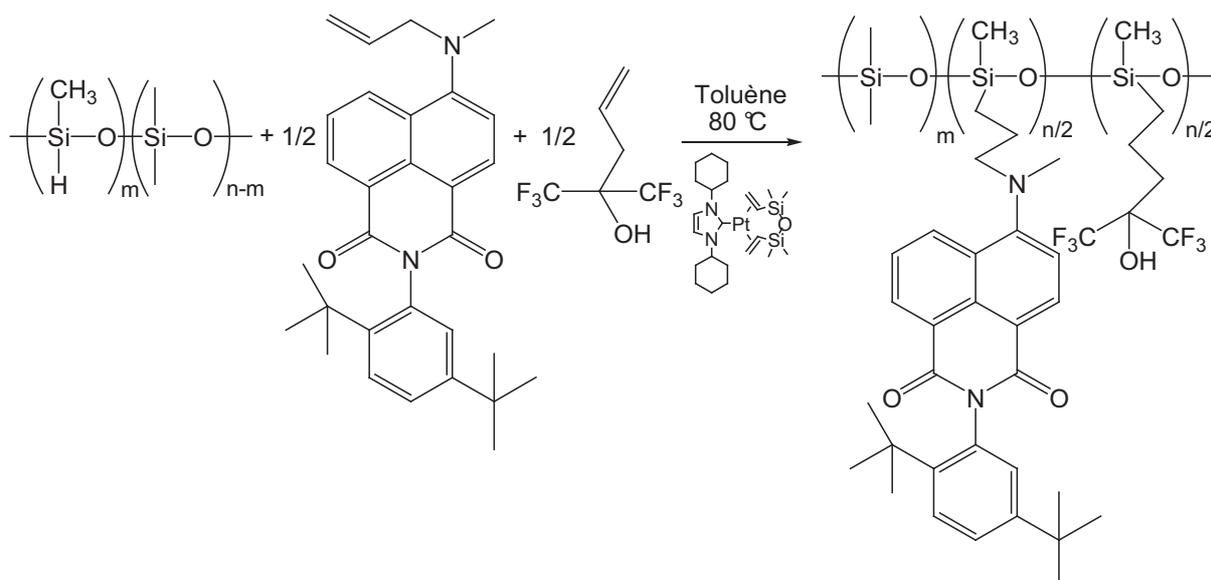


Figure V.34 : Réaction de greffage du 4-amino-1,8-naphtalimide et de l'allylhexafluoroisopropanol.

I.F Purification des polymères

En fin de réaction, il est nécessaire pour purifier les polymères obtenus de les séparer des composés de plus faibles masses. La méthode la plus couramment utilisée consiste à précipiter les polymères à une ou plusieurs reprises dans un solvant des monomères ou des greffons qui n'est pas un solvant du polymère. Une ou plusieurs précipitations permettent ainsi d'obtenir un polymère pur. Plusieurs essais ont été réalisés afin de trouver un solvant de ce type. Il n'a cependant pas été possible de trouver un tel solvant. Les solvants testés (méthanol, éthanol, cyclohexane ...) se sont révélés être soit des solvants des réactifs et du polymère soit non-solvants des deux composés. De plus, dans les non solvants, la récupération des polymères s'est révélée assez difficile car les polymères ne pouvaient pas être séparés par filtration et restaient le plus souvent en phase liquide. Nous avons donc cherché une autre méthode pour purifier les polymères.

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC ou GPC pour « chromatographie sur gel perméable » ou « Gel Permeation Chromatography » en anglais) est une méthode d'analyse couramment utilisée dans le domaine des polymères pour déterminer leur masse molaire moyenne. Contrairement aux méthodes de chromatographie conventionnelles, le phénomène physique permettant la séparation des différentes macromolécules constituant le polymère n'est pas basée sur l'affinité chimique avec le support, mais simplement sur la taille des macromolécules (leur volume hydrodynamique).^[40] En effet, suivant leur taille, les molécules éluées peuvent ou non pénétrer dans les billes poreuses dont sont remplies les colonnes. Cette méthode permet donc de séparer les molécules selon leur taille. Il est aussi possible d'utiliser ce type de chromatographie de manière préparative. La phase stationnaire est alors placée dans une colonne de chromatographie et le milieu réactionnel est déposé en haut de la colonne. De la même manière que pour la GPC analytique, les molécules de plus

gros volume hydrodynamique et donc généralement de plus grande masse sortent en premier. Les fractions obtenues sont étudiées par spectroscopie FTIR pour déterminer leur composition. Les bonnes fractions sont ensuite rassemblées et l'éluant (le THF) est évaporé, ce qui permet d'obtenir le polymère pur. Cette méthode nous a permis purifier de façon efficace les polymères synthétisés.

II Caractéristiques physico-chimiques des polymères synthétisés

II.A Notation

Afin de simplifier la désignation des polymères dans la suite de ce manuscrit nous avons introduit une nomenclature systématique. Chaque polymère sera désigné par un acronyme du type P*Si*-*XX*(*x*)-*YY*(*y*)... où *XX* nomme un premier greffon avec un taux de substitution de *x* % sur la chaîne. *YY* représente un éventuel deuxième greffon avec un taux de substitution de *y* %. *x+y* représente le pourcentage de fonctions hydrométhylsiloxane sur le copolymère de départ. Le reste étant des groupements diméthylsiloxane. La liste des substituants est donnée Figure V.35.

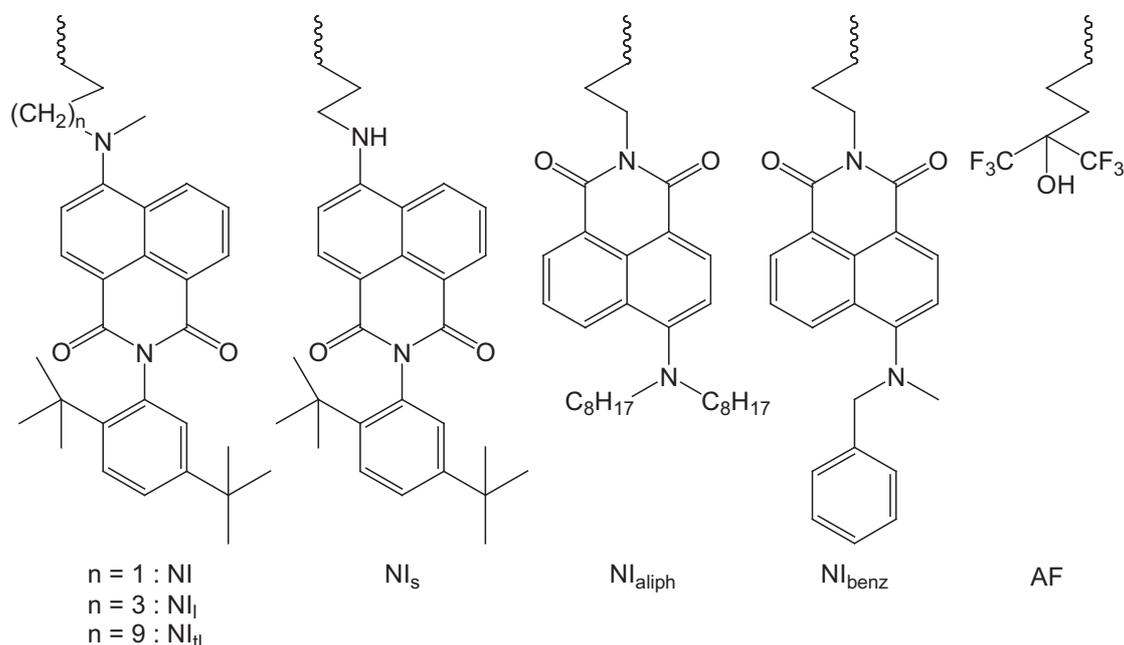


Figure V.35 : Liste des substituants des polymères synthétisés au cours de ce travail.

Les polymères les plus étudiés dans la suite de cette thèse seront les polymères P*Si*-*NI*(30) et P*Si*-*NI*(15)-*AF*(15) dont la structure est présentée Figure V.36.

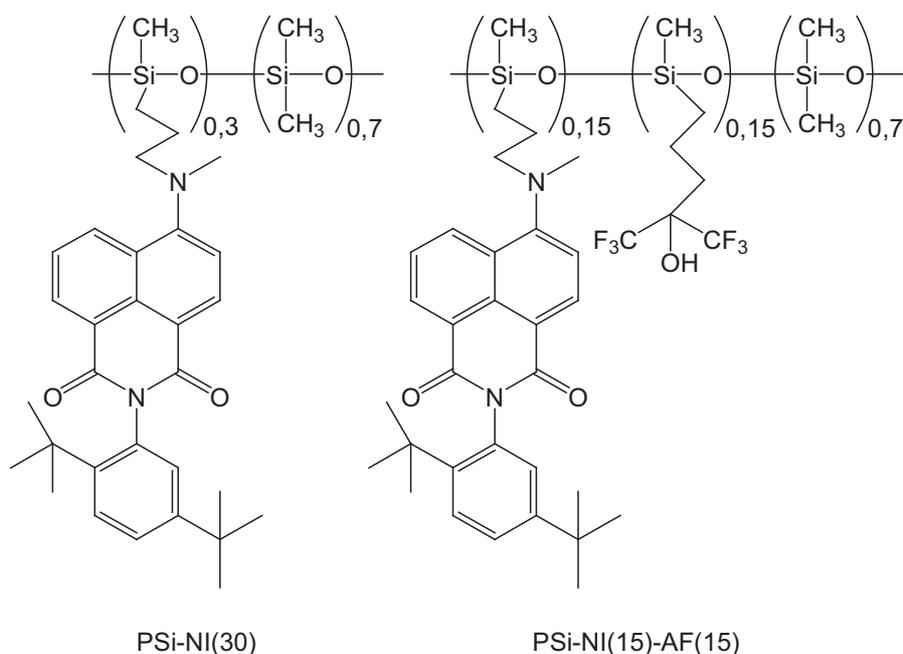


Figure V.36 : Structures chimiques de deux polymères étudiés en détail pendant ce travail.

II.B Caractérisation par spectrométrie infrarouge

Les polymères obtenus ont tout d'abord été caractérisés en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Leur structure étant très proche, leurs spectres sont très similaires. Afin de ne pas alourdir ce manuscrit, les bandes d'absorption seront attribuées uniquement pour les deux composés modèles PSi-NI(30) et PSi-NI(15)-AF(15), les autres spectres ne se différenciant que par la hauteur relative des bandes d'absorption. Les principales bandes caractéristiques de ces polymères sont représentées dans les Tableaux V.9 et V.10.

Bande IR (cm ⁻¹)	Intensité ^a	Attribution
2961	F	Si-CH ₃
2905	m	CH ₃
2870	m	CH ₂
1705	F	C=O (imide)
1667	F	C=O (imide)
1587	F	C=C (aromatique)
1260	F	Si-CH ₃ (sym)
1094	F (large)	Si-O-Si
1031	F large)	Si-O-Si

Tableau V.9 : Bandes IR caractéristiques du Polymère PSi-NI(30).

^a : F = Forte, m = moyenne

Bande IR (cm ⁻¹)	Intensité ^a	Attribution
3341	m (large)	OH
2962	F	Si-CH ₃
2905	m	CH ₃
2870	m	CH ₂
1705	F	C=O (imide)
1666	F	C=O (imide)
1587	F	C=C (aromatique)
1260	F	Si-CH ₃ (sym)
1212	f	C-F
1092	F (large)	Si-O-Si
1021	F large)	Si-O-Si

Tableau V.10 : Bandes IR caractéristiques du Polymère P*Si-NI*(15)-AF(15).

^a : F = Forte, m = moyenne, f = faible

De manière générale, lorsque la réaction est menée à terme, la bande correspondant à la vibration de la liaison Si-H n'est plus visible. Lorsque ce n'est pas le cas, une petite bande à 2150 cm⁻¹ peut subsister.

La présence de bandes correspondant aux vibrations de la fonction silanol n'est pas observée pour les polymères de type P*Si-NI* ne contenant pas de fonctions alcool fluoré. Pour les copolymères en contenant, il est difficile de conclure car les bandes de vibration du silanol seraient superposées à celles de la fonction alcool fluoré.

Les spectres infra-rouge obtenus sont donc en accord avec les structures attendues. Nous allons maintenant étudier les spectres obtenus par RMN ¹H pour confirmer ces premiers résultats.

II.C Caractérisation par spectrométrie RMN

II.C.1 RMN ¹H

II.C.1.1 Analyse générale des spectres RMN ¹H

La RMN du proton permet d'étudier en détail les structures des composés organiques. Pour les mêmes raisons que pour la spectroscopie FTIR, les spectres obtenus sont très proches les uns des autres. Ils ne se différencient que par l'intégration différente de certains massifs (les protons correspondant aux chaînes aliphatiques). Nous allons donc dans un premier temps nous intéresser uniquement au P*Si-NI*(30) et P*Si-NI*(15)-AF(15). Les spectres ont été réalisés sur un spectromètre à 300 MHz (Bruker AC300). Contrairement au spectres des greffons, les signaux des protons des polymères ne sont ici pas assez résolus pour permettre une détermination de la multiplicité de tous les signaux observés. Les spectres des greffons seront détaillés dans l'annexe A. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le Tableau V.11.

δ (ppm)	Multiplicité ^a	J (Hz)	Intégration	Attribution
0,08	m	-	^b	Si-CH ₃
0,53	m	-	2	Si-CH ₂ -R
1,27	s	-	9	C(CH ₃) ₃
1,30	s	-	9	C(CH ₃) ₃
1,84	m	-	2	Si-CH ₂ -CH ₂ -R
3,05	s	-	3	N-CH ₃
3,29	m	-	2	N-CH ₂ -R
6,98	d	7	1	C-H (phén)
7,16	m	-	1	C-H (napht)
7,42	d	7	1	C-H (phén)
7,56	d	8	1	C-H (phén)
7,65	m	-	1	C-H (napht)
8,46	m	-	1	C-H (napht)
8,50	m	-	1	C-H (napht)
8,59	m	-	1	C-H (napht)

Tableau V.11 : Déplacements chimiques et attribution des pics du spectre RMN ¹H du P*Si-NI*(30) (Solvant : CDCl₃).

^a : m = multiplet, s = singulet, d = doublet ; ^b : voir paragraphe suivant

Le spectre du P*Si-NI*(15)-AF(15) est très similaire avec l'apparition de trois multiplets supplémentaires à respectivement 1,60 ppm, 1,91 ppm et 3,61 ppm correspondant aux protons suivants (respectivement Si-CH₂-CH₂-R, CH₂-C(CF₃)₂-OH et C(CF₃)₂-OH).

Les spectres RMN ¹H des polymères synthétisés montrent que les greffons n'ont pas été dégradés pendant la réaction d'hydrosilylation. Les molécules greffées ont en effet des spectres très proches des molécules de départ. Cependant, un problème au niveau de la comparaison des protons des fonctions Si-CH₃ et des protons Si-CH₂ est observé.

II.C.1.2 Etude de l'intégration des protons en α du silicium

Si tout se passe de façon idéale lors d'une réaction d'hydrosilylation, le proton de la liaison Si-H est remplacé par un alcène. Lors du greffage, chaque proton d'une fonction silane est remplacé par un groupement de type Si-CH₂-R. Il est donc aisé d'obtenir le taux de substitution sur la chaîne polysiloxane en comparant les intégrations des différents protons en α des atomes de silicium, à savoir les protons des groupements Si-CH₃ et Si-CH₂-R qui résonnent respectivement à 0 ppm et 0,5 ppm.^[23] Le taux de substitution peut s'obtenir en comparant les spectres du copolymère de départ et du copolymère obtenu. Il est alors égal au rapport des protons Si-CH₂-R et du double de l'intégration des protons de la fonction Si-H, à intégration des protons Si-CH₃ identique.

$$\text{Taux de substitution} = \frac{\text{Int}(\text{Si}-\text{CH}_2-\text{R})_{\text{Produit}} / \text{Int}(\text{Si}-\text{CH}_3)_{\text{Produit}}}{2 \cdot \text{Int}(\text{Si}-\text{H})_{\text{Réactif}} / \text{Int}(\text{Si}-\text{CH}_3)_{\text{Réactif}}}$$

Cette méthode permet une prise en compte des fonctions triméthylsilyl en extrémité de chaîne. Les chaînes en questions ne sont en effet pas assez longues pour que la contribution de ces extrémités au signal à 0 ppm puisse être négligée.

Quel que soit les catalyseurs (Pt/C, catalyseur de Karstedt et Pt-carbène) et le polymère de départ utilisés (PS 120, HMS501, HMS301, HMS031), il a été impossible d'obtenir des copolymères possédant des taux de substitutions égaux à 100 %. Les taux de substitution obtenus sont présentés sur le Tableau V. 12.

Polymère	Catalyseur	Cinétique	Taux de substitution calculé (%)
PSi-NI(30)	Pt/C	lente	64
PSi-NI _i (30)	Karstedt	rapide	48
PSi-NI(30)	Pt-carbène	lente	51
PSi-NI _i (30)	Pt-carbène	lente	53
PSi-NI _{ti} (30)	Pt-carbène	rapide	67
PSi-NI(100)	Pt-carbène	lente	43
PSi-Oc(30)	Pt-carbène	rapide	72
PSi-NI _{aliph} (30)	Pt-carbène	rapide	58
PSi-NI _{benz} (30)	Pt-carbène	rapide	63

Tableau V. 12 : Influence de la nature du polymère et du catalyseur sur le taux de substitution calculé.

Les taux de substitution obtenus ne sont pas très bons, et ceci quelque soit le catalyseur utilisé. Cependant, on peut observer que le catalyseur Pt/C donne les meilleurs résultats. De plus, une très nette amélioration de ce taux de substitution peut être observée avec le catalyseur Pt-carbène dans les réactions qui se révèlent rapide. Contrairement au catalyseur de Karstedt qui donne un taux de substitution relativement faible malgré une réaction très rapide, les deux réactions rapides mettant en jeu le catalyseur Pt-carbène donnent de bien meilleurs résultats. Les réactions de greffage rapides (la synthèse des PSi-NI_{ti}(30), PSi-Oc(30), PSi-NI_{al}(30), PSi-NI_{benz}(30)) ont des taux de greffages plus élevés, même parfois plus élevés qu'avec le Pt/C. Dans le cas du catalyseur Pt-carbène, le taux de substitution semble donc être grandement influencé par la vitesse de réaction. La chute de ce taux de substitution est alors certainement due à une réaction secondaire dont la vitesse n'est pas influencée par l'activité du catalyseur pour la réaction d'hydrosilylation.

Plusieurs phénomènes peuvent expliquer ces faibles taux de substitution. En effet deux réactions secondaires peuvent provoquer la disparition de fonctions silane sans que l'on puisse observer l'apparition de groupements Si-CH₂-R :

Addition α/β : L'hydrosilylation d'une fonction allyle par un groupe Si-H peut donner lieu à deux types d'addition, l'addition α et l'addition β , comme le montre la Figure V.37.

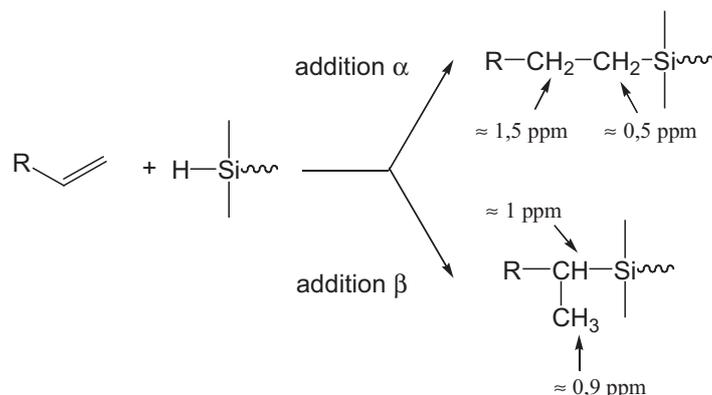


Figure V.37 : Addition α/β lors de l'hydrosilylation d'une fonction allyle par un groupe Si-H. Déplacements chimiques attendus en RMN ¹H des protons correspondant aux motifs de l'addition α et β .

Dans le cas d'une addition β , les protons méthyliques apparaissent en RMN ¹H sous la forme d'un doublet vers 0,9 ppm.^[41] Quelque soit le catalyseur utilisé pour la réaction de greffage, les spectres des copolymères obtenus montrent une faible bande vers 0,9 ppm. La largeur de cette bande ne permet pas de différencier les deux types de protons dus à l'addition β . Ce pic représente donc quatre protons. Le pic à 1 ppm est observé pour les polymères synthétisés à l'aide du catalyseur de Karstedt ainsi que pour les polymères contenant les greffons NI et NI₁ synthétisés avec le catalyseur Pt-carbène. Le pic intègre dans ces cas là pour environ 0,4 protons. Nous pouvons donc estimer qu'il y a alors environ 10 % d'addition β . Avec le catalyseur Pt/C et le greffon NI₁₁ greffé à l'aide du catalyseur Pt-carbène, aucun pic caractéristique de l'addition β n'est observé. Nous avons donc vu que l'addition β est soit inexistante soit trop peu importante pour expliquer à elle seule le faible taux de substitution observé.

Hydrolyse de la fonction silane : Les fonctions silanes sont relativement instables en présence d'eau. L'eau provoque en effet une hydrolyse de la fonction silane en une fonction silanol. Les fonctions ainsi formées sont elles aussi réactives et se condensent pour former des ponts entre les chaînes polymères. Ces réactions nuisent à la qualité du polymère final obtenu car elles peuvent provoquer une réticulation des chaînes polymères et donc la formation d'un gel insoluble.

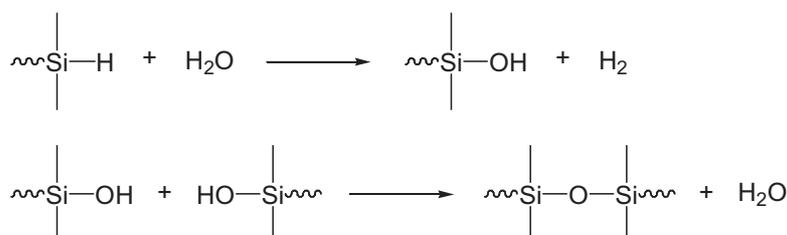


Figure V.37 : Réaction d'hydrolyse et de condensation d'une fonction silane.

Cette réaction pourrait expliquer les faibles taux de substitution obtenus lors de nos réactions de greffage. Les réactions ont pourtant été effectuées sous argon avec du toluène fraîchement distillé sur sodium. De plus, aucune bande correspondant à la présence d'une fonction silanol n'a été observée en infrarouge à aucun moment de la réaction. Afin d'élucider cette réaction secondaire, il est nécessaire d'étudier les spectres RMN ^{29}Si des différents polymères synthétisés.

II.C.2 RMN ^{29}Si

La RMN du ^{29}Si permet d'étudier l'environnement des atomes silicium. Il est en particulier possible de déterminer la nature des atomes qui sont accrochés au silicium. Si un atome de silicium est entouré de deux atomes d'oxygène, on parle de motif D. Si, en revanche, un atome de silicium est entouré de trois atomes d'oxygène, on parle alors de motif T. En RMN du ^{29}Si , les atomes de silicium dans des motifs D résonnent vers -25 à -20 ppm alors que les motifs T résonnent vers -55 à -60 ppm.^[42] Il est donc possible de les différencier. Cependant, le temps de relaxation du ^{29}Si est très long et les spectres obtenus sont souvent assez bruités.

Les spectres RMN ^{29}Si de six différents polymères (Psi-NI(30) synthétisé avec les trois catalyseurs, PSiNI(15)-AF(15), PSiNI_q(30) synthétisés avec le Pt-carbène) ont été effectués par Patrick Judenstein et Jean Pierre Baltaze au laboratoire de RMN en milieu orienté de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMO). Le but est ici de vérifier l'éventuelle présence de motifs T au sein de ces polymères. A cause du haut niveau de bruit, il a été difficile de tirer des conclusions définitives de ces spectres RMN même s'il semble y avoir un signal faible à -56 ppm pour certains polymères testés. Même si les spectres RMN ^{29}Si obtenus ne permettent pas de conclure de façon certaine, l'hypothèse de l'existence de réactions d'hydrolyse-condensation des fonctions silanes reste plausible pour expliquer la différence entre les taux de substitution effectif et théorique obtenues en RMN du ^1H .

II.D Propriétés thermiques des polymères synthétisés

II.D.1 Analyse enthalpique différentielle (AED)

L'évaluation de la température de transition vitreuse des polymères synthétisés au cours de cette thèse est importante pour quantifier leur capacité à être perméable au composés gazeux et en particulier aux molécules que l'on cherche à détecter, dans notre cas, le 2,4-DNT.

La détermination de cette valeur expérimentale pour les polymères a été problématique. Deux caractéristiques rendent en effet difficile la détermination de cette grandeur :

- Dans la très grande majorité des cas, les polymères synthétisés possèdent des températures de transition vitreuse (T_G) très basses (inférieures à l'ambiante). Ils se présentent en effet presque tous sous forme de pâtes très visqueuses, caractéristiques de polymères de T_G inférieure à l'ambiante.
- La différence de capacité calorifique (ΔC_p) des deux états est très faible (de l'ordre de $0,5 \text{ J.g}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ contre par exemple $2,5\text{-}3,0 \text{ J.g}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ pour le polystyrène).

Nous avons donc dans un premier temps estimé la température de transition vitreuse de nos polymères par leur état à température ambiante en fonction de leur taux de substitution théorique. Nous observons que l'état des polymères est grandement influencé par ce taux. Les polymères P*Si*-NI(100) et P*Si*-NI(50) sont des solides cassants, P*Si*-NI(30) est un solide caoutchoutique alors que le P*Si*-NI(3) est un liquide visqueux. En diminuant le taux de substitution, un phénomène de « plastification interne » est observé. La dilution du chromophore sur la chaîne permet une augmentation du volume libre³ de ces polymères. Les chaînes polymères sont alors plus mobiles, ce qui entraîne une diminution de la température de transition vitreuse.^[40] C'est aussi la présence de ces volumes libres qui permet la diffusion des molécules dans la matrice polymère. Le même phénomène est observé pour les polymères comportant des greffons de type ANI et des greffons de type hexafluoroisopropanol. Alors que le P*Si*-NI(50)-AF(50) est un solide cassant, le P*Si*-NI(15)-AF(15) est un solide caoutchoutique.

Afin de confirmer ces premières observations, nous avons déterminé la température de transition vitreuse de certains de ces polymères par AED. Les mesures ont été effectuées sur un appareil DSC 7 de Perkin Elmer et dans certains cas sur un appareil DSC 2920 MDSC V2.6A de TA instrument. Le premier appareil appartient au laboratoire et est limité à une température de -40 °C pour les basses températures et à une température effective de -10 °C pour la détermination d'une T_G . Le second appartient au Laboratoire de Physicochimie des Polymères et Milieux Dispersés de l'ESPCI. Il est beaucoup plus sensible et peut travailler avec des températures allant jusqu'à -120 °C pour une température basse de travail de -100 °C .

³ Pour cause de respect des angles de valence, les chaînes macromoléculaires ne peuvent pas occuper tout l'espace à l'intérieur du polymère. Une partie du volume qu'ils remplissent n'est pas occupé par les atomes constitutifs. Pour s'en convaincre, il suffit de constater que le volume occupé par une solution d'un polymère est inférieur à la somme des volumes de chacun des constituants.

Polymère	T _G
PSi-NI(100)	137 °C ^a
PSi-NI(50)	33 °C ^a
PSi-NI(30)	6,5 °C ^b
PSi-NI(15)-AF(15)	-46,3 °C ^b

Tableau V. 13 : Températures de transition vitreuse des différents polymères
^a : déterminé avec le DSC7, ^b : déterminée avec le DSC 2920 MDSC V2.6A

Les valeurs obtenues pour les T_G de nos polymères sont cohérentes avec les observations précédentes. Les polymères PSi-NI(30) et PSi-NI(15)-AF(15) possèdent en effet une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante alors que PSi-NI(50) et PSi-NI(100) qui paraissent cassant à température ambiante, ont une T_G supérieure à la température ambiante. Nous étudierons donc en priorité PSi-NI(30) et PSi-NI(15)-AF(15) qui doivent posséder une meilleure perméabilité aux gaz.

II.D.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La stabilité en température des polymères PSi-NI(30) et PSi-NI(15)-AF(15) a été étudiée par analyse thermogravimétrique sur un appareil TGA 7 de Perkin Elmer. Les différentes températures caractéristiques de leur dégradation thermique sont représentées sur le Tableau V.14. Les mesures ont été effectuées à une vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹ sous air.

Polymère	T ₁ ^a (°C)	T ₂ ^b (°C)	T ₃ ^c (°C)	Résidu à 604 °C (%)
PSi-NI(30)	138	421	600	47
PSi-NI(15)-AF(15)	88	206	441	31

Tableau V.14 : Analyse thermogravimétriques des copolymères synthétisés

^a : T. de début de décomposition ; ^b : T. à 5 % de perte de masse

^c : T. à 50 % de perte de masse

La comparaison des thermogrammes de ces deux polymères montre une plus grande stabilité du PSi-NI(30) par rapport au PSi-NI(15)-AF(15). Alors que le premier ne présente pas de perte de masse avant 138 °C, le deuxième commence à se dégrader sous air à partir de 88 °C. De même, les autres températures caractéristiques de cette dégradation sont plus basses dans le cas du PSi-NI(30). Cette stabilité plus faible du PSi-NI(15)-AF(15) peut s'expliquer par la présence du groupement hexafluoroisopropanol dont la fonction alcool peut s'oxyder provoquant la dégradation du polymère.

Afin de diminuer les temps de réponse des capteurs, il est d'usage de chauffer le film sensible à des températures de l'ordre de 60 à 80 °C pour désorber plus rapidement le polluant. Bien que le PSi-NI(30) et le PSi-NI(15)-AF(15) désorbent facilement à température

ambiante (voir chapitre 6), ils montrent une stabilité thermique suffisante qui autorise de les porter respectivement à 100 °C et à 60 °C sans problème.

Les spectres FTIR des résidus après chauffage à 600°C montrent les bandes caractéristiques des polysiloxanes et de la fonction silanol. Ainsi, les résidus sont majoritairement constitués de chaînes polysiloxanes très certainement coupées comme le montre la présence des fonctions silanol. En revanche, les bandes caractéristiques des fonctions des greffons ne sont plus visibles. Ceci est cohérent avec le fait que les liaisons C-C sont moins stables que les fonctions Si-O ($E_{\text{Si-O}}=443,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ contre $E_{\text{C-C}}=345,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

III Caractéristiques photophysiques des polymères synthétisés

III.A Etude en film

III.A.1 Généralités sur la fluorescence des polymères synthétisés en film

Les déclins de fluorescence des polymères P*Si-NI*(30), P*Si-NI_i*(30), P*Si-NI*(3) ont été mesurés en film à leur maximum d'absorption et sont présentés Figure V.39. Les trois déclins obtenus sont très proches. Les déclins ne sont pas monoexponentiels à cause des transferts d'énergie comme cela sera détaillé plus loin. Les durées de vie moyennes restent longues pour un fluorophore en phase condensée et sont présentées sur le Tableau V. 15.

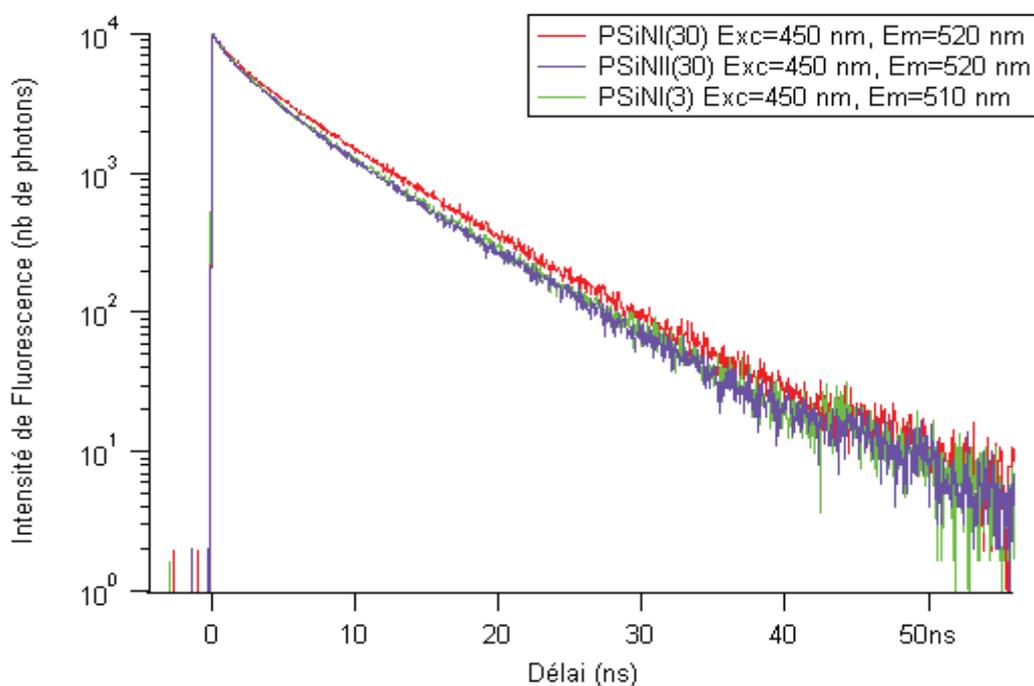


Figure V.39 : Déclins de fluorescence au maximum d'émission des polymères étudiés en film.

Polymère	λ_{Abs}^{Max}	λ_{Em}^{Max}	Durées de vie (ns) Ajustement biexponentiel	Durée de vie moyenne (ns)
PSiNI(30)	416 nm	520 nm	6,4 ns (75 %) 1,5 ns (25 %)	5,2 ns
PSiNI ₁ (30)	417 nm	520 nm	6,0 ns (65 %) 1,5 ns (35 %)	4,4 ns
PSiNI(3)	407 nm	508 nm	6.1 ns (65 %) 1,5 ns (35 %)	4,5 ns

Tableau V. 15 : Propriétés spectroscopiques en film des polymères étudiés.

III.A.2 Etude des transferts d'énergie dans les films de polymère

III.A.2.1 Etude de la relaxation d'anisotropie

Les propriétés spectroscopiques en film ont été déterminées pour trois polymères différents afin d'étudier les transferts d'énergie entre chromophores. Nous en avons déduit des informations sur l'organisation des molécules de fluorophores dans la matrice polymère. Dans un premier temps, la relaxation de l'anisotropie a été mesurée. Les courbes obtenues sont présentées Figure V.40.

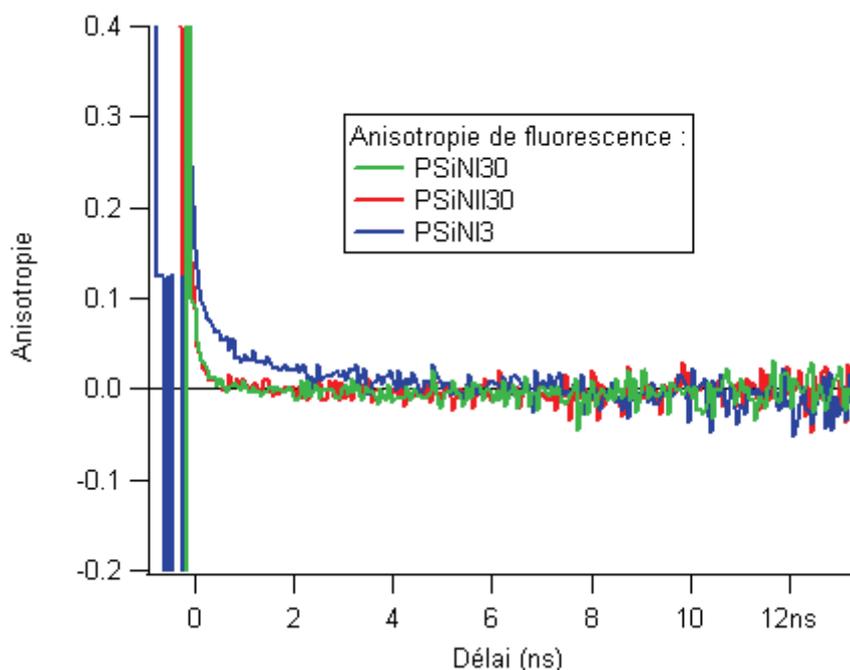


Figure V.40 : Déclins de l'anisotropie de fluorescence résolu dans le temps pour les trois polymères étudiés ($\lambda_{exc} = 450 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 520 \text{ nm}$).

La relaxation de l'anisotropie de fluorescence des polymères PSiNI(30) et PSiNI_l(30) est de respectivement 270 ps et 150 ps. Ce temps est court devant le temps de relaxation d'un groupe pendant d'un polymère (typiquement 10 ms^[43]). Cette relaxation se fait donc par transfert d'énergie aux plus proches voisins de type Förster. Cette observation est en accord avec le fait que les fluorophores sont très concentrés dans ce polymère. Il y a dépolariation de la fluorescence lorsqu'il y a transfert d'énergie entre des chromophores dont les moments de transition ne sont pas parallèles. Le temps caractéristique de cette dépolariation est égal au temps de saut au premier voisin.^[44] Nous mesurons donc un temps de saut au premier voisin d'environ 200 ps. Il est possible de comparer cette valeur à la durée de vie de fluorescence que est d'environ 5 ns. Cela indique que l'excitation explore 25 chromophores avant d'être réémise. Si un de ces chromophores est en contact avec un inhibiteur de fluorescence, par exemple le 2,4-DNT, il y a extinction de la fluorescence. Ce phénomène de transfert d'énergie multiplie par 25 la probabilité de rencontre de l'excitation et du 2,4-DNT. Mais il est possible que l'excitation soit piégée avant de parcourir toutes ces molécules.

Pour le PSiNI(3), le comportement est plus complexe, l'anisotropie de fluorescence des deux tiers des molécules fluorescentes relaxe très vite dans des temps similaires aux deux autres polymères plus concentrés en fluorophore. Un autre tiers de ces molécules relaxe selon un temps beaucoup plus long (déclin biexponentiel : $\tau_1 = 2,02 \text{ ns} : 33 \%$, $\tau_2 = 190 \text{ ps} : 66 \%$). Ce polymère possède donc deux domaines à l'état condensé. Le premier est constitué d'amas de fluorophores qui se comportent photophysiquement de la même manière que les polymères concentrés. Le second est constitué de fluorophores isolés dans la matrice polysiloxane. Ceux-ci ont un comportement complètement différent. Cette interprétation est en accord avec les spectres de fluorescence stationnaires. Le spectre du

PSiNI(3) peut en effet être vu comme la superposition d'un spectre présentant un maximum à 495 nm et d'un spectre identique à celui du PSiNI(30), correspondant aux fluorophores sous forme d'agrégats. De cette manière, la fluorescence du PSiNI(3) à 508 nm provient alors pour 30% du spectre estimé des molécules isolées et pour 70 % du spectre des molécules agrégées.

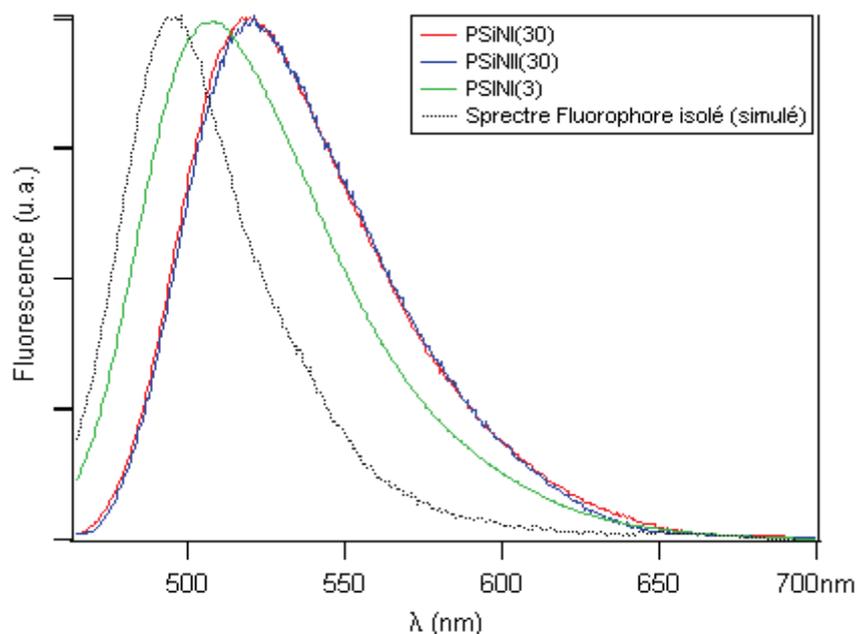


Figure V.41 : Spectres de fluorescence stationnaire en émission des trois polymères étudiés et décomposition du spectre du PSiNI(3) ($\lambda_{exc} = 450$ nm)

III.A.2.2 Etude du phénomène de solvation

Les déclin de fluorescence de ces polymères ont ensuite été effectués à plusieurs longueurs d'onde. Les déclin « dans le bleu » présentent une composante rapide alors que ceux « dans le rouge » montrent une augmentation de leur fluorescence au début du déclin due à un transfert d'énergie. La fluorescence décline ensuite normalement (Figure V.42). Ces courbes sont caractéristiques d'un phénomène de solvation.

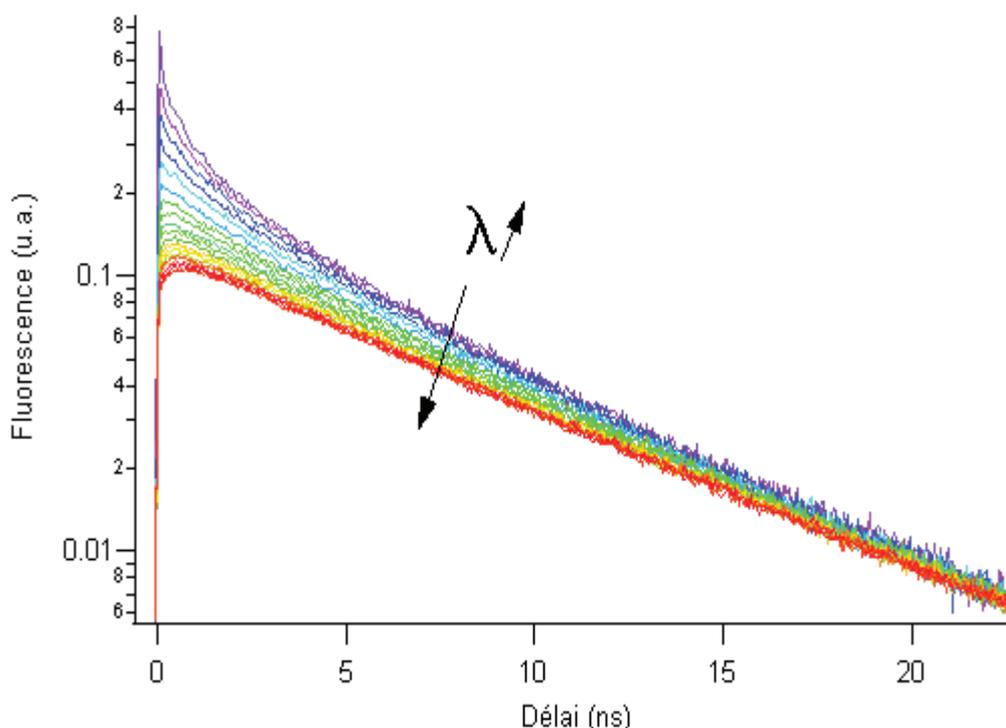


Figure V.42 : Evolution des déclinés de fluorescence du P-Si-NI(30) en fonction de la longueur d'onde d'observation.

Afin de mettre en évidence ces phénomènes, nous avons pratiqué une Analyse en Composantes Principales (ACP)^[45] sur ces familles de déclinés. L'analyse en composantes principales est une méthode mathématique très utilisée pour l'étude de grands ensembles de données. Les calculs matriciels réalisés lors d'une ACP permettent de réduire la quantité totale de données grâce à la création d'une nouvelle base de vecteurs mieux adaptée aux données expérimentales. Ainsi, un ensemble de n vecteurs de données expérimentales donnera un ensemble de n vecteurs propres ou composantes principales (CP). A chacune de ces CPs est ensuite associée une valeur propre ou variance qui représente l'importance de chaque vecteur pour l'ensemble des données. Dans les faits, la très grande majorité des informations est contenue dans les premières CPs, les autres représentant en réalité le bruit de la mesure. Cette pondération permet alors de retirer les données superflues. En résumé, dans notre cas, l'ACP permet d'extraire d'un grand nombre de courbes expérimentales quelques courbes, combinaisons linéaires des précédentes, qui représentent de la meilleure façon les phénomènes observés. Les données sont ainsi filtrées pour éliminer le bruit.

L'algorithme utilisé a permis de décrire les n déclinés obtenus expérimentalement (26 dans le cas du P-Si-NI(30)) comme la combinaison linéaire de n composantes principales. Pour chacune de ces composantes, la fraction de la variance totale qu'ils décrivent a ensuite été calculée. Dans notre cas, nous constatons que deux d'entre elles décrivent 93 % de la variance totale (Figure V.43) et donc 93 % de l'information totale. Nous admettrons que les déclinés observés sont des combinaisons linéaires des deux composantes principales et qu'elle correspondent aux deux processus chimiques qui ont lieu et que le reste n'est que bruit.

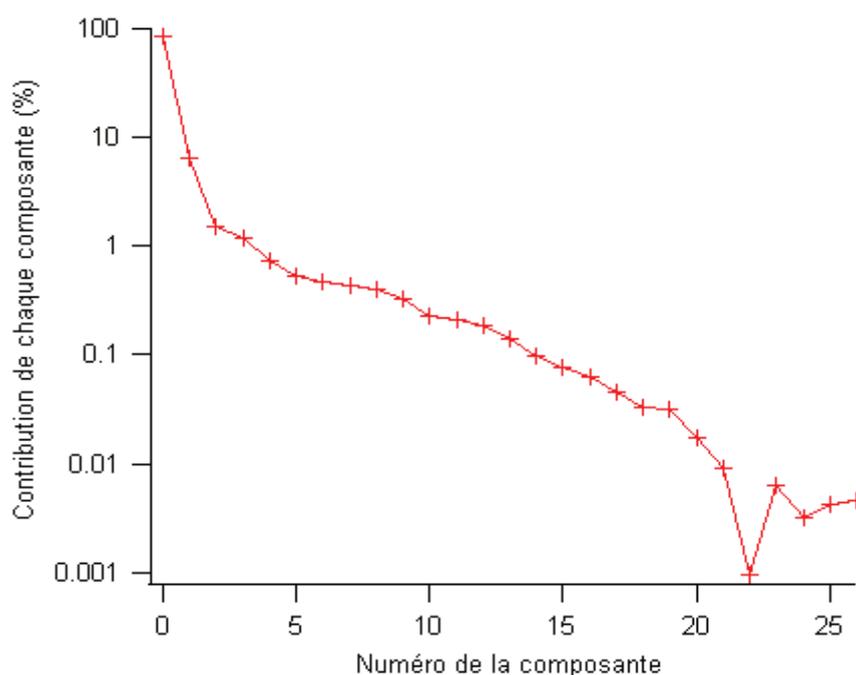


Figure V.43 : Contribution de chaque composante à la variance totale des déclinés obtenus (exemple du PSiNI_i(30)) Pour une meilleur lisibilité, l'axe des ordonnées est en échelle logarithmique.

Il est aussi possible d'arriver à la conclusion que seul deux processus chimiques contribuent à une évolution spectrale en montrant l'existence d'un point isobestique sur les spectres transitoires normalisés par le spectre de fluorescence stationnaire.^[46] Les résultats obtenus sont très similaires aux précédents et ne sont pas décrits dans ce manuscrit.

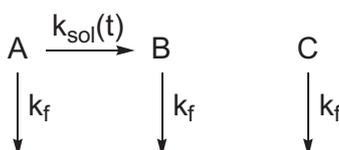


Figure V.44 : Représentation schématique du modèle utilisé.

Afin d'expliquer les deux processus chimiques que nous observons, un modèle plus complexe a été mis en place. Ce modèle décrit les polymères en utilisant trois types de molécules fluorescences différentes selon leur environnement. Nous les noterons A, B et C. Les molécules A et B sont situées au sein de la matrice polymère dans des zones où le fluorophore est concentré. La molécule A relaxe en la molécule B selon une constante de vitesse k_{sol} par un transfert de type Förster. La constante k_{sol} peut selon les cas dépendre ou non du temps. Dans un soucis de généralisation, nous la prendrons dans un premier temps dépendante du temps. La molécule B ne se forme qu'à partir de A et pas directement par absorption de lumière à partir de l'état fondamental ($[B]_0=0$). En revanche, la molécule C est isolée et a donc une fluorescence indépendante des autres fluorophores. L'introduction de cette molécule C a été rendue nécessaire pour tenir compte de la différence de fluorescence entre les polymères PSiNI(30) et PSiNI(3). Enfin, comme nous l'avons vu dans le chapitre 4,

la durée de vie de fluorescence des ANI tertiaires n'est que très peu perturbée par le fait de se trouver en environnement concentré ou dilué, nous supposons donc que la constante de vitesse de fluorescence k_f est la même pour les trois molécules. Ce modèle est résumé sur la Figure V.44.

Selon le modèle utilisé, les vitesses de disparition des entités A, B et C s'expriment de la manière suivante :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_f[A] - k_{sol}(t)[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_f[B] + k_{sol}(t)[A]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = -k_f[C]$$

L'intégration de ces équations permet d'obtenir l'évolution de la concentration en espèce à l'état excité et en chaque espèce A, B et C en fonction du temps :

$$[A] + [B] + [C] = ([A]_0 + [C]_0) \exp(-k_f t) = ([A]_0 + [C]_0) f_1(t)$$

$$[A] = [A]_0 \exp\left(-\left(k_f + \int_0^t k_{sol}(x) dx\right)t\right) = [A]_0 f_2(t)$$

$$[C] = [C]_0 \exp(-k_f t) = [C]_0 f_1(t)$$

$$[B] = ([A]_0 + [C]_0) f_1(t) - [A]_0 f_2(t) - [C]_0 f_1(t) = [A]_0 (f_1(t) - f_2(t))$$

en posant : $f_1(t) = \exp(-k_f t)$

$$f_2(t) = \exp\left(-\left(k_f + \int_0^t k_{sol}(x) dx\right)t\right)$$

Si l'on considère maintenant l'intensité de la fluorescence émise à une longueur d'onde précise, celle-ci s'exprime par les concentrations en chaque état excité multipliées par une constante qui rend compte du rendement de fluorescence de chacune de ces espèces à la longueur d'onde où l'on se place. Nous avons donc :

$$I_{470}(t) = \Phi_{470-A}[A] + \Phi_{470-B}[B] + \Phi_{470-C}[C]$$

$$I_{570}(t) = \Phi_{570-A}[A] + \Phi_{570-B}[B] + \Phi_{570-C}[C]$$

Les expressions des concentrations en états excités permettent d'obtenir l'expression de ces intensités en fonctions des déclin $f_1(t)$ et $f_2(t)$:

$$I_{470}(t) = f_1(t) \cdot (\Phi_{470-B}[A]_0 + \Phi_{470-C}[C]_0) + f_2(t) \cdot (\Phi_{470-A}[A]_0 - \Phi_{470-B}[A]_0)$$

$$I_{470}(t) = \alpha_{470} \cdot f_1(t, \lambda) + \beta_{470} \cdot f_2(t)$$

$$I_{570}(t) = f_1(t) \cdot (\Phi_{570-B}[A]_0 + \Phi_{570-C}[C]_0) + f_2(t) \cdot (\Phi_{570-A}[A]_0 - \Phi_{570-B}[A]_0)$$

$$I_{570}(t) = \alpha_{570} \cdot f_1(t, \lambda) + \beta_{570} \cdot f_2(t)$$

avec α_{470} , β_{470} , α_{570} et β_{570} , quatre constantes

D'un point de vue physique, $f_1(t)$ est une fonction qui ne tient compte que de la fluorescence des chromophores. En revanche, $f_2(t)$ est une fonction qui tient compte des deux processus de disparition (fluorescence et solvation). Cette dernière devient rapidement négligeable devant f_1 . Ainsi, $I_{470}(t) \rightarrow \alpha_{470} \cdot f_1(t)$ et $I_{570}(t) \rightarrow \alpha_{570} \cdot f_1(t)$. Il est possible d'ailleurs d'observer que les courbes de déclin à 470 et 570 nm deviennent parallèles pour des temps longs (Figure V.45). Le calcul du rapport $\alpha_{470}/\alpha_{570}$ conduit à :

$$I_{470} - \frac{\beta_{470}}{\beta_{570}} I_{570} = (\alpha_{470} + \alpha_{570} \frac{\beta_{470}}{\beta_{570}}) f_2(t)$$

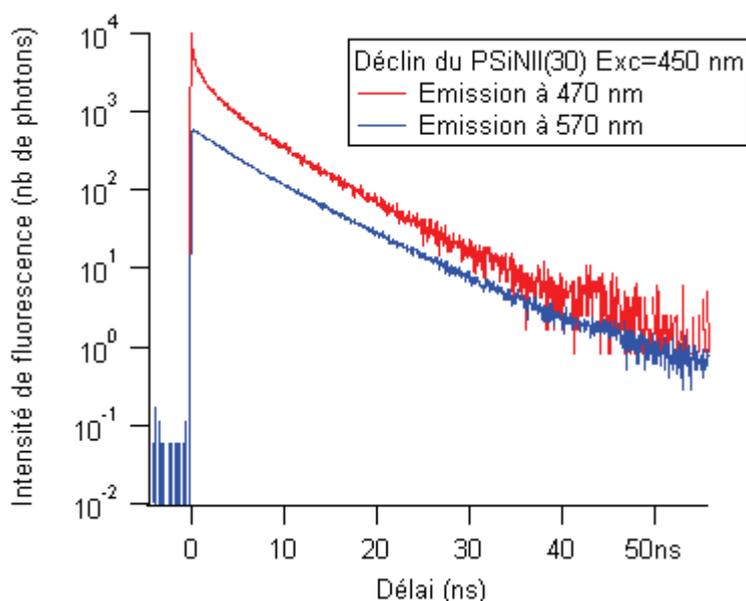


Figure V.45 : Déclins de fluorescence du PSiNII(30) à 470 nm et 570 nm.

La courbe obtenue permet de calculer la vitesse du processus de solvation. Il est possible de remplacer avantageusement I_{450} et I_{550} par les deux composantes principales extraites de l'analyse. Elles ont les mêmes dépendances en $f_1(t)$ et $f_2(t)$ mais ces composantes qui sont des moyennes de tous les déclin effectués contiennent moins de bruit. La différence de ces composantes principales permet d'obtenir une expression de $f_2(t)$ et donc de la cinétique de solvation de l'excitation. La courbe obtenue est présentée sur la Figure V.46.

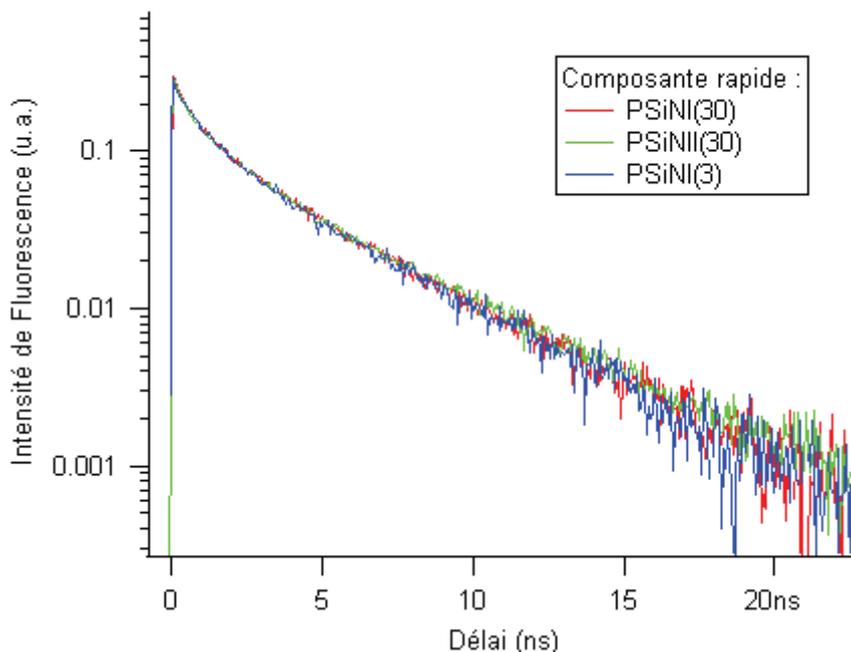


Figure V.46 : Composantes rapides des déclin de fluorescence des polymères.

Nous observons une composante rapide $f_2(t)$ complexe. Ceci confirme que k_{sol} dépend bien du temps. Ce déclin aurait dans le cas contraire été monoexponentiel. La dépendance de cette constante de solvation avec le temps est décrite dans au moins deux cas :

- les transferts de Förster entre une molécule excitée et un piège sans phénomène de diffusion^[47]
- lorsque l'on observe les premiers instants de la diffusion.^[47]

Nous observons un temps moyen de solvation de 2 ns. Il est possible d'envisager deux mécanismes qui contribuent à cette solvation :

- la réorganisation du polymère autour de l'état excité
- la diffusion de l'excitation vers les chromophores de plus en plus bas en énergie.

Nous observons exactement la même cinétique de solvation pour les trois polymères (Figure V.46). Ceci confirme la séparation de phase que nous observons dans le PSiNI(3) avec deux types de chromophores : des chromophores rassemblés qui se comportent comme dans le PSiNI(30) et des chromophores isolés. Ces chromophores isolés ne se solvatent pas car dans le cas contraire, on observerait un temps de solvation qui leur serait propre et la courbe obtenue serait différente. Cela justifie l'hypothèse que C ne se solvate pas. De plus, le polymère PSiNI(3) a une viscosité très différente de celle de PSiNI(30) et PSiNI_i(30) pourtant tous les trois présentent une cinétique de solvation identique. Nous pensons donc que le processus de solvation se fait par transfert d'énergie sans réorganisation du polymère. La « solvation » que nous observons est due à la diffusion préférentielle de l'excitation vers les chromophores les plus stabilisés du voisinage de la molécule excitée.

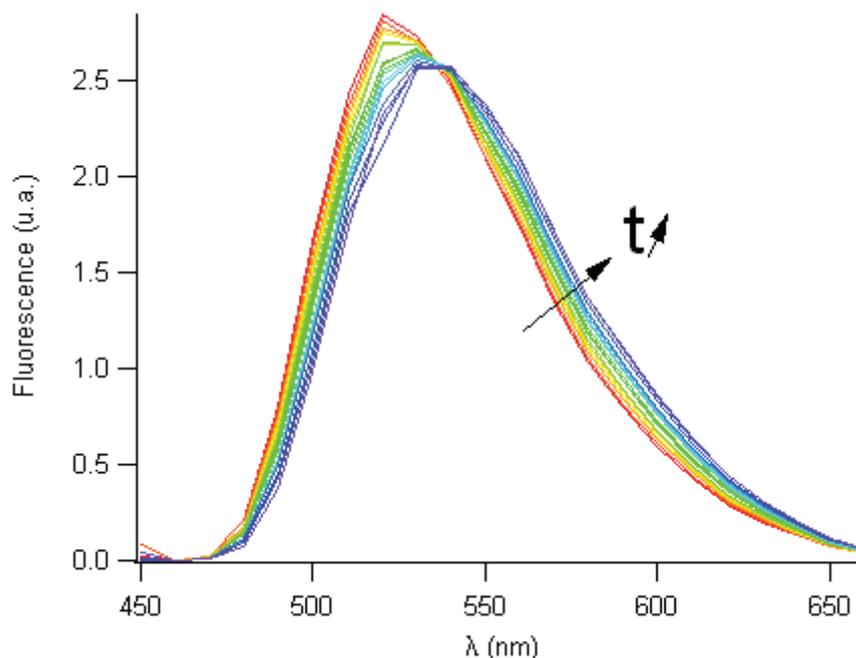


Figure V.47 : Evolution du spectre d'émission en fonction du temps écoulé depuis l'excitation

La Figure V.47 montre un déplacement du maximum du spectre pendant la solvation de PSiNI(30) de 522 nm à 535 nm. Si on assimile ceci à l'énergie de stabilisation, elle correspond à 10^{-20} kJ/molécule soit deux fois l'énergie thermique à 300 K. Ceci n'est pas suffisant pour que l'excitation reste localisée dans un site et nous pouvons penser que le nombre de chromophores visités dans la durée de la fluorescence est $\tau_f/\tau_{rel} = 25$ et non $\tau_{sol}/\tau_{rel} = 10$.

III.A.3 Rendement de fluorescence à l'état solide

Le rendement quantique de fluorescence est une donnée essentielle pour caractériser nos couches sensibles car, d'une part, il détermine le niveau du rapport signal sur bruit et d'autre part, plus le rendement quantique est élevé, plus il est possible d'utiliser des couches de polymère d'épaisseur faible. On peut de ce fait s'attendre à un temps de réponse plus court du capteur. Ces mesures ont été effectuées de la même manière que celles présentées au chapitre IV au Laboratoire d'Innovations pour les Technologies des Energies nouvelles et les Nanomatériaux (LITEN) sur le site du CEA de Saclay. Les données obtenues sont rassemblées dans le Tableau V.16.

Polymère	Φ_f
PSi-NI(30)	43 %
PSi-NI _i (30)	45 %
PSi-NI _s (30)	7 %
PSi-NI _{aliph} (30)	11 %
PSi-NI _{benz} (30)	8 %
PSi-NI(15)-AF(15)	50 %
PSi-NI(50)-AF(50)	39 %

Tableau V.16 : Rendement quantique de fluorescence en film des polymères synthétisés.

Ces résultats montrent que les polymères à base de 4-amino-1,8-naphtalimide encombré tertiaire donnent les meilleurs rendements quantiques de fluorescence à l'état solide. La valeur de ce rendement est supérieure à 40 %. De plus, l'ajout d'un alcool fluoré n'inhibe pas l'émission de fluorescence, la meilleure valeur est d'ailleurs obtenue avec le PSi-NI(15)-AF(15). La valeur de rendement légèrement plus importante peut être attribuée à un effet de dilution du chromophore. En revanche, les polymères greffés par des 4-amino-1,8-naphtalimide non encombré montrent comme attendu un rendement de fluorescence bien plus faible, au alentour de 10 %. Enfin, nous avons étudié l'influence du greffage de l'ANI encombré mais secondaire qui est insensible à la polarité du milieu mais qui fluorescence très peu à l'état amorphe. Comme prévu, le greffage n'a pas permis d'augmenter le rendement de fluorescence de cette molécule à l'état amorphe et le polymère correspondant a un rendement de fluorescence assez faible (7 %). Il est donc nécessaire de travailler avec des polymères greffés par les ANI tertiaires encombrés qui permettent d'obtenir de très bon rendement de fluorescence à l'état solide. Le greffage d'un alcool fluoré permet aussi d'espérer augmenter l'affinité du polymère envers les nitroaromatiques sans perdre en niveau de rendement de fluorescence.

III.B Etude en solution

L'action de greffer des chromophores sur une chaîne macromoléculaire peut modifier les propriétés photophysiques d'un chromophore, même en solution. Les molécules fluorescentes se retrouvent alors plus proches les unes des autres sur cette chaîne. De même le mouvement du chromophore peut être gêné de fait de son accrochage à une chaîne macromoléculaire. Il est donc important de vérifier les propriétés de fluorescence des polymères synthétisés en solution. Nous nous sommes donc intéressés à l'organisation de nos polymères dans plusieurs solvants. Nous avons vu dans le paragraphe précédent qu'à l'état solide, les chromophores se rassemblent en sous domaines. Nous pouvons donc nous poser la question de savoir s'il va aussi se former ce type de domaine en solution, que ce soit dans de bons solvants ou dans de mauvais solvants. Pour cela nous allons observer le spectre et la durée de vie de fluorescence dont le solvatochromisme va nous indiquer la polarité de l'environnement. Nous allons ensuite mesurer la relaxation de l'anisotropie pour obtenir la viscosité et la densité locale.

III.B.1 Fluorescence du polymère en solution

Afin d'étudier les propriétés spectroscopiques du P*Si*-NI(30), nous avons mesuré les déclin de fluorescence et les longueurs d'onde maximales d'émission de ce polymère dans le dichlorométhane, le THF et l'éthanol. Les données obtenues sont récapitulées dans le Tableau V.17 où elles sont comparées, d'une part aux propriétés du greffon dans les mêmes conditions et d'autre part aux données obtenues à l'état solide.

		CH ₂ Cl ₂	THF (non sec)	Ethanol	En film
P <i>Si</i> -NI(30)	λ_{Em}^{Max}	518 nm	568 nm	546 nm	520 nm
	$\langle \tau_f \rangle$	7,5 ns	3,97 ns	0,68 ns	5,2 ns
(Me-Allyl)ANI	λ_{Em}^{Max}	508 nm	510 nm	534 nm	520 nm
	$\langle \tau_f \rangle$	8,7 ns	5,65 ns	0,43 ns	7,0 ns

Tableau V.17 : Propriétés spectroscopiques du greffon et du polymère P*Si*-NI(30) dans différents solvants et en film.

Nous constatons que la longueur d'onde de fluorescence dans le greffon et dans le polymère sous forme de film est la même. Ceci confirme l'interaction forte des greffons dans le polymère sec. En revanche, en solution, nous observons un effet de la nature du solvant sur la fluorescence. Le solvant est donc au contact des greffons dans les polymères en solution.

Nous observons par ailleurs une exaltation du solvatochromisme en solution dans tous les solvants étudiés. Le solvatochromisme le plus important est observé en phase liquide lorsque le chromophore est lié au polymère.

La durée de vie suit les conclusions de la spectroscopie sur la polarité locale. Nous retrouvons la durée de vie très courte due à la présence du TICT dans l'éthanol (voir chapitre 4). La durée de vie dans le polymère (0,68 ns ± 0,1ns) reste plus longue que dans l'éthanol (0.43ns). Ceci confirmerait la rotation interne au sein du fluorophore lors de la mise en place de l'état à transfert de charge intramoléculaire non fluorescent (c'est à dire la présence d'un TICT non fluorescent). Le passage à la forme non fluorescente implique en effet une rotation autour de la liaison C-N qui est plus lente dans le polymère que pour le greffon seul dans l'éthanol. Ceci est cohérent avec l'obtention d'une durée de vie de fluorescence plus longue pour le polymère dans l'éthanol. Ce phénomène n'apparaît pas pour les autres solvants car le TICT n'est alors pas encore assez bas en énergie pour que sa formation soit prépondérante (voir chapitre 4).

III.B.2 Etude de l'anisotropie de fluorescence en solution

Nous avons comparé un bon solvant du groupement aminonaphtalimide : le THF à un mauvais solvant de l'ANI : l'éthanol. Les deux solvants sont de bons solvants de la chaîne polysiloxane. Cependant, pour le PSi-NI(30) et le PSi-NI_i(30), le fort taux de substitution implique que le THF soit un bon solvant de ces polymères alors que ce n'est pas le cas pour l'éthanol. En revanche, Pour le PSi-NI(3), le taux de substitution n'est pas assez important pour que la présence du substituant ANI modifie la solubilité sur polymère. Les temps de relaxation obtenus sont présentés dans le Tableau V.18.

Polymère	τ_r dans le THF	τ_r dans l'éthanol
PSi-NI(30)	320 ps	900 ps
PSi-NI _i (30)	84 ps	100 ps
PSi-NI(3)	226 ps	200 ps

Tableau V.18 : Temps caractéristiques de la relaxation d'anisotropie (τ_r) en fonction du polymère et du solvant.

La relaxation de l'anisotropie a lieu suivant deux processus : la rotation brownienne des molécules et le transfert d'énergie. Nous allons voir qu'en solution les effets observés peuvent être décrits comme essentiellement dus à la relaxation brownienne. Le temps caractéristique de la relaxation de l'anisotropie est en effet l'inverse de la somme des vitesses de ces deux processus ($\tau_r = 1 / (k_r(\text{brownien}) + (k_r(\text{transfert d'énergie})))$). Dans le polymère pur, il n'y a pas de mouvement et donc la relaxation n'est due qu'au transfert d'énergie. Nous avons alors mesuré $k_r = k_r(\text{transfert d'énergie}) = 5.10^{10} \text{ s}^{-1}$. Dans l'éthanol, la relaxation est plus lente et $k_r = 1,1.10^{10} \text{ s}^{-1}$. Ceci indique que les chromophores sont séparés les uns des autres par l'éthanol car sinon, le temps caractéristique de relaxation serait au maximum de 200 ps. Ceci confirme ce que nous avons déjà conclu de l'étude du solvatochromisme. Néanmoins la relaxation de l'anisotropie dans l'éthanol est la plus lente de toutes celles du Tableau V.18. car les pelotes statistiques formées par les polymères en solution dilués sont plus denses dans un mauvais solvant (l'éthanol) que dans un bon solvant. La mobilité des chaînes est donc réduite.^[48] La mobilité dans le THF est meilleure car c'est un bon solvant du polymère, nous observons d'ailleurs un temps de relaxation beaucoup plus court.

Comme attendue, la mobilité est encore meilleure pour le PSi-NI_i(30) car le bras espaceur entre l'ANI et la chaîne polymère est plus longue et donc le fluorophore est plus mobile.

Pour le PSi-NI(3) la relaxation est plus lente que dans le PSi-NI_i(30) puisque le bras espaceur est court. Ce temps est identique pour les deux solvants testés. En effet, ce sont tous les deux de bons solvants de ce polymère très peu substitué.

En conclusion, nous avons observé que, dans le polymère en solution, les chromophores sont au contact avec solvant. De plus, le transfert d'énergie apparaît comme moins important dans les solutions qu'à l'état solide. L'effet d'exaltation de la sensibilité de la

fluorescence du chromophore à l'analyte que l'on attend pour ces polymères à l'état solide n'est pas présent en solution. Cette observation sera confirmée dans le chapitre suivant.

IV Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis au point le greffage de molécules multifonctionnelles sur un squelette de type polysiloxane. Pour ce faire, trois catalyseurs différents ont été testés : deux catalyseurs classiques, le catalyseur de Karstedt et le platine sur charbon activé (Pt/C) et un nouveau catalyseur récemment mis au point, le Pt-carbène. Aucun de ces catalyseurs n'est idéal. Le catalyseur de Karstedt est très réactif. Néanmoins, la réaction de greffage s'emballe parfois pour donner un gel noir inutilisable. Le catalyseur Pt/C n'est pas assez réactif, le greffage n'étant pas fini au bout de deux semaines. Le catalyseur Pt-carbène provoque quant à lui l'apparition d'une impureté en faible quantité qui provoque une inhibition de la réaction d'hydrosilylation. Il est cependant possible d'éviter cette réaction en augmentant la taille du bras espaceur entre la double liaison et l'amine. Quelque soit le catalyseur utilisé, parallèlement à la réaction de greffage, nous avons observé une réorganisation de la chaîne polysiloxane. Cependant les polymères obtenus possèdent de bonnes propriétés aussi bien physico-chimiques que photophysiques. Il a en effet été possible d'obtenir des polymères possédant une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante. Les matériaux obtenus ont aussi de très bonnes propriétés de fluorescence avec, en particulier, un bon rendement de fluorescence à l'état solide. Nous avons aussi pu mettre en évidence, à l'état solide, un transfert d'énergie au plus proche voisin important dans ce polymère. La migration de l'énergie permet d'espérer une amplification du signal d'inhibition d'un facteur 25. Ces propriétés macroscopiques sont très encourageantes et devraient permettre d'obtenir de bonnes propriétés en tant que couche sensible pour détecter le 2,4-DNT.

- [1] V. Lemoine, J. P. Pocholle, P. L. Le Barny, P. Robin, in *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics, and Devices* (Ed.: J. Zyss), Academic Press, London, **1994**, pp. 379.
- [2] I. E. Marko, S. Stérin, O. Buisine, G. Mignani, P. Branlard, B. Tinant, J.-P. Declercq, Selective and Efficient Platinum(0)-Carbene Complexes As Hydrosilylation Catalysts, *Science* **2002**, 298, 204.
- [3] M. Fontanille, Y. Gnanou, in *Chimie et physico-chimie des polymères*, Dunod, Paris, **2002**, p. 568.
- [4] L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, F. C. Whitmore, Peroxyde-Catalyzed Addition of Trichlorosilane to 1-octene, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 188.
- [5] B. Marciniak, J. Gulinski, W. Unrbaniak, Z. W. Kornetka, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Pergamon Press, **1992**.
- [6] G. H. Wagner, N. Y. Kenmore, Union carbide and carbon corporation, US 2,637,738, **1953**.
- [7] J. L. Speier, Dow Corning Co., US 2,823,218, **1958**.
- [8] E. Lukevics, Z. V. Belyakova, M. G. Pomerantseva, M. G. Voronkov, Hydrosilylation. Recent achievements, *J. Organomet. Chem. Lib.* **1977**, 5, 1.
- [9] J. Y. Kim, T. Livinghouse, Enantioselective Intramolecular Alkene Hydroaminations Catalyzed by Yttrium Complexes of Axially Chiral Bis(thiolate) Ligands., *Org. Lett.* **2005**, 7 (), 1737.
- [10] R. A. Perry, S. C. Chen, B. C. Menon, K. Hanaya, Y. L. Chow, Synthesis of azacyclic compounds by an aminium radical route: orbital overlap requirements, *Can. J. Chem.* **1976**, 54, 2385.
- [11] W. H. Urry, J. H. Y. Niu, L. G. Lundst, Multiple Multicenter Reactions of Perfluoro Ketones with Olefins, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 2302.
- [12] A. D. Petrov, in *Synthesis of Organosilicon Monomers*, Consultants Bureau, New York, **1964**, p. 411.
- [13] K. Yamamoto, M. Takemae, The Utility of t-Butyldimethylsilane as an Effective Silylation Reagent for the Protection of Functional Groups, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 2111.
- [14] G. Torrès, Thèse de doctorat de l'université Paris VI thesis, (Paris), **1986**.
- [15] S. Shao, Y. Guo, L. He, S. Jiang, X. Yu, New non-covalent charge-transfer complex of calix[4]pyrrole-chloranil: as a potential colorimetric anion sensor, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 2175.
- [16] W. H. Brown, B. J. Hutchinson, M. H. MacKinnon, The Condensation of Cyclohexanone with Furan and Pyrrole, *Can. J. Chem.* **1971**, 49, 4017-4022.
- [17] B. Turner, M. Botoshansky, Y. Eichen, Extended Calixpyrroles: meso-Substituted Calix[6]pyrroles, *Ang. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2475.
- [18] A. J. Chalk, J. F. Harrod, Homogeneous Catalysis. II. The Mechanism of the Hydrosilylation of Olefins Catalyzed by Group VIII Metal Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 16.
- [19] L. N. Lewis, N. Lewis, Platinum-catalyzed hydrosilylation - colloid formation as the essential step, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7228
- [20] L. N. Lewis, On the mechanism of metal colloid catalyzed hydrosilylation: proposed explanations for electronic effects and oxygen cocatalysis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5998.
- [21] L. N. Lewis, J. Stein, K. A. Smith, R. P. Messmer, D. G. Legrand, R. A. Scott, in *Progress in Organosilicon Chemistry* (Eds.: B. Marciniak, J. Chojnowski), Gordon and Breach, Basel, **1995**, p. 263.
- [22] S. Sakaki, N. Mizoe, M. Sugimoto, Theoretical Study of Platinum(0)-Catalyzed Hydrosilylation of Ethylene. Chalk-Harrod Mechanism or Modified Chalk-Harrod Mechanism, *Organometallics* **1998**, 17, 2510.
- [23] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, *Structure Determination of Organic Compounds*, Springer, Berlin, **2000**.
- [24] P. R. Dvornic, V. V. Gerov, M. N. Govedarica, Polymerisation by Hydrosilylation. 2. Preparation and Characterization of High Molecular Weight Poly[(1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl)ethylene] from 1,3-Dihydroxytetramethyldisiloxane and 1,3-Divinyltetramethyldisiloxane, *Macromolecules* **1994**, 27, 7575.
- [25] P. R. Dvornic, V. V. Gerov, Polymerisation by Hydrosilylation. 1. Preparation of Poly[(1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl)ethylene]. A preliminary Report, *Macromolecules* **1994**, 27, 1068.
- [26] B. D. Karstedt, General Electric Co., US 3,775,452, **1973**.
- [27] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, N. J. W. Warhurst, Synthesis and Structure of a rac-Tris(divinylidysiloxane) diplatinum(0) Complex and its Reaction with Maleic Anhydride, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **1991**, 30, 438.

- [28] M. F. Lappert, F. P. A. Scott, The reaction pathway from Speier's to Karstedt's hydrosilylation catalyst, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *492*, C11.
- [29] I. E. Marko, S. Stérin, O. Buisine, G. Berthon, G. Michaud, B. Tinant, J.-P. Declercq, Highly Active and Selective Platinum(0)-Carbene Complexes. Efficient, Catalytic Hydrosilylation of Functionalised Olefins, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1429.
- [30] J. Stein, L. N. Lewis, Y. Gao, R. A. Scott, In Situ Determination of the Active Catalyst in Hydrosilylation Reactions Using Highly Reactive Pt(0) Catalyst Precursors, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3693
- [31] A. de Savignac, C. Roques, M. Hinedi, G. Michel, A. Lattes, Synthèse et propriétés antibactériennes et antifongiques d'une série de 1-alkylimidazoles, *Eur. J. Med. Chem.* **1990**, *25*, 449.
- [32] A. A. Gridnev, M. Mihaltseva, Synthesis of 1-Alkylimidazoles, *Synt. Commun.* **1994**, *24*, 1547.
- [33] W. A. Herrman, C. Köcher, L. J. Grossen, G. R. J. Artus, Heterocyclic Carbenes: A High-Yielding Synthesis of Novel, Functionalized N-Heterocyclic Carbenes in Liquid Ammonia, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627.
- [34] A. J. Arduengo, E. I. Du Pont de Nemours and Co., US 5,077,414, **1991**.
- [35] W. A. Herrman, C. Kocher, L. Goossen, Celanese GmbH, US 6,025,496, **2000**.
- [36] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, Stable Carbenes, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
- [37] O. Buisine, I. E. Marko, S. Stérin, Burns Doane Swecker & Mathis L L P, US 2004/0198996 A1, **2004**.
- [38] G. Illuminati, L. Mandolini, Ring Closure Reactions of Bifunctional Chain Molecules, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 95.
- [39] F. C. Lightstone, T. C. Bruice, Enthalpy and Entropy in Ring Closure Reactions, *Bioorg. Chem.* **1998**, *26*, 193–199.
- [40] M. Fontanille, Y. Gnanou, in *Chimie et physico-chimie des polymères*, Dunod, Paris, **2002**, pp. 372.
- [41] F. Tronc, Université Pierre et Maris Curie (Paris VI) (Paris), **1999**.
- [42] F. Devreux, J. P. Boilot, F. Chaput, A. Lecomte, Sol-Gel condensation of rapidly hydrolysed silicon alkoxides: A joint ²⁹Si NMR and small-angle x-ray scattering study, *Physical Review A* **1990**, *41*, 6901.
- [43] L. Monnerie, F. Laupretre, C. Noël, Spectroscopic investigation of local molecular dynamics in liquid crystals, *Liquid Crystals* **1988**, *3*, 1013.
- [44] M. N. Berberan-Santos, B. Valeur, Fluorescence depolarisation by electronic energy transfer in donor-acceptor pairs of like and unlike chromophores., *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 8048.
- [45] M. Volle, *Analyse des données*, 4e ed., Economica, **1997**.
- [46] H. Laguiton-Pasquier, R. Pansu, J. P. Chauvet, P. Pernot, A. Collet, J. Faure, The bis 10,10'-Bis(2-ethyl-10-hexyl)-9,9'-anthryl (BOA) : The first free aromatic probe for the core of micelles., *Langmuir* **1997**, *13*, 1907.
- [47] D. P. Millar, R. J. Robbins, A. H. Zemail, Picosecond dynamics of electronic energy transfer in condensed phases, *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 3649.
- [48] M. Fontanille, Y. Gnanou, in *Chimie et physico-chimie des polymères*, Dunod, Paris, **2002**, pp. 135.

Chapitre 6 : Détection du 2,4-DNT à l'aide des polymères synthétisés

Nous avons évalué dans le chapitre précédent les propriétés en l'absence de nitroaromatiques des polymères synthétisés. Nous avons vu qu'il possédaient des caractéristiques qui pouvaient potentiellement faire d'eux de très bons polymères pour des applications dans le domaine des capteurs. Ils doivent en effet posséder une bonne perméabilité aux gaz du fait de leur faible température de transition vitreuse due à leur squelette de type polysiloxane. De plus, les études photophysiques en film ont montré qu'une amplification du signal d'extinction de fluorescence importante était présente au sein de ces polymères. Cette amplification ne se fait pas comme avec les polymère Π -conjugués par transfert d'énergie le long de la chaîne carbonée, mais par transfert d'énergie de type Forster. Nous allons maintenant quantifier la capacité de ces polymères à détecter le 2,4-dinitrotoluène. Nous étudierons dans un premier temps un polymère dérivé du polystyrène contenant des fonctions naphthalimide synthétisé dans le laboratoire et nous verrons en quoi l'ajout d'un plastifiant permet d'améliorer ses propriétés. Nous comparerons ensuite ces résultats à ceux obtenus avec les polymères synthétisés au cours de cette thèse et au 3D-PPE qui est le polymère Π -conjugué référence dans le domaine.

I Méthodologie de l'étude

Afin de déterminer les propriétés d'extinction de fluorescence de nos polymères en présence de 2,4-dinitrotoluène, nous allons étudier l'influence de ce polluant à la fois en solution et sous forme de film. Nous allons ici nous attacher à décrire les phénomènes photophysiques qui peuvent entraîner une inhibition de la fluorescence. Le terme « photophysique » implique, qu'une fois terminés tous les processus de désexcitation, le fluorophore se retrouve inchangé à l'état fondamental. Nous n'étudierons pas ici les processus photochimiques où la molécule excitée réagit et forme une autre molécule suite à l'absorption de photons. Nous avons vu dans le chapitre 2 que l'inhibition de fluorescence pouvait se faire selon plusieurs processus bimoléculaires. Quelque soit le phénomène qui provoque une diminution de la fluorescence, cette inhibition peut être soit statique, soit dynamique. Nous allons ici déterminer quel type de mécanisme provoque la diminution de la fluorescence.

I.A Détermination des interactions entre un fluorophore et un inhibiteur en solution

Afin d'évaluer les interactions entre un composé fluorescent, ici nos polymères, et un polluant, ici le 2,4-DNT, il est intéressant de mener des études d'inhibition de fluorescence en solution afin de clarifier les processus d'extinction qui ont lieu au sein du matériau. Les études en solution permettent dans un premier temps de vérifier que le polluant utilisé provoque bien une inhibition de la fluorescence et, dans un second temps de déterminer en particulier la nature du processus d'inhibition qui a lieu au niveau du matériau, c'est à dire si l'inhibition se fait selon un processus statique ou dynamique. Nous procéderons aussi à la détermination des constantes de Stern-Volmer en solution. ^[1]

Lors d'une étude de type « Stern-Volmer », on considère la fluorescence d'une espèce excitée (M) qui peut être inhibée par la présence d'une petite molécule (Q⁴). L'énergie de l'espèce excitée peut être transférée à une espèce non-fluorescente (inhibiteur de fluorescence) selon un processus bimoléculaire (Figure VI.1). Ce transfert d'énergie peut être induit, soit par une collision entre M et Q, on parle alors d'inhibition dynamique, soit à cause d'une interaction spécifique entre les deux espèces, c'est alors une inhibition statique.

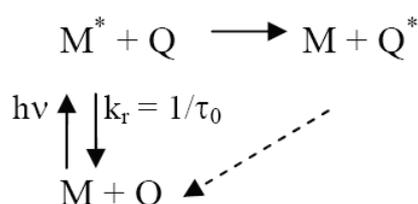


Figure VI.1 : Représentation schématique du processus d'inhibition de fluorescence.

Lors de l'étude d'un phénomène d'inhibition en solution, il est dans un premier temps important de déterminer le mécanisme mis en jeu lors de l'inhibition de la fluorescence de nos composés par le polluant. L'identification de ce processus peut se faire de deux manières différentes :

- **Fluorescence résolu dans le temps** : L'inhibition statique n'a pas d'influence sur la durée de vie de fluorescence, contrairement à l'inhibition dynamique. La fluorescence résolue dans le temps permet donc d'observer uniquement les phénomènes dynamiques. L'équation différentielle de l'évolution de la concentration en molécule à l'état excité après une excitation impulsionnelle conduit à la relation de Stern-Volmer :

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q \tau_0 [Q]$$

⁴ L'expression anglaise pour désigner l'inhibition de fluorescence est *fluorescence quenching* et l'inhibiteur est désigné par le terme *quencher*. C'est pour cette raison que l'inhibiteur est couramment désigné par la lettre Q.

L'étude de l'évolution de la durée de vie de fluorescence en fonction de la concentration en inhibiteur permet d'accéder facilement à la constante de vitesse k_q et donc à la constante d'inhibition dynamique K_D , obtenue grâce : $K_D = k_q \cdot \tau_0$.

- **Fluorescence stationnaire** : Dans le cas de l'inhibition dynamique, l'inhibition est un processus purement collisionnel, la relation de Stern-Volmer pour les intensités de fluorescence est aussi valable, on a donc :

$$\frac{\phi_0}{\phi} = \frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau_0 [Q] = 1 + K_D [Q]$$

Si, en revanche, l'inhibition est à la fois statique et dynamique, cette relation n'est plus valable. Il faut alors utiliser la relation de Stern-Volmer modifiée qui est une relation du deuxième ordre en $[Q]$:

$$\frac{I_0}{I} = (1 + K_D [Q])(1 + K_S [Q])$$

Ainsi, l'étude de l'influence de la concentration en inhibiteur en fluorescence résolue dans le temps et en stationnaire permet d'identifier avec précision les influences de chaque processus d'inhibition. En toute rigueur, il est aussi possible d'observer une dérive de la courbe I_0/I due au fait que l'inhibition dynamique est contrôlée par la diffusion. Ce phénomène se traduit par une dérive par rapport à la linéarité de la fonction I_0/I similaire à celle observée lorsque l'on observe à la fois une inhibition statique et dynamique. Cependant, ces effets transitoires sont peu importants pour des concentrations modérées en inhibiteur et en solvant fluide, conditions dans lesquelles nous nous placerons pour l'étude en solution.

La Figure VI.2 résume les différentes possibilités pour l'évolution des courbes de fluorescence stationnaire et résolue dans le temps avec l'ajout d'inhibiteur selon que l'inhibition est statique ou dynamique. Dans les faits, dans le cas de l'inhibition uniquement statique, aucune variation dans les déclinés de fluorescence n'est observée. En effet, cette inhibition n'influe pas sur la durée de vie de fluorescence mais uniquement sur le rendement quantique de fluorescence. Ainsi, la courbe est identique mais le temps nécessaire pour compter les photons va être plus long.

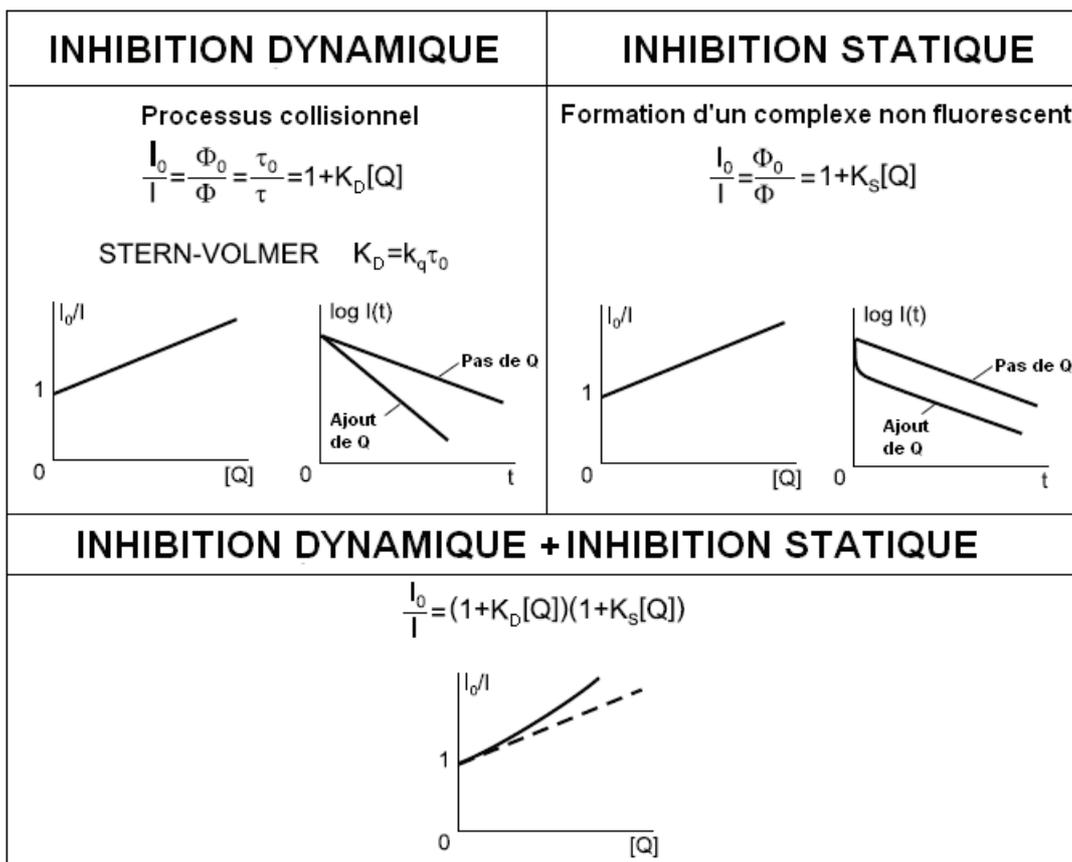


Figure VI.2 : Les principaux mécanismes d'inhibition.^[2]

I.B Détermination de l'efficacité de fluorescence des polymères en film

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, Swager et al. ont montré la faisabilité de la détection d'explosif par des couches sensibles à base de polymères fluorescents. Nous allons donc chercher à étudier dans ce chapitre l'efficacité des polymères à chaînes latérales pour détecter le 2,4-DNT. Nous allons dans un premier temps vérifier que la fluorescence de ces films de polymère diminue effectivement en présence de vapeur de 2,4-DNT. Nous étudierons ensuite l'évolution de l'intensité de cette fluorescence en fonction du temps, ce qui nous permettra de comparer les différents polymères testés afin de déterminer le polymère qui constitue la meilleure couche sensible. Nous effectuerons aussi une étude de l'influence de l'épaisseur du film sur l'efficacité de ces films polymères dans le cas de PSt-NI.

Etude théorique :

Afin d'expliquer l'influence de l'épaisseur de ces films polymères sur l'efficacité de l'inhibition de fluorescence, nous avons modélisé la cinétique de cette extinction en considérant deux cas limites : une inhibition contrôlée par la diffusion de l'analyte dans la matrice et une inhibition contrôlée par les processus d'inhibition. Nous ne faisons pas ici la différence entre une diminution de la fluorescence due à une réaction photochimique ou à un processus photophysique.

Inhibition contrôlée par la diffusion :

Pour étudier l'influence de l'épaisseur du film sur la cinétique d'inhibition, nous allons dans un premier temps introduire la notion d'intensité de fluorescence locale qui représente la quantité de photons émis par seconde par le polymère. Nous avons donc :

$$I' = \iiint_V I(M) dV$$

où : $I(M)$ est l'intensité de fluorescence au point M, c'est à dire la quantité de photons émis par le polymère par seconde et par unité de volume.

Nous considérons un polymère fluorescent d'épaisseur e , irradié sur une surface S , en l'absence de polluant. Si nous faisons l'hypothèse que le film est suffisamment fin pour négliger l'atténuation du faisceau d'excitation, la concentration en chromophores excités est homogène dans le film. Nous avons donc :

$$I'_0 = \iint_S \int_e k_r^S(M) \cdot [^1F^*] \cdot dS \cdot dx = k_r^S \cdot [^1F^*]_0 \cdot S \cdot e$$

où : k_r^S est la constante de vitesse de désactivation radiative

$[^1F^*]_0$ est la concentration en fluorophore excité à l'état électronique 1S

Si nous considérons maintenant le même polymère en contact avec un polluant, nous devons introduire une nouvelle fonction $f([Q]_{\text{air}})$ qui représente la diminution de $[^1F^*]$ à l'état stationnaire. Comme nous supposons que l'inhibition est contrôlée par la pénétration du polluant dans le film, cette fonction f est linéaire. Ainsi :

$$I'_0(t) = \iint_S \int_e k_r^S(M) \cdot [^1F^*] \cdot dS \cdot dx = S \cdot k_r^S \int_e (1 - f([Q](x))) \cdot [^1F^*]_0 \cdot dx$$

$$I'_0(t) = S \cdot k_r^S \cdot [^1F^*]_0 \cdot (e - \int_e f([Q](x)) \cdot dx)$$

Selon la loi de Fick, la pénétration du polluant dans la matrice polymère est proportionnelle à \sqrt{Dt} . La proportion de fluorophore éteint $\chi(t)$ est donnée par :

$$\chi(t) = \frac{I'_0 - I'(t)}{I'_0} = 2 - \alpha \frac{\sqrt{Dt}}{e}$$

avec α un coefficient de proportionnalité.

Nous pouvons alors définir $t(\chi)$ comme le temps nécessaire pour atteindre un degré d'extinction de référence. t est la solution de :

$$t(\chi) = \frac{(\chi - 2)^2}{\alpha^2 \cdot D} \cdot e^2$$

Ainsi, si l'inhibition est contrôlée par la diffusion, pour un χ déterminé, $t(\chi)$ est proportionnel à e^2 . Masoumi et al.^[3] ont de façon similaire étudié la diffusion de l'oxygène dans une matrice polymère par évaluation de l'inhibition de la fluorescence de film de poly(n-butylaminothionylphosphazène)

Inhibition contrôlée par les phénomènes photophysiques :

Si l'on considère que la diffusion n'est plus un processus limitant, nous pouvons considérer que le polluant atteint immédiatement sa concentration à l'équilibre à l'intérieur de la matrice polymère (pour $t > 0^+$, $[Q](t, x \in [0, e]) = [Q]_{\text{éq}}$). Ainsi quelque soit le mécanisme d'inhibition de fluorescence, l'intensité de fluorescence n'est pas une fonction de l'épaisseur du film.

Pour des films d'épaisseur différentes, on aura :

$$I'_0 = \iiint_V I(M) dV = e \cdot S \cdot I_0 \quad \text{et} \quad I^t = \iiint_V I(t, M) dV = e \cdot S \cdot I(t)$$

$$\text{Enfin : } \chi(t) = \frac{I'_0 - I^t(t)}{I'_0} = \frac{I_0 - I(t)}{I_0}$$

Nous obtenons finalement que $t(\chi)$ n'est pas une fonction de l'épaisseur.

Ainsi, en traçant le temps nécessaire pour obtenir une extinction de fluorescence donnée en fonction du carré de l'épaisseur de ce film, il est possible de connaître le mécanisme limitant la cinétique d'inhibition. En particulier, l'alignement des points sur une droite montre un phénomène d'inhibition majoritairement contrôlé par la diffusion du polluant dans la matrice polymère.

I.C Montage expérimental

Pour étudier l'interaction entre le 2,4-DNT et les polymères qui ont été synthétisés pendant cette thèse, il faut différencier les études en solution et les études en film. Pour les études en solution, les expériences ont été réalisées en cuve de fluorescence en quartz de 1 cm. Les spectres de fluorescence stationnaire ont été effectués sur un Spectrofluorimètre Fluoromax-3 (JOBIN YVON) et les déclinés de fluorescence résolus dans le temps ont été mesurés dans le montage décrit en annexe B. En revanche, l'étude de l'interaction entre un

film polymère et le 2,4-DNT sous forme gazeuse a nécessité la mise en place d'un montage dédié où il n'y a pas de contrôle de la concentration du polluant sous forme gazeuse. Ce montage permet néanmoins de réaliser une étude préliminaire de l'efficacité des polymères, et permet, en particulier, de les comparer entre eux et au polymère aux polymères Π -conjugués.

Le montage expérimental est constitué d'une cellule en quartz de 3x1 cm que l'on peut fermer à l'aide d'un bouchon en téflon. Sur ce bouchon en téflon, il est possible de fixer à l'aide d'une vis une lame de verre recouverte de polymère (figure VI.3). Le 4-DNT gazeux est obtenu en déposant quelques cristaux au fond de la cellule. La mesure de l'absorbance à 190 nm en fonction du temps a montré deux choses. Tout d'abord, la concentration à l'équilibre en 2,4-DNT gazeux est atteint au bout de 30 minutes. L'absorbance de la cellule fermée croît en effet jusqu'à atteindre un maximum au bout d'une demi-heure. Selon toute vraisemblance, ce plateau correspond à la pression de vapeur du DNT à 20 °C, soit ($P_{2,4-DNT}=1,60.10^{-3}$ Pa à 20°C^[4]). Par ailleurs, la mise en place de la lame de verre recouverte de polymère ne perturbe pas cet équilibre. Un fois la lame de verre insérée dans la cellule, cette dernière est placée dans le Spectrofluorimètre Fluoromax-3 et il est possible de mesurer le spectre de fluorescence ou encore l'évolution du maximum de fluorescence en fonction du temps. Enfin pour limiter au maximum la photodégradation des films polymères, l'intensité de la lumière excitatrice a été fixée à 5,8 $\mu\text{W}\cdot\text{mm}^{-2}$.

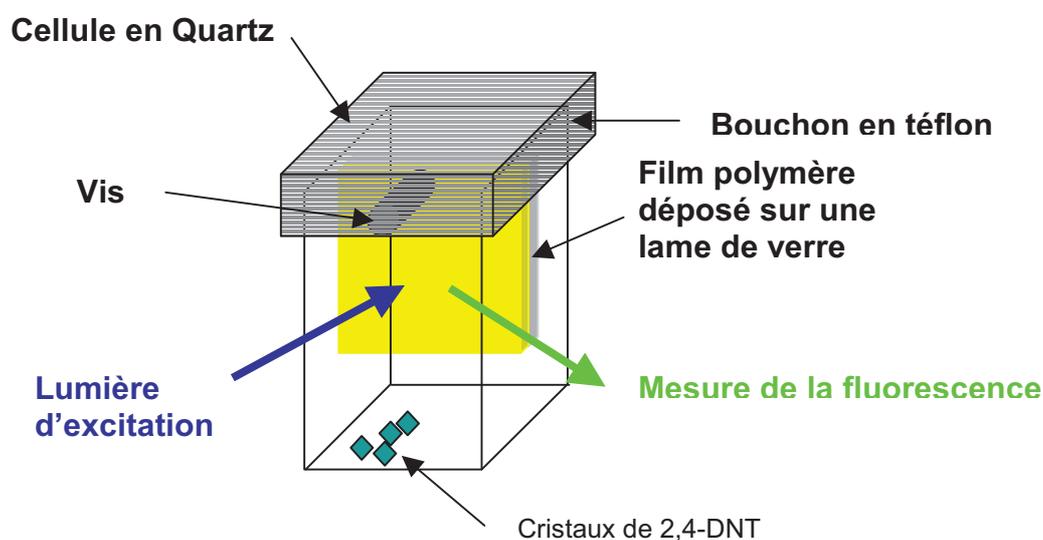


Figure VI.3 : Représentation schématique de la cellule utilisée pour les mesures d'inhibitions de fluorescence en présence de 2,4-DNT.

Pour étudier la désorption du 2,4-DNT et donc le retour de l'intensité de fluorescence au niveau de la ligne de base. Nous utilisons une cellule identique avec un bouchon de téflon percé de deux trous qui permettent la connexion à une pompe (figure VI.4). L'aspiration créée par la pompe induit un flux d'air au niveau du film de polymère qui permet une désorption du 2,4-DNT. Comme précédemment, l'intensité de la fluorescence émise par le polymère est suivie en fonction du temps à l'aide d'un spectrofluorimètre. La mise en place

du film nécessite quelques secondes. Cependant, pour la plupart des polymères testés à l'aide de ce montage, le 2,4-DNT ne se désorbe pas spontanément du polymère sans flux d'air.

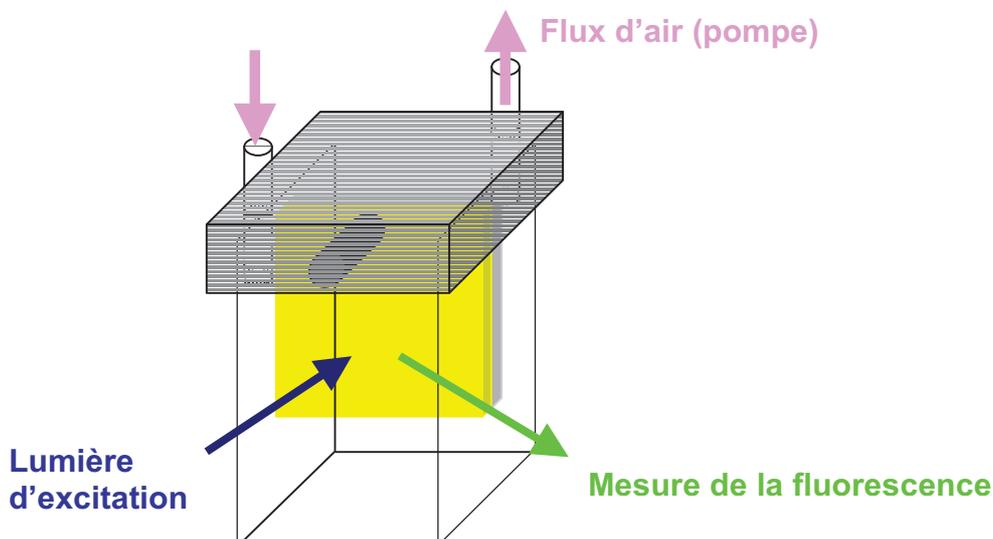


Figure VI.4 : Représentation schématique de la cellule utilisée pour les mesures de désorption.

II Tests préliminaires sur le Polystyrène-Naphtalimide

Les études de l'inhibition de fluorescence sur des polymères à chaînes latérales sont peu nombreuses. Le seul polymère de ce type à avoir été étudié est le PSt-NI qui a été synthétisé au laboratoire. Nous allons ici étudier ce polymère plus en détail de manière à identifier les phénomènes qui limitent l'efficacité de tels polymères. Nous verrons que l'extinction de la fluorescence est majoritairement limitée par la diffusion de l'analyte dans la matrice polymère. De plus nous observerons qu'un abaissement de la température de transition vitreuse du polymère entraîne une augmentation de son efficacité. Une partie importante des résultats présentés dans cette partie ont été obtenus par Isabelle Leray et Jean Pierre Malval du PPSM dans le cadre du projet DETEX.

II.A Présentation rapide du polystyrène-naphtalimide

Le polymère PSt-NI (Figure VI.5) est un polymère fluorescent qui possède de très bonnes propriétés photophysiques. Il a en particulier un très bon rendement quantique de fluorescence à l'état solide (60 %). Sa synthèse en 4 étapes relativement simple a été décrite précédemment.^[5] Ce polymère étant un dérivé du polystyrène, sa température de transition vitreuse est élevée (184 °C) et il est impossible d'abaisser cette T_G sous la

température ambiante en diminuant le taux de substitution. Cependant, la structure du chromophore de ce polymère étant identique à celle des polymères à base de polysiloxane, il est intéressant de l'étudier dans un premier temps.

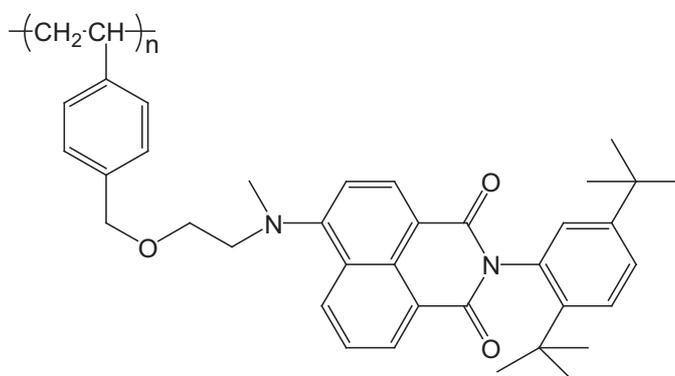


Figure VI.5 : Structure chimique du PSt-NI.

II.B Influence du 2,4-DNT sur la fluorescence du PSt-NI

II.B.1 Etude de l'interaction polymère/2,4-dinitrotoluène en solution

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe I, l'étude de l'inhibition de fluorescence d'un chromophore en solution permet de déterminer le mécanisme ainsi que la constante de Stern-Volmer de l'interaction molécule fluorescente-analyte dans le solvant d'étude. Nous avons donc mesuré les spectres de fluorescence stationnaires et les déclin de fluorescence de ce polymère en solution dans le chloroforme en faisant varier la concentration en 2,4-DNT (de 0 mol.L⁻¹ à 5.10⁻² mol.L⁻¹). Les courbes obtenues sont présentées figures VI.6 et VI.7.

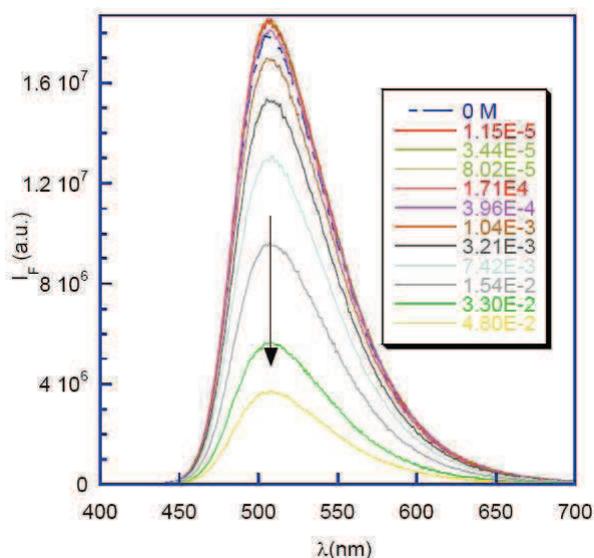


Figure VI.6 : Inhibition de la fluorescence du PSt-NI en présence de 2,4-DNT. (Solvant : CHCl₃, λ_{exc} = 450 nm)

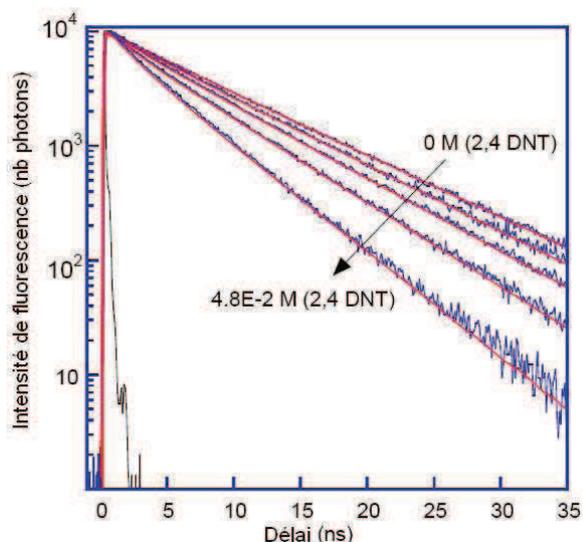


Figure VI.7 : Courbes de déclin de fluorescence du PSt-NI en présence de 2,4-DNT (λ_{exc} = 450 nm).

De ces courbes peuvent être extraites les valeurs d'intensité de fluorescence et de durée de vie de fluorescence qui permettent d'obtenir les courbes de Stern Volmer présentées Figure VI.8.

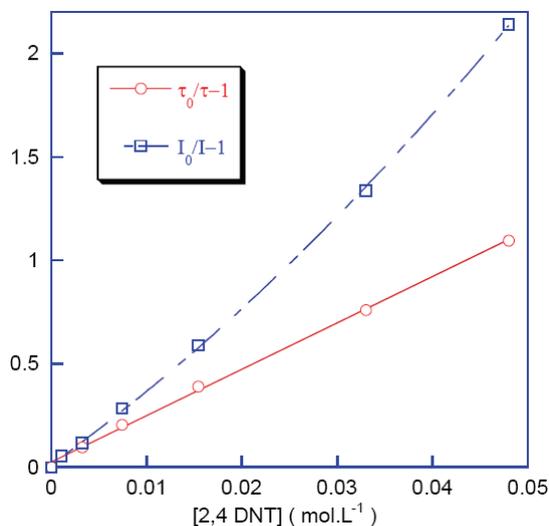


Figure VI.8 : Courbes de Stern-Volmer pour le PSt-NI avec le 2,4- DNT dans le chloroforme.

Par le traitement mathématique présenté dans le paragraphe I, il est possible de remonter aux différentes constantes de Stern-Volmer qui sont présentées sur le tableau VI.1. A titre de comparaison, ces données sont accompagnées des valeurs obtenues par Swager et al.^[6] pour un polymère de type poly(p-phénylène-vinylènes) (PPV) dont la structure est présentée Figure VI.9.

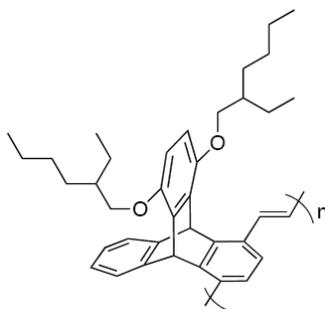


Figure VI.9 : Structure chimique du polymère de type PPV^[6] cité dans le Tableau VI.1.

Polymère	K_S (L.mol ⁻¹)	K_D (L.mol ⁻¹)	k_q (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
PSt-NI	10,3	25,3	$3,1.10^9$
PPV	8	25	$1,3.10^{10}$

Tableau VI.1 : Constantes de Stern-Volmer statiques et dynamiques de deux polymères.

Nous observons que le mécanisme d'inhibition est majoritairement de type dynamique. Ceci est en accord avec le fait que la forme des spectres de fluorescence n'évolue pas avec l'ajout de 2,4-DNT. Cette observation est aussi cohérente avec l'évolution

des déclin de fluorescence avec ajout d'inhibiteur. Une diminution de la durée de vie de fluorescence est en effet observée alors qu'un mécanisme d'inhibition statique aurait vu l'apparition d'une nouvelle espèce non fluorescente.

Si nous comparons maintenant la constante de vitesse pour l'inhibition k_q , la valeur obtenue avec le PSt-NI est plus faible que celle du polymère Π -conjugué. Ceci s'explique par l'amplification due à la conjugaison de l'excitation sur l'ensemble de la chaîne macromoléculaire que l'on observe uniquement pour les polymères Π -conjugués. Mais la durée de vie de fluorescence plus courte du PPV fait perdre cet avantage et l'efficacité de l'inhibition K_D est proche pour les deux polymères. Cependant, cette observation en solution ne présage en rien de la qualité des propriétés de détection à l'état solide. En solution, les chaînes macromoléculaires sont en effet isolées les unes des autres, au moins aux concentrations où l'on travaille en photophysique. Les transferts d'énergie ne peuvent donc que se faire le long de la chaîne macromoléculaire. De ce fait, seuls les polymères Π -conjugués voient leur signal d'inhibition de fluorescence amplifié, contrairement aux systèmes à chaînes latérales. En revanche, à l'état solide, les fluorophores sont beaucoup plus proches les uns des autres. Il peut donc y avoir transfert d'énergie et donc amplification du signal. Les distances entre chromophores sont en effet plus faibles que le rayon de Forster (jusqu'à 80 Å). De plus, un autre phénomène que le transfert d'énergie devient important, à l'état solide. C'est la diffusion des espèces dans la matrice polymère qui limite dans certains cas l'efficacité des couches sensibles. Nous allons donc dans un second temps étudier la réponse du film de PSt-NI à une exposition au 2,4-DNT.

II.B.2 Etude de l'interaction entre le polymère en film et du 2,4-dinitrotoluène

La réponse du PSt-NI à la vapeur de 2,4-DNT a été évaluée en insérant des films déposés sur substrat de verre dans la cellule décrite au paragraphe I. Deux types de courbes ont été tracées : le spectre de fluorescence à différents instants et l'évolution de la fluorescence à 530 nm en fonction du temps. Les résultats obtenus sont présentés Figure VI.10 et VI.11. Les épaisseurs des films ont été évaluées à partir de leur spectre d'absorption et d'une courbe d'étalonnage obtenue en traçant la densité optique de différents films en fonction de leur épaisseur déduites d'une mesure AFM.

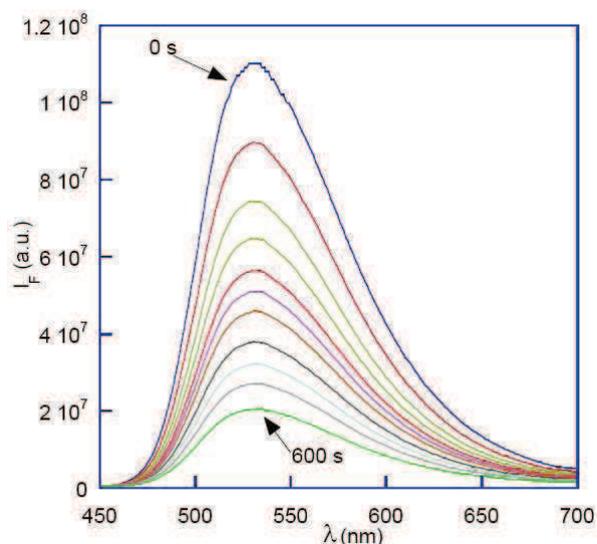


Figure VI.10 : Inhibition de fluorescence d'un film de PSt-NI (épaisseur 55 Å) en présence de 2,4-DNT ($\lambda_{exc} = 450$ nm).

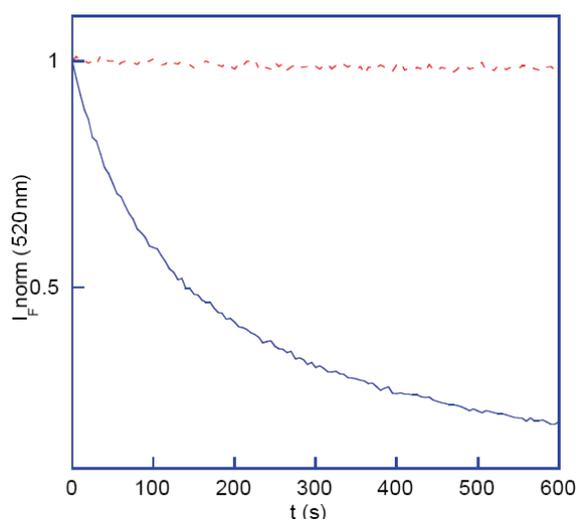


Figure VI.11 : Evolution de la fluorescence à 520 nm en fonction du temps en présence (ligne pleine) et en l'absence (ligne discontinue) de 2,4-DNT ($\lambda_{exc} = 450$ nm).

La fluorescence des films observés a montré une diminution progressive de la fluorescence avec le temps. Après une minute d'exposition, l'intensité de fluorescence a diminué de 45 %. Le spectre d'absorption n'est lui pas modifié pendant le processus. Il est identique avant et après l'exposition aux vapeurs de 2,4-DNT. La reproductibilité de ces expériences d'inhibition de fluorescence a été vérifiée en préparant plusieurs films de même épaisseur. Les courbes d'inhibition sont parfaitement superposables. Cette méthode expérimentale pour quantifier l'efficacité d'inhibition est donc valable.

II.C Influence de la plastification sur l'efficacité du PSt-NI

II.C.1 Influence de la plastification sur les propriétés photophysiques

Comme nous l'avons vu précédemment, une faible température de transition vitreuse permet une meilleure pénétration des gaz dans la matrice et donc l'obtention d'un polymère avec un temps de réponse plus court. Nous avons donc cherché à améliorer les performances du PSt-NI en le plastifiant. Nous avons utilisé un plastifiant très répandu, le phtalate de dibutyle (DBP) (Figure VI.12) qui est soluble avec le polymère utilisé.

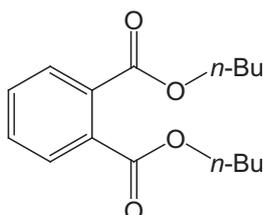


Figure VI.12 : Structure chimique du phtalate de dibutyle.

L'ajout de ce plastifiant permet de réduire de façon significative la T_G du polymère. A partir de 30 % en masse, celle-ci est inférieure à la température ambiante. En plus d'une baisse de la T_G , l'ajout de plastifiant provoque une augmentation du rendement quantique de fluorescence du polymère (Tableau VI.2). Cette augmentation peut s'expliquer par un éloignement des chromophores dans la matrice dû à la dilution du polymère. La formation d'exciplexe est alors plus difficile, d'où un rendement de fluorescence plus élevé. Le rendement de fluorescence se rapproche alors du rendement de fluorescence de ce polymère en solution (80 %).

% de PSt-NI (en masse)	% de DBP (en masse)	Rendement quantique
100 %	0 %	60 %
80 %	20 %	67 %
50 %	50 %	74 %

Tableau VI.2 : Influence de la plastification sur le rendement quantique de fluorescence à l'état solide du PSt-NI

Les films de polymère plastifié (30 % en masse de plastifiant) ont été préparés par dépôt à la tournette (2000 t/min) sur des lames de verre puis séchés pendant 5 heures sous vide. Les spectres d'absorption et de fluorescence du polymère avec et sans plastifiant ainsi que les déclins de fluorescence ont été réalisés afin d'étudier l'influence du plastifiant sur les propriétés photophysiques du polymère. Les résultats sont présentés Figure VI.13 et VI.14.

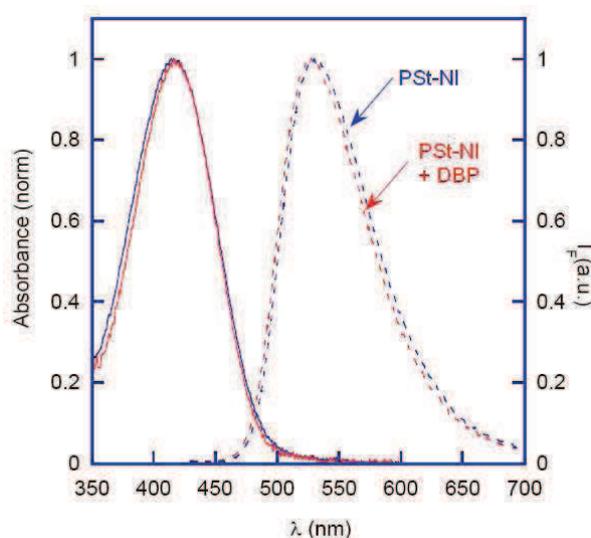


Figure VI.13 : Spectres d'absorption et de fluorescence du PSt-NI plastifié ou non.

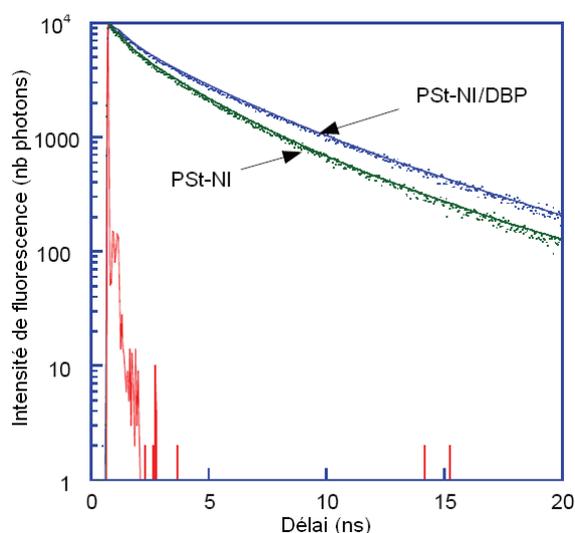


Figure VI.14 : Déclins de fluorescence du PSt-NI plastifié ou non.

L'étude de ces courbes montre que l'ajout de plastifiant ne modifie pas les propriétés photophysiques stationnaires du polymère. En revanche, une augmentation de la durée de vie de fluorescence est observée avec l'ajout de phthalate de dibutyle. La durée de vie de fluorescence moyenne augmente en effet de 2,50 ns à 3,41 ns lorsque l'on passe de 0 % de DBP à 30 % de DBP (en masse). Ce résultat est en accord avec l'augmentation du rendement de fluorescence à l'état solide.

II.C.2 Influence sur la détection du 2,4-DNT

L'influence de la plastification sur l'efficacité de l'inhibition de la fluorescence en présence de 2,4-DNT a ensuite été évaluée. Les essais réalisés ont montré une décroissance plus rapide de la fluorescence avec les films plastifiés. L'efficacité de l'inhibition au bout d'une minute passe en effet à 56 % contre 45 % pour un film sans plastifiant (Figure VI.15). Ainsi la plastification améliore de 24 % l'efficacité du PSt-NI. Les deux films utilisés ont une épaisseur similaire en admettant que le coefficient d'absorption est identique. La diffusion du polluant dans la matrice polymère doit donc être bien meilleure. Ce résultat s'explique par l'augmentation de la perméabilité du polymère par l'abaissement de sa température de transition vitreuse.

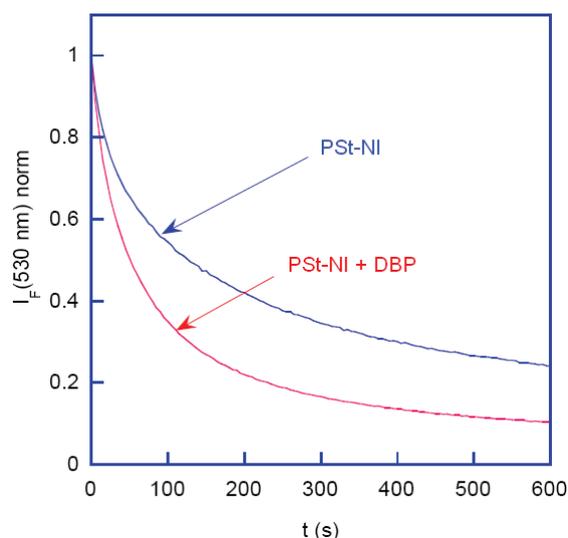


Figure VI.15 : Evolution de la fluorescence du PSt-NI (avec ou sans plastifiant) en fonction du temps d'exposition au 2,4-DNT ($\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$).

Nous avons vu dans ce paragraphe que l'abaissement de la température de transition vitreuse du polymère et donc l'augmentation de la perméabilité de la matrice permettait d'améliorer de façon notable le temps de réponse du polymère PSt-NI. Cette étude justifie l'utilisation d'une matrice polysiloxane pour réaliser les couches sensibles. En effet, la perméabilité des polysiloxanes étant bien plus importante que celle du polystyrène, même plastifié.

II.D Influence de l'épaisseur du film utilisé

Nous avons ensuite étudié l'influence de l'épaisseur sur l'efficacité de l'inhibition des films de PSt-NI en présence de 2,4-DNT. Pour ce faire plusieurs courbes d'inhibition de fluorescence ont été enregistrées en faisant varier l'épaisseur des films utilisés. Chaque film a été ainsi exposé à des vapeurs de l'analyte pendant 10 minutes. Cette étude a été réalisée avec des films de PSt-NI purs ou plastifiés avec le DBP. Les courbes obtenues pour le PSt-NI sont présentées Figure VI.16.

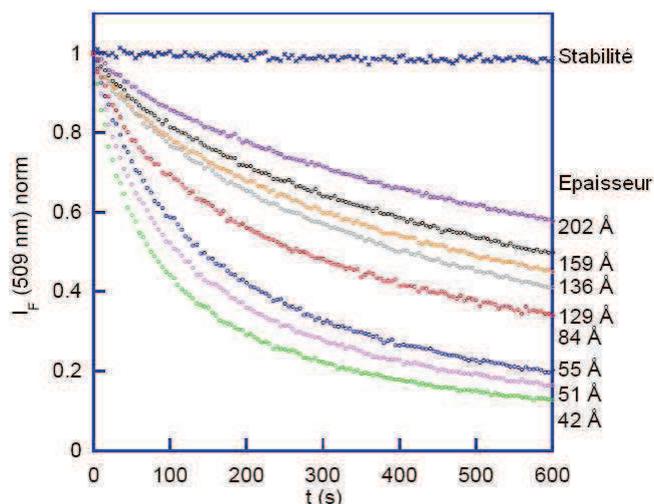


Figure VI.16 : Evolution de la fluorescence avec le temps sous exposition au 2,4-DNT avec des films de PSt-NI d'épaisseurs différentes.

Ces courbes montrent une forte dépendance de l'efficacité de l'inhibition avec l'épaisseur des films utilisés. Cette observation avait déjà été réalisée par Swager et al.^[7, 8]. L'inhibition semble donc être contrôlée par la diffusion de l'analyte dans la matrice polymère.

Nous avons ensuite tracé le temps nécessaire à obtenir 30 % d'inhibition en fonction du carré de l'épaisseur des films pour le PSt-NI plastifié ou non (Figure VI.17). Les valeurs obtenues dans les deux cas s'alignent sur une droite. L'efficacité de l'inhibition est donc une fonction linéaire du carré de l'épaisseur. La cinétique de l'inhibition de la fluorescence est donc un processus contrôlé par la diffusion du polluant à l'intérieur de la matrice polymère (voir paragraphe I.B).

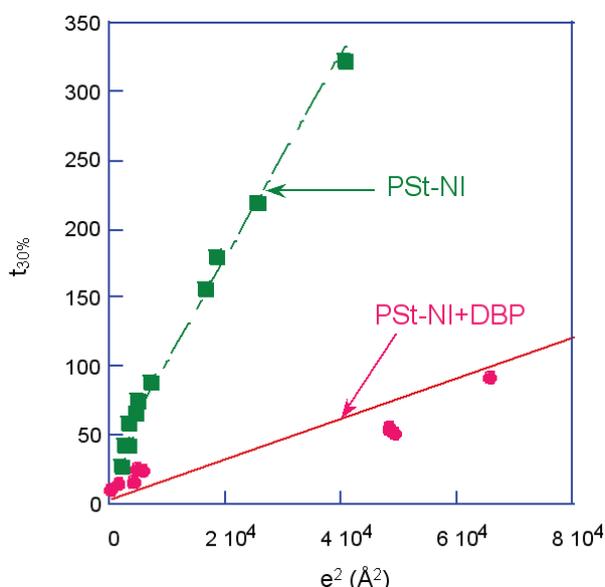


Figure VI.17 : Evolution de l'efficacité de l'inhibition avec l'épaisseur du film.

II.E Etude de la réversibilité de l'extinction

L'étude la réversibilité de cette inhibition de fluorescence s'est faite en utilisant le montage décrit dans le paragraphe I.C. La mise en place du film polymère dans la deuxième enceinte n'a pas posé de problème car le 2,4-DNT ne se désorbe pas spontanément du film polymère. Une stagnation de l'intensité de fluorescence est d'ailleurs observée sur la Figure VI.18 avant la mise en place du flux d'air. Afin d'étudier ce phénomène de désorption, nous avons tracé dans un premier temps la courbe d'inhibition de fluorescence puis la courbe de retour à la ligne de base. Cette étude nous amène à introduire trois grandeurs : E.I., E.R. et P. (Figure VI.18). L'efficacité d'inhibition (E.I.) est la proportion de l'intensité de fluorescence qui a été inhibée en présence de 2,4-DNT pendant 60 s. L'efficacité de réversibilité (E.R.) est la proportion de fluorescence récupérée au bout de 10 minutes sous flux d'air. La photostabilité (P.) est la proportion de fluorescence perdue à cause de la photodégradation.

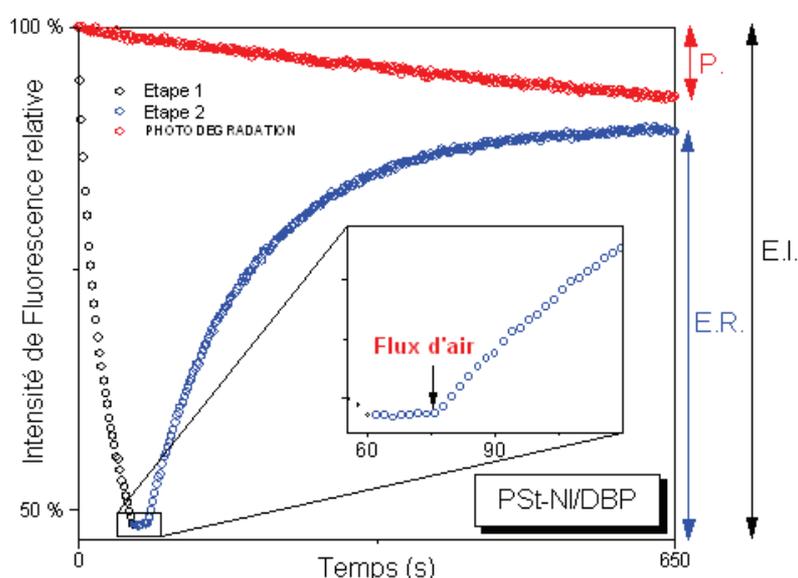


Figure VI.18 : Etude de la réversibilité de l'extinction de fluorescence du PSt-NI plastifié par 30 % de phtalate de dibutyle.

P : Photodégradation, E.I. : Efficacité de l'inhibition, E.R. Efficacité de la réversibilité

Les résultats de cette étude, obtenus avec le PSt-NI et le PSt-NI plastifié par 30 % en masse de phtalate de dibutyle sont présentés dans le Tableau VI.3.

	E.I.	E.R.	P.(600 s)	$t_{30\%}$ (E.I.)	$t_{1/2}$ (E.R.)	Epaisseur du film (Å)
PSt-NI	34 %	30 %	0 %	58 s	233 s	90
PSt-NI/DBP	54 %	44 %	8 %	19 s	84 s	63

Tableau VI.3 : Etude de la réversibilité de la fluorescence
 $t_{30\%}$ (E.I.) : temps nécessaire à obtenir 30 % d'inhibition,
 $t_{1/2}$ (E.R.) : temps nécessaire pour récupérer la moitié de la fluorescence perdue

Nous observons dans les deux cas un retour presque total à la ligne de base en dix minutes sous flux d'air. Ce retour à la ligne de base est cependant plus lent que le phénomène d'inhibition. Il est important de noter que, comme pour l'inhibition, le retour à la ligne de base est plus rapide pour le PSt-NI plastifié. Ce phénomène confirme une augmentation de la diffusion des espèces dans ce polymère grâce à sa plastification. Cependant, le polymère plastifié semble être moins stable sous irradiation. Ce phénomène peut s'expliquer soit par une réaction photoactivée avec le phtalate de dibutyle soit par une quantité plus importante d'oxygène dans la matrice qui pourrait provoquer une baisse de la stabilité.

En conclusion, cette étude a permis de montrer que le phénomène d'inhibition de fluorescence était contrôlé par la diffusion des espèces dans la matrice polymère. De plus, nous avons vérifié qu'une diminution de la température de transition vitreuse permettait d'augmenter l'efficacité du PSt-NI et que ce phénomène d'inhibition était réversible.

III Etude de l'influence du 2,4-DNT sur les polysiloxanes-aminonaphtalimide

III.A Polymères testés

Nous avons testé l'influence de la présence du 2,4-DNT sur la fluorescence de trois polymères différents à base de polysiloxane. Ces polymères sont le P_{Si}-NI(30), le P_{Si}-NI(50)-AF(50) et le P_{Si}-NI(15)-AF(15). Le premier est un polymère de type polysiloxane ayant une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante. Ce n'est pas le cas pour le second mais il contient une grande proportion de greffons de type hexafluoroisopropanol. Enfin, le dernier polymère testé contient les deux types de greffon mais possède une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante.

III.B Etude de l'interaction polymère/2,4-dinitrotoluène en solution

De la même manière que dans le paragraphe II.B.1, nous avons effectué sur le P_{Si}-NI(50)-AF(50) la même étude de type « Stern-Volmer » en solution dans le dichlorométhane. La courbe de Stern-Volmer obtenue est présentée Figure VI.19 et les constantes obtenues dans le Tableau VI.4.

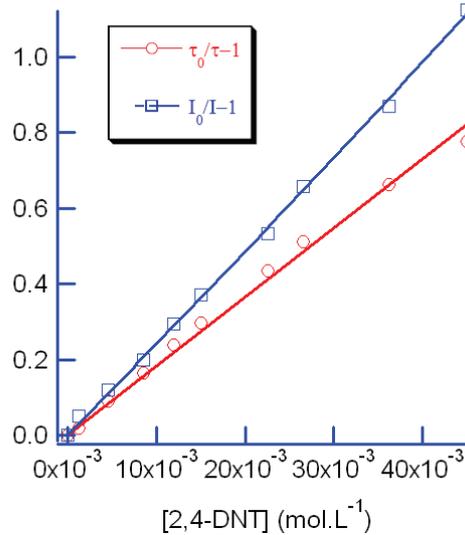


Figure VI.19 : Courbes de Stern-Volmer pour le PSi-NI(50)-AF(50) avec le 2,4- DNT dans le dichlorométhane.

Polymère	K _S (L.mol ⁻¹)	K _D (L.mol ⁻¹)	k _q (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
PSi-NI(50)-AF(50)	5,6	18,3	2,9.10 ⁹

Tableau VI.4 : Constantes de Stern-Volmer statiques et dynamiques du PSi-NI(50)-AF(50)

Les résultats en solution sont très proches de ceux obtenus avec le PSt-NI. Le mécanisme d'inhibition de fluorescence est là encore majoritairement dynamique. La constante de vitesse pour l'inhibition k_q est presque identique à celle du PSt-NI (3,1 10⁹ contre 2,9 10⁹ L.mol⁻¹.s⁻¹). Ce résultat était attendu car pour les polymères à chaînes latérales en solution, les différents fluorophores peuvent être considérés comme indépendants de la chaîne sur laquelle ils sont fixés.

III.C Etude de l'interaction entre le polymère en film et le 2,4-dinitrotoluène

Pour étudier l'influence de la présence de vapeur de 2,4-DNT sur la fluorescence des polysiloxanes, des mesures du même type que celles présentées dans le paragraphe II.B.2 ont été conduites. Dans les trois cas, les résultats obtenus sont meilleurs que pour le PSt-NI. La présence de vapeur de 2,4-DNT provoque une diminution rapide de la fluorescence. Comme pour le PSt-NI, la forme du spectre de fluorescence n'est pas modifiée pendant la mesure, l'inhibition provoque une diminution uniforme de la fluorescence sur l'ensemble de la bande d'émission. Pour ces polymères, la diminution de la fluorescence en présence de 2,4-DNT semble plus rapide qu'avec le PSt-NI, même plastifié. Ces polymères seront comparés plus en détail dans le paragraphe 4.

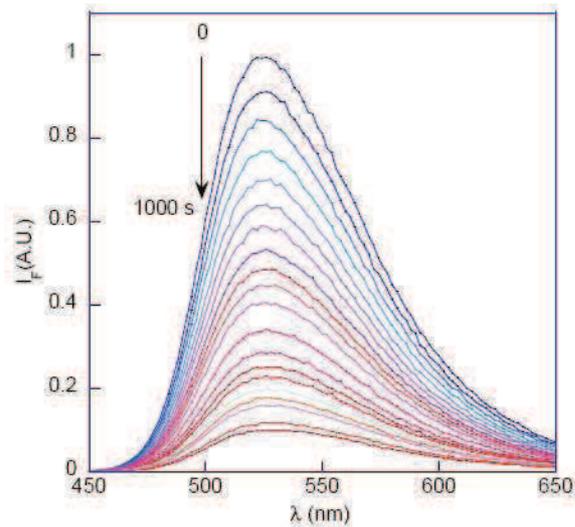


Figure VI.20 : Inhibition de fluorescence d'un film de PSi-NI(30) (épaisseur 240 Å) en présence de 2,4-DNT ($\lambda_{exc} = 450$ nm).

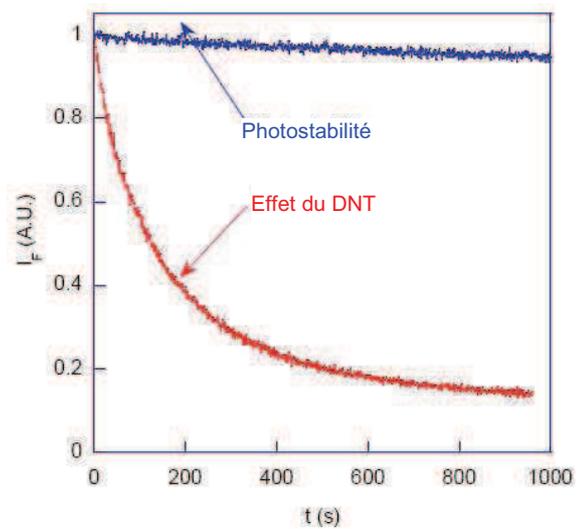


Figure VI.21 : Evolution de la fluorescence à 520 nm en fonction du temps en présence et en l'absence de 2,4-DNT ($\lambda_{exc} = 450$ nm).

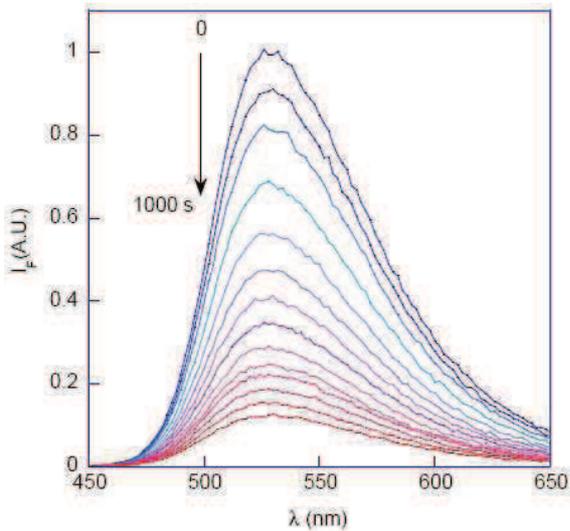


Figure VI.22 : Inhibition de fluorescence d'un film de PSi-NI(50)-AF(50) (épaisseur 240 Å) en présence de 2,4-DNT ($\lambda_{exc} = 450$ nm).

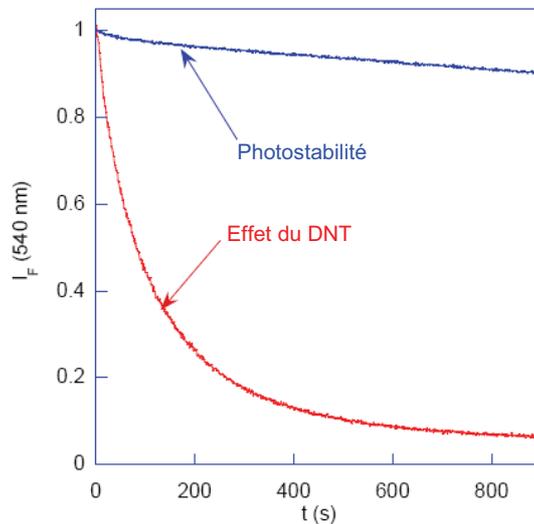


Figure VI.23 : Evolution de la fluorescence à 520 nm en fonction du temps en présence et en l'absence de 2,4-DNT ($\lambda_{exc} = 450$ nm).

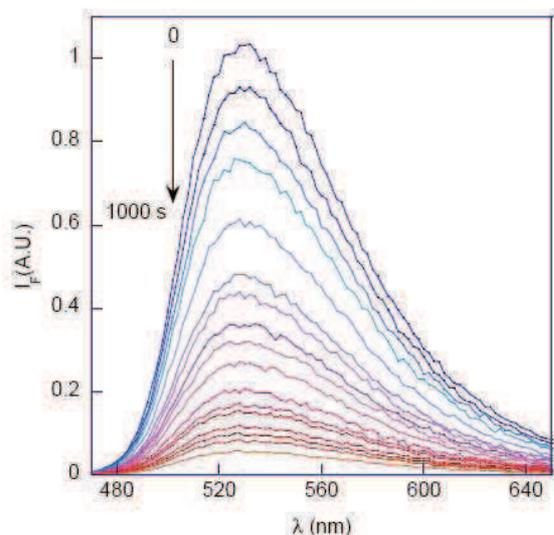


Figure VI.24 : Inhibition de fluorescence d'un film de PSt-NI(15)-AF(15) (épaisseur 160 Å) en présence de 2,4-DNT ($\lambda_{exc} = 450$ nm).

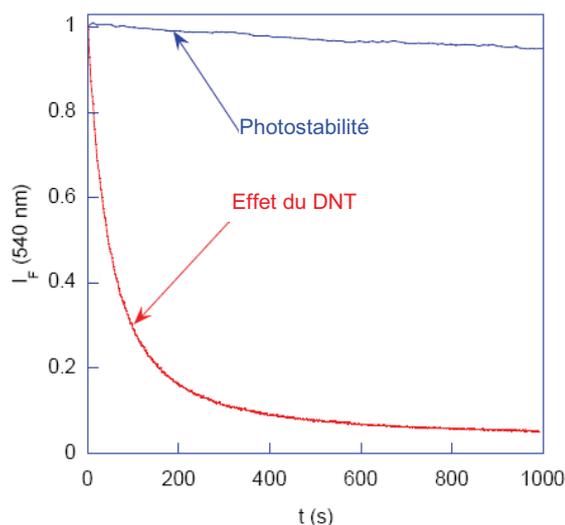


Figure VI.25 : Evolution de la fluorescence à 520 nm en fonction du temps en présence et en l'absence de 2,4-DNT ($\lambda_{exc} = 450$ nm).

III.D Etude de la réversibilité

Il n'a pas été possible d'étudier quantitativement la réversibilité de l'inhibition de fluorescence des polymères à base de polysiloxane car la désorption du 2,4-DNT des films se fait spontanément sans qu'il soit besoin de faire passer un flux d'air dessus. De ce fait, lors du changement de montage, le phénomène d'inhibition a déjà commencé à diminuer. L'étude qui suit sera donc uniquement qualitative.

La désorption du 2,4-DNT semble se faire aussi beaucoup plus facilement qu'avec les autres polymères. L'augmentation de la fluorescence commence dès que le polymère n'est plus en contact avec les vapeurs de 2,4-DNT. La Figure VI.26 montre un exemple de courbe qui a pu être obtenue avec un de ces polymères, ici le PSt-NI(50)-AF(50). Le retour à la ligne de base semble se faire à une vitesse du même ordre de grandeur qu'avec le PSt-NI. Cependant, la non-nécessité d'un flux d'air tend à démontrer que ce processus est plus aisé avec les polysiloxanes qu'avec les PSt-NI.

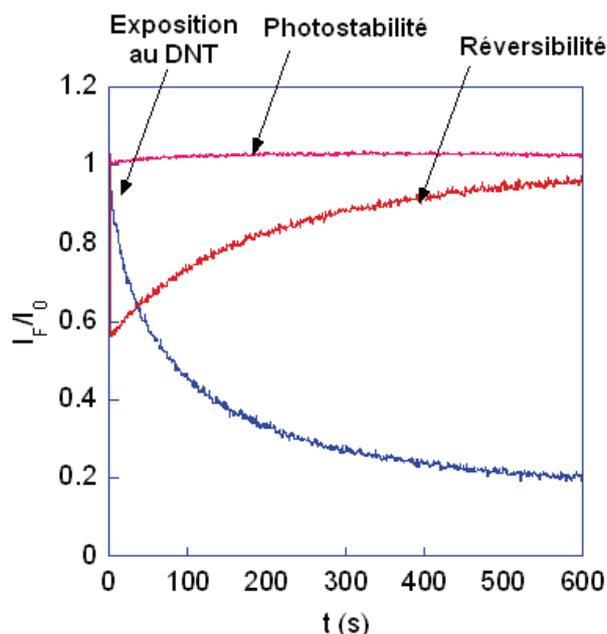


Figure VI.26 : Etude de la réversibilité pour le PSi-NI(50)-AF(50)

IV Comparaison de l'efficacité des polymères obtenus

IV.A Le 3D-PPE

Afin d'avoir un point de comparaison avec les polymères fluorescents π -conjugués, les résultats obtenus avec les différents polymères testés ont été comparés avec un polymère de type poly(phénylène-éthylène) de structure presque identique au polymère décrit par Swager et al.^[7, 8] La seule différence de structure est la longueur de la chaîne alkyle (en C12 dans notre cas contre C14 pour ceux décrits dans la littérature). Les masses molaires et les indices de polydispersité sont également différents. Ces polymères ont été fournis par le docteur Laurence Lutsen du groupe IMOMEC du « Interuniversitair Micro-Elektronica Centrum » (IMEC) en Belgique.

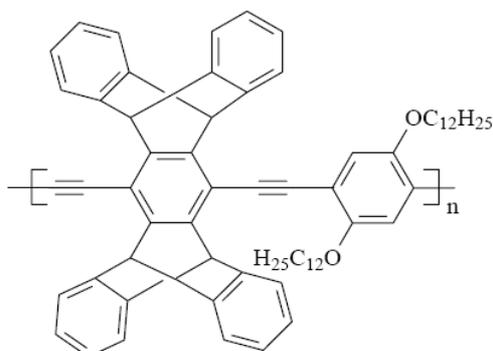


Figure VI.27 : Structure chimique du 3D-PPE utilisé ($M_n=24\ 000$, $I_p=8,2$)

IV.B Comparaison

Nous allons dans ce paragraphe comparer tous les polymères étudiés dans le cadre de ce travail en nous penchant sur deux paramètres principaux :

- Le rendement quantique de fluorescence à l'état solide qui permet de quantifier l'intensité de fluorescence émise par les couches sensibles. Ce paramètre est important pour définir le rapport signal sur bruit de la couche sensible. Un grand rendement quantique de fluorescence permet aussi d'avoir une couche plus fine et donc de diminuer le temps de réponse du capteur.
- L'efficacité de l'inhibition (ou extinction) de fluorescence que nous avons défini comme la diminution de la fluorescence d'un film d'une épaisseur de 10 nm au bout de 60 secondes d'exposition à la vapeur saturante de 2,4-DNT. Pour mesurer ce paramètre, nous nous sommes efforcés d'obtenir des films de 10 nm d'épaisseur pour chaque polymère. Avec des films plus fins, les cinétiques d'inhibition sont plus rapides et il devient alors difficile de mesurer les temps de réponse avec précision car les temps caractéristiques deviennent alors trop courts.

Les résultats obtenus pour tous les films utilisés sont comparés dans les figures VI.28, VI.29 et VI.30.

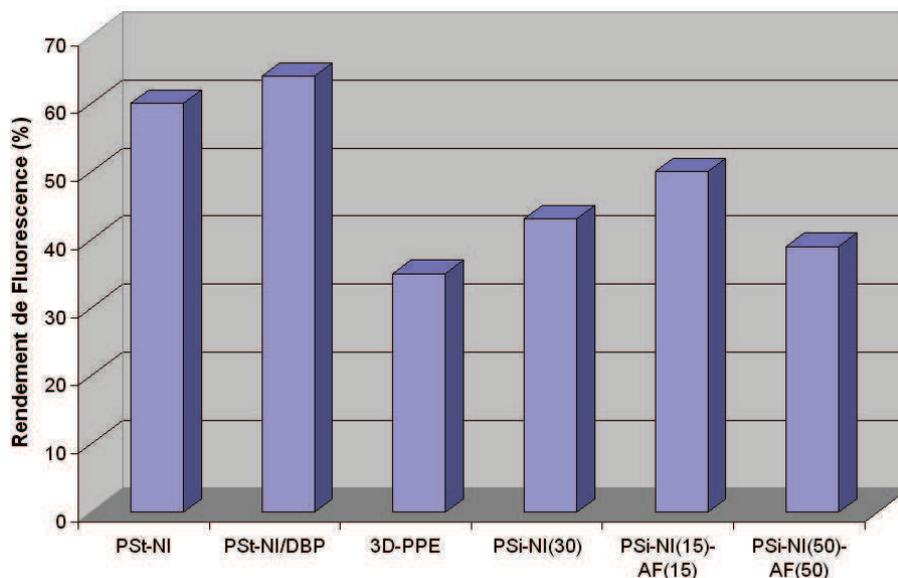


Figure VI.28 : Rendement quantique de fluorescence à l'état solide de différents polymères fluorescents.

Le rendement quantique de fluorescence de tous les polymères testés est bon. Cependant, les polymères à base de polystyrène possèdent les meilleurs rendements de fluorescence à l'état solide, proches de 60 %. Les polymères à base de polysiloxane sont un peu plus fluorescents que le 3D-PEE. Leur rendement de fluorescence est compris entre 39 % et 50 % alors que celui du 3D-PPE est de 35 %. Cependant, pour tous ces polymères, le rendement de fluorescence est assez important pour envisager leur utilisation en tant que couche sensible dans un capteur.

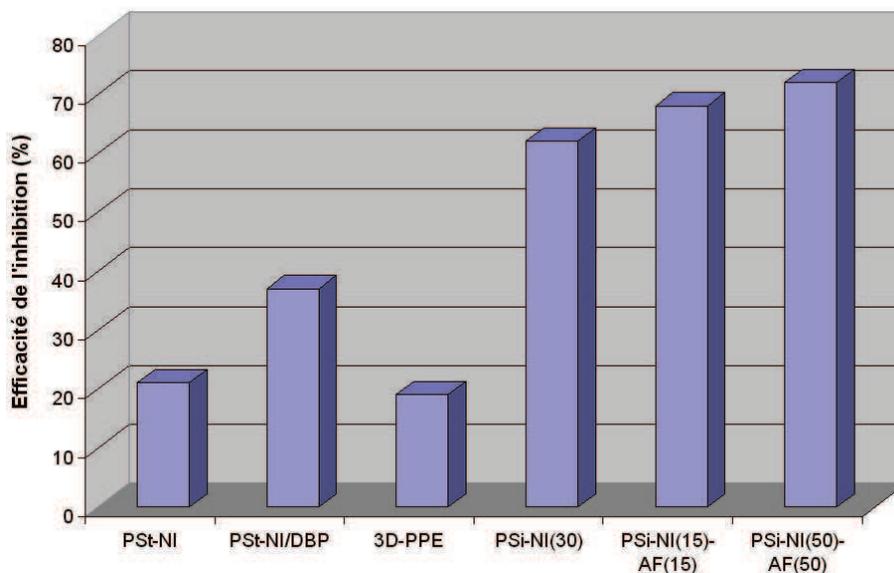


Figure VI.29 : Efficacité d'extinction de fluorescence de différents polymères fluorescents.

Si nous déterminons maintenant l'efficacité de fluorescence des polymères testés pour la détection du 2,4-DNT, nous pouvons observer que les polymères à base de polysiloxane sont beaucoup plus efficaces que les autres polymères. Leur efficacité d'extinction de fluorescence se situe aux alentours de 65 % alors que les autres polymères testés sont plus proches de 20 %. Cet effet n'est pas uniquement dû à la faible température de transition vitreuse de ces polysiloxanes. En effet, le PSt-NI plastifié par du phtalate de dibutyle possède lui aussi une T_G inférieure à la température ambiante et son efficacité d'inhibition n'est que de 37 %. Ce résultat est meilleur que celui obtenu avec le PSt-NI non plastifié, mais il n'atteint pas les résultats obtenus avec le PSi-NI(30). Ce résultat s'explique par le fait que la perméabilité des polysiloxane est très supérieure à celle des autres polymères, même ceux possédant une T_G basse (voir chapitre 3)

Si nous comparons maintenant uniquement les polymères à base de polysiloxane, nous observons que l'ajout de fonction alcool fluorée permet d'augmenter légèrement l'efficacité des polymères. Cependant, la différence n'est pas très grande. Curieusement, si nous comparons le PSi-NI(50)-AF(50) et le PSi-NI(15)-AF(15), le premier est plus efficace malgré sa T_G plus élevée. Cependant, ce polymère possède plus de fonctions alcool fluoré et doit donc avoir plus d'affinité avec le 2,4-DNT.

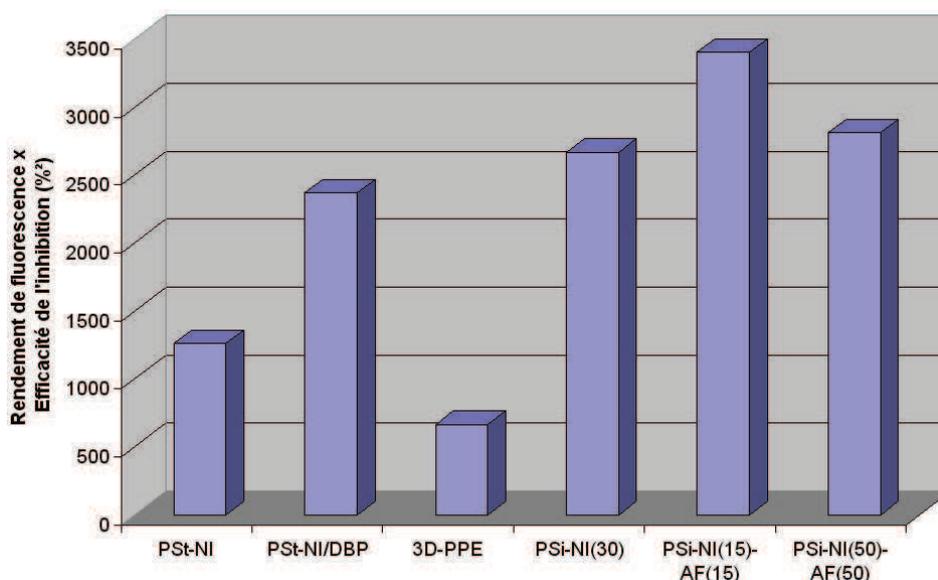


Figure VI.30 : Efficacité d'extinction de fluorescence * Rendement quantique à l'état solide pour différents polymères fluorescents.

Nous avons enfin comparé le produit du rendement quantique de fluorescence et de l'efficacité d'extinction de fluorescence. Cela permet de caractériser les polymères qui sont à la fois efficaces et fortement fluorescents. Cette comparaison fait ressortir les polysiloxanes et le PSt-NI plastifié. Nous observons de plus que le 3D-PPE semblent avoir de moins bonnes propriétés que les polymères à base de 4-amino-1,8-naphtalimide.

V Conclusion

L'étude préliminaire que nous avons réalisé a permis de mieux comprendre le processus d'inhibition de fluorescence des polymères à base de 4-amino-1,8-naphtalimide. En particulier, nous avons observé que l'extinction de la fluorescence était contrôlé par la diffusion de l'analyte dans la matrice polymère. Nous avons aussi observé que le PSt-NI devenait plus efficace lorsque l'on abaissait sa température de transition vitreuse en le plastifiant. Nous avons ensuite observé que les trois polymères à base de polysiloxane testés dans ce chapitre était très efficaces pour la détection de 2,4-DNT, particulièrement au niveau de la cinétique d'inhibition et du rendement de fluorescence. Une étude plus détaillée est prévue au « Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung » à Berlin. Cette étude prévoit entre autre une détermination de la limite de sensibilité de ces polymères et l'étude de l'influence des interférents potentiels sur la fluorescence de ces polymères.

- [1] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, New York, **1986**.
- [2] B. Valeur, *Invitation à la fluorescence moléculaire*, De Boeck, Bruxelles, **2004**.
- [3] Z. Masoumi, V. Stoeva, A. Yekta, Z. Pang, I. Manners, M. A. Winnik, Luminescence quenching method for probing the diffusivity of molecular oxygen in highly permeable media, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 261, 551.
- [4] C. Lenchitz, R. W. Velicky, Vapor Pressure and Heat of Sublimation of Three Nitrotoluenes, *J. Chem. Eng. Data* **1970**, 15, 401.
- [5] P. L. Le Barny, E. T. Obert, F. Soyer, J. P. Malval, I. Leray, N. Lemaître, R. Pansu, V. Simic, H. Doyle, G. Redmon, B. Loiseaux, in *Optics and Photonics for Defense and Security, Vol. 5990* (Ed.: SPIE), Bruges, **2005**.
- [6] Y. Kim, Z. Zhu, T. M. Swager, Hyperconjugative and Inductive Perturbations in Poly(p-phenylene vinylenes), *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 452.
- [7] J.-S. Yang, T. M. Swager, Porous Shape Persistent Fluorescent Polymer Films: An approach to TNT Sensory Materials, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5321.
- [8] J.-S. Yang, T. M. Swager, Fluorescent Porous Polymer Films as TNT Chemosensors: Electronic and Structural Effects, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11864.

Conclusion

Le travail de thèse a consisté à mettre au point la synthèse et à caractériser des polymères fluorescents destinés à détecter le 2,4-DNT en ayant le souci d'obtenir un matériau ayant un rendement de fluorescence élevé et une température de transition vitreuse basse. Nous avons ainsi étudié des polysiloxanes substitués par des fonctions 4-amino-1,8-naphtalimide (ANI) et des fonctions de type hexafluoroisopropanol. Le premier type de greffon fluorescent est sensible à la présence de 2,4-DNT et le deuxième peut créer des liaisons hydrogène avec le 2,4-DNT et peut ainsi contribuer à augmenter la sensibilité du capteur.

Dans un premier temps, nous avons étudié la fluorescence des ANI en solution. Nous nous sommes en particulier penchés sur l'influence de la nature de la fonction amine (secondaire ou tertiaire) sur le comportement de deux chromophores particuliers : l'(Allyl)ANI et le (Me-Allyl)ANI. Nous avons observé une évolution très significative de la fluorescence de ces deux molécules en fonction du solvant. Cette étude a permis d'estimer les moments dipolaires de l'état fondamental et de l'état excité des deux molécules étudiées. Il est apparu que le solvatochromisme est plus important dans le cas des amines tertiaires que dans le cas des amines secondaires. Cette différence de comportement s'observe surtout dans les solvants polaires où les ANI secondaires restent fluorescents alors que les ANI tertiaires voient une diminution très significative de leur durée de vie de fluorescence due très certainement à l'apparition d'un état à transfert de charge non fluorescent. Ces molécules ont ensuite été étudiées à l'état solide. Leur comportement est très différent à l'état solide. Les ANI tertiaires conservent de très bonnes propriétés de fluorescence à l'état solide alors que les ANI secondaires voient leur durée de vie de fluorescence diminuer de façon significative à l'état amorphe. Cette diminution de la fluorescence à l'état solide peut être due à la formation d'un excimère conséquence de la présence sur la molécule d'un atome d'hydrogène labile, susceptible de former des liaisons hydrogène. Enfin, nous avons cherché à optimiser la fluorescence à l'état solide du greffon naphtalimide pour obtenir plus facilement une température de transition vitreuse basse. Nous avons donc recherché des substituants de l'imide et de l'amine moins encombrants mais permettant de garder un bon rendement de fluorescence à l'état solide. Nous avons montré que seule la substitution par le groupement 2,5-ditertbutylphényl de la fonction imide permettait d'obtenir un bon rendement de fluorescence à l'état amorphe.

Dans un deuxième temps nous avons mis au point la synthèse de ces polymères fluorescents. Nous avons choisi de synthétiser ces polymères en greffant les fonctions actives sur des squelettes de type polysiloxane par hydrosilylation. Dans cette optique, trois

catalyseurs d'hydrosilylation ont été testés, le classique catalyseur de Karstedt, le platine sur charbon activé (Pt/C) et un catalyseur récemment développé à base de platine fixé à un ligand de type diaminocarbène. La réaction avec le catalyseur de Karstedt est très rapide et la réaction s'emballé parfois pour donner des gels noirs insolubles. De plus, l'utilisation de ce catalyseur n'est pas compatible avec la mise en oeuvre de greffons de type hexafluoroisopropanol. La réaction avec le Pt/C s'est avérée trop lente pour être exploitée, La réaction d'hydrosilylation avec le troisième catalyseur a été étudiée plus en détail. Dans le cas des fonctions alcène greffées sur la fonction amine, une réaction secondaire est apparue conduisant à la formation d'une amine secondaire qui semble inhiber la réaction d'hydrosilylation. Nous avons montré que l'allongement du bras espaceur entre la fonction alcène et la fonction amine permettait d'améliorer grandement la cinétique de la réaction en évitant la formation de l'impureté. De plus, l'utilisation du catalyseur Pt-carbène a permis le greffage de la fonction alcool fluoré. Cependant, quelque soit le catalyseur utilisé, une réorganisation du squelette polysiloxane est observée. Il reste pourtant possible d'obtenir des polymères avec des propriétés macroscopiques très satisfaisantes, en particulier une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante. L'étude des propriétés photophysiques de ces polymères en film a mis en évidence leurs très bonnes propriétés de fluorescence. Nous avons en particulier pu quantifier les transferts d'énergie entre les chromophores de ces polymères. Pendant la durée de vie de fluorescence, l'excitation peut ainsi « visiter » environ 25 fluorophores. Cela permet d'espérer une amplification du signal de fluorescence par un facteur 25. De plus, les rendements de fluorescence des polymères obtenus sont bons puisqu'ils peuvent atteindre jusqu'à 50 % selon la structure étudiée.

Nous avons, dans une dernière partie étudié les interactions entre les polymères synthétisés et le 2,4-DNT. Nous avons dans un premier temps effectué une étude préliminaire d'extinction de fluorescence d'un polystyrène greffé par les mêmes fonctions 4-amino-1,8-naphtalimide (PSt-NI) que dans le cas de nos polysiloxanes. Cette étude a permis de montrer que le phénomène d'inhibition de fluorescence est limité par la diffusion du 2,4-DNT dans la matrice polymère. Nous avons aussi observé que les propriétés de détection du PSt-NI pouvaient être améliorées de façon significative en diminuant sa T_g par une plastification. L'efficacité de ces polymères peut donc être améliorée soit en diminuant la température de transition vitreuse et ainsi la perméabilité de ces polymères, soit en augmentant l'affinité du polymère envers la molécule que nous voulons détecter. Nous avons donc évalué l'efficacité de trois polymères synthétisés dans le cadre de ce travail de thèse (PSi-NI(30), PSi-NI(50)-AF(50) et PSi-NI(15)-AF(15)) en les comparant d'une part à un autre polymère à chaîne latéral, le PSt-NI et d'autre part à un polymère Π -conjugué très similaire à celui utilisé par Swager et al. Les résultats obtenus ont montré que les dérivés de polysiloxane conduisaient à des résultats meilleurs que ceux obtenus avec le PSt-NI et avec le polymère P-conjugué testé, que ce soit en terme de rapidité de détection, rendement de fluorescence et même a priori de la réversibilité de l'inhibition de fluorescence.

Perspectives

Les structures étudiées au cours de cette thèse ont montré une capacité à détecter le 2,4-DNT de façon rapide et réversible. Cependant, la limite de détection de ces polymères n'a pas été étudiée. Ces polymères devraient à terme être intégrés dans le démonstrateur développé dans le cadre du projet DETEX pour évaluer cette limite. En effet, les propriétés de détection des polymères fluorescents à base de polysiloxane se sont révélées au moins aussi bonnes que celle du 3D-PPE, polymère Π -conjugué de l'état de l'art. Nous pouvons donc espérer obtenir une limite de sensibilité du même ordre de grandeur que pour ce polymère Π -conjugué (de l'ordre du fg.mL^{-1}). De même, cette étude permettra de caractériser la sensibilité de nos polysiloxanes lorsqu'ils sont associés à une membrane à empreinte moléculaire.

Enfin pour améliorer les performances de nos polymères, deux voies peuvent être envisagées :

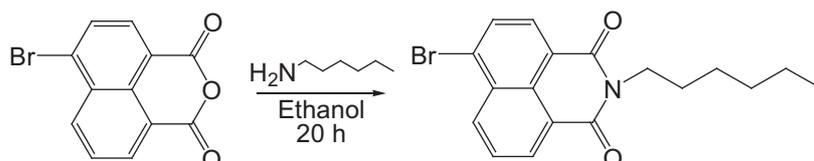
- Les polymères ont été en effet déposés sur des substrats plans en verre. L'utilisation d'un substrat à base de silice mésoporeuse devrait augmenter la surface spécifique de contact entre l'air pollué et le polymère et ainsi diminuer le temps de réponse des capteurs.
- La sensibilité des polymères Π -conjugués a pu être améliorée d'un facteur 30 en intégrant la couche sensible dans un système Laser.^[1] Il est possible d'envisager l'intégration de nos polymères dans le même type de système. Cette intégration est d'autant plus envisageable que certains 4-amino-1,8-naphtalimide sont utilisés comme colorants laser.

[1] A. Rose, Z. Zhu, C. F. Madigan, T. M. Swager, V. Bulovic, Sensitivity gains in chemosensing by lasing action in organic polymers, *Nature* **2005**, 434, 876.

Annexes

Annexe A : Protocoles expérimentaux

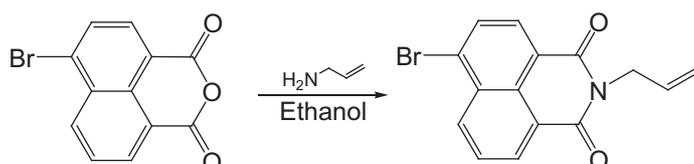
Synthèse du bromure de 4-N-(hexyl)-naphtalimide :



Dans un ballon de 100 mL surmonté d'un réfrigérant et d'une garde à chlorure de calcium, sont ajoutés à température ambiante, 2,22 g (8 mmol) d'anhydride 4-bromo-1,8-naphtalique, 45 mL d'éthanol et 0,89 g (17,3 mmol) de hexylamine. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 20 h. 50 mL d'eau déminéralisée sont ensuite ajoutés au milieu réactionnel. Le milieu est extrait par 3*50 mL de dichlorométhane. Les phases organiques sont rassemblées puis lavées par 3*50 mL d'une solution de HCl à 1M. La phase organique est séchée sur MgSO₄, les solvants sont évaporés à l'évaporateur rotatif. Un solide brun jaune est alors obtenu. (m = 1,96 g, Rdt = 68 %)

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ(ppm) = 0,89 (t, 3H, CH₃), δ = 1,2-1,7 (m, 6 H, CH₂), δ = 1,73 (tt, 2H, -CH₂-CH₂-N-), δ = 4,16 (t, 2H, -CH₂-N-), δ = 7,85 (t, 1H, Napht-H), δ = 8,04 (d, 1H, Napht-H), δ = 8,42 (d, 1H, Napht-H), δ = 8,56 (d, 1H, Napht-H), δ = 8,65 (d, H, Napht-H)

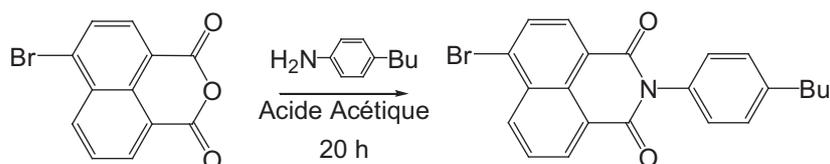
Synthèse du bromure de 4-N-(allyl)-naphtalimide :



Le protocole expérimental est identique à celui de la synthèse du bromure de 4-N-(hexyl)-naphtalimide. Un solide beige est récupéré (Rdt = 79 %)

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ(ppm) = 4,80 (t, 2H, N-CH₂), δ = 5,24 (d, 1H, CH₂=CH-), δ = 5,35 (d, 1H, CH₂=CH-), δ = 5,9-6,1 (m, 1H, CH₂=CH-), δ = 7,85 (t, 1H, Napht-H), δ = 8,04 (d, 1H, Napht-H), δ = 8,42 (d, 1H, Napht-H), δ = 8,56 (d, 1H, Napht-H), δ = 8,65 (d, H, Napht-H)

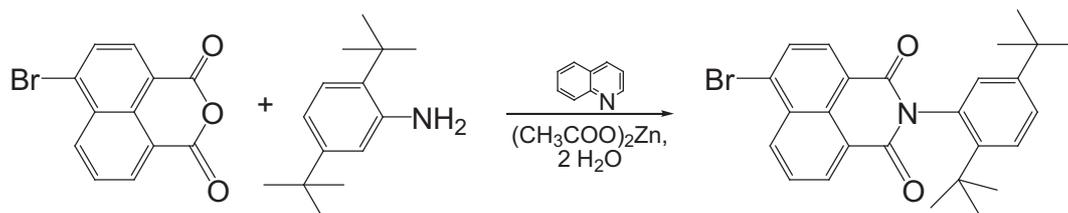
Synthèse du bromure de 4-N-(4-*n*butylphényl)-naphthalimide :



Dans un ballon de 100 mL surmonté d'un réfrigérant et d'une garde à chlorure de calcium, sont ajoutés à température ambiante, 2,22 g (8 mmol) d'anhydride 4-bromo-1,8-naphtalique, 40 mL d'acide acétique et 3,58 g (24,0 mmol) de 4-*n*butylaniline. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 20 h. Lorsque le milieu refroidit, des cristaux blancs apparaissent. Le solide est filtré sur Buchner et un solide cristallin blanc est obtenu. (m = 2,7 g, Rdt = 83 %)

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ(ppm) = 0,95 (t, 3H, CH₃), δ = 1,41 (tq, 2 H, CH₂-CH₃), δ = 1,69 (tt, 2H, -CH₂-CH₂-Ar), δ = 2,70 (t, 2H, -CH₂-Ar), δ = 7,20 (d, 2H, Ar-H), δ = 7,36 (d, 2H, Napht-H), δ = 7,88 (t, 1H, Napht-H), δ = 8,07 (d, 1H, Napht-H), δ = 8,45 (d, 1H, Napht-H), δ = 8,63 (d, 1H, Napht-H), δ = 8,70 (d, 1H, Napht-H)

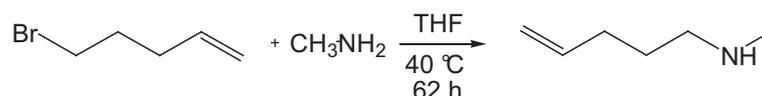
Synthèse du bromure de 4-N-(2,5-di-*tert*-butylphényl)-1,8-naphthalimide :



Dans un ballon de 100 mL surmonté d'un réfrigérant et d'une garde à chlorure de calcium, sont ajoutés à température ambiante, 25 g (90 mmol) d'anhydride 4-bromo-1,8-naphtalique, 37 g (180 mmol) de 2,5-di-*tert*butylaniline, 5,9 g d'acétate de zinc dihydraté et 100 mL de quinoléine. Le milieu réactionnel est chauffé à 210 °C pendant 7h. Après refroidissement, le milieu réactionnel, est coulé dans 3 L de HCl 1M. La partie non soluble est récupérée puis dissoute dans 300 mL de dichlorométhane. La phase organique est lavée par 3*200 mL de HCl 1M et 2*200 mL d'une solution saturé de NaCl. La phase organique est ensuite séchée sur MgSO₄, les solvants sont évaporés à l'évaporateur rotatif. Un solide est obtenu est purifié par filtration sur silice (éluant : toluène) puis recristallisé dans l'éthanol. Un solide beige est récupéré (m = 28,05, Rdt = 67 %)

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ(ppm) = 1,27 (s, 9H, C-(CH₃)₃), δ = 1,31 (s, 9H, C-(CH₃)₃), δ = 6,99 (d, 1H, Ar-H), δ = 7,27 (d, 1H, Ar-H), δ = 7,58 (d, 1H, Ar-H), δ = 7,89 (t, 1H, Ar-H) δ = 8,09 (d, 1H, Ar-H), δ = 8,48 (d, 1H, Ar-H), δ = 8,65 (d, 1H, Ar-H), δ = 8,72 (d, 1H, Ar-H)

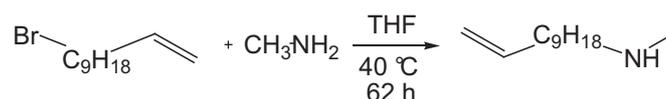
Synthèse de la (N-méthyl)-pentène-5-amine :



Dans un autoclave de 150 mL muni d'une agitation magnétique, sont ajoutés à température ambiante, 4,7 g (31,5 mmol) de 5-bromo-1-pentène et 125 mL de méthylamine en solution (2M) dans le THF (250 mmol). Le milieu réactionnel est chauffé à 40 °C pendant 62 h. Le milieu réactionnel est ensuite filtré sous vide pour éliminer le bromure de méthylammonium. Le solvant est évaporé et un liquide beige clair est récupéré. Le produit brut est purifié par distillation, une huile transparente est récupérée (1,05 g, Rdt = 34 %)

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ(ppm) = 1,0-1,3 (s (large), 1H, NH), δ = 1,59 (tt, 2H, -CH₂-), δ = 2,10 (dt, 2H, CH₂-alc), δ = 2,43 (s, 3H, CH₃), δ = 2,59 (t, 2H, N-CH₂-), δ = 4,9-5,0 (m, 1H, CH₂=CH-N-), δ = 5,05 (dd, 1H, CH₂=CH-), δ = 5,7-5,9 (m, 1H, CH₂=CH-)

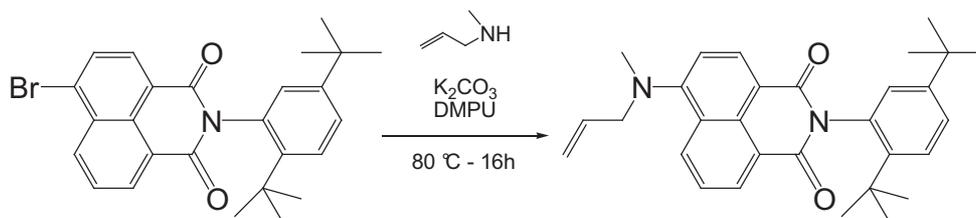
Synthèse de la (N-méthyl)-undécène-5-amine :



Dans un autoclave de 150 mL muni d'une agitation magnétique, sont ajoutés à température ambiante, 7,34 g (31,5 mmol) de 5-bromo-1-pentène et 125 mL de méthylamine en solution (2M) dans le THF (250 mmol). Le milieu réactionnel est chauffé à 40 °C pendant 62 h. Le bromure de méthylammonium est éliminé par filtration. Le filtrat est évaporé et un liquide marron est récupéré. Le produit brut est mis en solution dans 50 mL de dichlorométhane puis extrait par 3*50 mL de HCl 1M, la phase aqueuse est ensuite rendue basique puis extraite par 3*50 mL de dichlorométhane. La phase organique est séchée sur MgSO₄, les solvants sont évaporés à l'évaporateur rotatif, une huile marron obtenue (2,35 g, Rdt = 41 %)

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ(ppm) = 1,2-1,5 (m, 14H, -CH₂-), δ = 2,10 (dt, 2H, CH₂-alc), δ = 2,43 (s, 3H, CH₃), δ = 2,59 (t, 2H, N-CH₂-), δ = 4,9-5,0 (m, 1H, CH₂=CH-N-), δ = 5,05 (dd, 1H, CH₂=CH-), δ = 5,7-5,9 (m, 1H, CH₂=CH-)

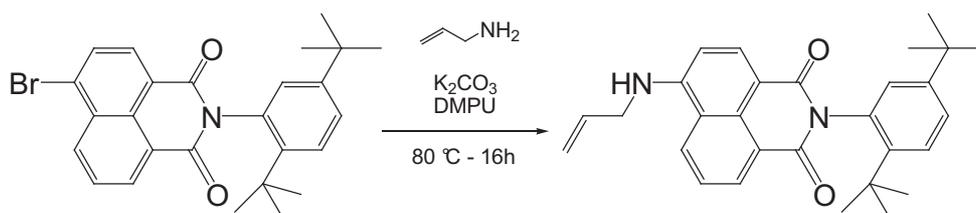
Synthèse du 4-(N,N-méthylallyl)amino-N'-(2,5-di-tert-butylphényl)-1,8-naphthalimide :



Dans un ballon de 250 mL, surmonté d'un réfrigérant et d'une garde à chlorure de calcium, sont ajoutés à température ambiante 9,29 g (20 mmol) de bromure de 4-N-(2,5-di-tert-butylphényl)-1,8-naphthalimide, 2,76 g (20 mmol) de carbonate de potassium, 75 mL de diméthyltétrahydropyrimidone et 5,75 mL (60 mmol) de N-méthylallylamine. Le milieu réactionnel est chauffé à 80 °C pendant 16h. Le milieu réactionnel est ensuite coulé dans 3 L de HCl à 1M. Un solide pâteux jaune se forme. Il est séparé par filtration. Le solide est solubilisé dans du dichlorométhane. La solution ainsi obtenue est séchée sur MgSO₄, filtrée et évaporée à sec. Le solide marron-jaune ainsi obtenu est purifié par deux chromatographies sur colonne de silice (éluant : dichlorométhane). Le solide jaune brut de chromatographie peut ensuite éventuellement être recristallisé dans l'éthanol. (m = 8,80 g, Rdt = 97 %)

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ(ppm) = 1,29 (s, 9H, C-(CH₃)₃), δ = 1,32 (s, 9H, C-(CH₃)₃), δ = 3,06 (s, 3H, N-CH₃), δ = 3,98 (m, 2H, N-CH₂-), δ = 5,40 (d, 1H, CH₂=CH), δ = 5,49 (d, 1H, CH₂=CH-), δ = 6,0-6,1 (m, 1H, CH₂=CH-), δ = 6,99 (d, 1H, Ar-H), δ = 7,21 (d, 1H, Ar-H), δ = 7,43 (d, 1H, Ar-H), δ = 7,57 (d, 1H, Ar-H), δ = 7,69 (t, 1H, Ar-H) δ = 8,48 (d, 1H, Ar-H), δ = 8,65 (d, 1H, Ar-H), δ = 8,72 (d, 1H, Ar-H)

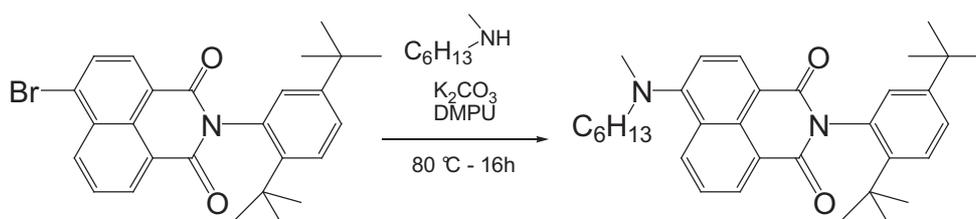
Synthèse du 4-(N-allyl)amino-N'-(2,5-di-tert-butylphényl)-1,8-naphthalimide :



Le protocole expérimental est le même que celui utilisé pour le 4-(N,N-méthylallyl)amino-N'-(2,5-di-tert-butylphényl)-1,8-naphthalimide (Rdt = 92 %)

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ(ppm) = 1,29 (s, 9H, C-(CH₃)₃), δ = 1,31 (s, 9H, C-(CH₃)₃), δ = 4,08 (m, 2H, N-CH₂-), δ = 5,40 (d, 1H, CH₂=CH), δ = 5,49 (d, 1H, CH₂=CH-), δ = 6,0-6,1 (m, 1H, CH₂=CH-), δ = 6,77 (d, 1H, Ar-H), δ = 7,00 (d, 1H, Ar-H), δ = 7,42 (dd, 1H, Ar-H), δ = 7,57 (d, 1H, Ar-H), δ = 7,65 (t, 1H, Ar-H) δ = 8,19 (d, 1H, Ar-H), δ = 8,52 (d, 1H, Ar-H), δ = 8,65 (d, 1H, Ar-H)

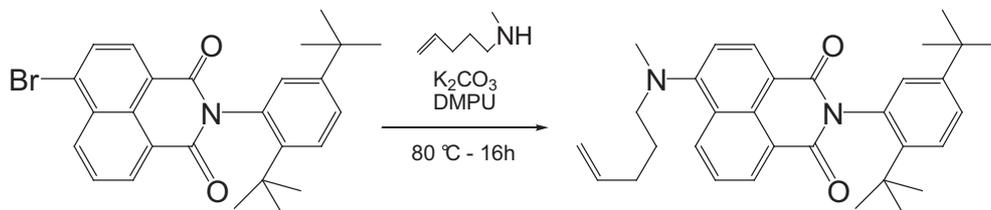
Synthèse du 4-(N-hexylméthyl)amino-N'-(2,5-di-tert-butylphényl)-1,8-naphthalimide :



Le protocole expérimental est le même que celui utilisé pour le 4-(N,N-méthylallyl)amino-N'-(2,5-di-tert-butylphényl)-1,8-naphthalimide (Rdt = 86 %)

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 0,88 (t, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), δ = 1,2-1,4 (m, 24H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ & CH_2), δ = 1,77 (tt, 2H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), δ = 3,08 (s, 3H, N-CH_3), δ = 3,35 (t, 2H, N-CH_2), δ = 6,98 (d, 1H, Ar-H), δ = 7,18 (d, 1H, Ar-H), δ = 7,42 (d, 1H, Ar-H), δ = 7,57 (d, 1H, Ar-H), δ = 7,69 (t, 1H, Ar-H) δ = 8,46 (d, 1H, Ar-H), δ = 8,54 (d, 1H, Ar-H), δ = 8,62 (d, 1H, Ar-H)

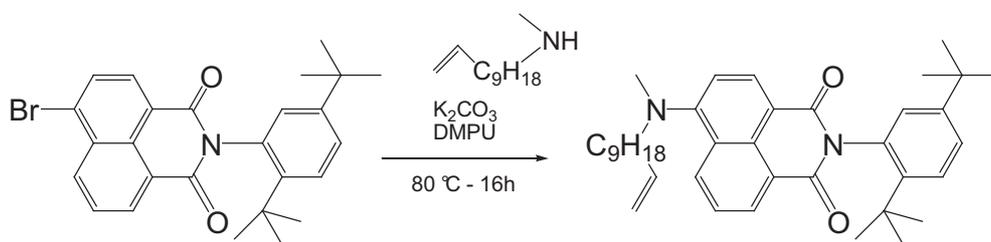
Synthèse du 4-(N-pentènylméthyl)amino-N'-(2,5-di-tert-butylphényl)-1,8-naphthalimide :



Le protocole expérimental est le même que celui utilisé pour le 4-(N,N-méthylallyl)amino-N'-(2,5-di-tert-butylphényl)-1,8-naphthalimide (Rdt = 68 %)

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 1,29 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), δ = 1,32 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), δ = 1,89 (tt, 2H, CH_2), δ = 2,1-2,2 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), δ = 3,41 (t, 2H, N-CH_2), δ = 4,9 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{=CH-}$), δ = 5,7-5,5 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{=CH-}$), δ = 6,98 (d, 1H, Ar-H), δ = 7,24 (d, 1H, Ar-H), δ = 7,43 (dd, 1H, Ar-H), δ = 7,57 (d, 1H, Ar-H), δ = 7,73 (t, 1H, Ar-H) δ = 8,5-8,7 (m, 3H, Ar-H)

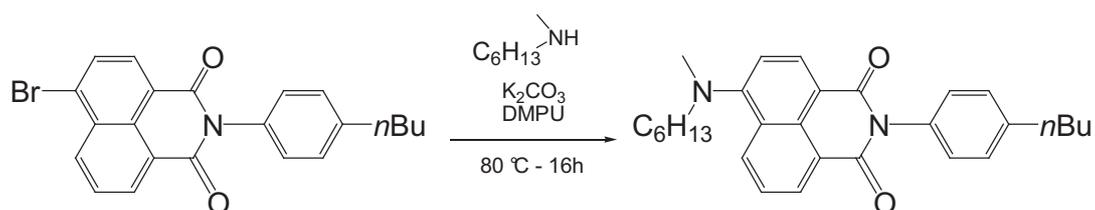
Synthèse du 4-(N-undécènylméthyl)amino-N'-(2,5-di-tert-butylphényl)-1,8-naphthalimide :



Le protocole expérimental est le même que celui utilisé pour le 4-(N,N-méthylallyl)amino-N'-(2,5-di-tert-butylphényl)-1,8-naphthalimide (Rdt = 95 %)

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 1,2-1,4 (m, 30H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ & CH_2), δ = 1,77 (tt, 2H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), δ = 2,0-2,1 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), δ = 3,08 (s, 3H, N-CH_3), δ = 3,35 (t, 2H, N-CH_2), δ = 4,9 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{=CH-}$), δ = 5,7-5,5 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{=CH-}$), δ = 6,98 (d, 1H, Ar-H), δ = 7,24 (d, 1H, Ar-H), δ = 7,43 (dd, 1H, Ar-H), δ = 7,57 (d, 1H, Ar-H), δ = 7,73 (t, 1H, Ar-H) δ = 8,5-8,7 (m, 3H, Ar-H)

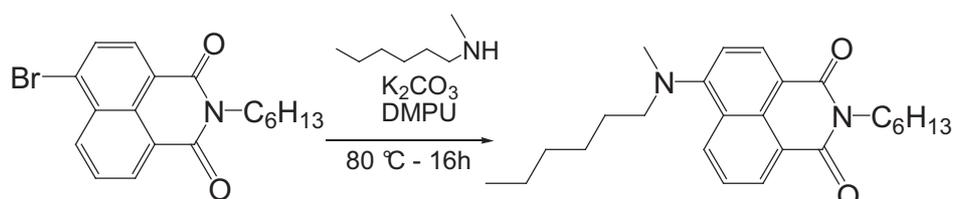
Synthèse du 4-(N-hexylméthyl)amino-N'-(4-nbutyphenyl)-1,8-naphthalimide :



Le protocole expérimental est le même que celui utilisé pour le 4-(N,N-méthylallyl)amino-N'-(2,5-di-tert-butylphenyl)-1,8-naphthalimide (Rdt = 98 %)

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 0,8-1,0 (m, 6H, $-\text{CH}_3$), δ = 1,3-1,8 (m, 12H, CH_2), δ = 2,71 (t, 2H, Ar- CH_2), δ = 3,08 (s, 3H, N- CH_3), δ = 3,36 (t, 2H, N- CH_2 -), δ = 7,1-7,3 (m, 3H, Ar-H), δ = 7,36 (d, 2H, Ar-H), δ = 7,69 (t, 1H, Ar-H), δ = 8,4-8,5 (m, 2H, Ar-H), δ = 8,61 (d, 1H, Ar-H)

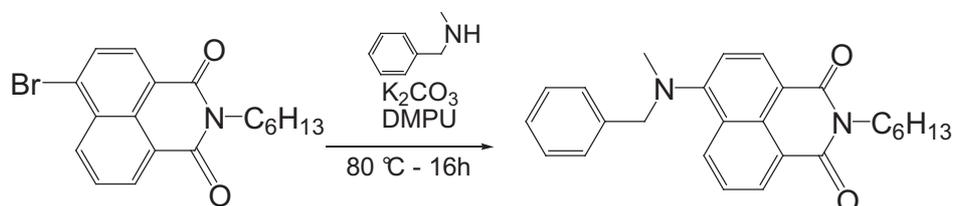
Synthèse du 4-(N-hexylméthyl)amino-N'-hexyl-1,8-naphthalimide :



Le protocole expérimental est le même que celui utilisé pour le 4-(N,N-méthylallyl)amino-N'-(2,5-di-tert-butylphenyl)-1,8-naphthalimide (Rdt = 47 %)

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 0,8-1,0 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), δ = 1,2-1,5 (m, 12H, CH_2), δ = 1,6-1,8 (m, 4H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), δ = 3,08 (s, 3H, N- CH_3), δ = 3,31 (t, 2H, N- CH_2 -amine), δ = 4,16 (t, 2H, N- CH_2 -imide), δ = 7,16 (d, 1H, Ar-H), δ = 7,65 (t, 1H, Ar-H), δ = 8,41 (d, 1H, Ar-H), δ = 8,48 (d, 1H, Ar-H), δ = 8,62 (d, 1H, Ar-H)

Synthèse du 4-(N-benzylméthyl)amino-N'-hexyl-1,8-naphthalimide :

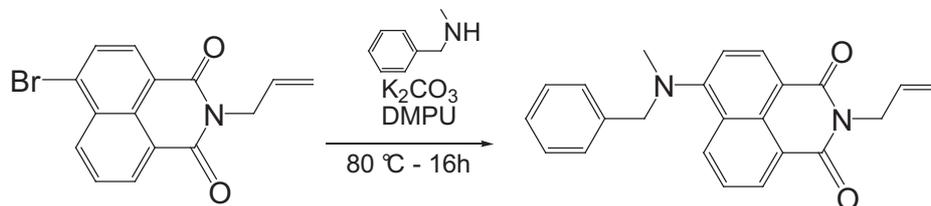


Le protocole expérimental est le même que celui utilisé pour le 4-(N,N-méthylallyl)amino-N'-(2,5-di-tert-butylphenyl)-1,8-naphthalimide (Rdt = 81 %)

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 0,8-1,0 (m, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), δ = 1,2-1,5 (m, 6H, CH_2), δ = 1,74 (q, 4H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), δ = 2,98 (s, 3H, N- CH_3), δ = 4,17 (t, 2H, N- CH_2 -), δ =

4,54 (s, 2H, N-CH₂-Ar), δ = 7,19 (d, 1H, Ar-H), δ = 7,3-7,5 (m, 5H, Ar-H), δ = 7,64 (t, 1H, Ar-H), δ = 8,50 (d, 2H, Ar-H), δ = 8,58 (d, 1H, Ar-H)

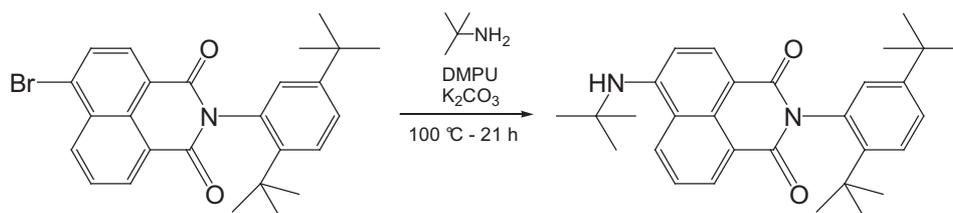
Synthèse du 4-(N-benzylméthyl)amino-N'-allyl-1,8-naphthalimide :



Le protocole expérimental est le même que celui utilisé pour le 4-(N,N-méthylallyl)amino-N'-(2,5-di-tert-butylphényl)-1,8-naphthalimide (Rdt = 82 %)

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ = 2,99 (s, 3H, N-CH₃), δ = 4,56 (s, 2H, N-CH₂-Ar), δ = 4,81 (d, 2H, N-CH₂-), δ = 5,21 (d, 1H, CH₂=CH-), δ = 5,32 (d, 1H, CH₂=CH-), δ = 5,9-6,1 (m, 1H, CH₂=CH-), δ = 7,20 (d, 1H, Ar-H), δ = 7,3-7,5 (m, 5H, Ar-H), δ = 7,64 (t, 1H, Ar-H), δ = 8,50 (d, 2H, Ar-H), δ = 8,58 (d, 1H, Ar-H)

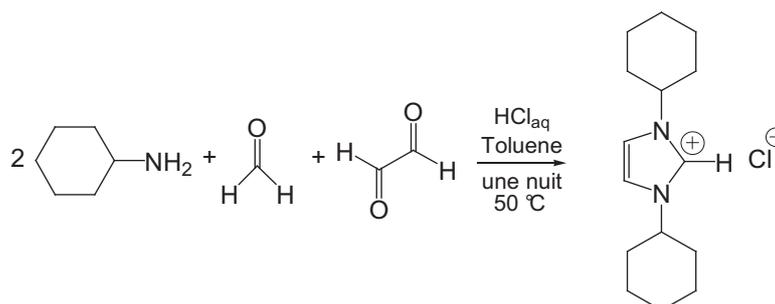
Synthèse du 4-(N,tertbutyl)amino-N'-(2,5-di-tert-butylphényl)-1,8-naphthalimide :



Dans un tube pression de 20 mL sont ajoutés à température ambiante 0,46 g (1 mmol) de bromure de 4-N-(2,5-di-tert-butylphényl)-1,8-naphthalimide, 0,14 g (1mmol) de carbonate de potassium (séché pendant 12h dans une étuve à 110 °C), 3 mL (20 mmol) de tertbutylamine et 4 mL de diméthyltétrahydropyrimidone. Le tube est purgé à l'argon puis le milieu réactionnel est chauffé à 100 °C pendant 21 h. Le milieu réactionnel est ensuite coulé dans 100 mL de HCl à 1M. Le solide jaune pâteux formé, est séparé par filtration. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : toluène). Le solide jaune obtenu est purifié par recristallisation dans l'éthanol. Des cristaux jaunes sont obtenus (m = 65 mg, Rdt = 14 %)

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 1,28 (s, 9H, Ar-C-(CH₃)₃), δ = 1,31 (s, 9H, Ar-C-(CH₃)₃), δ = 1,61 (s, 9H, N-C-(CH₃)₃), δ = 3,06 (s, 3H, N-CH₃), δ = 6,9-7,1 (m, 2H, Ar-H), δ = 7,43 (d, 1H, Ar-H), δ = 7,56 (d, 1H, Ar-H), δ = 7,6-7,7 (m, 1H, Ar-H), δ = 8,0-8,2 (m, 1H, Ar-H), δ = 8,50 (d, 1H, Ar-H), δ = 8,63 (d, 1H, Ar-H)

Synthèse du chlorure de 1,3-dicyclohexylimidazolium :



Dans un ballon tricol de 250 mL, muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, sont ajoutés à température ambiante 4,96 g (0,050 mol) de cyclohexylamine dans 50 mL de toluène. 1,50 g (0,050 mol) de paraformaldehyde sont ensuite ajoutés sous forte agitation. Après 30 minutes à température ambiante, toujours sous forte agitation, la température est baissée jusqu'à 0 °C en utilisant un bain de glace. 4,96 g (0,050 mol) de cyclohexylamine supplémentaires sont alors ajoutés. Toujours à 0°C et sous forte agitation, 15 mL d'une solution aqueuse de HCl à 3,3 M (0,050 mol) sont additionnés au milieu réactionnel en 5 minutes. On laisse revenir à température ambiante et 7,255 g (0,050 mol) d'une solution aqueuse de glyoxal à 40 % est ajoutée au milieu réactionnel qui est chauffé toute la nuit à 50 °C. Pour la purification, 50 mL d'éther éthylique et 25 mL d'une solution aqueuse saturée en carbonate de sodium sont ajoutés au milieu réactionnel. Un milieu triphasé se forme. La phase intermédiaire est récupérée puis extraite par 3*50 mL de dichlorométhane. Les phases organiques chlorées sont ensuite rassemblées puis séchées sur MgSO₄. Les solvants sont évaporés à l'évaporateur rotatif. Un solide blanc est obtenu (m = 7,76 g, Rdt = 58 %)

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ(ppm) = 1,0-2,0 (m, 20H, CH₂), δ = 4,48 (tt, 2H, N-CH), δ = 7,44 (s, 2H, C-H), δ = 11,73 (s, 1H, (N)₂-C-H)

Synthèse du complexe Platine(0)-(1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane)-(1,3-dicyclohexylimidazol-2-ylidène) :

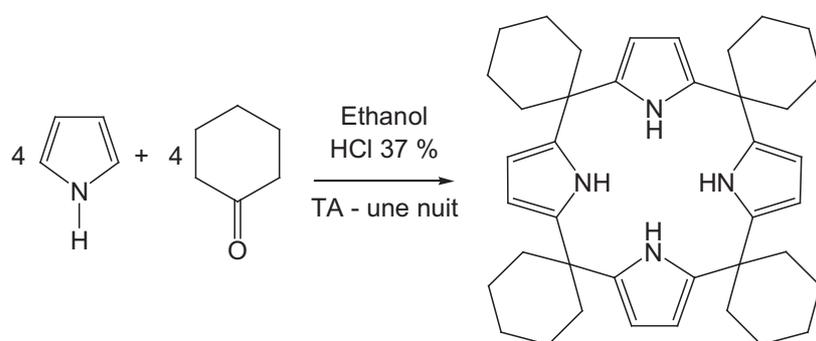


Dans un tube de Schlenk de 25 mL, sont ajoutés à température ambiante, 54 mg (0,2 mmol) de chlorure de 1,3-dicyclohexylimidazolium, 2 mL (0,2 mmol) de catalyseur de Karstedt en solution dans le xylène (0,1M) et 5 mL de THF anhydre. Le mélange est ensuite

refroidi à 0 °C puis 93 mg (0,8 mmol) de tertiobuta noate de potassium sont ajoutés en 30 minutes à 0°C. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 5 heures. Les solvants sont évaporés sous vide. Au résidu est ajouté 10 mL de dichlorométhane. La phase organique ainsi obtenue est ensuite lavée par 2*5 mL d'eau puis 2*5 mL d'une solution saturée de bicarbonate de sodium. La phase organique est séchée sur MgSO₄, les solvants sont évaporés à l'évaporateur rotatif. Un solide cristallin blanc est obtenu (m = 0,096 g, Rdt 78 %)

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ(ppm) = 0,24 (s, 6H, Si-CH₃), δ = 0,34 (s, 6H, Si-CH₃), δ = 1,0-2,0 (m, 24H, CH₂ vinyl + cyclohexyl), δ = 2,0-2,3 (m, 2H, CH vinyl), δ = 4,1-4,4 (m, 2H,N-CH), δ = 7,02 (m, 2H, C-H imidazol)

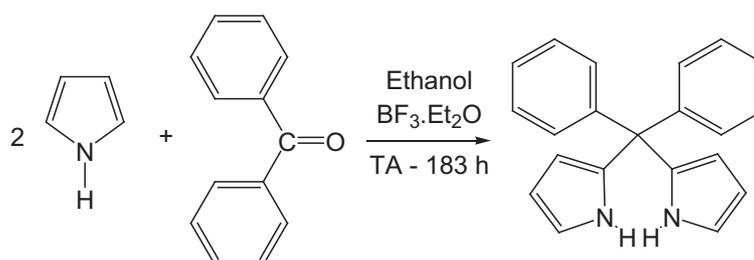
Synthèse du dérivé du Calix[4]pyrrole :



Dans un ballon tricol de 500 mL, muni d'une ampoule de coulée, sont ajoutés à température ambiante 16,2 g (0,242 mol) de pyrrole (purifiés par passage sur colonne d'alumine) et 20 mL d'éthanol absolu. Le mélange réactionnel est refroidi par un mélange eau/glace puis 1 mL de HCl 37 % est ajouté sous agitation. 23,7 g (0,242 mol) de cyclohexanone (purifiés par passage sur colonne d'alumine) sont ensuite rajoutés goutte à goutte en 20 minutes. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant une nuit. Un précipité se forme. 50 mL d'eau sont introduits dans le mélange réactionnel. Le solide est séparé par filtration puis lavé au méthanol. Le solide est purifié par chromatographie sur colonne de silice. On obtient un solide blanc est obtenu (m = 15,6 g, Rdt = 44 %)

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ(ppm) = 1,4 (m, 24 H, -CH₂-), δ = 1,93 (t, 16H, C-CH₂-), δ = 5,83 (d, 4H, C-H), δ = 5,87 (d, 4H, C-H), δ = 7,45 (large, 4H, N-H)

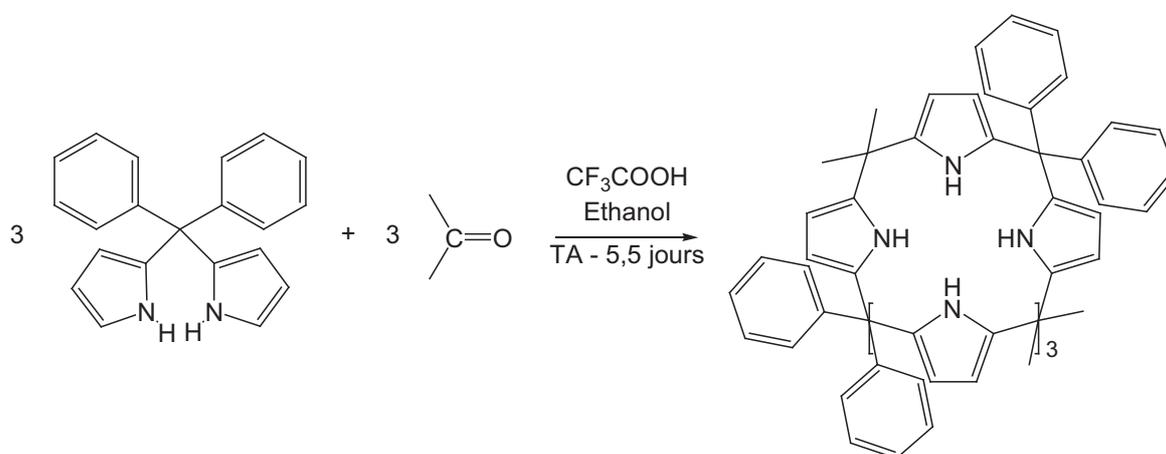
Synthèse du diphenyl-dipyrrol-2-ylméthane :



Dans un ballon tricol de 500 mL, sous balayage d'argon, sont ajoutés à température ambiante, 5 g (27,4 mmol) de benzophénone et 5 mL (72,3 mmol) de pyrrole (purifiés par distillation) et 250 mL d'éthanol. A l'aide d'une seringue, 5 mL (39,5 mmol) de $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ sont additionnés. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 183 h. Le solide qui apparaît est séparé par filtration. Le solide obtenu est ensuite purifié par chromatographie sur silice (éluant : Chloroforme : 50/Acétone : 50) puis par recristallisation dans le chloroforme. Un solide incolore est obtenu ($m = 1,34 \text{ g}$, Rdt = 33 %)

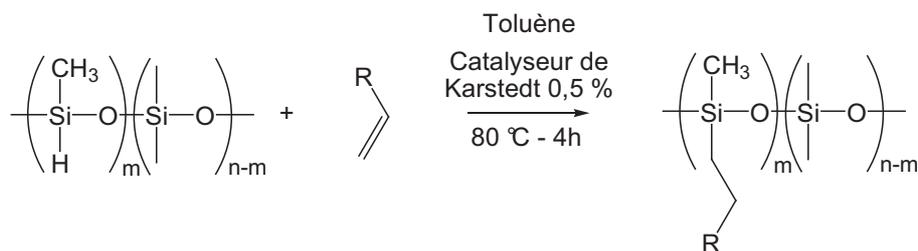
RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : $\delta(\text{ppm}) = 5,96$ (m, 2 H, C-H pyrrole), $\delta = 6,17$ (dd, 2H, C-C-H pyrrole), $\delta = 6,73$ (dd, 2H, N-C-H pyrrole), $\delta = 7,1$ (m, 4H, C-H aromatique), $\delta = 7,2-7,3$ (m, 6H, C-H aromatique), $\delta = 7,91$ (large, 2H, N-H)

Synthèse du dérivé du Calix[6]pyrrole :



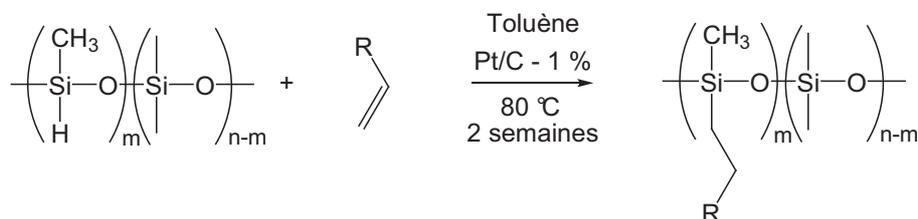
Dans une ampoule préscellée, sont ajoutés à température ambiante, 600 mg (2,01 mmol) de diphenyl-dipyrrol-2-ylméthane, 60 mL d'acétone (séchées sur CaCl_2), 60 mL d'éthanol et 0,4 mL d'acide trifluoroacétique. Le milieu réactionnel est gelé dans l'azote liquide et l'ampoule est scellée sous vide. Le milieu est agité à température ambiante pendant 5,5 jours. Le solide qui précipite est séparé par filtration ($m = 264 \text{ mg}$, Rdt = 43 %)

Procédure de greffage sur le poly(hydrométhyl-co-diméthyl)siloxane avec le catalyseur de Karstedt :



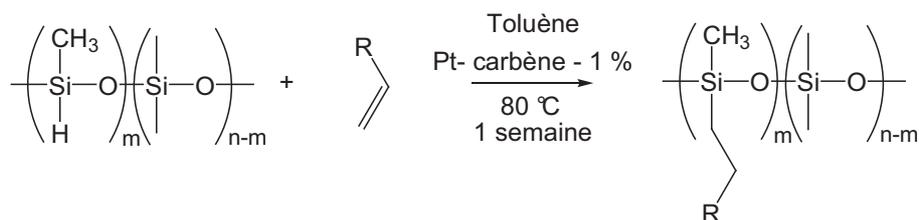
Dans un tube à sceller de 10 mL (muni d'un système de fermeture de type rotaflo), sont ajoutés à température ambiante, le poly(hydrométhyl-co-diméthyl)siloxane, le greffon (1,1 équivalent par rapport aux fonctions silane), le toluène fraîchement distillé (1 mL par 0,2 mmol de fonction silane) et la catalyseur de Karstedt (0,5 % par rapport aux fonctions silane). Le milieu réactionnel est dégazé sous vide. Le milieu réactionnel est chauffé à 80 °C pendant 4 heures à l'abri de la lumière. Le polymère obtenu est purifié par passage sur colonne d'exclusion stérique préparative avec le THF comme éluant. Les fractions sélectionnées (après FTIR) sont rassemblées et les solvants sont évaporés à l'évaporateur rotatif sous vide. Un polymère jaune est obtenu.

Procédure de greffage sur le poly(hydrométhyl-co-diméthyl)siloxane avec le catalyseur de Pt/C :



Dans un tube muni d'un système de fermeture de type rotaflo de 10 mL, sont ajoutés à température ambiante, le poly(hydrométhyl-co-diméthyl)siloxane, le greffon (1,1 équivalent par rapport aux fonctions silane), le toluène fraîchement distillé (1 mL par 0,2 mmol de fonction silane) et la catalyseur Pt/C (1 % par rapport aux fonctions silane). Le tube est ensuite purgé à l'argon puis fermé hermétiquement. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé à 80 °C pendant 2 semaines à l'abri de la lumière. Le milieu réactionnel est ensuite filtré sur terre infusoire pour retirer le catalyseur. Le polymère obtenu est ensuite purifié par passage sur colonne d'exclusion stérique préparative avec comme éluant le THF. Les fractions sélectionnées (grâce à leur spectre FTIR) sont rassemblées et les solvants sont évaporés au rotavapor. Un polymère jaune est ensuite récupéré.

Procédure de greffage sur le poly(hydrométhyl-co-diméthyl)siloxane avec le catalyseur de Pt-carbène :



Dans un tube muni d'un système de fermeture de type rotaflo de 10 mL , sont ajoutés à température ambiante, le poly(hydrométhyl-co-diméthyl)siloxane, le greffon (1,1 à 1,5 équivalent par rapport aux fonctions silane), le toluène fraîchement distillé (1 mL par 0,2 mmol de fonction silane) et la catalyseur Pt-carbène (1 % par rapport aux fonctions silane). Le tube est ensuite purgé à l'argon puis fermé hermétiquement. Le milieu réactionnel est chauffé à 80 °C pendant une semaine à l'abri de la lumière. Le polymère obtenu est purifié par passage sur colonne d'exclusion stérique préparative avec comme éluant le THF. Les fractions sélectionnées (grâce à leur spectre FTIR) sont rassemblées et les solvants sont évaporés à l'évaporateur rotatif . polymère jaune est obtenu.

Annexe B : Montage de spectroscopie résolue dans le temps en cuve

Le montage de comptage à photon unique utilisé pour la mesure des déclins de fluorescence des espèces (chromophore ou polymère) en solution est présenté sur la figure B.1 suivante :

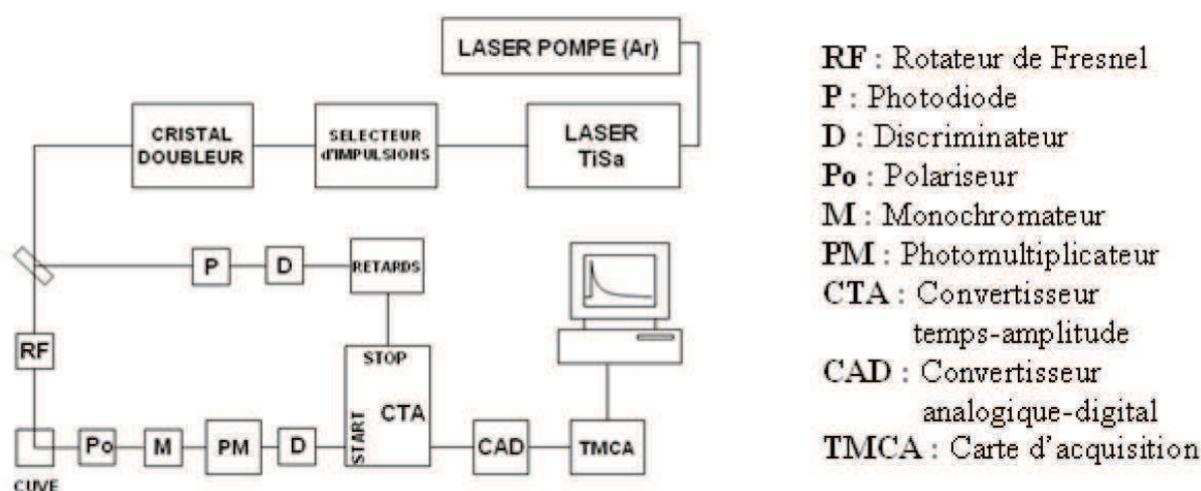


Figure B.1 : Montage expérimental.

La source impulsionnelle utilisée est un laser Tsunami (Spectra Physics, Mountain View, CA, USA) à modes bloqués, constitué d'un cœur de saphir dopé par des ions titane. Il est pompé par un laser à argon ionisé BeamLock. Les impulsions délivrées, avec un taux de répétition de 82 MHz et une polarisation verticale, ont une largeur à mi-hauteur de 1,3 ps et ont une longueur d'onde de 900 nm (ce laser est accordable entre 700 et 1000 nm).

Le taux de répétition est ensuite abaissé à 4 MHz par un sélecteur d'impulsions acousto-optique. On a ainsi une impulsion toutes les 250 ns ce qui permet l'étude de molécules ayant des durées de vie de fluorescence assez longues sans risquer que les molécules ne soient réexcitées avant de s'être complètement relaxées.

Le faisceau traverse alors un module comportant un cristal de lithium triborate (LiB_3O_5) qui possède un excellent rendement de génération de second harmonique. La fréquence est ainsi doublée pour obtenir une longueur d'onde moitié dans le visible de 450 nm (dans la bande 350 – 500 nm) qui est proche du maximum de la bande d'absorption des 4-amino-1,8-naphtalimide. La polarisation en sortie du cristal est alors horizontale.

Le faisceau laser traverse un rotateur de Fresnel (RF) qui permet de faire tourner le plan de polarisation. On peut ainsi exciter l'échantillon suivant une polarisation verticale ou horizontale. On peut également se placer à la position dite de l'angle magique, angle pour lequel la polarisation n'a pas d'effet sur le déclin. Cette position permet de mesurer les durées de vie en s'affranchissant de la polarisation.

La fluorescence émise par l'échantillon ainsi excité est détectée perpendiculairement après passage par un polariseur qui choisit la polarisation étudiée (horizontale, verticale ou angle magique). Le faisceau lumineux passe ensuite par un monochromateur à réseau holographique (Jobin-Yvon/Horiba, H10) ou par un filtre passe-haut ayant une fréquence de coupure légèrement au-delà de la longueur d'onde du laser. Cela permet d'éliminer les réflexions du laser tout en laissant passer la fluorescence émise. Les photons de fluorescence sont détectés par un photomultiplicateur (PM) à galette de microcanaux (Hamamatsu Multi Chanel Plate R3809U) qui les convertit en électrons par effet photoélectrique. L'électron ainsi décroché de la cathode est converti en une avalanche de quelques 10^7 électrons par un système de dynodes. Les avalanches ayant une amplitude suffisante sont sélectionnées par un discriminateur (D) à fraction constante qui permet de négliger une partie du bruit et des impulsions parasites. La dénomination « à fraction constante » signifiant que le discriminateur déclenche sur le maximum de l'impulsion. A la sortie du discriminateur, le signal électrique est envoyé au convertisseur temps-amplitude (CTA, Tennelec TC864) en déclenchant le signal START.

Dans le même temps, une partie du faisceau laser est envoyée sur la photodiode (P). L'impulsion électrique issue de la photodiode, sélectionnée par un autre discriminateur (D) et retardée (par une série de retards connus et réglables) est également envoyée sur le CTA et constitue le signal STOP. Pour que l'impulsion de la photodiode arrive sur le chronomètre après le START celle-ci est retardée dans une série de câbles jusqu'à un retard de 160 ns. L'amplitude du signal de sortie du CTA est proportionnelle à ce retard. Le signal est alors numérisé par un convertisseur analogique digital (CAD) puis acquis par l'ordinateur au moyen d'une carte d'acquisition (TMCA). Au niveau de la numérisation, on définit également le nombre de canaux (temporels) sur lesquelles est ensuite reconstruit le déclin. Les photons ayant un retard compris entre $n\delta t$ et $(n+1)\delta t$ sont comptés via le $n^{\text{ième}}$ canal. L'histogramme du nombre de photons comptés par chacun des canaux reconstruit le déclin de la fluorescence.

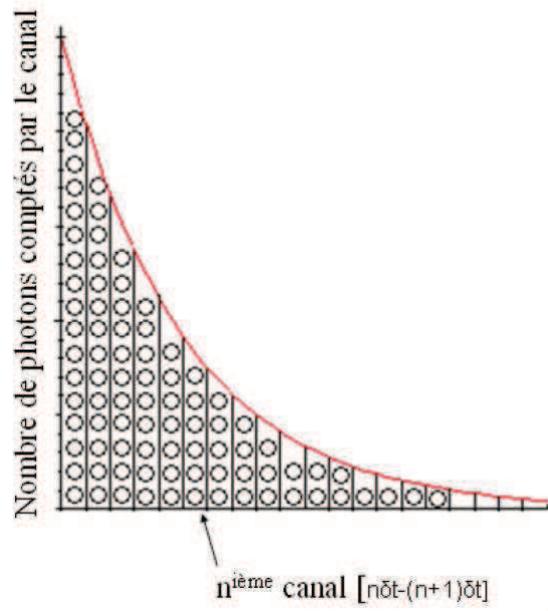


Figure B.2 : Reconstruction du déclin de fluorescence par comptage monophotonique

Annexe C : Montage de mesure du rendement quantique de fluorescence en phase solide

Les mesures de rendement de fluorescence à l'état solide (sur film) ont été effectuées au Laboratoire d'Innovations pour les Technologies des Energies nouvelles et des Nanomatériaux (LITEN) du CEA de Saclay. Le dispositif expérimental que nous allons décrire ici permet de mesurer un rendement absolu de fluorescence grâce à une sphère intégratrice.

I : Présentation du dispositif expérimental

Le schéma de principe du dispositif expérimental est présenté sur la figure 1 :

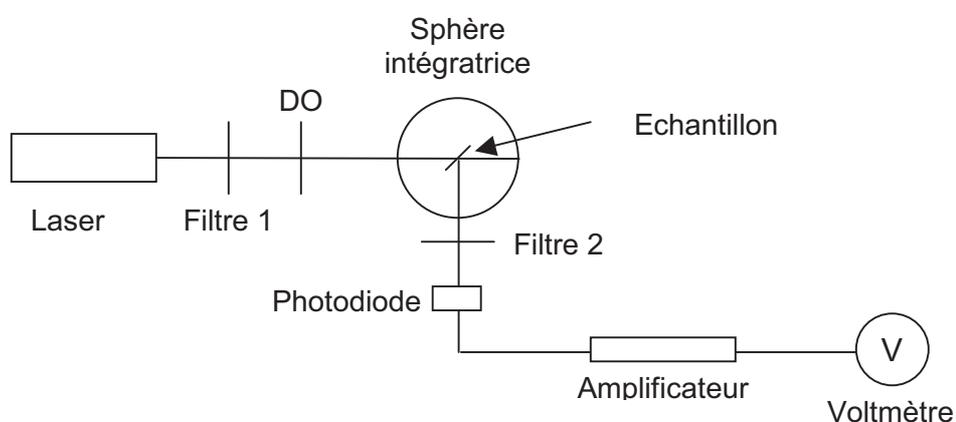


Figure 1 : Schéma du montage expérimental.

Le laser utilisé est un PPM04 de chez Power Technologie qui produit un faisceau de longueur d'onde 411 nm pour une puissance de 4 mW.

Le filtre 1 est un BG 25. il a pour but de ne laisser rentrer que le faisceau du laser et de stopper les lumières parasites.

La DO (densité optique) sert à limiter l'intensité du signal lumineux à l'entrée de la sphère intégratrice afin de ne pas risquer de dégrader les échantillons. Nous exciterons avec une puissance inférieure à 1 milliwatt.

Le faisceau laser entre ensuite dans la sphère intégratrice. La distribution de lumière à la surface de la sphère intégratrice est considérée comme étant isotrope (cette surface est uniformément recouverte de sulfate de baryum).

Le filtre 2 est un filtre passe bas GG475 qui coupe à 475 nm. Il atténue la puissance du laser. Le principal défaut de ce filtre est qu'il fluoresce dans les mêmes longueurs d'onde que l'émission.

Le détecteur est une photodiode silicium calibrée de chez Hamamatsu. L'amplificateur est de marque Hamamatsu (modèle C2719).

II : Principe de la mesure

Pour calculer le rendement absolu de fluorescence du film, nous disposons de trois géométries de mesure différentes décrites figure 2.

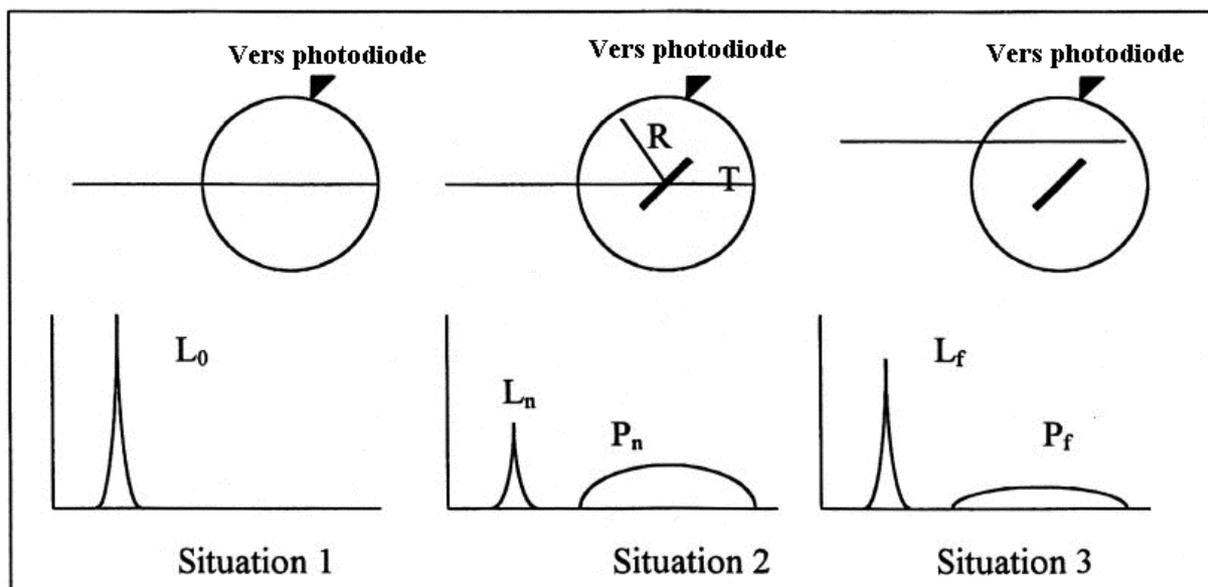


Figure 2 : Spectres correspondant aux trois géométries de mesure.

Les graphes montrent les spectres typiquement obtenus dans chacun des trois cas. La raie la plus fine, située aux plus basses longueurs d'onde, correspond à l'émission du laser. La raie plus large, située à des longueurs d'onde plus élevées, correspond à l'émission de fluorescence du matériau. Nous avons donc :

- L_0 : contribution du laser dans la situation 1
- L_n : contribution du laser dans la situation 2
- L_f : contribution du laser dans la situation 3
- P_n : contribution du film dans la situation 2
- P_f : contribution du film dans la situation 3

Cette méthode implique donc six mesures de tension aux bornes de la photodiode : 2 mesures pour chaque géométrie (une avec le film 2, et une sans)

III : Calcul du rendement quantique de fluorescence

Le rendement quantique de fluorescence s'exprime donc à partir des tensions observées dans chacun des cas précités. Au final, la relation donnant le rendement quantique s'écrit :

$$\Phi_f = [(U_{P2} - (1 - A) \cdot U_{P3}) / (A \cdot U_{L1})] \cdot (\lambda_{\text{émis}} / \lambda_{\text{abs}}) \cdot (s_{\text{abs}} / s_{\text{émis}})$$

Avec :

$$\begin{aligned}U_{L2} &= U_{M1} \cdot (U_{M2} - U_{M2f}) / (U_{M1} - U_{M1f}) \\U_{P2} &= U_{M2f} - U_{M1f} \cdot (U_{M2} - U_{M2f}) / (U_{M1} - U_{M1f}) \\U_{L3} &= U_{M1} \cdot (U_{M3} - U_{M3f}) / (U_{M1} - U_{M1f}) \\U_{P2} &= U_{M2f} - U_{M1f} \cdot (U_{M2} - U_{M2f}) / (U_{M1} - U_{M1f})\end{aligned}$$

Où U_{mi} : Tension de la situation sans filtre

U_{mif} : Tensions de la situation avec filtre

A est une constante du montage et s_{abs} et $s_{\text{émis}}$ représente la réponse de la photodiode aux longueurs d'onde d'absorption et d'émission

Résumé

Cette thèse présente le travail réalisé sur la mise au point de nouveaux polymères fluorescents à chaînes latérales destinés à détecter des traces de 2,4-dinitrotoluène. Pour atteindre cet objectif nous avons recherché un matériau alliant un rendement de fluorescence élevé et une température de transition vitreuse basse avec une diminution de son intensité de fluorescence lorsqu'il est mis en présence de composés nitroaromatiques dilués dans l'air.

Dans un premier temps, les propriétés photophysiques de plusieurs dérivés de type 4-amino-1,8-naphtalimide ont été étudiées en solution et à l'état solide. Ces molécules montrent une différence significative de comportement selon que l'amine est secondaire ou tertiaire, les premières ayant des propriétés particulièrement bonnes en solution alors que les secondes conservent leurs propriétés à l'état solide. Dans un deuxième temps, les polymères fluorescents ont été synthétisés. Des greffons de type 4-amino-1,8-naphtalimide et alcools fluorés ont été greffés sur le squelette polysiloxane par hydrosilylation. Trois catalyseurs différents ont été utilisés. Cette étude a permis d'obtenir des polymères possédant de très bons rendements de fluorescence à l'état solide ($\approx 50\%$) et des températures de transition vitreuse inférieures à l'ambiante. Leur étude photophysique a permis entre autre de quantifier les transferts d'énergie entre les chromophores. A l'état solide, l'excitation peut ainsi visiter jusqu'à 25 fluorophores durant la durée de vie de fluorescence. Cela permet d'espérer une amplification conséquente du signal d'inhibition de fluorescence. Les interactions entre ces polymères et le 2,4-DNT ont ensuite été évaluées. Leurs propriétés se sont révélées au moins aussi bonnes que le 3D-PPE, polymère Π -conjugué de l'état de l'art, que ce soit en terme de rapidité de détection, rendement de fluorescence et réversibilité de l'inhibition de fluorescence.

Mots-clés : 4-amino-1,8-naphtalimide, polysiloxane, hydrosilylation, fluorescence, transfert d'énergie, capteur fluorescent, nitroaromatique

This thesis presents the study of new side-chains fluorescent polymers designed to detect 2,4-dinitrotoluene. To reach this objective, we looked for a material having a high fluorescent quantum yield, a low glass transition temperature and a decrease of the fluorescence in air charged with a small amount of nitroaromatic compound.

In a first time, photophysical properties of different 4-amino-1,8-naphthalimide derivatives were studied in solution and in solid state. These molecules display different behaviors depending on the type of the amino-group. Secondary amines show particularly good properties in solution and tertiary ones keep their properties in solid state. Afterwards fluorescent polymers were synthesized by grafting by hydrosilylation 4-amino-1,8-naphthalimide and fluorinated alcohol moieties on a polysiloxane backbone. Three different catalysts were used. Polymers with very high fluorescent quantum yield in solid state ($\approx 50\%$) and a glass transition temperature under RT have been obtained. Energy transfers between chromophores were quantified. In solid state, excitation can visit up to 25 fluorophores during fluorescence lifetime. Consequently, significant amplification of the quenching signal can be awaited. Lastly, interaction between these polymers and 2,4-DNT were also studied. They displays at least as good properties as the 3D-PPE (the state of the art Π -conjugated polymer) in term of fluorescence yield, quenching speed and reversibility.

Keywords : 4-amino-1,8-naphthalimide, polysiloxane, hydrosilylation, fluorescence, energy transfer, fluorescent sensor, nitroaromatic