



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

# Pourquoi détecter le 2,4-DNT ?

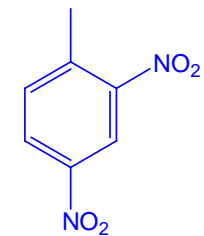


Le TNT est un explosif communément utilisé (industrie, armement)



- La tension de vapeur saturante du TNT est très faible (13,7 ppb à 25°C)
- Le TNT de qualité militaire contient des impuretés (plusieurs pourcents en masse)

La tension de vapeur du 2,4-DNT est plus élevée (230 ppb à 25°C)  
→ molécule cible pour notre étude



2,4-DNT

THALES

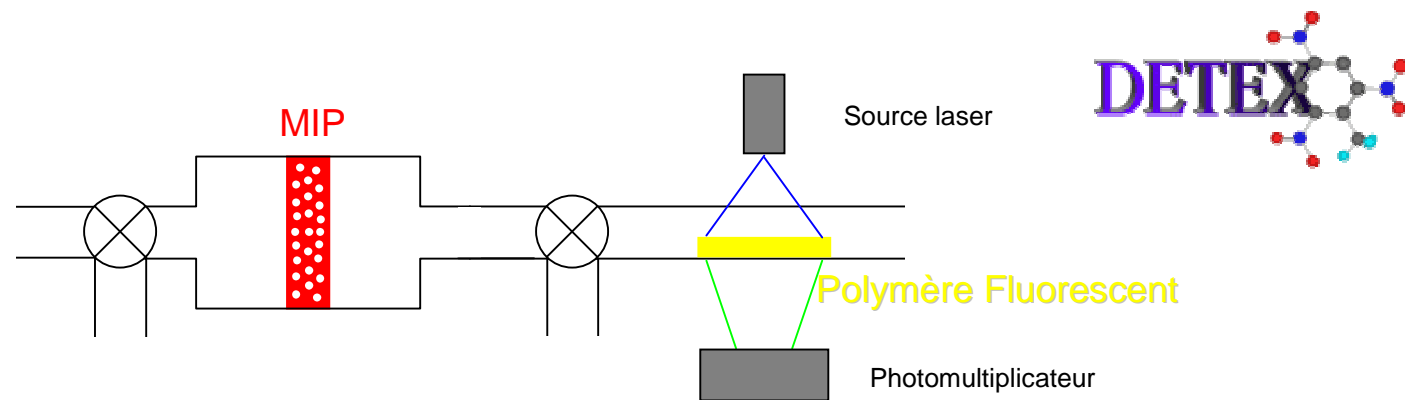
- Concept – Cahier des charges
- Design du polymère
- Synthèse et caractéristiques photophysiques des 4-amino-1,8-naphtalimides
- Synthèse et caractéristiques des polysiloxanes-(4-amino-1,8-naphtalimide)
- Interaction P*Si*-NI et 2,4-DNT
- Conclusions et perspectives

- Concept – Cahier des charges
- Design du polymère
- Synthèse et caractéristiques photophysiques des 4-amino-1,8-naphtalimides
- Synthèse et caractéristiques des polysiloxanes-(4-amino-1,8-naphtalimide)
- Interaction P-Si-NI et 2,4-DNT
- Conclusions et perspectives

# Principe du détecteur tandem (projet DETEX)

Idée : association d'un polymère à empreinte moléculaire (MIP) et d'un polymère fluorescent :

- MIP : sélectivité (développé dans un autre laboratoire)
- Polymère fluorescent : sensibilité

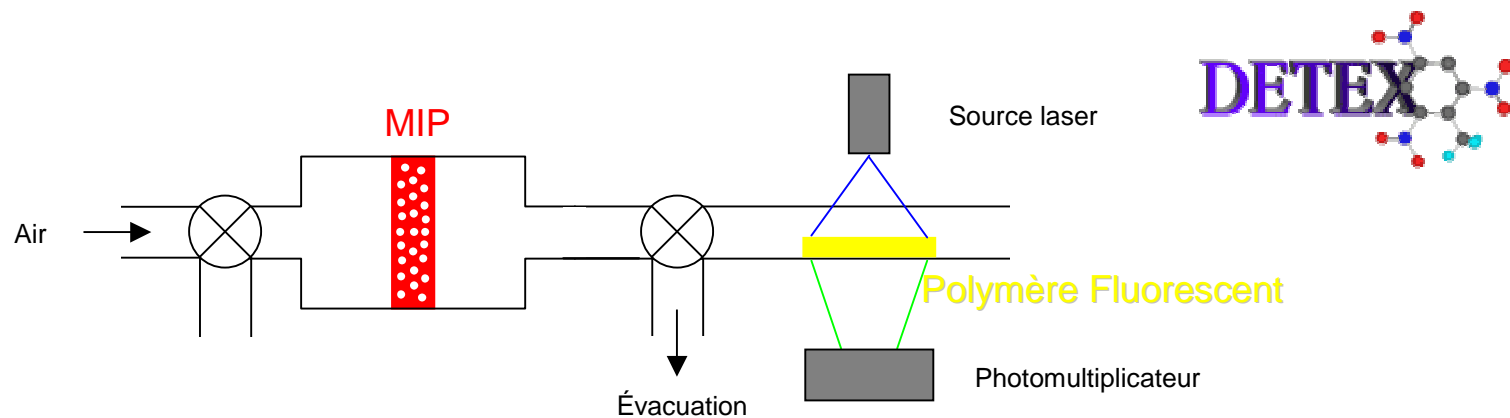


→ Inhibition de la fluorescence en présence de 2,4-DNT

# Principe du détecteur tandem (projet DETEX)

Idée : association d'un polymère à empreinte moléculaire (MIP) et d'un polymère fluorescent :

- MIP : sélectivité (développé dans un autre laboratoire)
- Polymère fluorescent : sensibilité

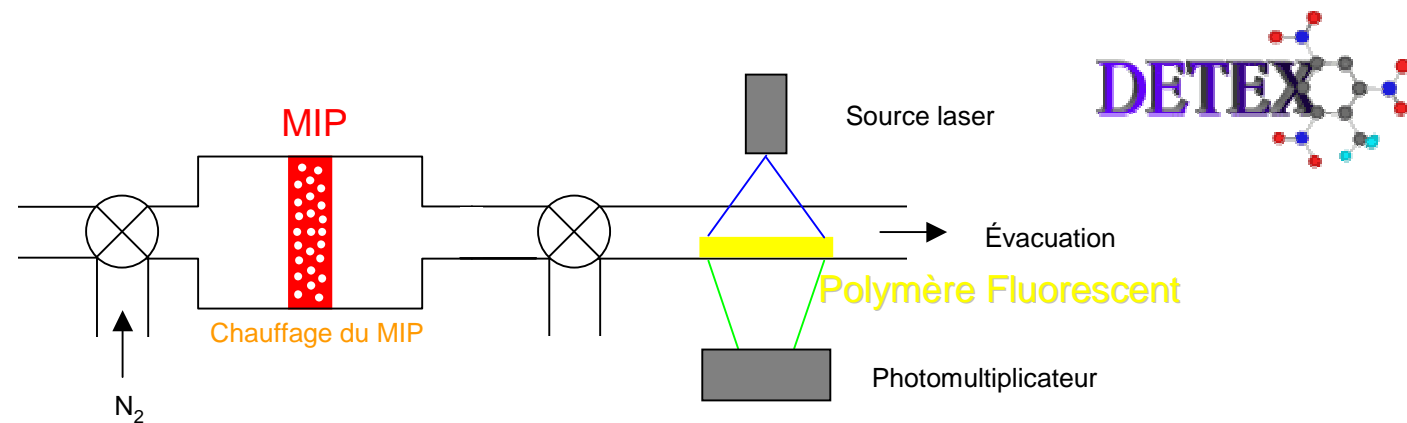


→ Inhibition de la fluorescence en présence de 2,4-DNT

# Principe du détecteur tandem (projet DETEX)

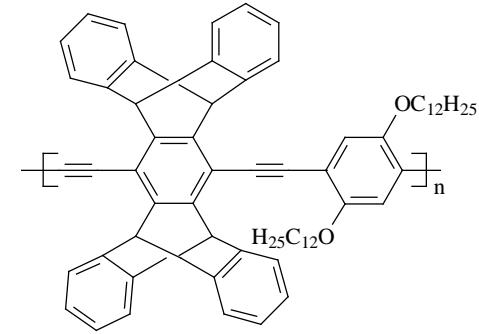
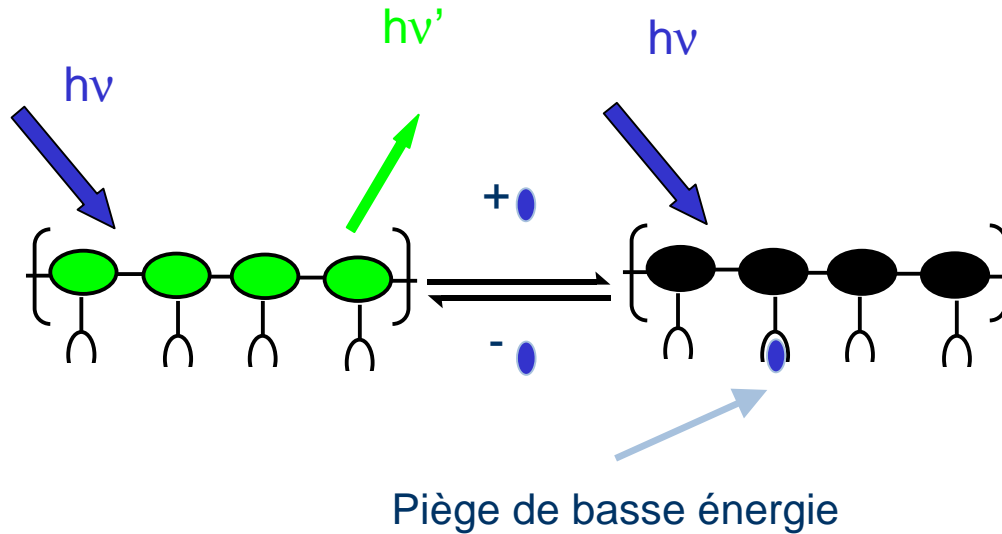
Idée : association d'un polymère à empreinte moléculaire (MIP) et d'un polymère fluorescent :

- MIP : sélectivité (développé dans un autre laboratoire)
- Polymère fluorescent : sensibilité



→ Inhibition de la fluorescence en présence de 2,4-DNT

# Polymères fluorescents conjugués

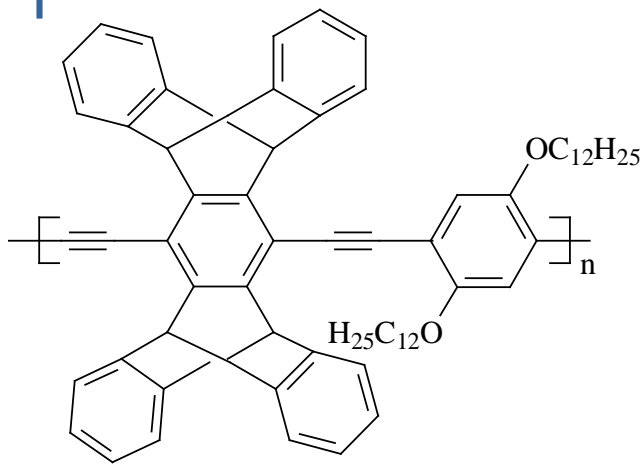


→ État excité délocalisé sur le squelette conjugué du polymère

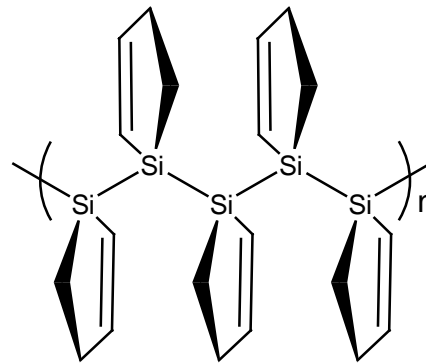
Principal avantage : Amplification importante du signal d'inhibition de fluorescence



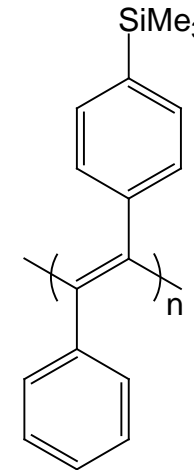
# Polymères fluorescents conjugués



3D-PPE  
Swager et al.<sup>[1]</sup>



polysiloles  
Trogler et al.<sup>[2]</sup>



PTMSDPA  
Schanze et al.<sup>[3]</sup>

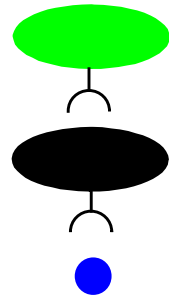
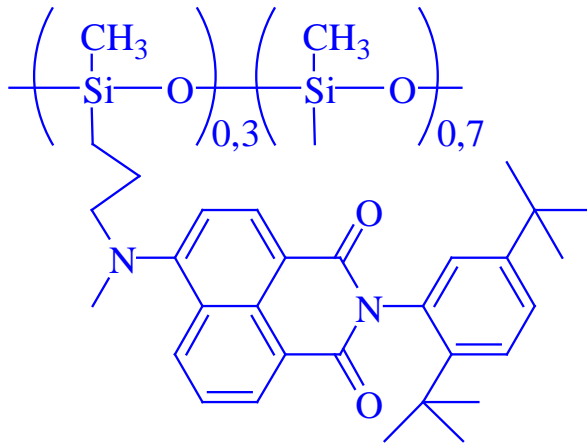
- Polymère de l'état de l'art : 3D-PPE : limite de détection inférieure au ppt
- Inhibition de la fluorescence limitée par la diffusion du polluant dans la matrice polymère

<sup>[1]</sup> 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

<sup>[2]</sup> 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

<sup>[3]</sup> Y. Liu, R. C. Mills, J. M. Boncella, K. S. Schanze\*, « Fluorescent Polyacetylene Thin Film Sensor for Nitroaromatics », *Langmuir* (2001) **17**, 7462

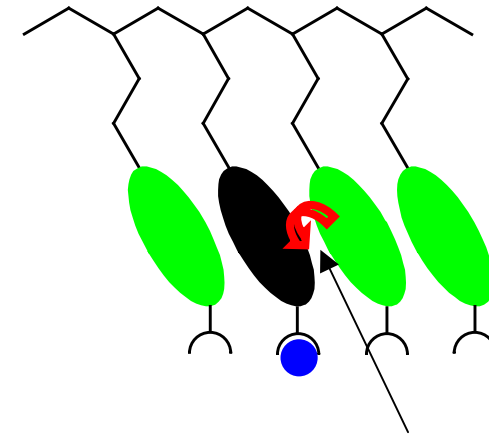
# Polymères fluorescents à chaînes latérales



Fluorophore

Fluorophore éteint

Molécule cible



Transfert d'énergie

→ Amplification modérée attendue (dans le rayon de Förster  $\approx 1\text{nm}$ )  
plus faible que dans le cas des polymères conjugués

Principaux avantages :

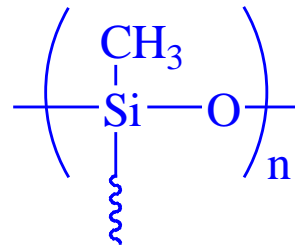
- Rendements quantiques de fluorescence élevés
- Solubilité dans la plupart des solvants organiques
- Température de transition vitreuse basse → amélioration du temps de réponse

## But de l'étude

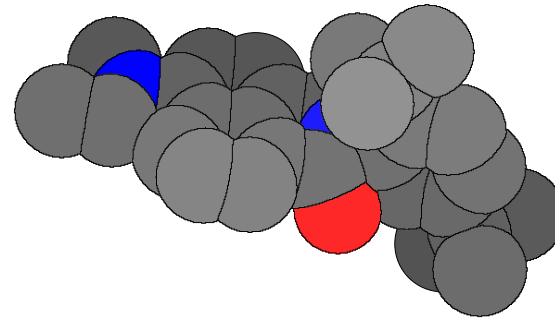
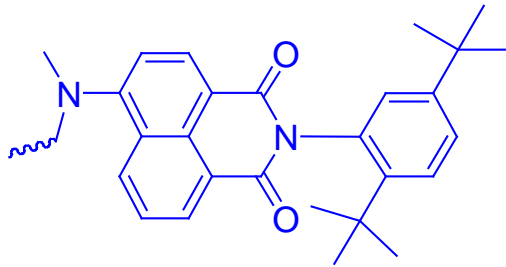
- Synthèse d'un (co)polymère aux propriétés suivantes :
  - Rendement de fluorescence élevé
  - Bonne diffusion des gaz dans le polymère
  - Affinité avec le 2,4-DNT
  - Extinction de fluorescence en présence de 2,4-DNT
  - Stable dans le temps

- Concept – Cahier des charges
- Design du polymère
- Synthèse et caractéristiques photophysiques des 4-amino-1,8-naphtalimides
- Synthèse et caractéristiques des polysiloxanes-(4-amino-1,8-naphtalimide)
- Interaction P-Si-NI et 2,4-DNT
- Conclusions et perspectives

Squelette de type polysiloxane :



- $T_G$  basse (Ex : Polydiméthylsiloxane :  $T_G = -127^\circ\text{C}$ )  
Polypropylène :  $T_G = -13^\circ\text{C}$ )
- Bonne perméabilité aux gaz ( $\approx 30$  fois plus qu'avec le polybutadiène et 300 fois plus qu'avec le polystyrène)
- Facilement modifiable via la réaction d'hydrosilylation



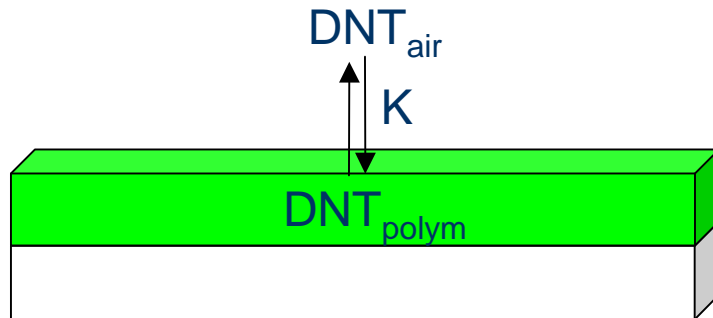
- Rendement quantique de fluorescence élevé à l'état solide :  
 $\Phi_F = 60\%^{[1]}$
- Structure facile à modifier et à fonctionnaliser
- Système  $\pi$  étendu et riche en électrons pour interagir avec les cycles aromatiques pauvres en électrons comme le 2,4-DNT

<sup>[1]</sup> V. Cleave; G. Yahioğlu, P. Le Barny; R. H. Friend; N. Tessler, "Harvesting singlet and triplet energy in polymers LED", *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, (1999) 11(4), 285

# Amélioration de la sensibilité : les alcools fluorés

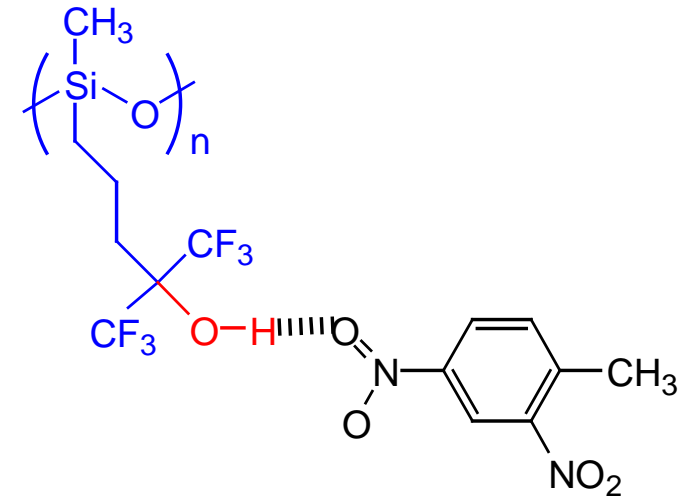


But : améliorer les interactions entre le polymère et l'analyte

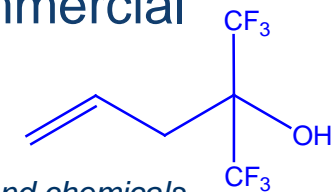


Coefficient de partage K

$$K = \frac{C_s}{C_v}$$



- Alcools fluorés : connus pour former des liaisons hydrogène grâce à leur forte acidité ( $pK_a=9,6$ )<sup>[1]</sup>
- Facile à intégrer dans le polymère grâce à un alcène commercial

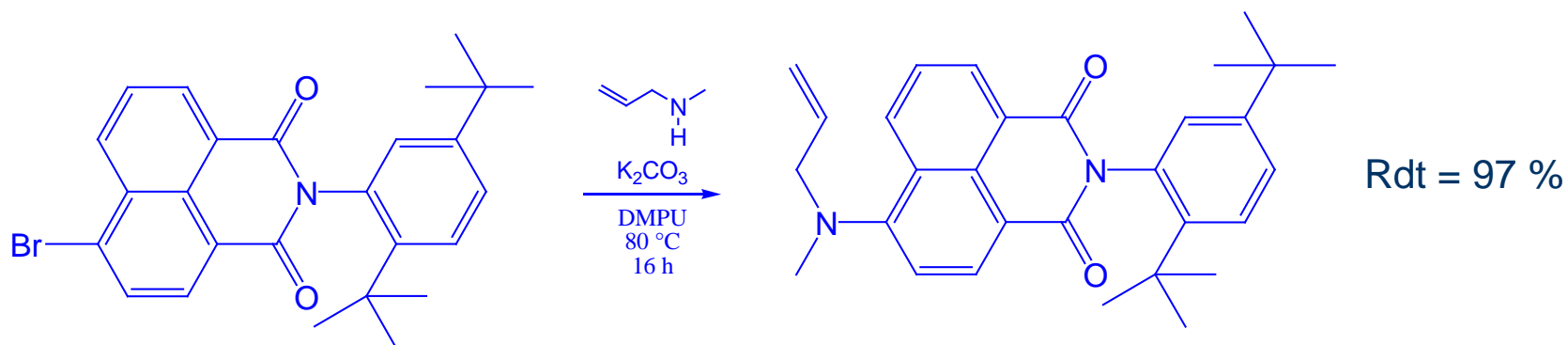
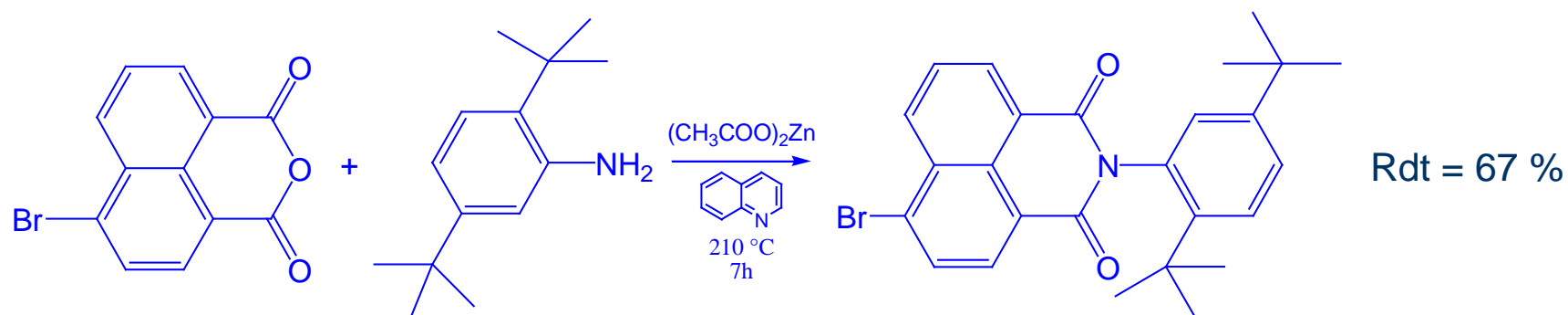


[1]E. J. Houser; R. A. McGill, V.K. Nguyen; R. Chung; D. W. Weir, "Recent developments in sorbent coating and chemicals detection at the naval research laboratory for explosives and chemical agents", **SPIE Proceeding, (2000) 4038, 504**

- Concept – Cahier des charges
- Design du polymère
- **Synthèse et caractéristiques photophysiques des 4-amino-1,8-naphtalimides**
- Synthèse et caractéristiques des polysiloxanes-(4-amino-1,8-naphtalimide)
- Interaction P-Si-NI et 2,4-DNT
- Conclusions et perspectives



# Synthèse de 4-amino-1,8-naphtalimide

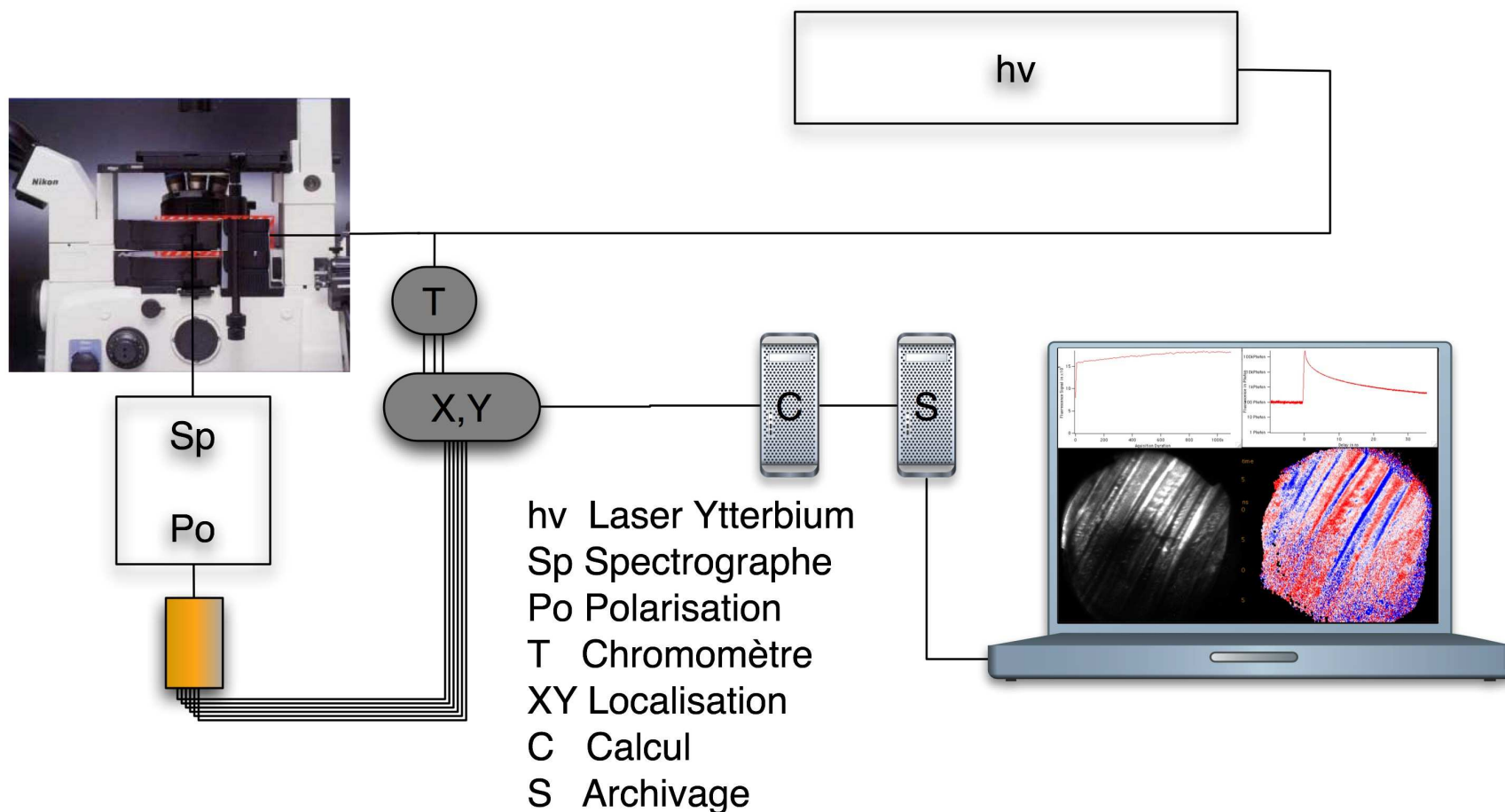


- Bon rendement
- Synthèse très polyvalente  
→ Grande variété de structures accessibles

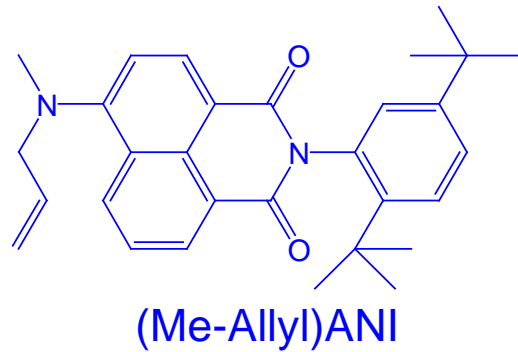
# Principe des mesures de photophysique



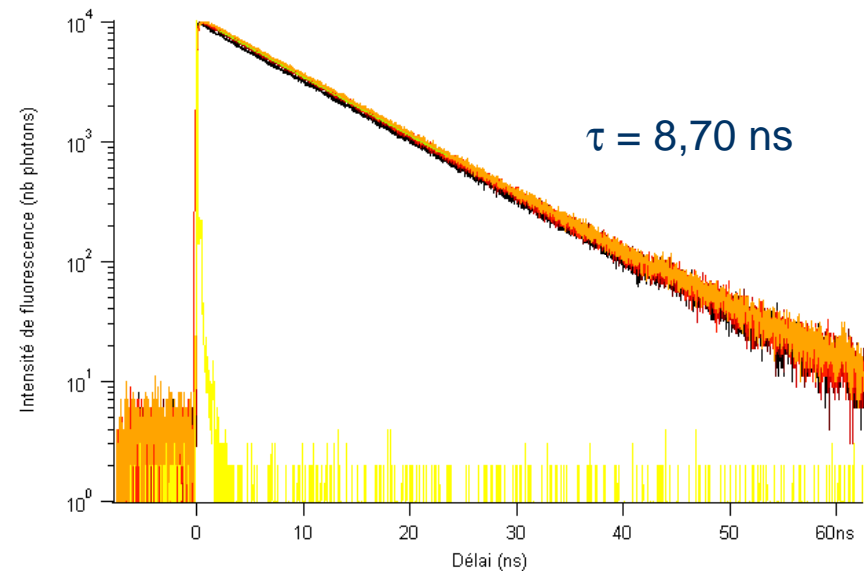
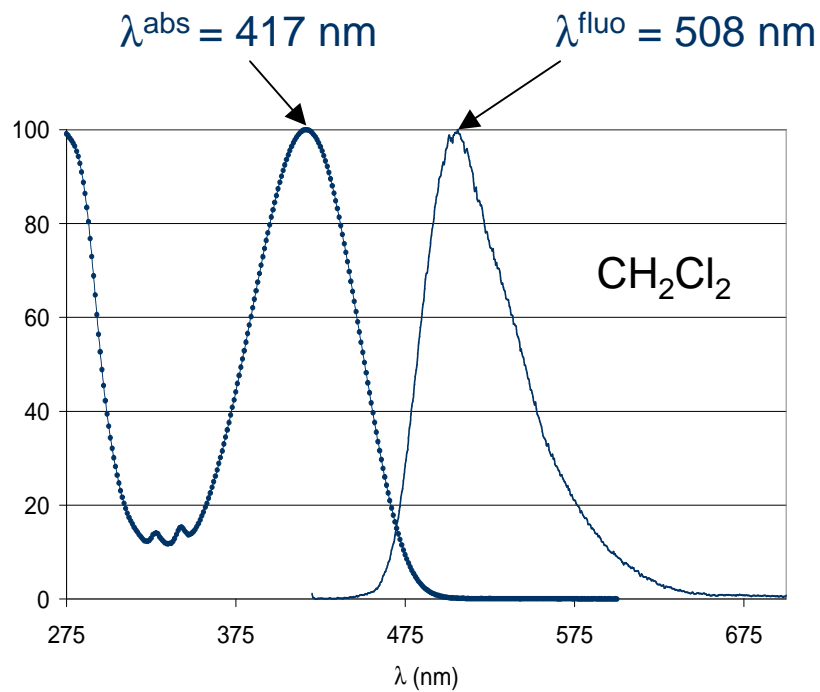
## ■ Montage de fluorescence résolu dans le temps



# Étude photophysique des amino-naphtalimide

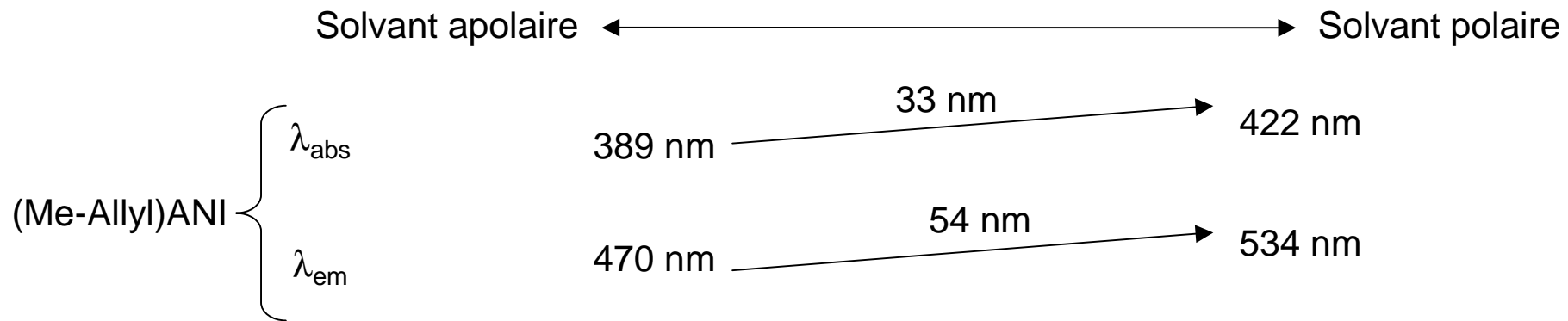


$$\epsilon = 1,41 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$$



Fluorescence intense et homogène (durée de vie identique selon  $\lambda_{\text{Em}}$ )

## ■ Solvatochromisme important : effet bathochrome



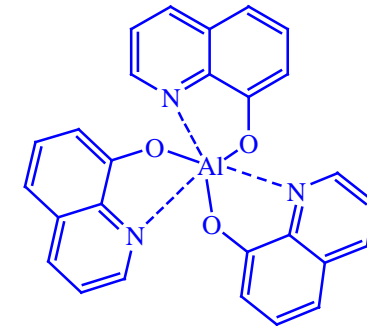
## ■ Equation de Lippert-Mataga (moments dipolaires)

Molécule	(Me-Allyl)ANI
$\mu_g$ (D)	6,8 (calculé : 5,5)
$\mu_e$ (D)	12,5
$\mu_e - \mu_g$ (D)	5,7

→ Différence de moment dipolaire très importante

## ■ Caractéristiques spectroscopiques

	(Me-Allyl)ANI
$\lambda^{\text{abs}}$ (nm)	413
$\lambda^{\text{fluo}}$ (nm)	520
$\langle \tau \rangle$ (ns)	6,96
$\Phi_f$	60 %



Alq3

$\lambda_{\text{fluo}} = 520 \text{ nm}$

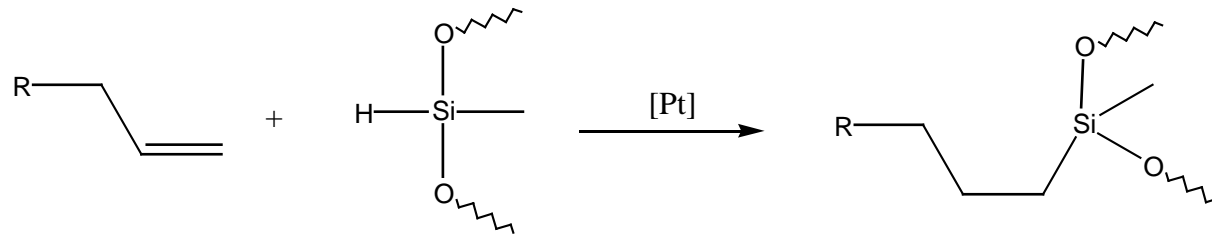
$\Phi_f = 25 \%$

## ■ Fluorescence des ANI tertiaires particulièrement bonne à l'état solide

- ANI tertiaire fluorescence dépendante de la présence d'eau

- Concept – Cahier des charges
- Design du polymère
- Synthèse et caractéristiques photophysiques des 4-amino-1,8-naphtalimides
- **Synthèse et caractéristiques des polysiloxanes-(4-amino-1,8-naphtalimide)**
- Interaction P-Si-NI et 2,4-DNT
- Conclusions et perspectives

# Synthèse des polymères : choix de l'hydrosilylation



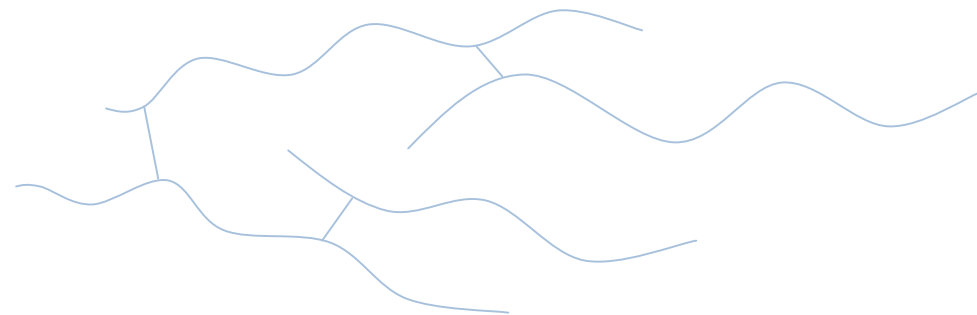
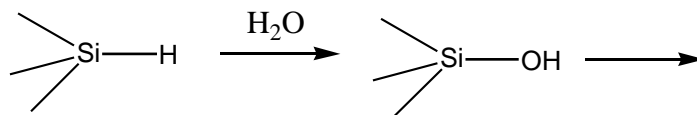
Paramètres clés :

■ Choix du catalyseur :

→ Sélectivité de la réaction → pureté du polymère

■ Pureté des réactifs :

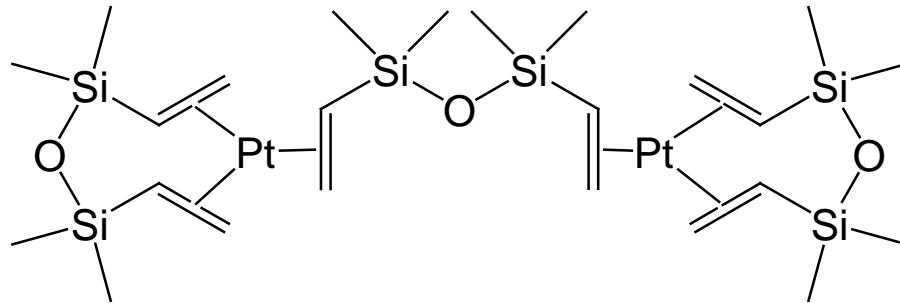
Eau dans le milieu réactionnel → branchement ou réticulation du polymère



→ Augmentation de la  $T_G$



Catalyseurs d'hydrosilylation commerciaux :



Catalyseur de Karstedt

Pt/C

Platine sur charbon activé

## ■ Catalyseur de Karstedt :

- Réaction rapide.
- Sélectivité perfectible
- Non compatible avec les alcools (réaction d'O-silylation)

## ■ Catalyseur Pt/C :

- Réaction trop lente (non terminée après 2 semaines à 80 °C)



# Synthèse des polymères : Catalyseurs Pt-carbène

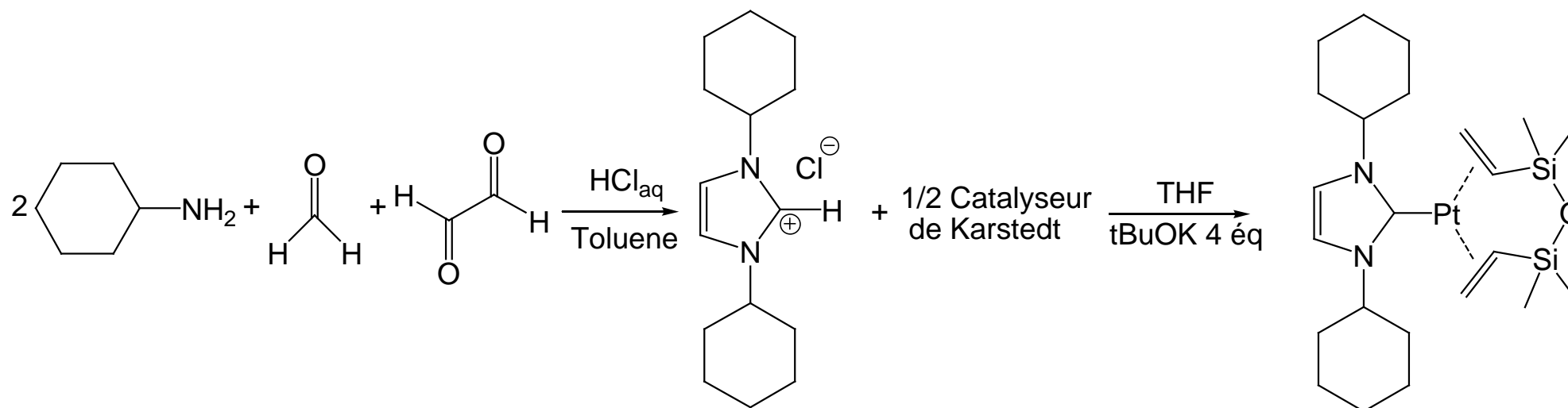


Catalyseur d'hydrosilylation non-commercial :

Développé par Markó et al.<sup>[1]</sup>

→ meilleure sélectivité

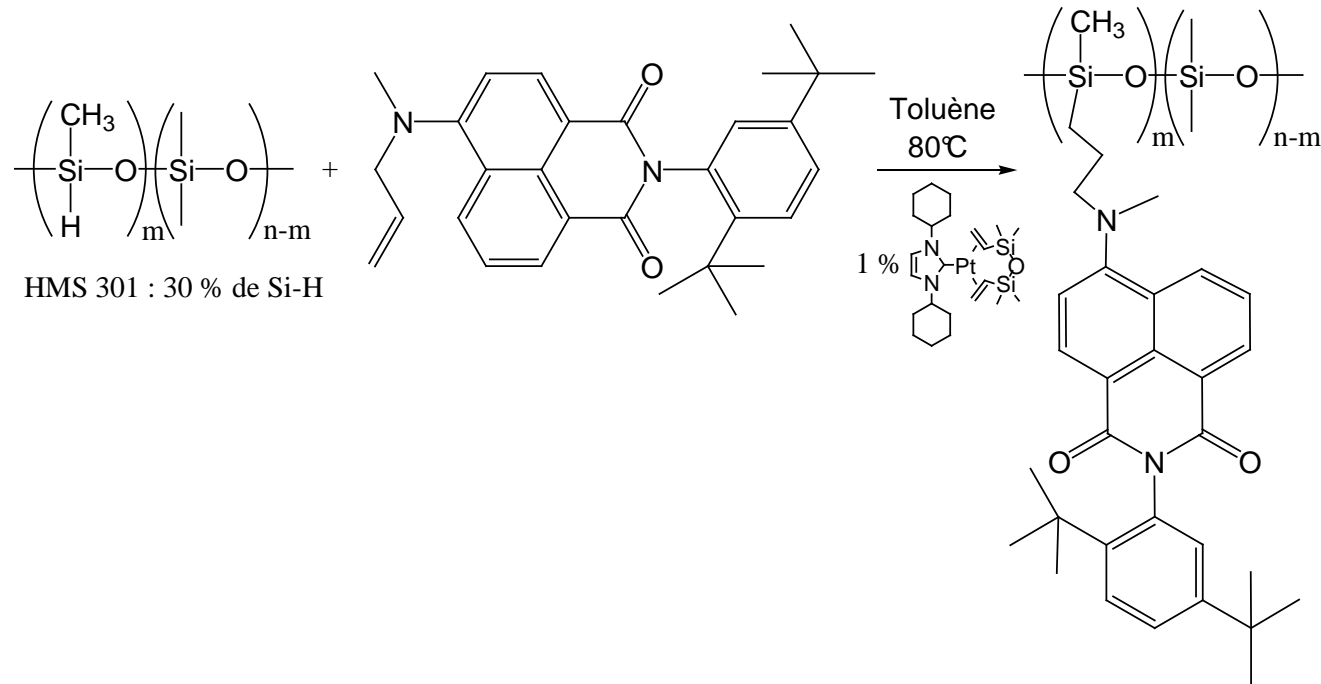
→ compatibilité avec les fonctions alcool.



■ Test avec le 1-octène → réaction rapide (réaction finie en 4 heures)

<sup>[1]</sup> I. E. Markó, S. Stérin, O. Buisine, G. Mignani, P. Branlard, B. Tinant, and J.-P. Declercq; « *Selective and Efficient Platinum(0)-Carbene Complexes As Hydrosilylation Catalysts* » **Science**, (2002), 298, 204-206

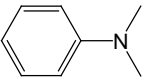
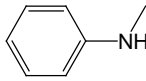
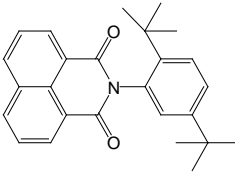
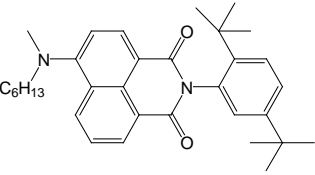
# Problème avec le greffon naphthalimide



- Greffage du greffon 4-amino-1,8-naphthalimide :
  - Problème : réaction lente (1 semaine)
  - En contradiction avec les molécules simples (1-octène)
    - Pas un problème d'encombrement stérique
    - Mécanisme d'inhibition

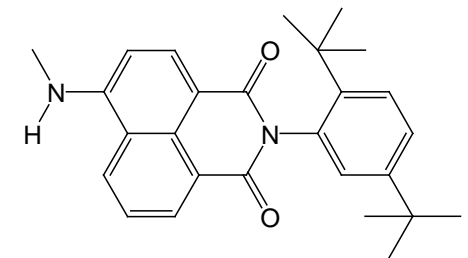
# Problème avec le greffon naphthalimide



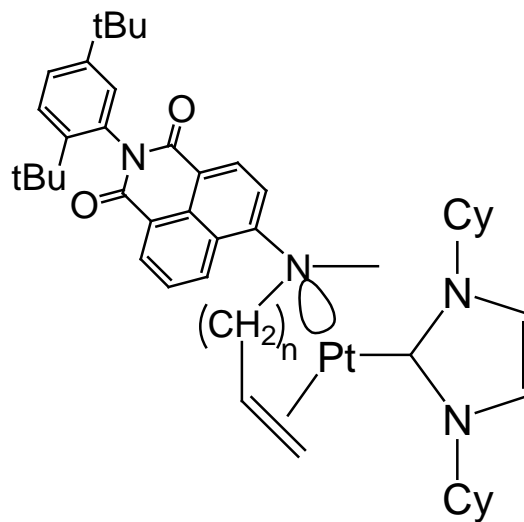
Interférent										
	Quantité	0,1 éq	1 éq	10 éq	0,1 éq	1 éq	10 éq	0,36 éq	1 éq	
ξ (20h)	1	1	1	0,93	0,86	0,77	1	0,97		

■ Amine aromatique secondaire : ralentit la réaction

■ Impureté rouge formée en petite quantité



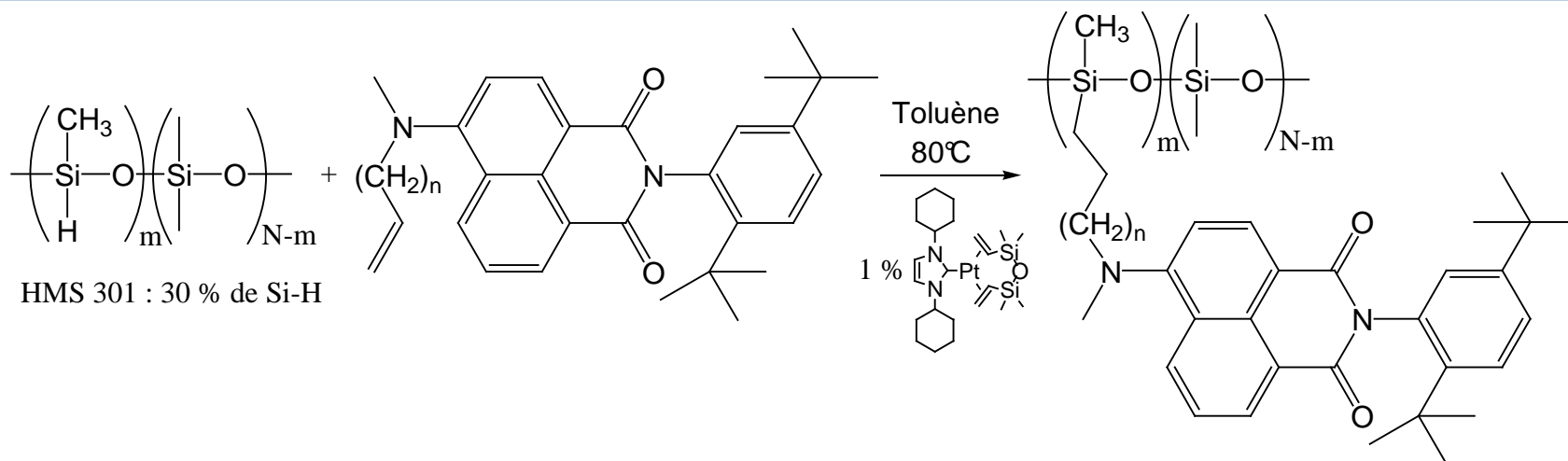
■ Mais quantité trop faible pour expliquer l'inhibition



- Complexation du doublet non liant de l'amine aidée par la présence de l'alcène

Idée : Éloigner l'amine de l'alcène  
→ Formation du cycle défavorisée

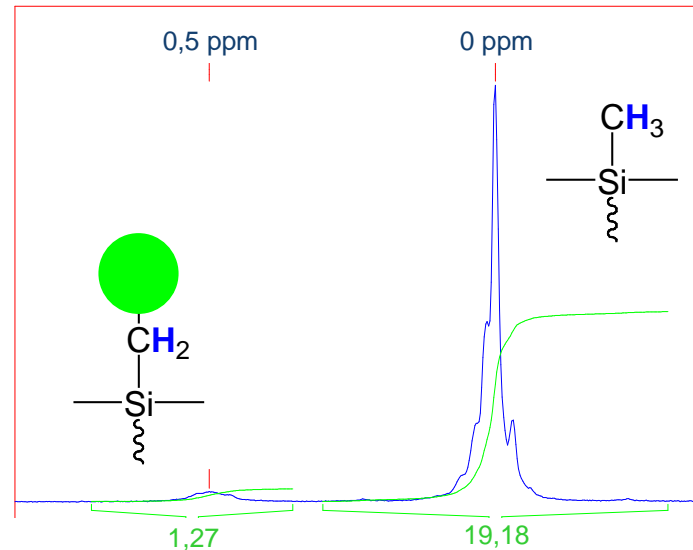
# Problème avec le greffon naphthalimide

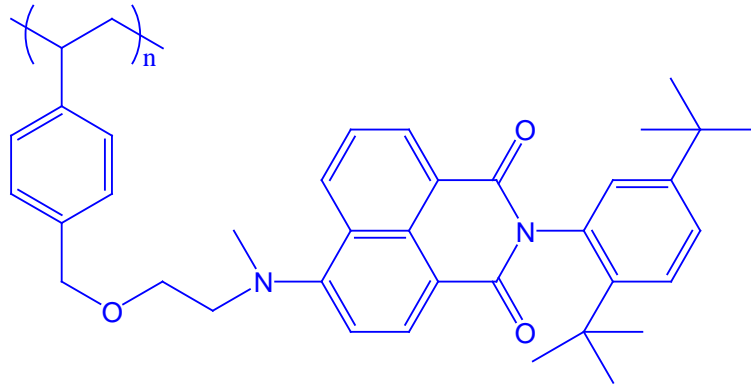


n =	1	3	9
Temps de réaction	ξ		
1 jour	0,85	0,86	0,92
1 semaine	0,98	0,98	Réaction finie en 51h
2 semaines	1	1	

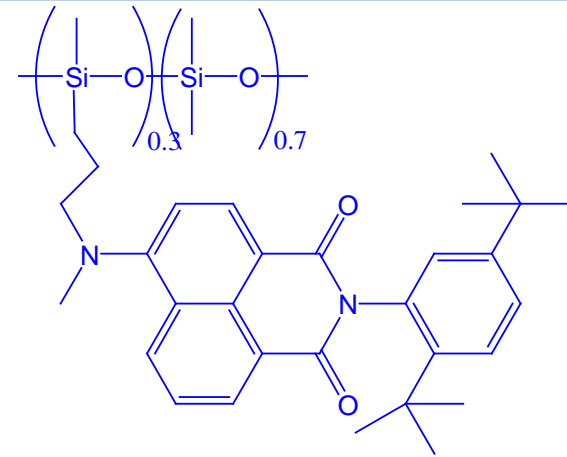
- Réaction rapide avec chaîne de type undécényl
- Pas d'impureté rouge formée avec n = 9

- Caractérisation en RMN  $^1\text{H}$  et en FTIR des polymères synthétisés bonne
- Sauf problème d'intégration des protons en  $\alpha$  du silicium
  - Intégration donne taux de substitution au max de 72 %





PSt-NI



PSi-NI(30)

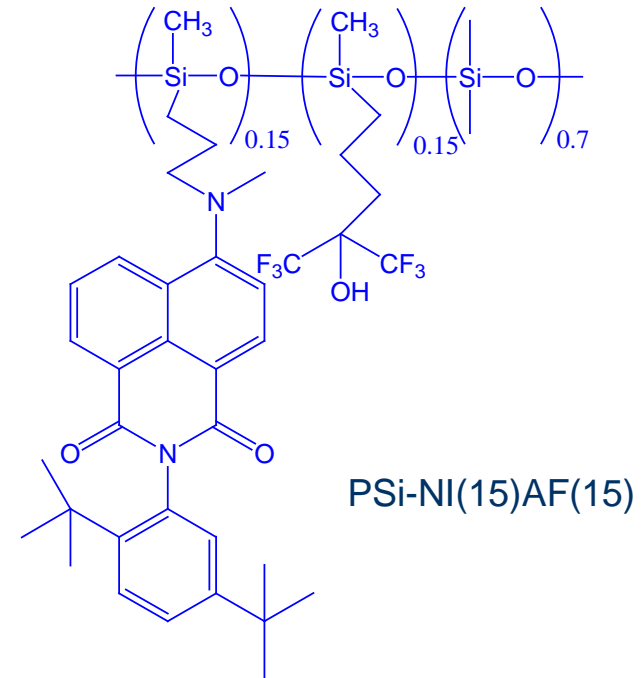
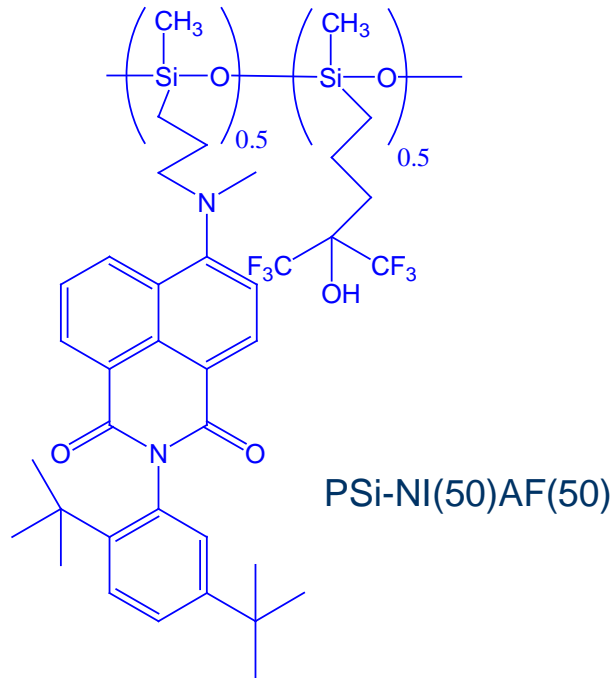
- PSt-NI : Composé modèle

Chromophore Naphtalimide greffé sur un squelette polystyrène

- PSi-NI(30)

Chromophore Naphtalimide greffé sur un squelette polysiloxane

+ Plastification interne



## ■ PSi-NI(50)-AF(50)

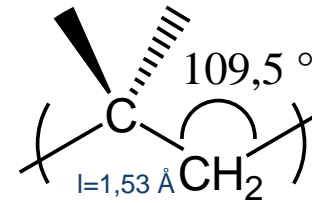
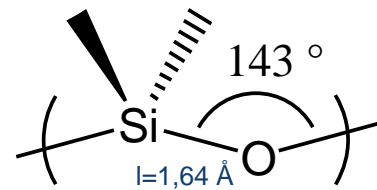
→ Ajout d'un alcool fluoré

## ■ PSi-NI(15)-AF(15)

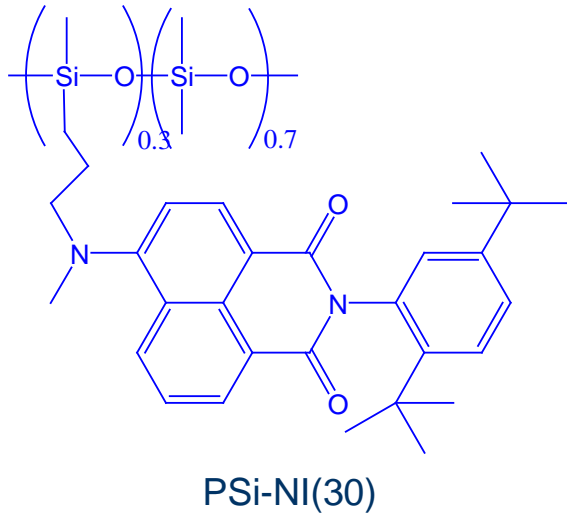
→ Ajout d'un alcool fluoré + Plastification interne



Polymère	T <sub>G</sub>
PSt-NI	184 °C
PSi-NI(100)	137 °C
PSi-NI(50)	33 °C
PSi-NI(30)	6,5 °C
PSi-NI(15)-AF(15)	-46.3 °C



- T<sub>G</sub> très basse ⇒ pénétration rapide du polluant dans la matrice polymère
- meilleur temps de réponse du capteur attendu



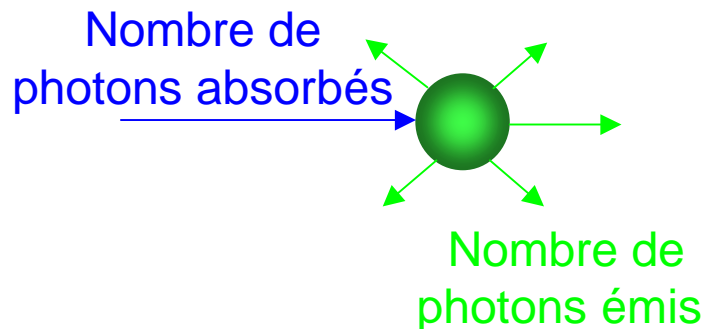
$\lambda_{\text{abs}}$	416 nm
$\lambda_{\text{fluo}}$	520 nm
$\langle \tau \rangle$	5,2 ns

- Déclin de fluorescence biexponentiel
  - Transferts d'énergie
- Durée de vie longue pour fluorophore en phase condensée

# Rendement quantique de fluorescence (état solide)



## ■ Rendement quantique de fluorescence

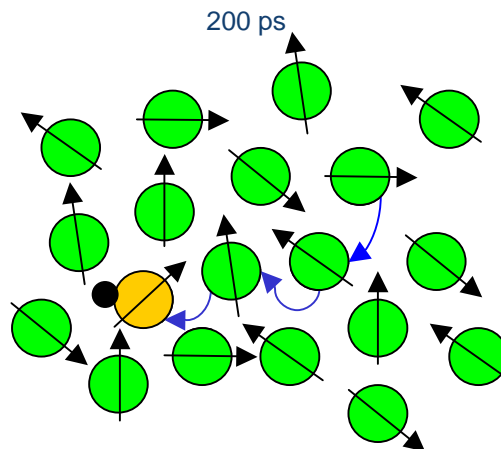
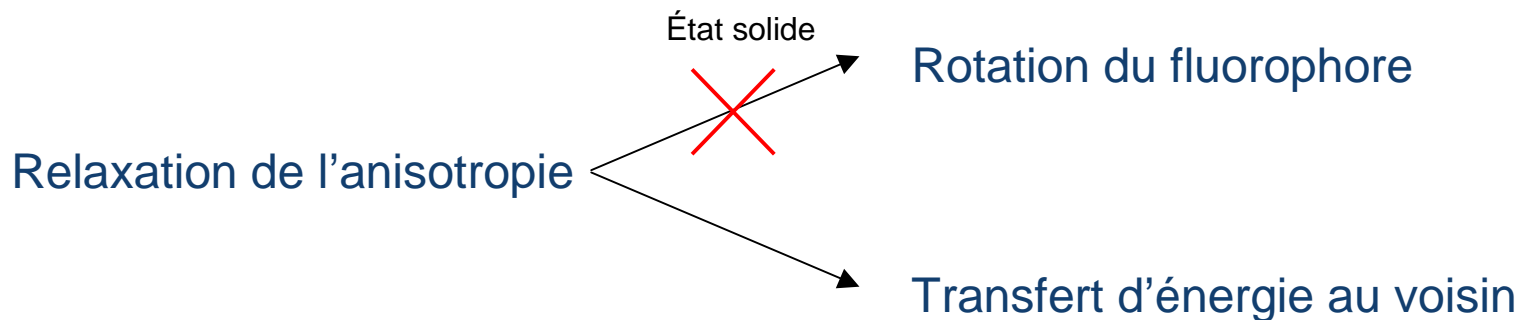


$$\Phi_f = \frac{\text{photons émis par le système}}{\text{photons absorbés par le système}}$$

Échantillon	$\Phi_f^{\text{sol}}$ (nm)	$\Phi_f^{\text{film}}$ (nm)
PSt-NI	0.80	0.60
PSi-NI(30)	0.77	0.43
PSi-NI(50)-AF(50)	0.73	0.39
PSi-NI(15)-AF(15)	0.83	0.50

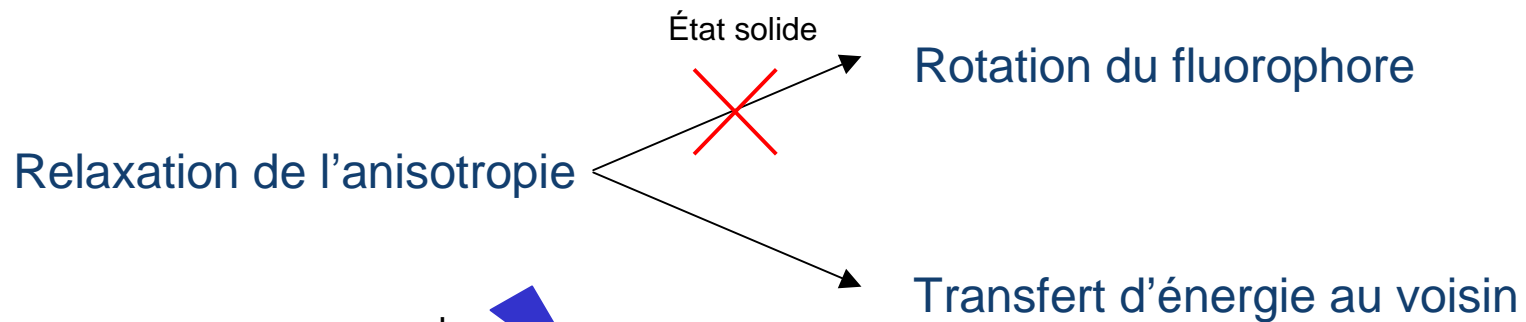
Rendement quantique de fluorescence à l'état solide élevé

# Étude de la relaxation de l'anisotropie du P*Si*-NI(30)



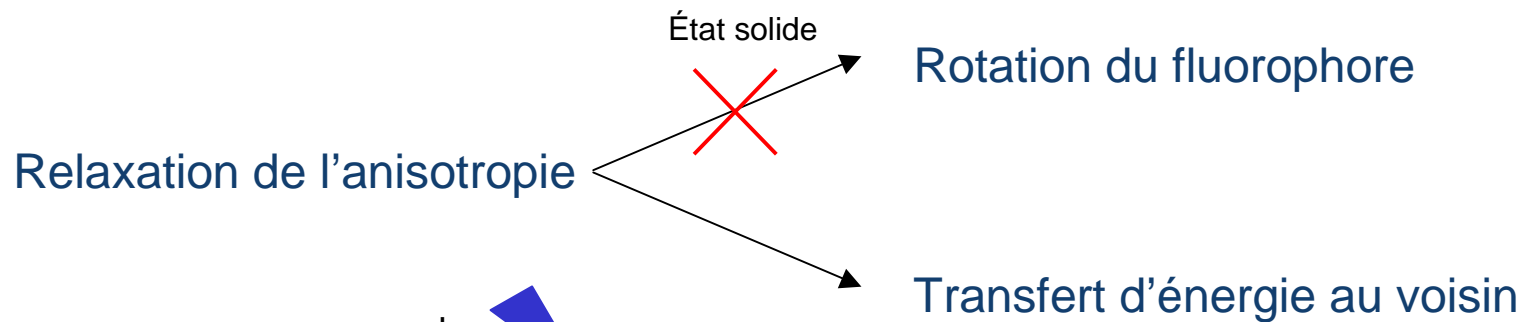
- Temps caractéristique de la relaxation P*Si*-NI(30) :  $\approx 200$  ps
  - Durée de vie de fluorescence :  $\approx 5$  ns
- ⇒ **Probabilité de rencontre de l'excitation avec un inhibiteur : x 25 (Amplification)**

# Étude de la relaxation de l'anisotropie du P*Si*-NI(30)



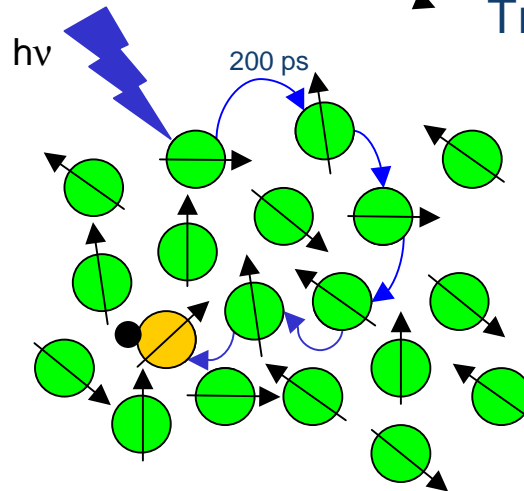
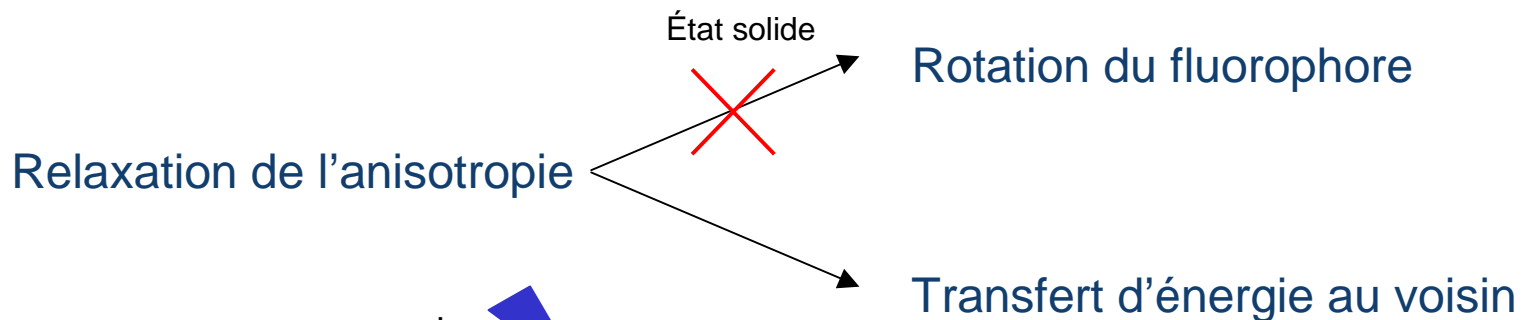
- Temps caractéristique de la relaxation P*Si*-NI(30) :  $\approx 200$  ps
- Durée de vie de fluorescence :  $\approx 5$  ns
- ⇒ **Probabilité de rencontre de l'excitation avec un inhibiteur : x 25 (Amplification)**

# Étude de la relaxation de l'anisotropie du P*Si*-NI(30)



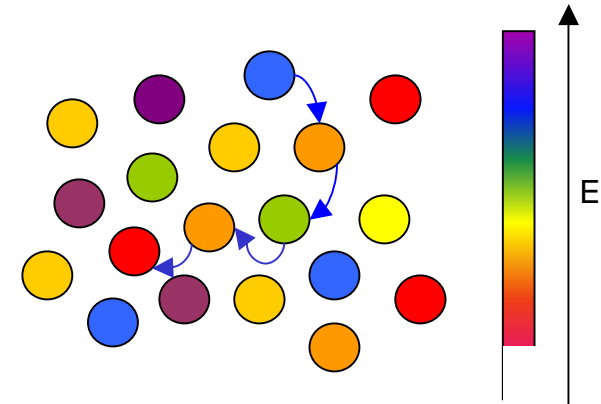
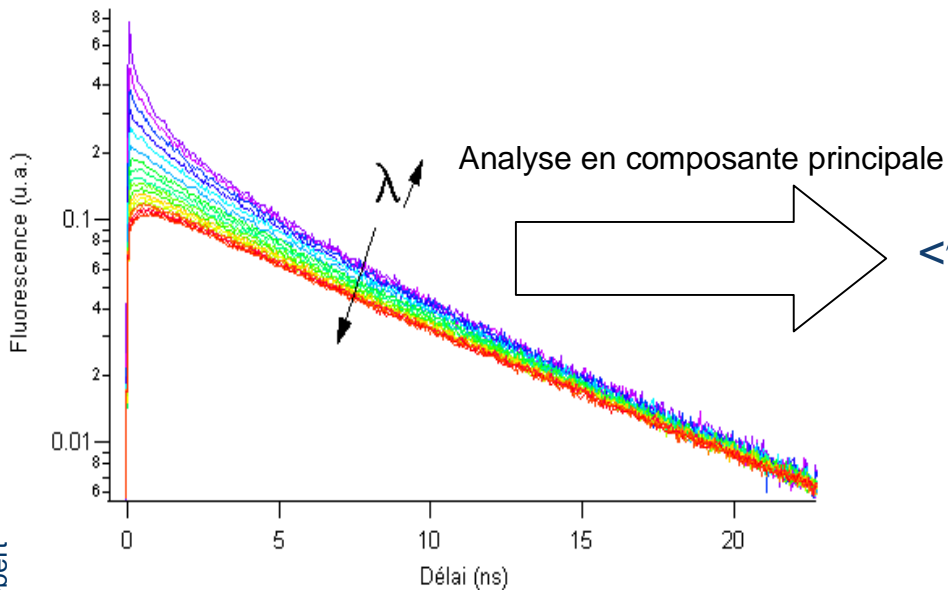
- Temps caractéristique de la relaxation P*Si*-NI(30) :  $\approx 200$  ps
  - Durée de vie de fluorescence :  $\approx 5$  ns
- ⇒ **Probabilité de rencontre de l'excitation avec un inhibiteur : x 25 (Amplification)**

# Étude de la relaxation de l'anisotropie du P*Si*-NI(30)



- Temps caractéristique de la relaxation P*Si*-NI(30) :  $\approx 200$  ps
  - Durée de vie de fluorescence :  $\approx 5$  ns
- ⇒ **Probabilité de rencontre de l'excitation avec un inhibiteur : x 25 (Amplification)**

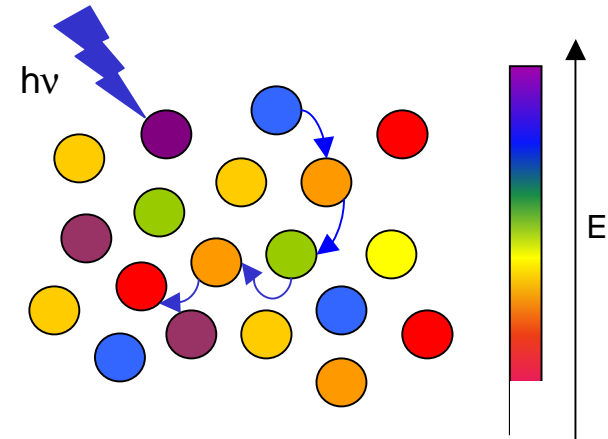
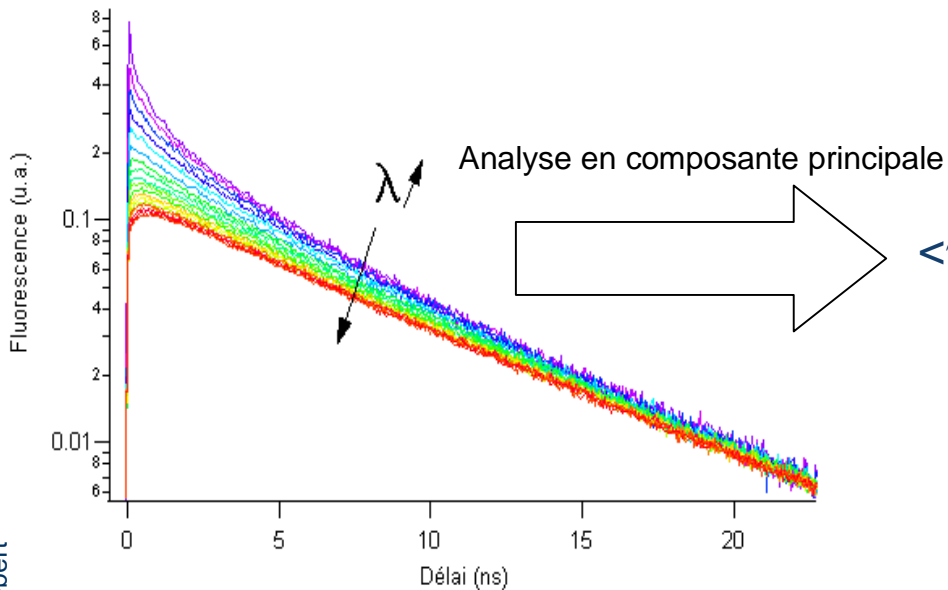
# Étude du phénomène de solvation



- Solvation par diffusion de l'excitation vers les chromophores de plus basse énergie.
  - Énergie de solvation :  $10^{-20}$  kJ/molécule
- ⇒ Insuffisant pour que l'excitation reste dans les pièges de basse énergie → amplification pas limitée par la solvation

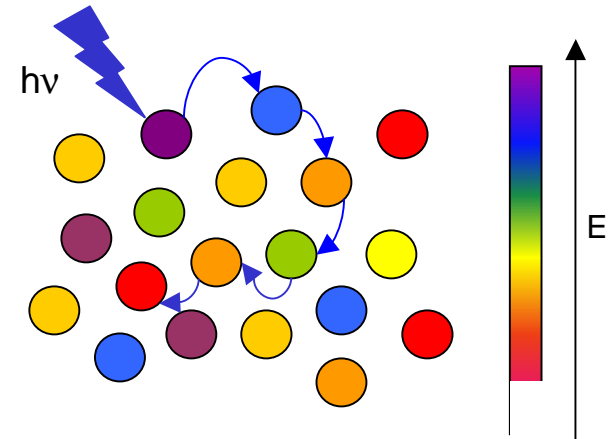
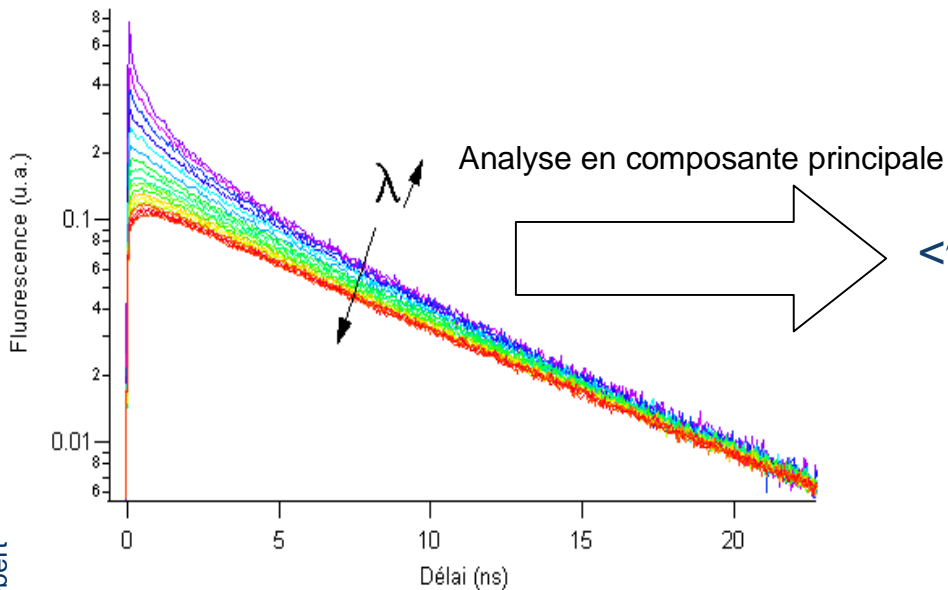


# Étude du phénomène de solvatation



- Solvatation par diffusion de l'excitation vers les chromophores de plus basse énergie.
  - Énergie de solvatation :  $10^{-20}$  kJ/molécule
- ⇒ Insuffisant pour que l'excitation reste dans les pièges de basse énergie → amplification pas limitée par la solvatation

# Étude du phénomène de solvation



- Solvation par diffusion de l'excitation vers les chromophores de plus basse énergie.
  - Énergie de solvation :  $10^{-20}$  kJ/molécule
- ⇒ Insuffisant pour que l'excitation reste dans les pièges de basse énergie → amplification pas limitée par la solvation

- Concept – Cahier des charges
- Design du polymère
- Synthèse et caractéristiques photophysiques des 4-amino-1,8-naphtalimides
- Synthèse et caractéristiques des polysiloxanes-(4-amino-1,8-naphtalimide)
- Interaction P*Si*-NI et 2,4-DNT
- Conclusions et perspectives

# Propriétés photophysique en présence de DNT (principe de la mesure)

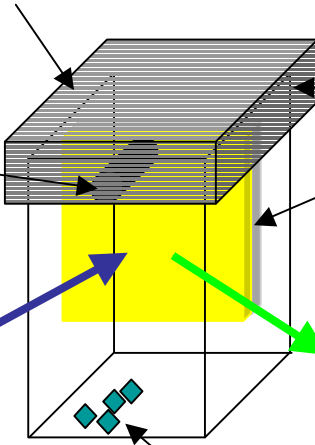


Cellule en Quartz

Vis

Lumière d'excitation

$$I = 5\mu\text{W}/\text{cm}^2$$



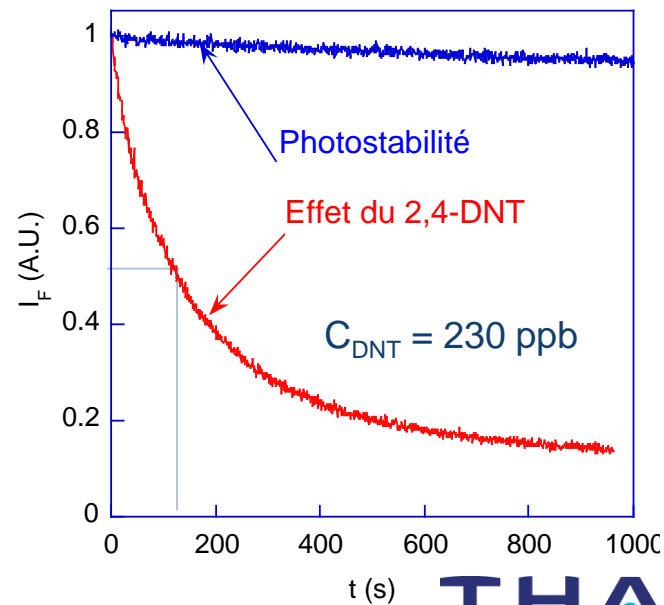
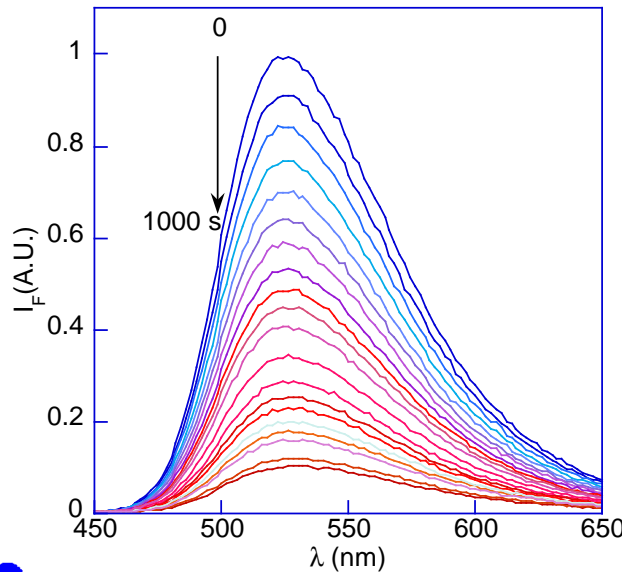
Bouchon en téflon

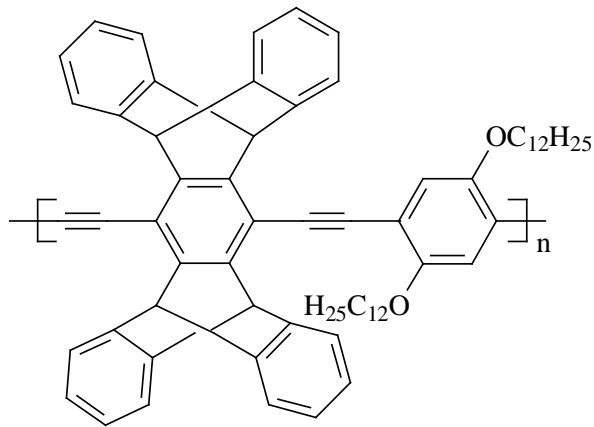
Film polymère déposé sur une lame de verre

Mesure de la fluorescence

Cristaux de 2,4-DNT

Collaboration :  
Isabelle Leray,  
Jean Pierre Malval





Fourni par L. Lutsen de IMEC (Interuniversity  
Microelektronica Centrum vzw) (Belgique)

3D-PPE :  $M_w=199,000$   $I_p= 8.2$

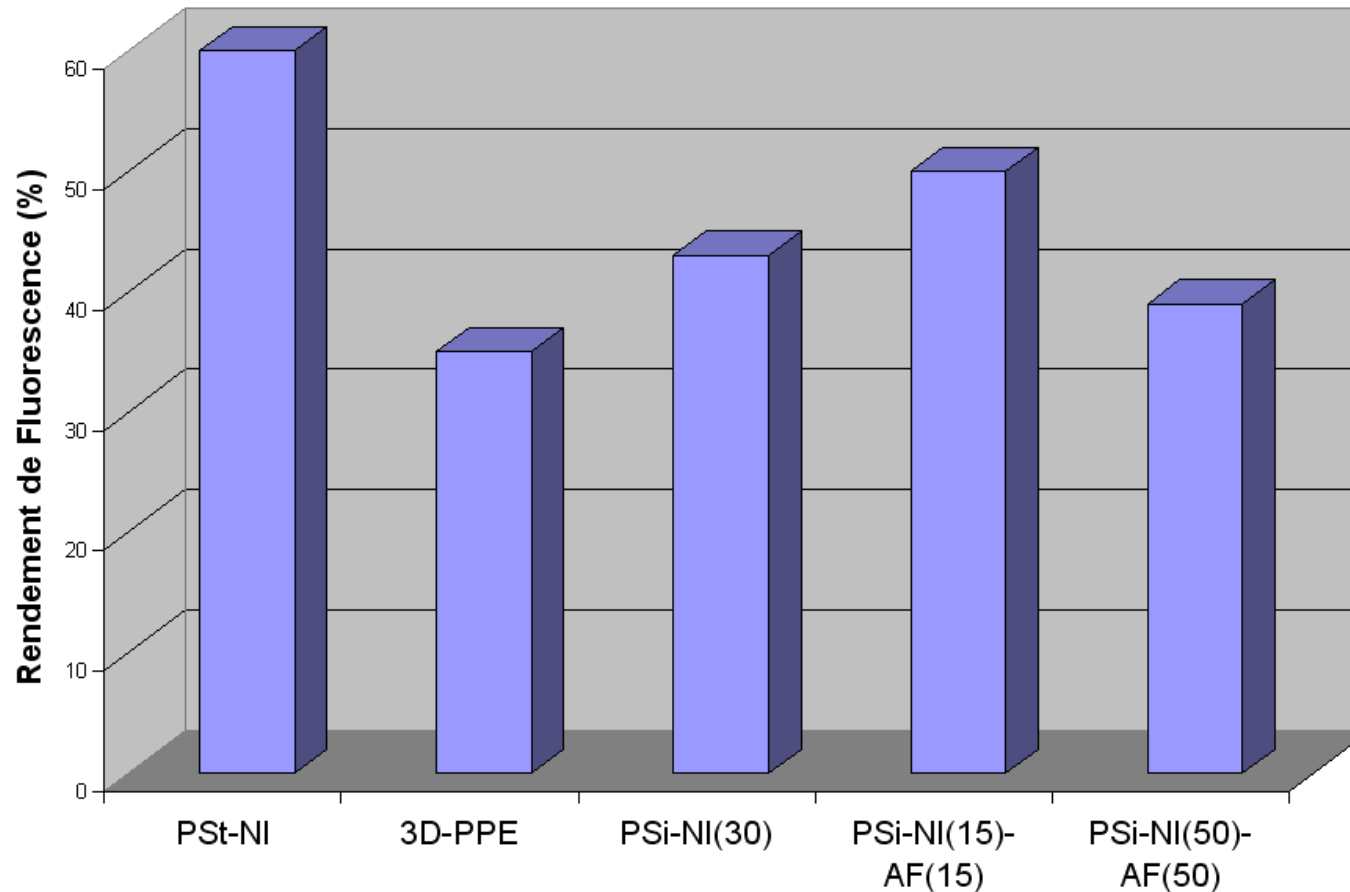
Efficacité d'inhibition : Diminution de la fluorescence après une minute d'exposition du polymère au 2,4 DNT (épaisseur du film : 10 nm)

→ Détection de l'explosif

Rendement quantique de fluorescence :

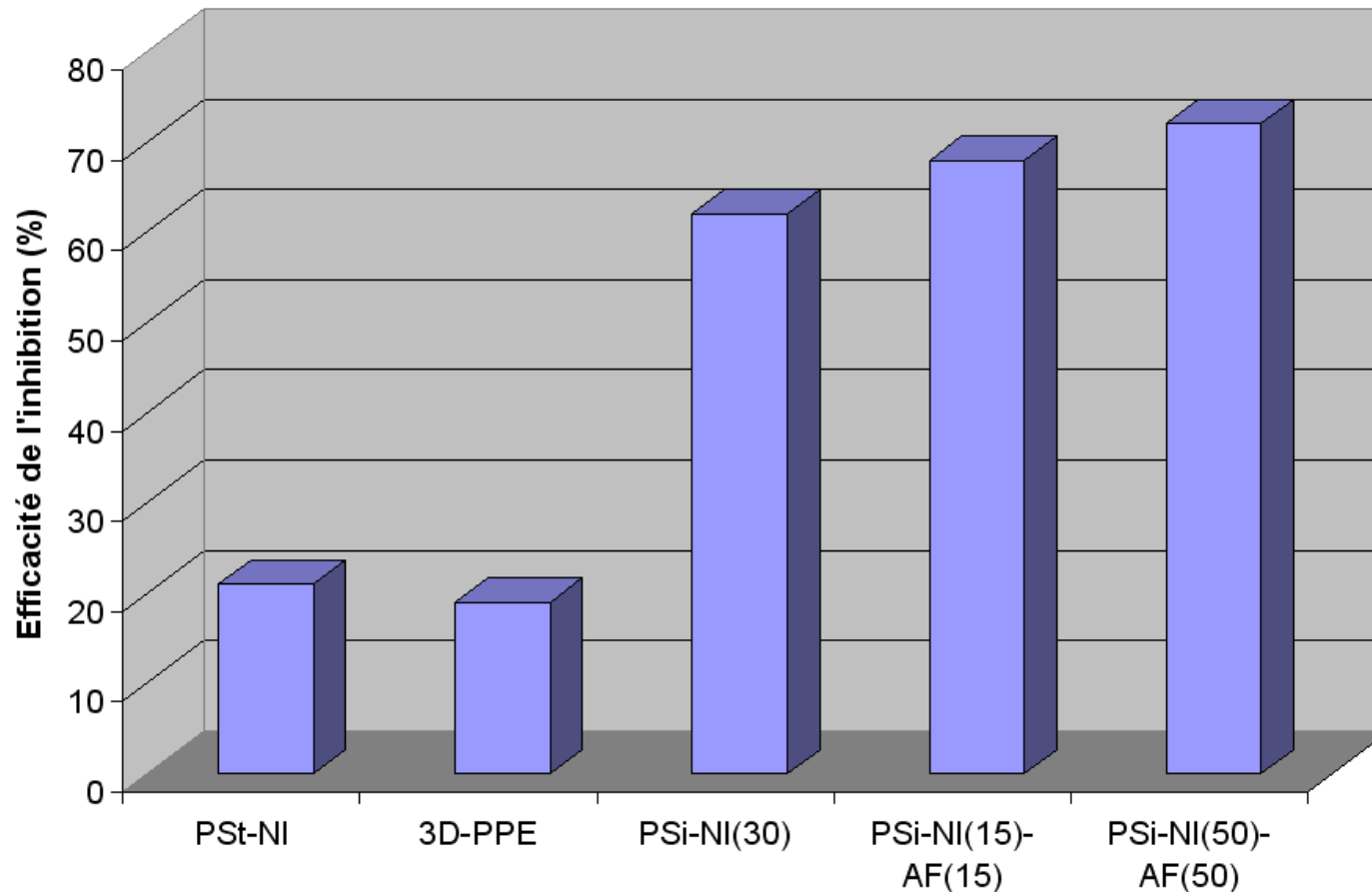
→ diminution épaisseur de la couche sensible → amélioration cinétique

Facteur de mérite : Produit des deux → meilleur compromis



## ■ Rendements quantiques de fluorescence bons

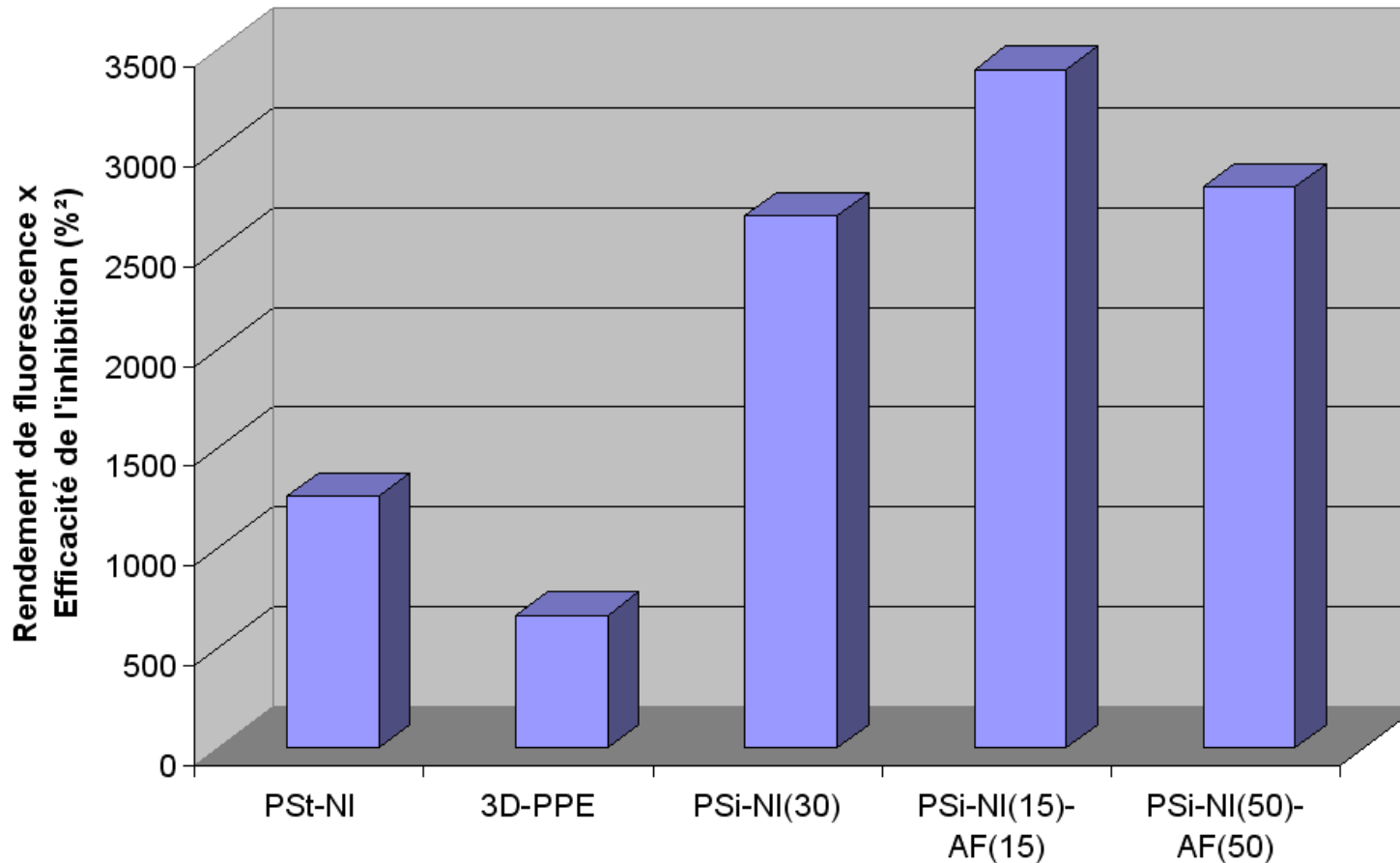
- Inférieurs à celui du dérivé du polystyrène
- Supérieurs à celui du 3D-PPE



## ■ Efficacité de fluorescence PSi

- Supérieurs à celle du 3D-PPE et du dérivé du PSt
- Présence d'alcool fluoré améliore un peu l'efficacité

# Détection du 2,4-DNT à l'aide des polymères obtenus



- Polymère très efficace pour détecter le 2,4-DNT
- Inhibition de fluorescence réversible
- Résultats meilleurs qu'avec le 3D-PPE



- Concept – Cahier des charges
- Design du polymère
- Synthèse et caractéristiques photophysiques des 4-amino-1,8-naphtalimides
- Synthèse et caractéristiques des polysiloxanes-(4-amino-1,8-naphtalimide)
- Interaction P-Si-NI et 2,4-DNT
- Conclusions et perspectives



- Synthèse des copolymères : synthèse au point et grande gamme de structures accessibles
- Copolymères obtenus :
  - Basse  $T_G$
  - Rendement de fluorescence à l'état solide élevé
  - Inhibition de fluorescence efficace en présence de DNT
- **Polymère à chaînes latérales : bonne alternative aux polymères fluorescents conjugués pour les applications en tant que couches sensibles pour les capteurs d'explosifs**

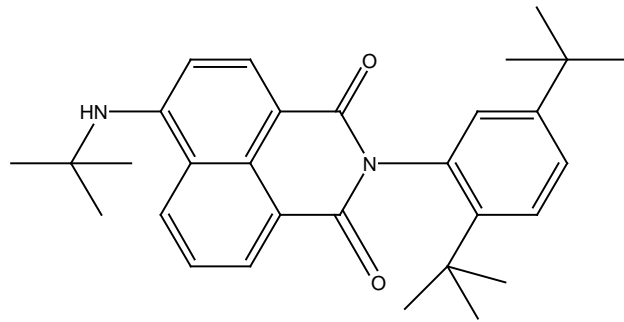


- Poursuite de l'étude des interactions entre ces polymères et le 2,4-DNT
  - Intégration au démonstrateur DETEX (BAM : Berlin)
  
- Amélioration des performances
  - Dépôt des polymères sur silice mésoporeuse : augmentation surface spécifique
  - Intégration dans un système Laser polymère = milieu amplificateur



## Autre application : Biologie

Seul inconvénient des ANI tertiaires : sensibilité à l'eau



Structure à base de naphthalimide

Amine secondaire encombrée

- Fluorescence non sensible à la polarité du solvant.
- Fluorescence à l'état cristallin mono-exponentiel et insensible à la présence d'eau

CEA Saclay : Vesna Simic, Olivier Colombani, Bernard Geffroy, Noella Lemaître

Université Paris VI : Laurent Bouteiller

ENS Cachan : Isabelle Leray, Jean Pierre Malval, Jean-Alexis Spitz, Gilles Clavier, Jean Jacques Vachon

Thales R&T : Françoise Soyer, Évelyne Chastaing ...