

Capteurs chimiques revêtus de calixarènes pour la détection d'explosifs

P. MONTMEAT - F. VEIGNAL - L. HAIRAUT / CEA – Le Ripault, Laboratoire de recherche correspondant LRC CEA/UPMC/CNRS n°1
C. METHIVIER - C.-M. PRADIER / Laboratoire de Réactivité de Surface, UMR 7609 CNRS – Université Pierre et Marie Curie, Paris, Laboratoire de recherche correspondant LRC CEA/UPMC/CNRS n°1

Les calix(n)arènes ($n = 4, 6, 8$) sont des molécules complexantes qui s'organisent dans l'espace en conformation de seau. Utilisées sous forme de film mince recouvrant des capteurs chimiques de type microbalance à quartz, ils ont été évalués pour la détection du 2,4-dinitrotoluène (DNT) qui est une impureté d'un explosif bien connu, le trinitrotoluène (TNT) [1]. Pour mieux cerner les mécanismes de détection et les interactions entre les vapeurs de DNT et les calixarènes, une étude a également été menée en spectroscopie infrarouge de surface. Alors qu'on pouvait imaginer que la taille du seau du calixarène aurait une influence sur la sensibilité du capteur, il a été démontré que pour la détection du DNT, il n'en était rien.

La lutte contre le terrorisme est une priorité nationale et dans ce domaine, disposer de moyens de détection d'explosifs est important. Pour ce faire, le CEA – Le Ripault développe depuis quelques années des détecteurs d'explosifs basés sur les capteurs chimiques de gaz. Ces dispositifs possèdent l'avantage d'être facilement miniaturisables et industrialisables à bas coût. Leur principe est basé sur l'adsorption de molécules gazeuses présentes dans l'atmosphère par un matériau sensible dont les propriétés physico-chimiques (masse, résistivité, fluorescence, etc.) se trouvent de ce fait modifiées et converties en un signal électrique mesurable [2, 3].

Le capteur étudié repose sur la microbalance à quartz (MBQ) revêtue de matériaux dénommés calixarènes. Ces molécules ont une conformation en forme de seau dont le diamètre est modulable (figure 1) [4]. Cet article nous éclaire sur les performances obtenues avec différents calixarènes vis-à-vis de la détection de vapeurs de DNT. Pour ce faire des mesures de détection par microbalance à quartz et des caractérisations de surface par spectroscopie infrarouge de surface (technique PM-IRRAS) ont été réalisées et comparées.

Microbalances à quartz

Le système mis au point repose sur un capteur chimique de type MBQ revêtu d'un matériau sensible à base de calixarène déposé par spray. Les MBQ piézoélectriques (figure 2) utilisées dans cette étude sont des cristaux de quartz commer-

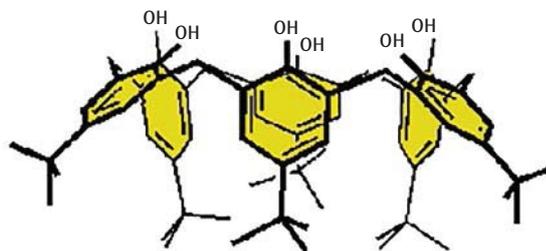


Figure 1. Structure chimique et conformation dans l'espace du calix[6]arène.

ciaux caractérisés par une fréquence d'oscillation de 9 MHz, intégrant, sur leurs deux faces, des électrodes d'or. L'adsorption de molécules de gaz à la surface de la couche sensible provoque une modification de la fréquence, proportionnelle à la masse adsorbée, en accord avec l'équation de Sauerbrey.

Comparaison des performances des différents calixarènes

L'un des objectifs de l'étude était de déterminer l'influence de la taille du seau du calixarène sur les propriétés de détection du DNT. Trois composés ont été testés avec 4, 6 et 8 motifs offrant donc trois diamètres à la cage ainsi formée. Nous avons comparé :

- ▶ les signaux en microbalance à quartz pour lesquels une variation de fréquence correspond

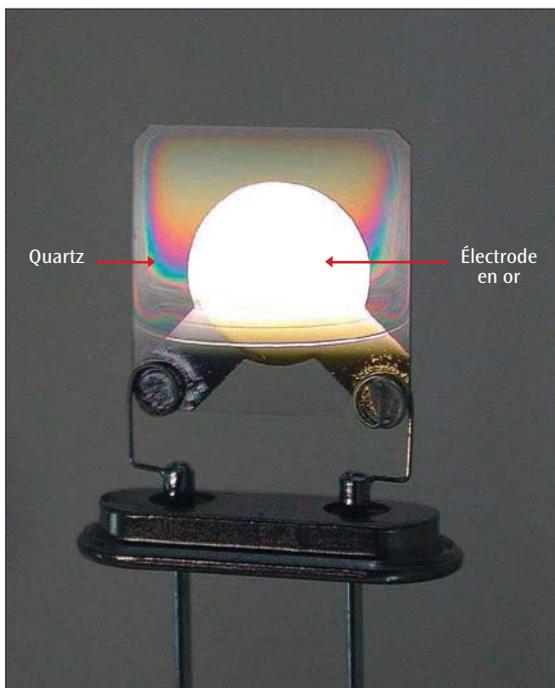


Figure 2.
Photo d'une microbalance à quartz (MBQ).

à une adsorption en masse de DNT à la surface du capteur. La **figure 3** démontre que le calix[4]arène est le composé qui présente la plus grande sensibilité vis-à-vis de 300 ppbv (parties par billion en volume) de DNT. On note néanmoins que la taille du calixarène influe assez peu sur la sensibilité du capteur ;

► les signaux correspondant au DNT mesurés en PM-IRRAS lorsqu'un film de calixarène est exposé à 300 ppbv de DNT. La bande infrarouge caractéristique des liaisons N-O du groupement NO_2 du DNT augmente en fonction du temps jusqu'à atteindre un plateau au bout de 80 minutes. De nouveau, le calix[4]arène semble être celui pouvant accepter le plus de DNT mais la différence de sensibilité entre les trois composés est très faible.

Les résultats obtenus permettent d'indiquer que le calix[4]arène est le composé le plus sensible des trois matériaux sensibles testés, mais ces différences restent plus faibles qu'attendu. Les mesures réalisées renseignent également sur la faible réversibilité de ces capteurs. Ces deux

observations nous conduisent à affirmer qu'il existe une interaction forte entre le motif du calixarène et le DNT certainement due à l'interaction des électrons des orbitales Π - Π entre le cycle aromatique du DNT pauvre en électrons et les cycles aromatiques du calixarène riches en électrons. Par ailleurs, on suppose également que les hydroxyles du calixarène et les nitros du DNT interagissent fortement. De ce fait la taille du seau et l'encombrement stérique influent en deuxième niveau par rapport aux interactions Π - Π , ce qui explique le faible impact de la taille du seau sur les propriétés de sensibilité au DNT. Les calixarènes sont donc des matériaux intéressants pour la détection de composés nitroaromatiques mais il est difficile de moduler leur sensibilité au DNT en fonction de la taille du seau formé.

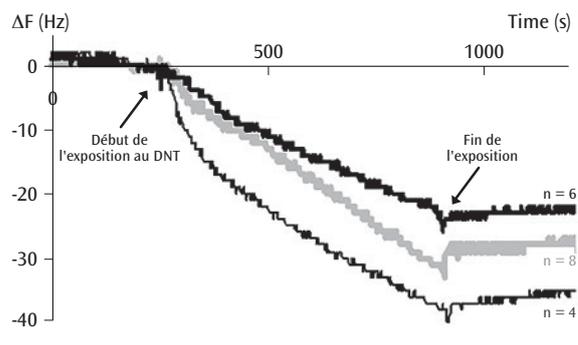


Figure 3.
Sensibilité de MBQ recouvertes de différents calixarènes à 300 ppbv de DNT.

Références

- [1] P. MONTMEAT, F. VEIGNAL, C. MÉTHIVIER, C.-M. PRADIER, L. HAIRAULT, "Study of calixarenes thin films as chemical sensors for the detection of explosives", *Applied Surface Science*, **292**, p. 137-141 (2014).
- [2] P. MONTMEAT, S. MADONIA, E. PASQUINET, L. HAIRAULT, C.P. GROS, J.M. BARBE, R. GUILARD, "Metalloporphyrins as sensing material for quartz-crystal microbalance nitroaromatics sensors", *IEEE Sensors Journal*, **5**, p. 610-615, (2005).
- [3] E. PASQUINET, C. BOUVIER, F. THERY-MERLAND, L. HAIRAULT, B. LEBRET, C. MÉTHIVIER, C.M. PRADIER, "Synthesis and adsorption on gold surfaces of a functionalized thiol: elaboration and test of a new nitroaromatic gas sensor", *Journal of Colloid and Interface Science*, **272**, p. 21-27, (2004).
- [4] D. DIAMOND, K. NOLAN, "Calixarenes: designer ligands for chemical sensors", *Anal. Chem.*, **73**, p. 22-29 A (2001).