

Capteurs chimiques à base de nanotubes de carbone fonctionnalisés par des polymères conjugués pour l'analyse en milieu aqueux

La présente invention concerne la détection, l'identification et la quantification sélective
5 d'espèces chimiques ioniques dans un fluide, typiquement en phase aqueuse. La présente invention concerne plus particulièrement un capteur chimique miniature destiné notamment à l'analyse de solutions aqueuses. Le capteur comprend des nanotubes de carbone fonctionnalisés en surface par des polymères conjugués porteurs de groupements chimiques appropriés et permettant une telle détection, identification et quantification. Le procédé de
10 préparation et les utilisations du capteur sont décrits.

Ces dernières années, la demande en méthodes fiables de détection d'espèces chimiques et de mesure de leur concentration a considérablement augmenté, notamment en raison de la croissante sévérité des normes dans les domaines de l'environnement, de l'alimentation, de la sécurité industrielle et domestique ou du diagnostic médical.

15 La détection et le dosage en milieu liquide d'espèces ioniques présentent notamment un intérêt pour le contrôle de la qualité de l'eau, que ce soit pour évaluer sa dureté, son degré de désinfection (notamment par le suivi des espèces dérivées du chlore) ou pour détecter la présence éventuelle de contaminants, par exemple les nitrates, phosphates ou cations de métaux lourds. Des teneurs moyennes limites sont déjà établies pour ces ions inorganiques.
20 Dans ce contexte, le développement de dispositifs de mesure performants constitue un impératif.

La détection et la détermination précise de la concentration d'analytes (espèces à détecter) en milieu liquide, généralement aqueux, se fait le plus souvent par analyses en laboratoire grâce à des équipements de mesure spécialisés (notamment FTIR, spectrométrie
25 de masse, chromatographie, absorption atomique...) sur des prélèvements effectués sur site par méthode automatique ou par des opérateurs. Ces techniques permettent d'identifier finement et avec une grande précision l'ensemble des analytes présents dans un échantillon. Cependant la nécessité d'effectuer des prélèvements sur site augmente drastiquement le coût des analyses et ne permet pas la collecte d'informations en temps réel. Par ailleurs, les
30 instruments utilisés sont généralement des systèmes relativement complexes, coûteux et encombrants, ce qui les rend non adaptés à des mesures sur site. De plus, leurs temps de réponse et/ou le temps requis pour la mise en œuvre des mesures sont souvent élevés.

Les capteurs chimiques représentent une alternative intéressante aux équipements lourds de laboratoire car ils permettent la détection sur site des espèces ioniques dans un
35 fluide, en continu ou par des mesures ponctuelles (dans le temps).

Différents critères permettent de qualifier les capteurs chimiques, telle la sensibilité ou la sélectivité.

La sensibilité d'un capteur chimique désigne la pente de la courbe liant la concentration de l'espèce chimique à la variation du signal du capteur. La sensibilité dépend de la plage de
40 concentration cible, qui dépend de l'application cible. La sensibilité doit être la plus élevée

possible dans la plage cible. La plus faible concentration détectable de l'agent chimique cible est la limite de sensibilité. Elle est de préférence la plus basse possible. Dans le cas de l'analyse de contaminants, elle est de préférence inférieure aux teneurs limites réglementaires. De préférence, la courbe qui lie concentration et signal du capteur est une droite. De préférence, la sensibilité est la même quand la concentration de l'espèce chimique augmente ou diminue. Dans le cas contraire, on observe une hystérésis qui doit être la plus faible possible.

La sélectivité d'un capteur désigne son aptitude à détecter l'espèce cible de façon préférentielle aux autres espèces présentes en solution. Cela signifie que la sensibilité du capteur à l'espèce cible est largement supérieure à la sensibilité aux autres espèces.

Outre ces contraintes fondamentales, les performances des capteurs peuvent être caractérisées par d'autres paramètres. Ainsi, il est préférable que le capteur possède un faible encombrement, qu'il soit simple à fabriquer et qu'il utilise de faibles quantités de matériau afin de présenter le coût de production le plus réduit possible, qu'il soit peu énergivore lors de son fonctionnement.

On distingue le capteur du système communiquant qui convertit le signal analogique du capteur en une information numérisée puis la transmet à l'utilisateur. L'ensemble constitué du capteur et de son système communiquant peut-être appelé sonde, ou nœud de mesure, ou simplement capteur également. Dans la suite, on l'appellera sonde. La sonde devra transmettre les informations à l'utilisateur de la façon la plus simple et conviviale possible ; être également à bas coût, peu énergivore, aussi compact que possible.

Le capteur peut être à usage unique ou fonctionner dans la durée. Dans la durée, il peut fournir des informations périodiques (toutes les minutes, toutes les heures, une fois par jour, une fois par mois) ou en continu. Pour un fonctionnement dans la durée, sa durée de vie est un paramètre important. La durée de vie est définie comme le temps durant laquelle la réponse du capteur (éventuellement corrigée électroniquement ou de façon logicielle) est corrélée à la concentration d'analytes avec la précision désirée pour l'application. La durée de vie peut dépendre de la fréquence d'interrogation. On visera usuellement des durées de vie supérieures à 3 mois, de préférence égales ou supérieures à 2 ans.

Dans le cas d'un usage périodique ou continu, la réponse du capteur peut connaître une dérive dans le temps. Si cette dérive est connue de façon fine, elle pourra être corrigée électroniquement ou de façon logicielle. Si elle n'est pas connue suffisamment, le capteur devra subir une recalibration périodique pour assurer la précision de mesure souhaitée.

Le temps de réponse du capteur (temps requis pour atteindre 90 % de la réponse après mise en contact avec l'espèce à détecter) doit être faible, de même que son temps de récupération (temps requis pour revenir à la valeur de base du signal après évacuation de l'espèce en question). Les temps de réponse acceptables peuvent varier de quelques millisecondes à quelques minutes en fonction de l'application.

Les capteurs en milieu liquide peuvent être classifiés suivant leur principe de fonctionnement. Les capteurs optiques ou photométriques, qui effectuent une détection par

mesure de l'absorbance et/ou de l'émission lumineuse d'une solution de molécules réactives constituent une première catégorie. La solution d'analytes à tester entre en contact avec le réactif-sonde (en solution ou sur un substrat). Le résultat est une modification des propriétés d'absorbance (par exemple un changement de couleur) ou d'émission lumineuse de la sonde (chimiluminescence, photoluminescence, notamment fluorescence), qui permet de remonter à la concentration de l'analyte étudié. Cette modification peut être observée à l'œil nu ou mesurée finement par des équipements d'analyse optique, souvent plutôt coûteux, relativement encombrants et complexes à connecter à un système communicant. La méthode est rendue sélective par le choix du réactif.

Une autre catégorie de capteurs chimiques pour la détection d'analytes en solution est fondée sur des méthodes de détection électrochimiques ou électroanalytiques, c'est-à-dire qu'elles exploitent des réactions électrochimiques entre un analyte cible en solution et (en fonction des configurations et des analytes) deux à trois électrodes faites dans des matériaux sélectionnés finement et (si nécessaire) une solution de référence (par exemple confinée mécaniquement autour d'une ou plusieurs électrodes par un tube). Les matériaux sont choisis en fonction de la réaction électrochimique cible. Il existe plusieurs sous-catégories de méthodes électrochimiques, selon la façon dont la réaction électrochimique est traduite en une information électrique : méthodes potentiométriques ou voltampérométriques. Ces capteurs autorisent des mesures in situ et ne nécessitent pas de réaliser des prélèvements, mais la miniaturisation et l'intégration à un système communiquant restent complexes. Ce type de capteurs opérant souvent en solution par rapport à une électrode de référence, ils doivent être stockés dans des conditions particulières quand ils ne sont pas utilisés (car la solution évolue dans le temps) ; ils peuvent dériver fortement dans le temps et doivent être recalibrés très régulièrement (avant chaque campagne de mesure journalière, généralement toutes les semaines ou au mieux tous les mois).

La voltampérométrie est un exemple très populaire de ces méthodes d'électroanalyse. Elle est fondée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre d'analytes. Le choix des matériaux des différentes électrodes (cœur et revêtement de surface) permet d'adapter la mesure à différents analytes. En pratique, les mesures voltampérométriques peuvent être perturbées par la présence de tensioactifs dans les solutions à analyser.

Une autre catégorie de capteurs est fondée sur des dispositifs électroniques en phase solide, dont la réponse électrique change en fonction de la concentration de l'analyte désiré à proximité du dispositif. Le terme dispositif électronique désigne ici un composant électronique ou un assemblage d'un nombre limité de composants électroniques (par exemple deux transistors composent un inverseur) auquel on peut appliquer une tension, un courant ou un champ électromagnétique. La réponse du dispositif est une grandeur électrique (courant, voltage, résistance, impédance) ou électromagnétique (intensité du champ électrique,

magnétique, fréquence de l'onde, puissance émise). Dans ce cas, le principe de détection repose sur le changement des propriétés physiques d'un ou plusieurs des matériaux actifs du dispositif électronique quand ceux-ci sont exposés à une solution. Notamment, certains capteurs fonctionnent par la détection d'une variation de résistance (capteurs résistifs), de conductance ou d'impédance d'un dispositif, ou par la variation d'un ou plusieurs paramètres électriques d'un transistor (notamment à effet de champ), en particulier la transconductance, la tension de seuil, la mobilité, le courant de fuite ou le courant en régime saturé ou non saturé. On peut également citer comme dispositif électronique pertinent les antennes et les inverseurs.

La sensibilité aux différents analytes et la sélectivité dépendent des différents matériaux choisis pour le corps du dispositif électrique, qui comprend généralement une couche mince de matériau sensible métallique ou semi-conducteur, organique ou inorganique, et des électrodes.

Les capteurs à base de dispositifs électroniques en phase solide pour l'analyse de fluide sont les plus intéressants, car ce sont généralement des systèmes simples, comprenant une couche de matériau sensible permettant la reconnaissance de l'espèce avec laquelle elle interagit, et d'un système transducteur transformant l'interaction chimique en signal électrique, qui est mesuré. Ils présentent les avantages d'être peu encombrants, peu énergivores, bon marché et offrent des temps de réponse relativement courts. Ils sont donc particulièrement adaptés pour des mesures sur site et le contrôle de procédés en ligne. L'analyse de différentes espèces chimiques nécessite généralement l'emploi de plusieurs capteurs sensibles à l'une ou l'autre des espèces ou l'utilisation d'un capteur muni de sondes manuellement interchangeables.

Le domaine de l'analyse de fluides cherche donc des solutions capables de mesurer en temps réel des analytes de façon sélective. Des solutions commencent à apparaître, mais elles sont trop encombrantes, trop chères, pas assez sensibles ou pas assez sélectives, ou encore pas assez rapides. Elles sont également difficiles à multiplexer.

Depuis plusieurs années, les nanotubes de carbone ont connu un essor remarquable dans le domaine des capteurs chimiques, où ils peuvent être utilisés en tant qu'élément sensible à la base du système de détection.

Les dispositifs à base de nanotubes de carbone tirent profit de la grande surface spécifique de ces matériaux, qui assure ainsi une très grande surface d'interaction avec le fluide à analyser, et leur conductivité électrique est très élevée. De ce fait, les nanotubes de carbone s'avèrent être extrêmement sensibles à l'adsorption de molécules sur leur surface, et donc plus généralement à leur environnement. La combinaison de ces propriétés fait des nanotubes de carbone un matériau très intéressant comme élément sensible dans les capteurs chimiques. De plus, leur faible taille est favorable à la réalisation de dispositifs miniaturisés.

De nombreux types de capteurs chimiques à base de nanotubes de carbone sont décrits dans la littérature, notamment des capteurs type résistifs exploitant la mesure de la résistance du système. La couche de matériau sensible est parfois préparée en dispersant les nanotubes de carbone dans une matrice adéquate, qui peut être de nature inorganique (SnO_2 , WO_3) ou de nature polymère, ou en les fonctionnalisant.

L'utilisation de nanotubes de carbone fonctionnalisés par le polymère conducteur poly(1-aminoanthracène) comme éléments sensibles dans des capteurs a été proposée pour la mesure du pH (A. Star, Scientific Reports 4, Article number: 4468, 2014). D'autres nanotubes de carbone fonctionnalisés par des molécules organiques ont été employés pour la mesure du

5 chlore libre dans l'eau de boisson (L. H. H. Hsu et al., Appl. Phys. Lett. 106, 063102, 2015).

Par ailleurs, il est connu que la fonctionnalisation de nanotubes de carbone dans ce type de dispositifs capteurs permet d'augmenter la sélectivité et la sensibilité à des analytes, en particulier dans le cas de capteurs de qualité de l'air. Il a ainsi été décrit la fonctionnalisation de nanotubes de carbone par le poly(N-méthyl pyrrole) ou la polyaniline en vue d'améliorer la

10 détection de l'ammoniac (cf. Electroanalysis 2006, 18(12), 1153-1158 ou J. Phys. D: Appl. Phys. 45 (2012) 355305), ou par un mélange de poly(éthylène imine) et d'amidon pour la détection du CO₂ (WO 2005/026694, WO 2005/062031).

La demande WO 2010/034840 décrit un capteur chimique à base de nanotubes de carbone fonctionnalisés, destiné à détecter des composés chimiques gazeux. Sur les nanotubes de carbone sont greffées de façon covalente des molécules portant un groupement

15 G1 (ou un précurseur d'un tel groupement) susceptible de réagir avec le composé chimique à détecter. Les molécules greffées peuvent être des sels d'aryle clivables ou des polymères. La mesure de la résistance du système est effectuée à l'aide d'électrodes métalliques au contact du film formé par les nanotubes de carbone.

Le brevet US 7,342,479 décrit un capteur chimique résistif permettant la détection d'analytes dans un fluide, dont la région résistive comprend des nanotubes de carbone utilisés optionnellement en combinaison avec un polymère non-conducteur qui gonfle ou réagit en

20 présente de l'analyte, et éventuellement des conducteurs organiques ou non-organiques. Ce polymère sert alors de matrice pour les nanotubes de carbone et forme des zones non conductrices séparant les nanotubes de carbone, lesquelles contrôlent la conduction.

Actuellement, aucun des capteurs chimiques disponibles ne satisfait totalement aux critères de fiabilité, rapidité, sélectivité, sensibilité, portabilité précédemment établis.

L'invention a pour objectif la préparation d'un capteur chimique qui réponde aux besoins et aux problèmes techniques précédemment cités, c'est-à-dire capable de détecter et mesurer,

30 en temps réel, sans réalisation de prélèvements par un opérateur, la présence de composés chimiques ioniques dans un fluide, et ce rapidement et pour un coût modéré.

Ce capteur se doit d'être un capteur dont le seuil de sensibilité, qui dépend de l'analyte, est bas (par exemple le dixième de ppm pour l'acide hypochloreux), sélectif, facilement intégrable à des dispositifs électroniques, peu encombrant et de type « tout-en-un », pouvant

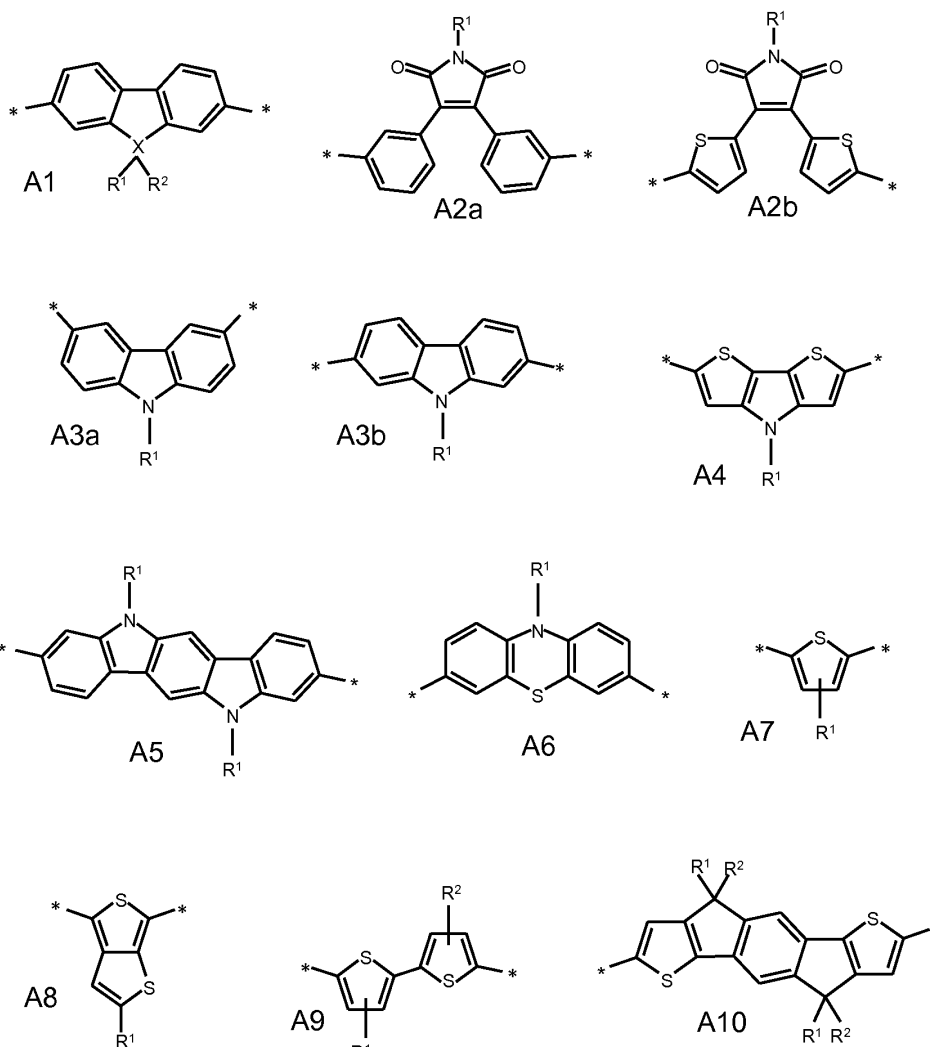
35 donner les concentrations de manière sélective de plusieurs espèces chimiques présentes dans un fluide.

Les présents inventeurs ont mis au point de nouvelles familles de polymères conjugués, chacune spécialement conçue pour la détection d'un analyte spécifique ou d'une catégorie d'analytes spécifiques. Ces nouveaux polymères se sont avérés capables de fonctionnaliser

40 des nanotubes de carbone dans un capteur chimique, à la fois en préservant le fonctionnement

attendu du dispositif électronique, et en favorisant le transfert électronique entre le polymère et les nanotubes de carbone, rendant ainsi le capteur sensible et sélectif vis-à-vis de ces analytes.

Les objectifs de l'invention sont atteints grâce à un polymère conjugué comprenant des unités monomères A choisies parmi les unités monomères de formules :

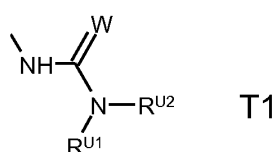


5

où X désigne un atome de carbone, silicium ou germanium,

R¹ et R², identiques ou différents lorsqu'ils sont présents dans une même unité monomère, sont des groupes monovalents contenant au moins un groupe T choisi parmi les groupes oxime, acide iminodiacétique ou l'un de ses sels, une base de Lewis polydentée comportant au moins deux atomes d'azote et/ou d'oxygène coordinants, un groupe macrocyclique comportant de 9 à 36 atomes dont au moins 3 hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, l'azote, le soufre et leurs combinaisons, ou un groupe de formule T1 :

15



où W désigne un atome de soufre ou d'oxygène, R^{U1} et R^{U2} désignent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle éventuellement substitué ou un groupe aryle,

— * désigne le point de rattachement de l'unité monomère à la chaîne polymère, les atomes de carbone des unités monomères A étant éventuellement substitués. Un point de rattachement dont l'origine est située à l'intérieur d'un cycle indique que tout atome de carbone disponible du cycle peut constituer le point de rattachement. De même, tout atome de carbone disponible du cycle peut constituer le point de rattachement pour un groupe R^1 ou R^2 lorsque le point de rattachement de ces substituants a une origine située à l'intérieur d'un cycle.

Dans le cas où le groupe R^1 est rattaché à un atome d'azote de l'unité monomère A, de préférence, T ne désigne ni un groupe T1 ni un groupe acide iminodiacétique ou l'un de ses sels.

L'invention sera décrite plus en détail en référence aux dessins annexés, dans lesquels la figure 1 est un exemple de design de capteur chimique selon l'invention pour trois paires d'électrodes, la figure 2 est une représentation schématique d'un capteur chimique ohmique selon la présente invention immergé dans une solution à analyser, la figure 3 est une représentation schématique d'un nanotube de carbone fonctionnalisé par un polymère conjugué, les figures 4 et 5 représentent la variation de la résistance de deux capteurs chimiques selon l'invention en fonction, respectivement, de la concentration en NaCl et NaOCl dans une solution aqueuse, la figure 6 est une photographie d'un système portable multifonctions comportant 9 capteurs chimiques conformes à l'invention et la figure 7 une image obtenue par microscopie électronique à balayage de nanotubes de carbone fonctionnalisés par le polymère conjugué de l'exemple 1 selon l'invention.

Dans la présente demande, le terme "alkyle" désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 25 atomes de carbone, incluant notamment les groupes acycliques ayant de 1 à 8 atomes de carbone tels que les groupes méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, butyle, n-hexyle, les groupes cycloalkyle ayant de préférence de 3 à 7 atomes de carbone, les groupes cycloalkylméthyle ayant de préférence de 4 à 8 atomes de carbone.

Par groupe "alkyle substitué," on entend un groupe alkyle tel que défini ci-dessus, connecté par l'intermédiaire d'un atome de carbone sp^3 et substitué par un ou plusieurs groupes aryle et/ou comprenant un ou plusieurs hétéroatomes tels que N, S, O ou un atome d'halogène (fluor, chlore, brome ou iode). On citera à titre d'exemples les groupes arylalkyle tels que le groupe trityle ($-CPh_3$), le groupe benzyle ou le groupe 4-méthoxybenzyle, les groupes alcoxyalkyle, notamment les groupes dialcoxyméthyle tels que les groupes diéthoxyméthyle ou diméthoxyméthyle, les groupes $CH_2CO_2R^{11}$, dans lesquels R^{11} représente un groupe alkyle éventuellement substitué ou aryle.

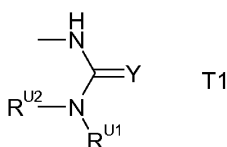
Le terme "aryle" désigne un radical carbocyclique monovalent aromatique, connecté par l'intermédiaire d'un atome de carbone sp^2 , comportant un seul cycle (par exemple un groupe phényle) ou de multiples cycles condensés (par exemple les groupes naphthyle, terphényle), qui peut éventuellement être substitué par un ou plusieurs groupes tels que, sans limitation, les

groupes alkyle (par exemple méthyle), hydroxyalkyle, amino-alkyle, hydroxyle, thiol, amino, halogéno (fluoro, bromo, iodo, chloro), nitro, alkylthio, alcoyle (par exemple méthoxyle), aryloyle, mono-alkylamino, dialkylamino, acyle, carboxyle, alcoxycarbonyle, aryloxycarbonyle, hydroxysulfonyle, alcoxysulfonyle, aryloxysulfonyle, alkylsulfonyle, alkylsulfinyle, cyano, trifluorométhyle, tetrazolyle, carbamoyle, alkylcarbamoyle, dialkylcarbamoyle. Alternativement, deux positions adjacentes du cycle aromatique peuvent être substituées par un groupe méthylènedioxy ou éthylènedioxy.

Le terme aryle inclut également les groupes "hétéroaryle", c'est-à-dire les cycles aromatiques dans lesquels un ou plusieurs atomes de carbone du ou des cycles aromatiques sont substitués par un hétéroatome tel que l'azote, l'oxygène, le phosphore, le soufre ou le sélénium. Les groupes hétéroaryle peuvent être des structures à un seul ou plusieurs cycles aromatiques, ou des structures à un seul ou plusieurs cycles aromatiques couplés avec un ou plusieurs cycles non aromatiques. Dans les structures possédant plusieurs cycles, les cycles peuvent être fusionnés, liés de façon covalente ou liés ensemble par l'intermédiaire d'un groupe commun divalent tel qu'un groupe méthylène, éthylène, carbonyle. Des exemples de groupes hétéroaryle sont les groupes thiophène (2-thiényl, 3-thiényl), pyridine (2-pyridyl, 3-pyridyl, 4-pyridyl), isoxazole, phthalimide, pyrazole, indole, furane et leurs analogues benzofusionnés, phényl pyridyl cétone, quinoline, phénothiazine, carbazole, benzopyranone.

Par unité monomère, on entend le groupe d'atomes généré par une seule molécule monomère dans la structure d'un polymère ou d'un oligomère.

Le groupe T présent dans l'unité monomère A constitue la sonde chimique du polymère conjugué selon l'invention, et est capable d'interagir avec un composé chimique ionique à détecter. T est choisi parmi les groupes oxime, acide iminodiacétique ou l'un de ses sels, une base de Lewis polydentée comportant au moins deux atomes d'azote et/ou d'oxygène coordinants (de préférence une base de Lewis polydentée de nature aromatique), un groupe macrocyclique tel que défini ci-dessus ou un groupe de formule T1 :



où Y désigne un atome de soufre ou d'oxygène, R^{U1} et R^{U2} désignent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle éventuellement substitué ou un groupe aryle.

Il peut servir de site de coordination pour le ou les ions ciblés. Il peut aussi servir de fonction réactive comme dans le cas d'une fonction oxime dont la réaction avec les ions hypochlorite conduit à la formation d'une fonction aldéhyde (Sensors and Actuators B 2016, 236, 459-465 ; Chemistry Letters 2015, 44, 925-927 ; Chemistry A European Journal 2009, 15, 2305-2309). Il peut être relié directement ou indirectement à l'unité monomère. Dans le mode de réalisation préféré, les groupes R¹ et/ou R² sont des groupes de formule -L-T, où L désigne un groupe divalent, qui joue un rôle de groupe espaceur entre la sonde chimique T et la chaîne

conjuguée. Le groupe L est préférentiellement un groupe capable de faciliter un mouvement d'électrons entre la sonde et la chaîne du polymère conjugué.

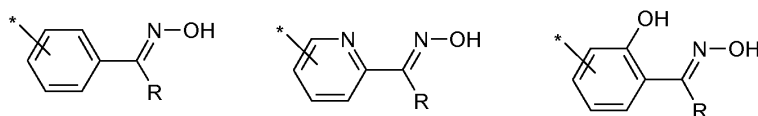
Le groupe L divalent est par exemple un groupe alkylène linéaire ou ramifié, éventuellement substitué, un groupe cycloalkylène, éventuellement substitué, un groupe arylène, éventuellement substitué ou une combinaison des groupes précités de même catégorie et/ou de catégories différentes, notamment les groupes cycloalkylènealkylènes, bicycloalkylènes, bicycloalkylènealkylènes, arylènealkylènes, bisphénylènes et bisphénylènealkylènes. Ces groupes sont considérés comme des groupes alkylènes ou arylènes substitués, selon le cas, comme par exemple le groupe benzylène qui appartient à ces deux catégories. Parmi les groupes alkylènes préférés, on peut citer les groupes alkylènes linéaires en C1-C10, par exemple le groupe méthylène -CH₂-, le groupe éthylène -CH₂-CH₂-, butylène, hexylène, notamment 1,4-butylène et 1,6-hexylène et les radicaux alkylènes ramifiés en C3-C10 tels que les radicaux 1,4-(4-méthylpentylène), 1,6-(2,2,4-triméthylhexylène), 1,5-(5-méthylhexylène), 1,6-(6-méthylheptylène), 1,5-(2,2,5-triméthylhexylène), 1,7-(3,7-diméthyl-octylène), 2,2-(diméthylpropylène) et 1,6-(2,4,4-triméthylhexylène). Parmi les radicaux cycloalkylènes préférés, on peut citer les radicaux cyclopentylène, 4,4'-bicyclohexylèneméthylène et cyclohexylène, éventuellement substitués notamment par des groupes alkyle.

Le groupe L est de préférence un groupe arylène qui assure un meilleur transfert électronique à travers les liaisons, notamment un groupe phénylène, bis-phénylène, tolylène, naphtylène. Des exemples de tels groupes sont les groupes 2,4-tolylène, 2,6-tolylène, 2,4-naphtylène, 2,6-naphtylène, 1,5-naphtylène, 1,4-phénylène, 1,4-bisphénylène (*p*-C₆H₄-*p*-C₆H₄-), 2-méthyl-1,3-phénylène, 4-méthyl-1,3-phénylène, tétraméthylxylène. Le groupe 1,4-phénylène-méthylène-1,4-phénylène (4,4'-biphénylèneméthylène) est également utilisable.

Les groupes T préférés sont les groupes oxime, 3-aryl-uréido, 3-aryl-thio-uréido, acide iminodiacétique, les bases de Lewis polydentées comportant au moins deux atomes d'azote et/ou d'oxygène coordinants, et les groupes macrocycliques tel que définis ci-dessus.

Lorsque le groupe T des groupes R¹ ou R² est un groupe oxime, il représente de préférence un groupe cétoxime de formule -CR=N-OH où R désigne un groupe alkyle éventuellement substitué ou aryle, ou bien le groupe aldoxime (-CH=N-OH). Le groupe aldoxime est préféré.

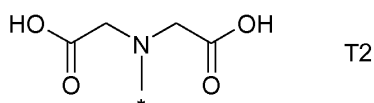
Des exemples de groupes comportant la fonction oxime, notamment R¹, R², utilisables dans l'invention sont représentés ci-dessous, le point de rattachement se situant de préférence en para de la fonction oxime, R désignant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle éventuellement substitué ou aryle, de préférence un atome d'hydrogène :



Une autre catégorie de groupes T utilisables est représentée par les groupes de formule T1. Les groupes T1 préférés sont ceux dans lesquels $R^{U2} = H$, c'est-à-dire les groupes 3-aryl-uréido, 3-aryl-thio-uréido, 3-alkyl-uréido et 3-alkyl-thio-uréido où les groupes alkyle présents sont éventuellement substitués et de préférence des groupes en C1-C6 et les groupes aryle sont éventuellement substitués et tels que définis précédemment. R^{U1} est de préférence un groupe alkyle éventuellement substitué ou aryle, mieux un groupe aryle, et Y représente de préférence un atome d'oxygène. Parmi ceux-ci, le groupe 3-aryl-uréido (-NH-C(O)-NH-Ar) est préféré. Ces groupes T sont de préférence connectés à la chaîne polymère via un groupe arylène tel que le groupe 1,4-phénylène. Des exemples de groupes R^1 ou R^2 correspondant à ce mode de réalisation sont les groupes (3-aryl-uréido)-aryle, (3-aryl-thio-uréido)-aryle, (3-alkyl-uréido)-aryle, (3-alkyl-thio-uréido)-aryle, en particulier les groupes 4-(3-phényl-uréido)-phényle et 4-(3-phényl-thio-uréido)-phényle.

Dans ce mode de réalisation, une unité monomère, par exemple une unité A1, comprend de préférence deux groupes T1, qui sont préférentiellement portés par des chaînes géminées, par exemple par des groupes R^1 et R^2 géminés.

Dans un autre mode de réalisation, le groupe T est un groupe acide iminodiacétique, dont la formule T2 est rappelée ci-dessous, et relié au reste du groupe R^1 ou R^2 par l'intermédiaire de son atome d'azote, ou l'un de ses sels :



20

Ces groupes T sont de préférence connectés à la chaîne polymère via un groupe arylène tel que le groupe 1,4-phénylène. Des exemples de groupes R^1 ou R^2 correspondant à ce mode de réalisation sont les groupes acide *N*-alkylène iminodiacétique ou l'un de ses sels, acide *N*-arylène iminodiacétique ou l'un de ses sels.

Dans ce mode de réalisation, une unité monomère, par exemple une unité A1, comprend de préférence deux groupes T2, qui sont préférentiellement portés par des chaînes géminées, par exemple par des groupes R^1 et R^2 géminés.

Dans un cinquième mode de réalisation préférentiel, le groupe T est un groupe macrocyclique tel que défini ci-dessus et peut notamment servir à la détection des ions Ca^{2+} et des ions métalliques. Par groupe macrocyclique, on entend dans la présente demande un groupe organique comprenant au moins une structure hétérocyclique, qui contient des atomes de carbone, d'hydrogène, et des hétéroatomes, choisis notamment parmi le soufre, l'azote et l'oxygène. Le groupe macrocyclique selon l'invention comporte de 9 à 36 atomes, dont au moins 3 hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, l'azote, le soufre et leurs combinaisons, de préférence de 4 à 12, et de préférence au moins 8 atomes de carbone.

35

Des exemples de tels groupes sont les groupes polyazacycloalkane, polyoxacycloalkane, polythiacycloalkane, et leurs combinaisons, en particulier les groupes porphyrine, porphyrazine, chlorine, phthalocyanine, texaphyrine, cyclame et éther couronne. La taille du groupe macrocyclique pourra être aisément adaptée à l'analyte à détecter. Les groupes macrocycliques non totalement aromatiques, de préférence non aromatiques, sont préférés, et parmi ceux-ci, les aza-, thio- et éthers couronnes comme la 12-couronne-4, la 15-couronne-5, la 18-couronne-6, la dicyclohexano-18-couronne-6, la 4-aminobenzyl-15-couronne-5, la 2-(aminométhyl)-12-couronne-4, la 2-(aminométhyl)-15-couronne-5, la 2-(aminométhyl)-18-couronne-6, la 1-aza-12-couronne-4, la 1-aza-15-couronne-5, la 1-aza-18-couronne-6, la benzo-12-couronne-4, la benzo-15-couronne-5, la benzo-18-couronne-6, la bis[(benzo-15-couronne-5)-15-ylméthyl]pimelate, la 4'-bromobenzo-18-couronne-6, la dibenzo-18-couronne-6, la dibenzo-24-couronne-8, la dibenzo-30-couronne-10, la dicyclohexano-24-couronne-8, la 4-formylbenzo-15-couronne-5, la 2-(hydroxyméthyl)-12-couronne-4, la 2-(hydroxyméthyl)-15-couronne-5, la 2-(hydroxyméthyl)-18-couronne-6, la 4-nitrobenzo-15-couronne-5, le poly[(dibenzo-18-crown-6)-co-formaldehyde]; le 12-ane-S3, le 14-ane-S4, le 1,4,7,10,13-pentaoxa-16-azacyclooctadécane, 1,4,7,13-tétraoxa-10,16-diaza-cyclooctadécane, le 1,4,7,10-tétraoxa-13-azacyclopentadécane, le 1,4,7,10-tétraoxacyclododécane, 1,4,7,10-tétraazacyclododécane, et le 1-aza-4.7-dithiacyclononane.

Dans un sixième mode de réalisation préférentiel, le groupe T est une base de Lewis polydentée comportant au moins deux atomes d'azote et/ou d'oxygène coordinants. Dans un mode de réalisation, elle comprend uniquement des atomes d'azote coordinants. La base de Lewis polydentée est de préférence bidentée, tridentée ou tétradentée, mieux bidentée, et encore mieux bidentée avec deux atomes d'azote coordinants.

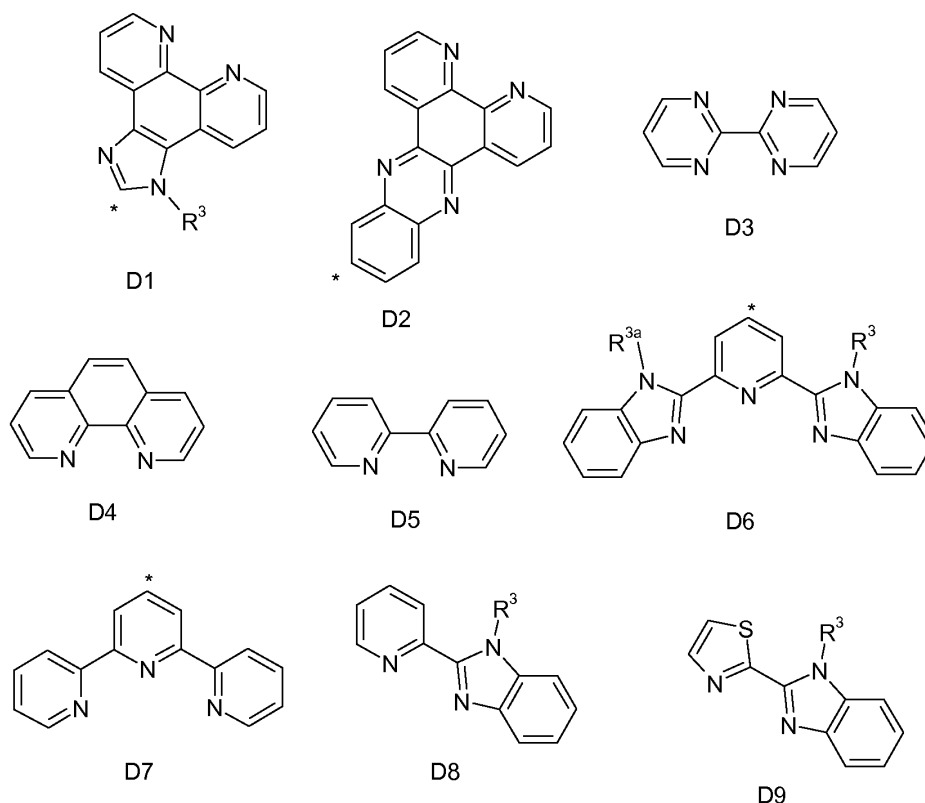
Des exemples de telles bases de Lewis utilisables dans les groupes R¹ et/ou R² sont, sans caractère limitatif, la 2,2'-bipyridine (D5, rattachement préférentiel en position méta ou para de l'atome d'azote) et ses dérivés fusionnés tels que la 1,10-phénanthroline (D4), la 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline, la 1,10-phénanthroline-5,6-dione, une imidazo[4,5-f]-1,10-phénanthroline de formule D1, la 2,2'-bipyrimidine (D3), la 2,2':6',2''-terpyridine (D7), la dipyrido-[3,2-a:2',3'-c]phénazine (D2), une 2,6-bis(2-benzimidazolyl)pyridine de formule D6, un 2-(2-pyridyl)benzimidazole de formule D8, le thiabendazole (D9), éventuellement substitué(e)s, et où R³, R^{3a} désignent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle éventuellement substitué ou aryle, ou selon le cas un groupe alkylène éventuellement substitué ou arylène. Tous les atomes de carbone cycliques de ces groupes peuvent être substitués, notamment au moyen de groupes alkyle, aryle, halogène, hydroxyle, carboxyle, etc.

35 Certaines de ces bases sont illustrées ci-après par des formules qui sont données à titre d'exemples (les étoiles à côté de certains sommets indiquent certains points de rattachement préférentiels au reste du groupe R^1 ou R^2). Elles sont généralement connectées au reste du groupe R^1 ou R^2 par l'intermédiaire d'un de leurs atomes de carbone. Dans le cas des bases de formules D1, D6, D8, D9, la connexion peut également se faire via le groupe R^3 ou R^{3a} , ce qui

40 constitue le mode de connexion préférentiel. Dans ce cas, le groupe R^3 ou R^{3a} correspond au

groupe L divalent mentionné précédemment et représente généralement un groupe arylène. Selon un autre mode de réalisation, ces groupes T de type base de Lewis sont connectés directement à la chaîne polymère, auquel cas le groupe T correspond au groupe R¹ et/ou R². Dans un autre mode de réalisation, ces groupes T de type base de Lewis sont connectés à la

5 chaîne polymère via un groupe divalent L, qui peut être de nature arylène tel que le groupe phénylène, ou alkylène, notamment linéaire, de préférence en C3-C10.



Les groupes R³ ou R^{3a} peuvent notamment être une chaîne alkyle en C₁ à C₆ terminée

10 par un groupement hétérocyclique, notamment azoté, tel qu'un groupe pyridine, ou une chaîne alkyle en C₃ à C₉ à terminaison acide carboxylique ou carboxylate. Les bases de Lewis de type 1,10-phénanthroline sont de préférence connectées via leur atome de carbone en position 5. Les bases de Lewis de type 1,10-phénanthroline, 2,2'-bipyridine et 2,2'-bipyridimidine sont de

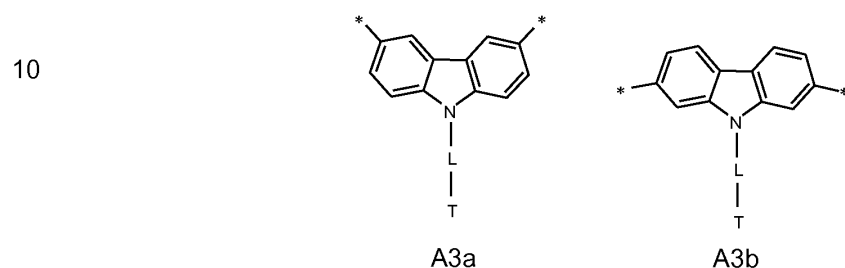
15 préférence connectées directement à la chaîne polymère (R¹ ou R² = T).

Les unités monomères A sont porteuses d'une sonde chimique capable d'interagir avec un analyte cible. Elles sont de préférence choisies parmi des unités de type fluorène (A1a, X = C), silafluorène (A1b, X = Si), germafluorène (A1c, X = Ge), 3,4-bis(phényl)-1H-pyrrole-2,5-

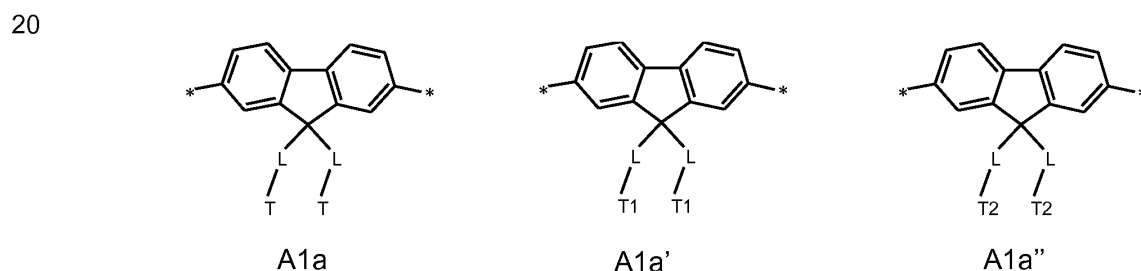
20 dione (A2a, 3,4-di(2-thiényl)-1H-pyrrole-2,5-dione (A2b), carbazole (A3), dithiéo[3,2-b:2',3'-d]pyrrole (A4), indolo[3,2-b]carbazole (A5), phénothiazine (A6), thiophène (A7), thiéno[3,4-b]thiophène (A8), bithiophène (A9) et 4,7-dihydro-s-indacéno[1,2-b:5,6-b']dithiophène (A10).

Dans un premier mode de réalisation, l'unité monomère A est une unité carbazole de formule A3, où L et T sont tels que définis précédemment. De préférence, le groupe T de l'unité

monomère A3 comprend au moins une fonction oxime, mieux, représente la fonction aldoxime. Dans un autre mode de réalisation, le groupe T est une base de Lewis polydentée comportant au moins deux atomes d'azote et/ou d'oxygène coordinants. De préférence encore, le groupe L est un groupe 1,4-phénylène. Les points de rattachement de l'unité monomère A3 à la chaîne polymère se situent de préférence en positions 3 et 6 du cycle carbazole (en position para de l'atome d'azote, A3a), ou en positions 2 et 7 du cycle carbazole (en position méta de l'atome d'azote, A3b) :



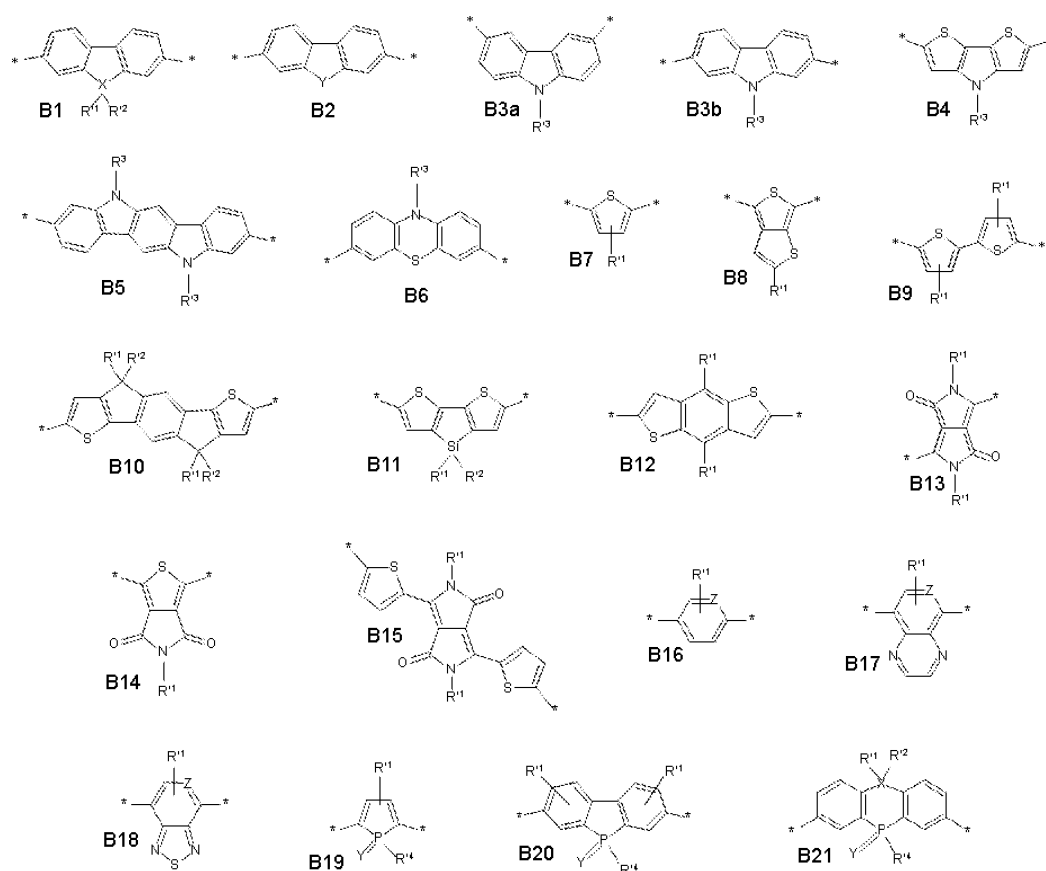
Dans un second mode de réalisation, l'unité monomère A est une unité fluorène de formule A1a, où L et T sont tels que définis précédemment, T étant préférentiellement de formule T1 (unité monomère A1a'), T2 (unité monomère A1a''), ou une base de Lewis polydentée comportant au moins deux atomes d'azote et/ou d'oxygène coordinants :



De préférence, le groupe T1 (urée ou thio-urée) de l'unité monomère A1a est le groupe 3-phényl-uréido. De préférence encore, le groupe L est un groupe 1,4-phénylène. Les points de rattachement de l'unité monomère A1a à la chaîne polymère se situent de préférence en positions 2 et 7 du cycle fluorène (en méta des sommets porteurs de l'atome de carbone sp^3).

De préférence, le groupe T2 (groupe acide iminodiacétique ou l'un de ses sels) de l'unité monomère A1a'' est un groupe acide iminodiacétique, connecté par l'intermédiaire de son atome d'azote. De préférence encore, le groupe L est un groupe 1,4-phénylène. Les points de rattachement de l'unité monomère A1a'' à la chaîne polymère se situent de préférence en positions 2 et 7 du cycle fluorène (en méta des sommets porteurs de l'atome de carbone sp^3).

Dans un mode de réalisation préféré, le polymère conjugué de l'invention comprend des unités monomères B choisies parmi les unités monomères de formules :



où X désigne un atome de carbone, silicium ou germanium ; Y désigne un atome de soufre, d'oxygène ou de sélénium ; Z désigne un atome de carbone ou d'azote, les atomes de carbone des unités monomères B étant éventuellement substitués,

5 — * désigne le point de rattachement de l'unité monomère à la chaîne polymère,

les groupes R^1 et R^2 , identiques ou différents lorsqu'ils sont présents dans une même unité monomère, de préférence identiques, représentent des groupes alkyle ou alcoyle comprenant de 4 à 20 atomes de carbone, de préférence de 5 à 18, mieux de 6 à 12 atomes de carbone, linéaires ou ramifiés, de préférence linéaires. On choisira de façon avantageuse des groupements alkyle linéaires en C6-C8 : *n*-hexyle, *n*-heptyle, *n*-octyle, de préférence *n*-hexyle ;

10 le groupe R^3 représente un groupe alkyle comprenant de 4 à 20 atomes de carbone, de préférence de 5 à 18, mieux de 6 à 12 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, un groupe aryle substitué par un ou plusieurs groupes alkyle comprenant de 4 à 20 atomes de carbone, de préférence de 5 à 18, mieux de 6 à 12 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, ou un groupe acyle de formule $-C(O)R^5$, où R^5 représente un

15 groupe alkyle comprenant de 4 à 20 atomes de carbone, de préférence de 5 à 18, mieux de 6 à 12 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, le groupe R^4 représente un groupe aryle ou un groupe alkyle comprenant de 4 à 20 atomes de carbone, de préférence de 5 à 18, mieux de 6 à 12 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire. On

choisira de façon avantageuse des groupements alkyle linéaires en C6-C8 : *n*-hexyle, *n*-heptyle, *n*-octyle, de préférence *n*-hexyle.

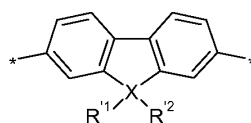
Les unités monomères B sont des unités monomères solubilisantes porteuses de chaînes latérales, qui réduisent la formation d'agrégats de polymères, en limitant notamment le phénomène de recouvrement des orbitales π entre les chaînes de polymères conjugués, évitant ainsi un empilement qui conduirait à des agrégats difficilement solubilisables.

La présence de ces unités monomères peut être nécessaire lorsqu'un polymère composé essentiellement ou uniquement d'unités monomères A connaît des problèmes de dissolution dans une composition selon l'invention destinée à fonctionnaliser des nanotubes de carbone. L'homme du métier saura moduler les propriétés de solubilité du polymère conjugué selon l'invention en faisant varier les quantités respectives d'unités monomères A et B dans ce polymère. Le polymère conjugué comprend préférentiellement un ratio molaire d'unités monomères A : B allant de 100 : 0 à 1 : 99 ou 10 : 90, de préférence de 50 : 50 à 10 : 90.

Les unités monomères B préférées sont les unités thiéno[2',3':4,5]silolo[3,2-*b*]thiophène (B11), benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophène (B12), dicétopyrrolopyrrole (B13), thiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (B14), 2,5-dihydro-3,6-di-2-thiényle-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione (B15), phényle (B16a, Z = C), pyridine (B16b, Z = N), quinoxaline (B17a, Z = C), pyrido[3,4-*b*]pyrazine (B17b, Z = N), benzothiadiazole (B18a, Z = C), [1,2,5]thiadiazolo-[3,4-*c*]pyridine (B18b, Z = N), oxyde de dithiéno[3,2-*b*:2',3'-*d*]phosphole (B19a, Y = O), sulfure de dithiéno[3,2-*b*:2',3'-*d*]phosphole (B19b, Y = S), oxyde (Y = O), sulfure (Y = S) ou sélénure (Y = Se) de dibenzophosphole (respectivement B20a, B20b et B20c), oxyde (Y = O), sulfure (Y = S) ou sélénure (Y = Se) de phosphaanthracène (X = C, respectivement B21a, B21b et B21c), oxyde (Y = O), sulfure (Y = S) ou sélénure (Y = Se) de phospho-10-silanthracène (X = Si respectivement B21d, B21e et B21f).

Dans un premier mode de réalisation, l'unité monomère B est une unité carbazole de formule B3a ou B3b comportant une chaîne alkyle R^3 telle que définie précédemment.

Dans un second mode de réalisation, l'unité monomère B est une unité fluorène, silafluorène ou germafluorène (B1a) comportant des chaînes alkyles identiques ou non, de préférence identiques :



B1a

Généralement, le polymère conjugué de l'invention est un copolymère de formule $[(A)_p-(B)_q]_n$, où A et B sont les unités monomères précédemment décrites, identiques ou différentes, p et q sont des entiers identiques ou différents tels que p varie de 1 à 5, de préférence de 1 à 2, et q varie de 0 à 20, de préférence de 1 à 10, le rapport p/q variant préférentiellement de 100/0 à 1/99, sauf pour les polymères permettant la détection d'au moins deux analytes différents qui nécessitent la présence d'au moins deux sondes, dans ce cas le rapport p/q peut varier de 99/1

à 1/99 et n désigne le degré de polymérisation (n va généralement de 3 à 500, de préférence de 5 à 250, mieux de 10 à 200). Cette formule couvre le cas où plusieurs unités monomères A et/ou B différentes sont copolymérisées de façon statistique. De préférence, p est égal à 1 lorsque q est nul. Le rapport p/q peut notamment être égal à 1/1, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5 ou 1/10.

- 5 La masse molaire moyenne en nombre du polymère conjugué selon l'invention varie préférentiellement de 2.000 à 500.000 g/mol, de préférence de 4.000 à 300.000 g/mol, mieux de 5.000 à 100.000 g/mol.

Dans un autre mode de réalisation, le polymère conjugué de l'invention comprend en outre des unités monomères C qui ne comportent ni groupe T (sonde chimique) tel que défini
10 précédemment, ni groupe alkyle en C4-C20, et préférentiellement choisies parmi les unités phénylène, thiéno[3,2-b]thiophène, 2,2'-bithiophène, thiophène, sélénophène, 2,1,3-benzothiadiazole, 4,9-dihydro-s-indacéno[1,2-b:5,6-b']dithiophène, dithiéno[3,2-b:2',3'-d]thiophène et 4,7-bis(thiophène-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole, éventuellement substituées.

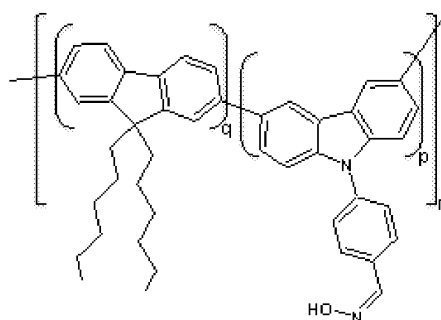
- Les quantités respectives des différentes unités monomères A, B et C peuvent être
15 adaptées pour améliorer la solubilité des polymères, la sensibilité du capteur, modifier leur interaction avec les nanotubes de carbone et/ou leurs propriétés de conduction.

Les atomes de carbone sp^2 des unités monomères A, B et/ou C selon l'invention peuvent être substitués de la même façon que les groupes aryle tels que définis dans la présente demande, et les atomes de carbone sp^3 des unités monomères A, B et/ou C selon
20 l'invention peuvent être substitués de la même façon que les groupes alkyle tels que définis dans la présente demande. Ces substituants possibles ne sont généralement pas représentés sur les schémas généraux figurant dans la présente description.

Les unités monomères mentionnées ci-dessus sont connectées pour former une chaîne principale conjuguée, soit directement entre elles, conduisant à une structure biarylique, soit par
25 l'intermédiaire de liaisons carbone-carbone doubles ou triples, ceci afin de préserver une conjugaison au sein de la chaîne polymère principale. Les structures biaryliques sont préférées c'est-à-dire qu'avantageusement, une partie ou la totalité des monomères mis en œuvre dans le cadre de la présente invention sont des monomères polymérisables par couplage biarylique (cf. exemples 1-4 de la partie expérimentale).

- Un premier polymère conjugué selon l'invention plus particulièrement adapté pour la
30 détection et la quantification des ions hypochlorite est un polymère comprenant un groupe T de nature oxime, porté par des unités monomères A choisies parmi les unités carbazole (A3), dithiéno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole (A4), indolo[3,2-b]carbazole (A5), phénothiazine (A6), de préférence parmi les unités carbazole de formule A3. Ces polymères comprennent en outre
35 préférentiellement des unités monomères B comportant de préférence le motif fluorène, fonctionnalisé par des groupes alkyles en C6-C20, préférentiellement identiques. Dans un autre mode de réalisation, ce polymère conjugué peut comprendre en outre des unités monomères C (non porteuses de sondes chimiques T ni de groupes alkyle en C4-C20) de nature phénylène, thiéno[3,2-b]thiophène, 2,2'-bithiophène, thiophène ou dithiéno[3,2-b:2',3'-d]thiophène,
40 éventuellement substituées.

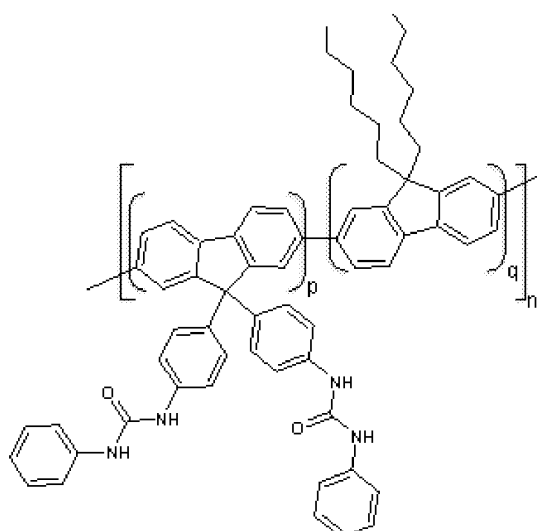
Plus préférablement, dans ce mode de réalisation, le premier polymère conjugué a la formule suivante :



dans laquelle p, q et n sont tels que définis précédemment. Le polymère comportant deux groupes n-octyle à la place des groupes n-hexyle dans la formule ci-dessus est également préféré.

Un second polymère conjugué selon l'invention plus particulièrement adapté pour la détection et la quantification des anions tels que les chlorures, les nitrates ou les phosphates et de leurs mélanges est un polymère comprenant un groupe T de formule T1 (urée ou thio-urée), porté des unités monomères A1 dans lesquelles les groupes R¹ et R² sont préférentiellement identiques. Ces polymères comprennent en outre préférentiellement des unités monomères B de type fluorène, où R⁴ et R⁵ sont des groupes alkyles en C6-C20, préférentiellement identiques, et optionnellement des unités monomères C non porteuses de sondes chimiques T ni de groupes alkyles en C4-C20, de nature phénylène, thiéno[3,2-b]thiophène, 2,2'-bithiophène, thiophène ou dithiéno[3,2-b:2',3'-d]thiophène, éventuellement substituées.

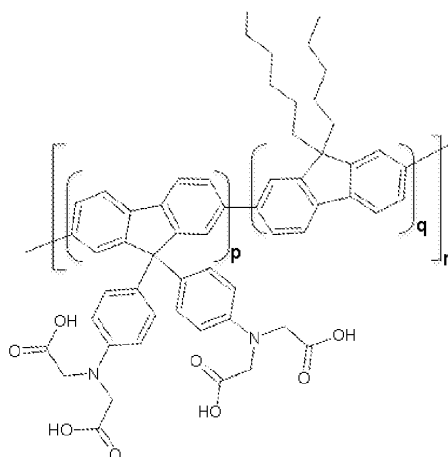
Plus préférablement, dans ce mode de réalisation, le second polymère conjugué a la formule suivante :



dans laquelle p, q et n sont tels que définis précédemment. Le polymère comportant deux groupes n-octyle à la place des groupes n-hexyle dans la formule ci-dessus est également préféré.

Un troisième polymère conjugué selon l'invention plus particulièrement adapté pour la
 5 détection et la quantification des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} (mesure de la dureté de l'eau) est un polymère comprenant un groupe T de formule T2 (groupe T comportant un groupe acide iminodiacétique ou l'un de ses sels), porté des unités monomères A de type fluorène (A1a), dans lesquelles les groupes R^1 et R^2 sont préférentiellement identiques. Ces polymères comprennent en outre préférentiellement des unités monomères B de type fluorène où $\text{R}^{1'}$ et
 10 $\text{R}^{2'}$ sont des groupes alkyle en C6-C18, préférentiellement identiques, et optionnellement des unités monomères C non porteuses de sondes T chimiques ni de groupes alkyles en C4-C20, de nature phénylène, thiéno[3,2-b]thiophène, 2,2'-bithiophène, thiophène ou dithiéno[3,2-b:2',3'-d]thiophène, éventuellement substituées.

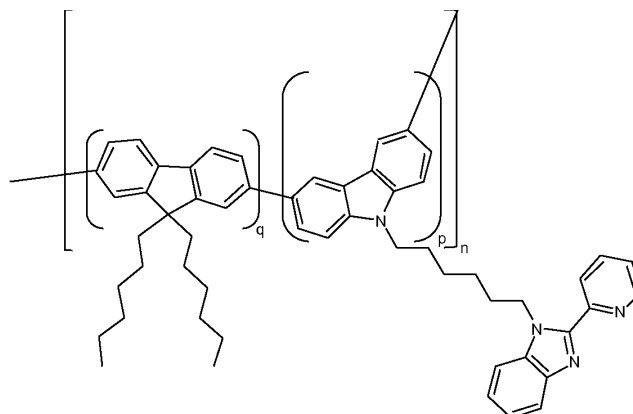
Plus préférentiellement, dans ce mode de réalisation, le troisième polymère conjugué a la
 15 formule suivante :



dans laquelle p, q et n sont tels que définis précédemment. Le polymère comportant deux groupes n-octyle à la place des groupes n-hexyle dans la formule ci-dessus est également préféré.

Un quatrième polymère conjugué selon l'invention plus particulièrement adapté pour la
 20 détection et la quantification des ions des métaux lourds est un polymère comprenant un groupe T de nature base de Lewis polydentée comportant au moins deux atomes d'azote et/ou d'oxygène coordinants, porté par des unités monomères A choisies parmi les unités carbazole, dithiéno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole, indolo[3,2-b]carbazole et phénothiazine. Ces polymères
 25 comprennent en outre préférentiellement des unités monomères B telles que définies pour le troisième polymère conjugué selon l'invention. Dans un autre mode de réalisation, ce polymère conjugué peut comprendre en outre des unités monomères C, telles que définies précédemment.

Plus préférablement, dans ce mode de réalisation, le quatrième polymère conjugué a la formule suivante :



5 dans laquelle p, q et n sont tels que définis précédemment. Le polymère comportant deux groupes n-octyle à la place des groupes n-hexyle dans la formule ci-dessus est également préféré.

Les réactions chimiques mises en jeu pour la préparation des polymères conjugués selon l'invention sont bien connues de l'homme du métier, et utilisent une polycondensation catalysée par des complexes du palladium, du cuivre ou du nickel. Les polymères ayant une structure biarylique peuvent être obtenus par couplage de Suzuki-Miyaura (cf. N. Miyaura, A. Suzuki, Chem. Rev., 1995, 95, 2457-2483), qui met en jeu la réaction d'un halogénure d'aryle ou de vinyle (ou d'un pseudo-halogénure tel qu'un triflate) avec un acide ou un ester arylboronique ou vinylboronique, catalysée par le palladium. Des couplages croisés de type Heck, Stille, Negishi, Kumada, Sonogashira ou Ullmann peuvent également être mis en jeu pour former des structures biaryliques, stilbéniques (connexion d'unités monomère via une fonction alcène), diarylacétyléniques (connexion d'unités monomère via une fonction alcyne utilisant un couplage de Sonogashira) ou de type diarylamine (connexion d'unités monomères via un groupe amine utilisant un couplage d'Ullmann).

20 Un grand avantage des polymères conjugués de l'invention réside dans le fait qu'ils peuvent être synthétisés à partir de monomères facilement accessibles, notamment à partir de dérivés commerciaux, en particulier dans le cas d'unités monomères de type fluorène (A1a) dans lesquelles $R^1 = R^2 = n\text{-hexyl}$, $n\text{-octyl}$ ou 2-éthylhexyl .

Typiquement, on utilise pour la synthèse des polymères selon l'invention des monomères précurseurs des unités monomères A et B, chacun étant porteur de deux groupes réactifs aromatiques halogénés, de préférence bromés, et/ou acide ou ester arylboronique dans le cas d'un couplage de Suzuki-Miyaura. Dans ce cas de figure, l'un des monomères est généralement porteur d'au moins deux groupes réactifs aromatiques halogénés et au moins un autre monomère est généralement porteur d'au moins deux groupes réactifs acide ou ester arylboronique.

De façon optionnelle, on peut procéder après la réaction de polymérisation à une réaction de suppression des fonctions réactives en bout de chaîne (« end-capping ») par réaction avec un composé chimique approprié, de façon à éviter tout risque de réaction du polymère conjugué avec des composés présents dans le milieu à analyser. Ainsi, comme cela

5 est bien connu de l'homme du métier, un groupe terminal halogénure d'aryle pourra être converti en un groupe biaryle non réactif par couplage de type Suzuki-Miyaura avec un acide arylboronique tel que l'acide phénylboronique ou son ester pinacolique, et un groupe terminal

acide ou ester arylboronique pourra être converti en un groupe biaryle non réactif par couplage de type Suzuki-Miyaura avec un halogénure d'aryle tel que le bromobenzène.

10 La préparation des divers monomères précurseurs fait appel à des réactions classiques de la chimie organique, notamment des arylations de carbazoles ou phénothiazines par des halogénures d'aryle catalysées par le cuivre (couplage d'Ullmann), alkylations d'amines par le bromoacétate de méthyle pour la préparation de dérivés de l'acide iminodiacétique, condensation d'amines avec des isocyanates ou isothiocyanates pour la préparation d'urées ou

15 de thio-urées, condensation de composés carbonylés avec l'hydroxylamine pour la préparation d'oximes, bromations, réactions de couplage d'halogénures d'aryle avec le tétrahydroxydibore ($[B(OH_2)]_2$) pour la préparation d'acides arylboroniques, etc.

La sonde chimique T du polymère conjugué est de préférence présente dans au moins un des monomères précurseurs du polymère conjugué selon l'invention. En variante, au moins

20 un des monomères peut être porteur d'un groupe précurseur de la sonde chimique, qui sera converti en ladite sonde après la réaction de polymérisation.

Par "groupe précurseur de la sonde chimique", on entend, dans le cadre de la présente invention, un groupement qui, par nature, ne peut directement interagir avec l'analyte ciblé, mais qui peut, par une réaction chimique simple, conduire à un groupement susceptible d'une

25 telle interaction. Un tel précurseur peut, par exemple, être un groupement protégé par un groupement protecteur ou un groupement qui conduira à la sonde chimique suite à une réaction de substitution bien connue de l'homme du métier. L'exemple 1 de la présente demande met ainsi en jeu la préparation d'un polymère conjugué comprenant des unités monomères possédant des fonctions benzaldéhyde, qui sont converties au cours d'une étape finale en la

30 sonde chimique proprement dite (groupe benzaldoxime) par réaction avec l'hydroxylamine.

De préférence, les nanotubes de carbone présents dans un capteur sont fonctionnalisés par un polymère conjugué porteur d'un seul type de sonde chimique, afin de mettre en œuvre une détection sélective.

La présente invention concerne donc de nouveaux polymères conjugués destinés à

35 détecter et/ou doser au moins un composé chimique ionique lorsqu'ils sont associés à des nanotubes de carbone.

Les nanotubes de carbone mis en œuvre dans le cadre de la présente invention peuvent être choisis au sein de toutes les catégories connues de nanotubes de carbone. Les nanotubes de carbone se présentent généralement sous la forme de couches cylindriques simples ou

40 multiples de graphène. Les couches individuelles peuvent varier en termes de disposition et de

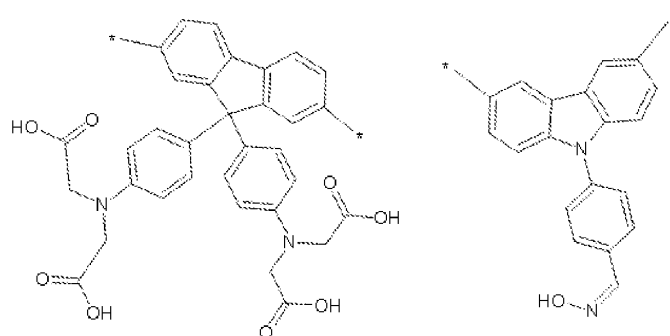
- fonctionnalité. Il peut notamment s'agir de nanotubes multi-parois, également connus sous le nom de nanotubes multi-feuillets ou MWNT pour « Multi-Walled NanoTubes », tels que des nanotubes double-parois, ou bien de nanotubes mono-parois, également connus sous le nom de nanotubes mono-feuillets ou SWNT pour « Single-Walled NanoTubes ». Ils peuvent subir
- 5 différents traitements de purification, de tri (par diamètre, par chiralité ou par nature semi-conductrice ou métallique) ou d'activation tels qu'un recuit, une acidification (qui peut faciliter une fonctionnalisation covalente) ou une sonication avant d'être fonctionnalisés par les polymères décrits selon l'invention. Ces traitements visent notamment à augmenter leurs performances, telle que leur sensibilité.
- 10 Les nanotubes de carbone ont de préférence un diamètre externe allant de 0.5 nm à 150 nm, mieux de 1 à 100 nm et encore mieux de 1 à 10 nm. Leur longueur peut varier de 50 nm à 1 mm, de préférence de 500 nm à 50 μ m. Ils peuvent se comporter comme des matériaux métalliques ou semi-conducteurs, selon le diamètre des tubes, l'orientation des réseaux d'atomes de carbone hexagonaux par rapport à l'axe des tubes, ou le nombre de parois.
- 15 Ces nanotubes de carbone sont fonctionnalisés par au moins un polymère semi-conducteur selon l'invention. Le polymère conjugué selon l'invention est un polymère organique semi-conducteur dont la chaîne principale est π -conjuguée et essentiellement formée de groupements aromatiques.
- Le polymère conjugué selon l'invention comprend au moins une unité monomère
- 20 comportant un groupe chimique susceptible d'interagir avec au moins une espèce ionique. Un tel groupe chimique est généralement greffé sur une chaîne latérale du polymère conjugué et il sera nommé sonde chimique dans la présente demande.
- Les polymères conjugués selon l'invention ont été conçus, au moyen de la sélection de monomères adéquats, pour posséder d'une part une affinité avec les nanotubes de carbone et
- 25 pouvoir interagir avec eux, et d'autre part pour présenter une affinité avec un analyte ciblé. Ces polymères conjugués possèdent ainsi des chaînes latérales qui sont porteuses de sondes chimiques spécifiques des ions à analyser, capables de chélater/complexer les ions en solution ou de réagir avec eux. Des liaisons faibles du type forces de Van der Waals, interactions électrostatiques, liaisons hydrogènes, apparaissent entre la sonde chimique et l'analyte, qui
- 30 forme de façon réversible un complexe avec ce dernier. Ces chaînes latérales jouent aussi un rôle d'espaceur. Dans le cas d'une réaction chimique entre la sonde et l'analyte ciblé, celle-ci est réversible, ce qui est assuré par l'existence d'une réaction pouvant régénérer la fonction sonde initiale. La régénération est effectuée par exemple en trempant le capteur dans une solution basique de chlorure d'hydroxylamine.
- 35 Les analytes interagissent avec les sondes des polymères conjugués, créant une perturbation électronique et/ou géométrique transmise au nanotube de carbone via la chaîne conjuguée elle-même ayant reçu l'information via les chaînes latérales ou directement à travers l'espace. Il en résulte une modification de la résistance du nanotube de carbone, permettant la détection et le dosage de l'analyte.

L'interaction entre les nanotubes de carbone et les polymères conducteurs peut être de nature non covalente ou covalente. Dans le cas d'une interaction covalente, la surface des nanotubes de carbone est modifiée par greffage du polymère conducteur, et ce polymère comprend donc une fonction impliquée dans la liaison covalente avec la surface du nanotube de carbone. On préférera mettre en jeu une fonctionnalisation de nature non covalente (par

Le matériau sensible du capteur d'espèces ioniques selon l'invention est composé de deux éléments principaux : un système de reconnaissance ionique, qui permet d'assurer la sélectivité du capteur et est assuré par les chaînes latérales porteuses de sondes des polymères conjugués (qui peuvent jouer le rôle de ligands vis-à-vis des analytes lorsqu'il n'y a pas de réaction chimique entre l'analyte et la sonde), et un système de transduction de signal, assuré par les nanotubes de carbone et les chaînes principales des polymères conjugués.

Les présents inventeurs ont mis au point des capteurs configurés pour répondre sélectivement en présence d'analytes ioniques spécifiques, dont la sélectivité résulte de la fonctionnalisation chimique spécifique subie par les polymères conjugués équipant les nanotubes de carbone. Dans un mode de réalisation, le capteur est configuré pour détecter sélectivement au moins deux analytes et comprend dans sa structure au moins deux unités A monomères différentes permettant la détection de différents composés ioniques via la présence d'au moins deux sondes chimiques T différentes.

Un exemple de polymère pouvant détecter sélectivement les ions hypochlorite et les ions des métaux lourds comprend les deux catégories d'unités monomères suivantes, leur ratio molaire pouvant varier de 99/1 à 1/99 :



Le capteur chimique selon la présente invention, destiné à la détection et/ou au dosage d'une ou plusieurs espèces chimiques ioniques dans un fluide, comprend un support, flexible ou rigide, et au moins deux électrodes disposées sur ledit support, le support étant au moins partiellement revêtu d'une couche de composition comprenant des nanotubes de carbone fonctionnalisés par au moins un polymère conjugué selon l'invention, ladite couche de composition assurant un contact électrique entre les électrodes et formant l'élément sensible du capteur.

Le capteur selon l'invention peut fonctionner selon différents modes de transduction électronique, c'est-à-dire que les nanotubes de carbone fonctionnalisés peuvent être utilisés comme matériau actif dans différentes formes de dispositifs électroniques, notamment résistance, transistor, antenne, résistance, inverseur. Il comprend généralement 2 ou 4
5 électrodes lorsqu'il s'agit d'un dispositif ohmique (selon que l'on mesure la résistance ou la résistivité), et généralement 3 ou 4 électrodes lorsqu'il s'agit d'un transistor.

Dans le mode de réalisation préféré de l'invention, le capteur chimique est un capteur ohmique, c'est-à-dire un capteur résistif, qui utilise notamment la résistance relativement faible des nanotubes de carbone comme moyen de transduction pour la détection d'un composé
10 chimique donné. La résistance des nanotubes de carbone fonctionnalisés qui assurent le contact entre les deux électrodes est mesurée entre ces électrodes. Sous l'effet de l'analyte interagissant avec le polymère conjugué, la résistance des nanotubes de carbone varie d'une manière spécifique qui dépend de la nature et de la teneur de l'espèce détectée.

Le support que comprend le capteur selon la présente invention peut être un support de
15 nature et de forme quelconques permettant de mettre en œuvre la présente invention. Il s'agit généralement d'un support présentant une surface plane ou sensiblement plane. Il doit être fait d'un matériau isolant tel que, sans limitation, du silicium, de la silice, du verre, du nitrure de silicium, un polymère, notamment de l'ETFE, du Kapton, de la fibre de verre, du PEI. La surface du support dépend de la taille du dispositif électronique et du nombre de dispositifs réalisés sur
20 le même support. Elle peut varier de 0,1mm² à plusieurs m², de préférence de 0,5 mm² à 0,1 m² (format A3).

Les électrodes que comprend le dispositif selon la présente invention sont typiquement situées de part et d'autre de la zone sensible du capteur, c'est-à-dire à des extrémités opposées de cette zone. Elles sont formées d'une matière conductrice. Lesdites électrodes
25 comprennent de préférence au moins un métal ou matériau métallique de type alliage ou oxyde métallique conducteur, avantageusement choisi parmi Au, Pd, Pt, Al, Cr, Ni, Ti, ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain), W et l'acier, un matériau multicouche ou un matériau composite métal/matériau métallique tel que Ti/Au, Cr/Au, Ti/Pd ou Ti/Au, ou encore un composite de nanomatériau tel que nanotubes de carbone, graphène, oxide de graphène réduit. Le matériau
30 d'électrode sera notamment choisi pour l'absence de réactions d'électrolyse dans l'eau dans la plage de voltages utilisée pour opérer le capteur.

Les électrodes (conductrices) peuvent également être d'une forme quelconque permettant de mettre en œuvre la présente invention, par exemple deux électrodes rectangulaires et parallèles. Avantageusement, les électrodes mises en œuvre dans le dispositif
35 de l'invention présentent une configuration en peigne interdigité, en spirale ou concentrique, de façon préférée, en peigne interdigité comprenant, pour chaque électrode, généralement au moins 3 bras.

Dans une autre réalisation, une ou les deux électrodes présentent un effet de pointe par rapport à l'autre électrode (par exemple les électrodes se font face par un de leur angle droit).
40 Cela permet de concentrer les lignes de champ électrique pour augmenter la sensibilité.

Dans le cas d'un capteur antenne, l'électrode constituant l'antenne peut présenter toutes les configurations d'antenne acceptables en fonction de la plage de fréquence d'opération considérée.

Toute technique connue de l'homme du métier permettant de préparer à la surface d'un support au moins deux électrodes séparées est utilisable dans le cadre de la présente invention. Les électrodes sont préférentiellement formées par impression ou par dépôt sous vide notamment par évaporation, pulvérisation, ou dépôt en phase vapeur assisté par plasma. La géométrie et le positionnement relatif des électrodes sera déterminé par l'homme du métier en fonction du type de capteur souhaité et de la taille des nanotubes de carbone employés.

5 Dans le cas de deux électrodes rectangulaires parallèles, l'espacement entre électrodes varie préférentiellement de 100 à 10000 μm . La longueur du côté par lequel les électrodes se font face varie préférentiellement de 400 à 10000 μm . La figure 1 donne un exemple de design pour trois paires d'électrodes, où LS désigne l'espacement entre les pistes de connexion électrique entre les pads de contact et les électrodes (30 μm), LW désigne la largeur de ces mêmes pistes de connexion (30 μm), EW désigne la largeur des électrodes, ES l'espacement entre les électrodes. La dimension latérale des pads de contact est de 300 μm et leur espacement de 200 μm .

Les pads de contact servent notamment à connecter le capteur à une électronique de lecture et de communication vers l'utilisateur, via la réalisation de soudures ou microsoudures.

20 La soudure peut avoir lieu directement sur les électrodes, auquel cas les pads ne sont pas nécessaires. L'électronique de lecture et de communication peut être positionnée sur le même substrat (dans ce cas les pads ne sont pas nécessaires) ou sur un support différent. Les pads, quand ils sont nécessaires, peuvent être positionnés sur la face avant du capteur (même face que le capteur) ou en face arrière (par exemple pour les protéger de l'exposition au liquide).

25 L'homme du métier définira la stratégie appropriée de connexion en fonction des contraintes de l'application (notamment taille du capteur, conditions d'utilisation).

Toute méthode de dépôt permettant de localiser et de répartir les nanotubes de carbone fonctionnalisés de façon suffisamment homogène entre lesdites électrodes (une homogénéité parfaite n'est pas nécessaire, tant que la couche présente les conditions de conduction nécessaire – caractérisée par exemple par la résistivité de la couche dans le cas d'un capteur ohmique ou d'une antenne, ou par la transconductance ou le courant à saturation dans le cas d'un transistor) et d'en contrôler la quantité appliquée, peut être employée, à condition de respecter les contraintes de température dictées par la nature du support employé. On peut notamment citer comme technique de dépôt la diélectrophorèse ou l'impression jet d'encre. Ces techniques conduisent à des nanotubes de carbone régulièrement répartis entre les électrodes.

30 D'autres techniques de dépôt envisageables sont décrites dans la demande WO 02/076724, notamment un dépôt par centrifugation. De plus amples détails concernant la préparation des nanotubes de carbone et leur dépôt peuvent être trouvés dans les demandes US 2005/000830 et WO 2010/034840. Il est également possible de déposer les électrodes sur une couche à base de nanotubes de carbone préalablement formée.

40

La composition comprenant les nanotubes de carbones est avantageusement formulée par l'homme du métier de façon à pouvoir réaliser des dépôts de qualité sur des dispositifs dont la taille est de l'ordre du cm^2 à la fraction de mm^2 . L'homme du métier est tout à fait en mesure d'optimiser les paramètres de dépôt, notamment d'impression, pour parvenir à ce résultat.

5 Le capteur chimique possède une couche de matériau sensible selon l'invention (généralement un matériau résistif) ayant une épaisseur allant, selon un mode de réalisation, de 50 nm à 1 μm . Cette épaisseur est de préférence inférieure à 1 μm . La surface de ladite couche de matériau sensible est de préférence inférieure à 1 cm^2 , mieux inférieure à 0,1 cm^2 , encore mieux inférieure à 1 mm^2 .

10 L'intégralité du dispositif à l'exclusion d'une portion significative (au moins 10%, de préférence 100 % de la surface) de la couche de nanotubes de carbone fonctionnalisé pourra le cas échéant être couverte d'un matériau de passivation, par exemple une résine telle que le PMMA. La couche de support pourra également être passivée en face avant et face arrière.

15 La composition selon l'invention contient optionnellement des composés additionnels pour augmenter encore la sensibilité du capteur, ou des composés conducteurs, destinés à améliorer les performances du dispositif électronique formant la base du capteur, ou encore des composés tensio-actifs, pour faciliter le dépôt des nanotubes.

20 Dans le cas d'un capteur résistif, la résistance initiale du capteur (avant immersion en liquide), qui est un paramètre essentiel de la sensibilité finale du capteur et de son intégration à un système communiquant, peut être finement contrôlée via la méthode et les paramètres spécifiques de dépôt des nanotubes de carbone. La couche de matériau résistif du capteur selon l'invention possède typiquement une résistance allant de 10^3 ohms à $5 \cdot 10^6$ ohms, de préférence de 10^4 ohms à $5 \cdot 10^5$ ohms.

25 Enfin, le capteur objet de la présente invention est associé, en outre, à des moyens permettant d'appliquer un courant électrique ou un potentiel donné aux électrodes et de contrôler au moins une caractéristique électrique du capteur telle que la résistance, la conductance ou l'impédance du dispositif. Ces moyens comprennent avantageusement un ou plusieurs éléments choisis parmi une source électrique telle qu'une batterie, des moyens de connexion des électrodes à ladite source électrique tels qu'un circuit, des moyens de commande et des moyens de mesure afin de pouvoir régler, suivre et/ou contrôler le potentiel appliqué aux électrodes et/ou la résistance, la conductance ou l'impédance des nanotubes de carbone (et donc la résistance du dispositif).

35 La figure 2 est une représentation schématique d'un capteur chimique ohmique selon la présente invention, dont la taille a été exagérée à des fins de visibilité. Ce dispositif comprend un support (1), deux électrodes conductrices (2), une couche de matériau sensible comprenant des nanotubes de carbone fonctionnalisés (3) réalisant un contact électrique entre les deux électrodes et des moyens (4) permettant de suivre les variations de la résistance des nanotubes due à l'exposition à des analytes (5).

La figure 3 est une représentation schématique d'un nanotube de carbone fonctionnalisé par un polymère conjugué porteur de chaînes latérales équipées de sondes chimiques destinées à la détection d'analytes ioniques.

En pratique, le capteur est immergé dans la solution à analyser. Généralement, la méthode de mesure selon l'invention comprend la mesure de la résistance (ou du paramètre électrique pertinent du capteur considéré) de son film de matériau sensible. La résistance du dispositif varie en fonction de la concentration de l'analyte cible présent dans la solution, tout en étant peu ou pas sensible à la concentration d'autres analytes présents en solution.

La variation de résistance est très rapide après la variation de concentration de l'analyte. En effet, la très bonne sensibilité des capteurs selon l'invention découle de la nature même des nanotubes de carbone, qui sont des conducteurs électriques connus pour donner accès à des dispositifs très sensibles à leur environnement, et au fait qu'ils sont fonctionnalisés par des polymères conjugués. Les inventeurs pensent que la chélation ou la réaction avec un composé ionique induit un transfert de charge qui conduit à la génération de porteurs et à une modification des propriétés électriques du système.

Les figures 4 et 5 représentent la variation de la résistance de deux capteurs chimiques selon l'invention en fonction, respectivement, de la concentration en NaCl et NaOCl dans une solution aqueuse (ces capteurs sont respectivement basés sur les polymères conjugués des exemples 2 et 1 de l'invention). Une fois de telles courbes d'étalonnage obtenues, un dosage des analytes correspondants, en l'occurrence les ions chlorure et hypochlorite, est possible dans toute solution aqueuse. Il a ainsi été observé que la résistance du capteur chimique était proportionnelle, ou selon le cas, inversement proportionnelle, à la concentration de l'espèce ionique cible en solution.

La présente invention permet donc l'analyse chimique de liquides tels que l'eau sur site et en temps réel, via une présence physique d'un opérateur pour relever les mesures, ou via une remontée en temps réel d'information, par exemple par intégration du capteur chimique à un système communiquant en vue d'un monitoring sans fil. Le dispositif sonde comprenant le capteur et son système électronique peut également fonctionner en tant qu'enregistreur de données.

L'invention permet en effet l'élaboration de sondes sélectives, miniaturisées, portatives et bon marché qui permettent l'analyse des espèces chimiques par une mesure simple. Ce sont généralement des sondes réversibles dont la durée de vie est élevée, aussi bien au repos qu'en fonctionnement continu. Ils peuvent supporter des écoulements de liquide relativement élevés sans se dégrader. Il est également possible de concevoir des sondes jetables.

L'invention permet en outre l'analyse simultanée de différentes espèces chimiques au moyen de plusieurs capteurs intégrés dans un dispositif unique (multiplexage), chaque capteur ayant une réponse propre à chaque espèce constituant le système. La présente invention concerne donc également un système comprenant un ou plusieurs capteurs chimiques tels que précédemment définis, identiques ou différents, de préférence au moins deux en vue de la détection et/ou du dosage d'au moins deux espèces chimiques ioniques dans un fluide.

Avantageusement, un tel système comprend au moins 3 capteurs, notamment au moins 5 capteurs, en particulier au moins 10 capteurs, identiques ou différents, tels que ceux précédemment définis. L'utilisation de plusieurs capteurs identiques permet de vérifier la reproductibilité d'une mesure, ou de pallier la déficience éventuelle d'un capteur. Parmi ces

5 capteurs, certains, voire tous, peuvent se différencier par l'analyte ciblé, c'est-à-dire par la nature du polymère conjugué et en particulier de sa sonde chimique.

La figure 6 est une photographie d'un système portatif multifonctions comportant 9 capteurs chimiques conformes à l'invention.

La sonde objet de la présente invention permet la détection à température ambiante (18-25°C) de manière sélective et à faible teneur (<10 mg/L, de préférence < 0,05 mg/L) d'espèces ioniques, préférentiellement issues d'espèces chimiques inorganiques, en particulier des analytes suivants et des mélanges de ceux-ci : les ions hypochlorite, les ions chlorure, les ions nitrate, les ions phosphate, les ions Cu^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , UO_2^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , As^{3+} . Dans un mode de réalisation, l'analyte est un cation

10 25°C) de manière sélective et à faible teneur (<10 mg/L, de préférence < 0,05 mg/L) d'espèces ioniques, préférentiellement issues d'espèces chimiques inorganiques, en particulier des analytes suivants et des mélanges de ceux-ci : les ions hypochlorite, les ions chlorure, les ions nitrate, les ions phosphate, les ions Cu^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , UO_2^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , As^{3+} . Dans un mode de réalisation, l'analyte est un cation

15 métallique divalent ou trivalent, en particulier un cation de métal lourd. Par métal lourd, on entend dans la présente demande les ions issus de métaux à l'exclusion des métaux alcalins et alcalino-terreux.

La présente invention concerne également l'utilisation d'un capteur chimique ou d'un système de capteurs chimiques tel que décrit précédemment pour la détection et/ou le dosage d'une ou plusieurs espèces chimiques ioniques dans un fluide, de préférence en milieu liquide, mieux dans une solution aqueuse.

20 d'une ou plusieurs espèces chimiques ioniques dans un fluide, de préférence en milieu liquide, mieux dans une solution aqueuse.

De même, l'invention concerne un procédé de détection et/ou de quantification d'au moins une espèce chimique ionique dans un fluide, comprenant une étape consistant à mettre un capteur chimique selon l'invention dans l'environnement dans lequel ladite espèce est présente ou susceptible d'être présente et à suivre la variation d'au moins une caractéristique électrique du capteur chimique, telle que sa résistance, son impédance et/ou sa conductance.

25 présente ou susceptible d'être présente et à suivre la variation d'au moins une caractéristique électrique du capteur chimique, telle que sa résistance, son impédance et/ou sa conductance.

Enfin, la présente invention concerne un procédé de préparation d'un capteur chimique destiné à détecter et/ou doser au moins un composé chimique tel que précédemment défini, qui comprend le dépôt sur un support, sur lequel sont disposées au moins deux électrodes, d'une couche d'une composition comprenant des nanotubes de carbone et un polymère conjugué selon l'invention, de façon à ce que ladite couche de composition assure un contact électrique entre les électrodes, notamment par diélectrophorèse ou impression jet d'encre.

30 couche d'une composition comprenant des nanotubes de carbone et un polymère conjugué selon l'invention, de façon à ce que ladite couche de composition assure un contact électrique entre les électrodes, notamment par diélectrophorèse ou impression jet d'encre.

Les nanotubes de carbone peuvent être déposés par-dessus les électrodes ou les électrodes peuvent être déposées partiellement sur les nanotubes. De façon préférentielle, on dépose les nanotubes de carbone par-dessus les électrodes. Le fait que les électrodes soient au moins partiellement recouvertes par la couche de composition de nanotubes de carbone permet d'établir une connexion électrique.

35 dépose les nanotubes de carbone par-dessus les électrodes. Le fait que les électrodes soient au moins partiellement recouvertes par la couche de composition de nanotubes de carbone permet d'établir une connexion électrique.

De préférence, la méthode de fabrication des nanotubes de carbone fonctionnalisés implique leur fonctionnalisation après leur dispersion dans un solvant et avant leur dépôt sur un substrat.

40 substrat.

Dans le cas d'un greffage (covalent) du polymère conjugué sur les nanotubes de carbone, le procédé comprend une étape préalable au dépôt de greffage sur les nanotubes de carbone du polymère conjugué et d'obtention d'une dispersion de nanotubes greffés. Ce mode de réalisation est plus particulièrement décrit dans la demande WO 2010/034840.

- 5 Dans le cas d'une interaction non covalente, le procédé comprend une étape préalable au dépôt de dispersion dans un solvant des nanotubes de carbone et du polymère conjugué selon l'invention.

La composition dans laquelle sont dispersés les nanotubes de carbone et le polymère conjugué (éventuellement greffé) contient un solvant organique ou alternativement un solvant aqueux, et peut également contenir un tensioactif afin de stabiliser la dispersion si le polymère conjugué ne permet pas une telle stabilisation. Ce solvant est avantageusement choisi dans le groupe constitué par le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, l'éthylèneglycol, le toluène, le 1,2-dichlorobenzène, le chlorobenzène, l'acétate d'éthyle, le tétrahydrofurane, l'acétonitrile, l'acétone, le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde. Le solvant sera éliminé ultérieurement par toute technique appropriée. Avantageusement, ledit tensioactif appartient à un type choisi parmi les tensioactifs anioniques, les tensioactifs cationiques, les tensioactifs zwitterioniques et les tensioactifs non-ioniques et, notamment, les tensioactifs décrits dans la demande WO 2009/083562. Les nanotubes de carbone sont généralement dispersés dans la composition de dépôt à l'aide d'une technique d'agitation mécanique optionnellement combinée à un traitement par ultrasons. Une combinaison des deux moyens fournit habituellement des dispersions de plus grande qualité. Une étape supplémentaire de centrifugation ou de sédimentation peut être prévue pour éliminer les agglomérats et obtenir une dispersion uniforme et sans gros agglomérat de nanotubes de carbone.

Les nanotubes de carbone et/ou le polymère conjugué sont présents dans la composition en une quantité allant typiquement de 0,1 à 10000 mg/L, de préférence de 1 à 500 mg/L, mieux de 10 et 400 mg/L et encore mieux de 50 et 300 mg/L, ces quantités dépendant de la méthode de dépôt. Le ratio massique nanotubes de carbone/polymère conjugué dans la composition de dépôt varie généralement de 0,4 à 2,5, mieux de 0,5 à 2, et encore mieux de 0,8 à 1,2.

30 Les capteurs chimiques selon l'invention peuvent être employés dans de nombreux domaines, tels que la santé, l'environnement, l'industrie et la défense, et sont particulièrement utiles pour l'analyse de l'eau.

Par rapport aux capteurs chimiques permettant une mesure en temps réel d'analytes dans l'eau disponibles sur le marché, les capteurs selon l'invention maximisent la sélectivité et la sensibilité des éléments sensibles, avec une amélioration d'un facteur 10 par rapport à l'état de l'art commercial. Leur coût total, incluant le capteur en lui-même et son électronique est bien moindre et divise celui des systèmes actuels d'un facteur 10 à 100 selon que le capteur est produit en petite ou grande série. La dimension de la zone sensible du capteur est elle aussi très réduite, pouvant atteindre une fraction de mm², contre quelques cm² actuellement, soit une division par plus d'un facteur 100. Enfin, les capteurs de l'invention sont capables de fournir une

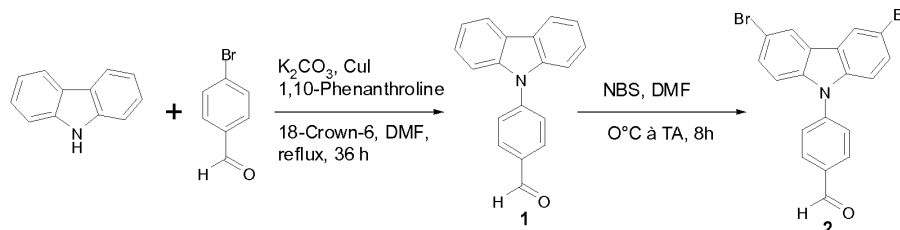
mesure en quelques dizaines de secondes alors que les mesures actuelles nécessitent usuellement des prélèvements et une action de dosage, puis de mesure par spectroscopie, s'étendent sur plusieurs heures (entre le moment du prélèvement sur site et la mesure en laboratoire).

5 L'invention est illustrée, de façon non limitative, par les exemples suivants.

EXEMPLES

10 **Exemple 1** : Synthèse du polymère de formule 8 pour la détection et/ou la quantification des ions hypochlorite.

Le composé de formule 1 du schéma réactionnel ci-dessous est synthétisé comme décrit dans *Photochemical and Photobiological Sciences*, **2013**, 12, 284-297. Le composé de formule 2 est synthétisé comme décrit dans *Journal of Chemical Sciences*, **2015**, 127, 383-394.

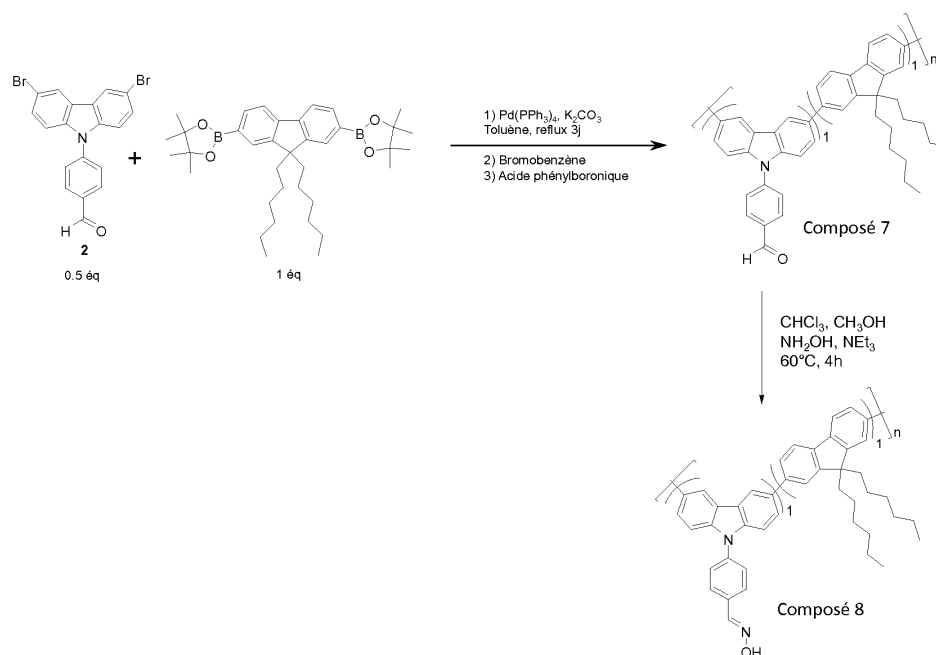


15

Le composé de formule 7 est synthétisé à partir du composé 2 de la façon suivante. Le composé 2 (850 mg ; 0,15 mmol), le 2,2'-(9,9-dihexyl-9H-fluorène-2,7-diyl)bis(1,3,2-dioxaborinane) (500 g ; 0,85 mmol) et le catalyseur Pd(PPh₃)₄ (50 mg ; 0,04 mmol) sont dissous dans 30 mL de toluène dégazé. 6 mL d'une solution aqueuse de carbonate de potassium (590 mg ; 4,27 mmol) sont ajoutés. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous atmosphère inerte pendant 3 jours. 9 µL (0,085 mmol) de bromobenzène sont ajoutés pour éliminer les fonctions arylester boroniques terminales; après 6 h d'agitation, 10 mg (0,085 mmol) d'acide phénylboronique sont ajoutés pour éliminer les fonctions bromure d'aryle terminales. Le milieu réactionnel est agité 6 h supplémentaires, puis refroidi à température ambiante (TA) et versé lentement dans 400 mL d'un mélange méthanol:eau (9:1). Après filtration, le résidu est lavé par 100 mL d'eau et 100 mL de méthanol, puis séché. 550 mg de polymère de formule 7 (solide) sont récupérés et lavés par un Soxhlet à l'acétone.

RMN ¹H : (300 MHz, CDCl₃) : δ 10.20 (s, 1H), 8.55-8.31 (m, 2H), 8.21-8.00 (m, 2H), 7.90-7.24 (m, 16H), 2.00 (br, 4H), 1.10 (br, 12H), 0.65 (br, 10H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ): 191.03, 151.85, 151.64, 143.37, 142.56, 142.48, 141.74, 140.45, 140.19, 140.00, 139.93, 139.82, 139.72, 135.69, 135.17, 134.74, 132.29, 132.14, 131.99, 131.59, 128.84, 128.69, 128.53, 127.23, 126.97, 126.69, 126.23, 124.79, 121.68, 121.60, 120.13, 120.01, 119.36, 119.11, 110.28, 55.46, 40.58, 31.53, 29.77, 23.88, 22.64, 14.11.

30



Le polymère de formule 8 est synthétisé de la façon suivante à partir du polymère de formule 7. 24 mg (0,34 mmol) de chlorhydrate d'hydroxylamine sont ajoutés à une solution contenant 500 mg de composé 7 dans 30 mL d'un mélange méthanol:chloroforme (1:1) et 3 mL de triéthylamine sous atmosphère inerte. Après 4 h d'agitation à 60°C, le solvant est évaporé, de l'acétate d'éthyle est ajouté au résidu solide qui est lavé avec une solution saturée de chlorure de sodium, puis avec de l'eau. Après séchage, le solide obtenu est purifié par extraction par Soxhlet à l'acétone. 500 mg du polymère de formule 8 sont obtenus.

RMN ¹H : (300 MHz, CDCl₃) : δ 8.41 (br, 0.2H), 8.20 (br, 0.2H), 7.86-7.48 (m, 8H), 7.46-7.36 (m, 1H), 7.34-7.24 (m, 0.5H), 2.04 (br, 4H), 1.06 (br, 12H), 0.71 (br, 10H). RMN ¹³C : (75 MHz, CDCl₃) : δ 151.82, 151.71, 141.74, 140.52, 140.42, 140.33, 140.11, 140.03, 139.99, 128.81, 128.60, 128.43, 127.22, 127.08, 126.15, 121.52, 120.00, 55.35, 40.40, 31.49, 29.71, 23.85, 22.59, 14.07.

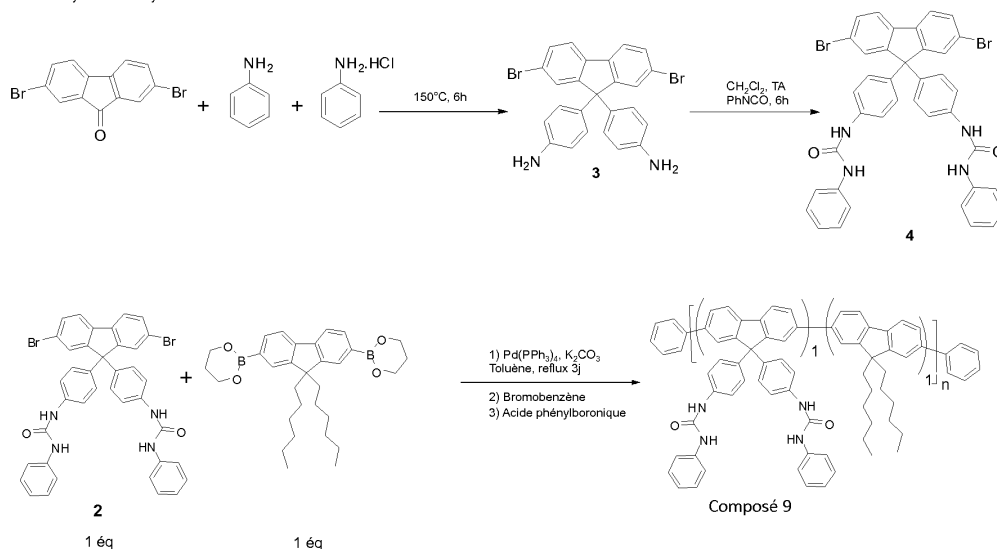
Exemple 2 : Synthèse du polymère de formule 9 pour la détection et/ou la quantification des ions chlorure.

Le composé 3 du schéma réactionnel ci-dessous est synthétisé comme décrit dans *Macromolecules*, **2005**, 38, 745-751 : l'aniline est ajoutée à un mélange de 2,7-dibromo-9-fluorénone et de chlorhydrate d'aniline sous atmosphère d'argon. Le milieu réactionnel est chauffé à 150°C pendant 6h, puis refroidi à température ambiante. Le milieu réactionnel est versé dans l'eau et extrait par de l'acétate d'éthyle. Le composé 3 est obtenu après recristallisation dans l'hexane.

Le composé 4 du schéma réactionnel ci-dessous a été synthétisé de la façon suivante. 0,22 mL (1,9 mmol) d'isocyanate de phényle sont ajoutés goutte à goutte à une solution de 400

mg (0,8 mmol) de composé 3 dans 10 mL de dichlorométhane sous atmosphère d'argon. Le mélange réactionnel est agité 4 h à température ambiante, puis 20 mL d'éther diéthylique sont ajoutés. Le composé 4 (410 mg, rendement 69 %) est obtenu sous forme de solide gris après filtration et lavage avec 50 mL d'éther diéthylique et 20 mL de dichlorométhane.

- 5 RMN ^1H : (300 MHz, CDCl_3 , δ): 8.43 (s, 2H), 8.35 (s, 2H), 7.71-7.54 (m, 2H), 7.45-7.24 (m, 12H), 7.22-7.09 (m, 4H), 7.02-6.93 (d, 4H), 6.92-6.83 (t, 2H). RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , δ): 154.4, 154.1, 140.5, 139.7, 138.8, 138.7, 131.8, 129.9, 129.8, 129.2, 123.2, 123.0, 122.5, 119.8, 119.6, 65.5.



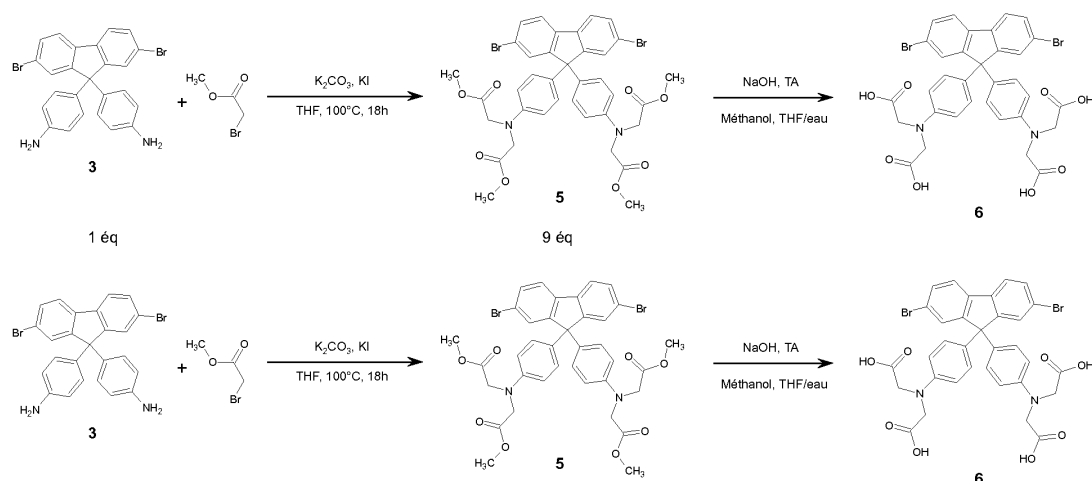
- 10 Le polymère de formule 9 du schéma réactionnel ci-dessus, a été synthétisé de la façon suivante. (700 mg ; 0,94 mmol) du composé 4, le 2,2'-(9,9-dihexyl-9H-fluorène-2,7-diyl)bis(1,3,2-dioxaborinane) (530 mg ; 0,94 mmol) catalyseur $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (50 mg ; 0,005 mmol) sont dissous dans 40 mL d'un mélange 1,4-dioxane:toluène (1:1) dégazé. 10 mL d'une solution aqueuse contenant 650 mg (4,7 mmol) de carbonate de potassium sont ajoutés lentement. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous atmosphère inerte pendant 3 jours, puis 29 μL (0,28 mmol) de bromobenzène sont ajoutés et, après 6 h d'agitation, 36 mg (0,28 mmol) d'acide phénylboronique sont ajoutés. Après 6 h d'agitation à reflux, le mélange réactionnel est ramené à température ambiante et versé lentement dans 200 mL d'un mélange méthanol:eau (10:1), filtré et lavé avec de l'eau et du méthanol. Le solide obtenu est purifié par extraction par Soxhlet avec de l'acétone. 150 mg du polymère de formule 9 sont obtenus.
- 20

- RMN ^1H (300 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO}$) : δ 8.35 (s, 2H), 8.00-6.78 (m, 26H), 6.64-6.40 (m, 2H), 2.0 (br, 2H), 1.0 (br, 23H), 0.6 (br, 10H). RMN ^{13}C (75 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO}$) : δ 157.88, 156.51, 156.45, 156.43, 156.39, 150.92, 145.51, 144.67, 144.60, 144.44, 143.45, 143.18, 143.02, 138.93, 133.67, 133.65, 133.56, 133.34, 133.31, 133.12, 131.79, 131.33, 130.90, 129.15, 126.85, 125.86, 125.33, 124.92, 123.36, 123.17, 119.53, 119.50, 119.48, 69.30, 60.01, 36.35, 34.51, 33.78, 27.24, 18.91.
- 25

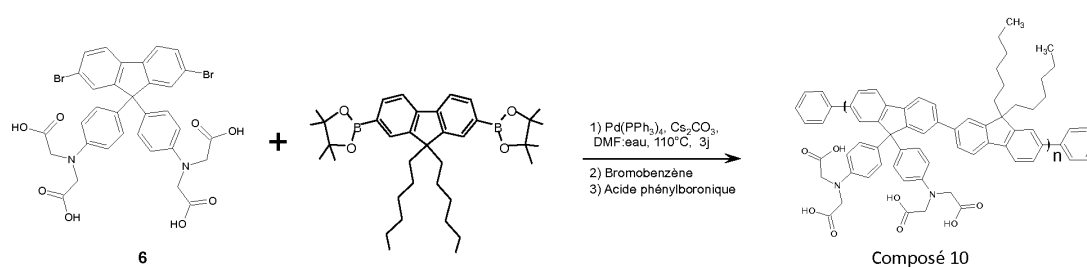
Exemple 3 : Synthèse du polymère de formule 10 pour la détection conjointe et/ou la quantification des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} .

5 Le composé 5 du schéma réactionnel ci-dessous a été synthétisé à partir du composé 3 du schéma réactionnel ci-dessous, de la façon suivante. 124 mg (0,9 mmol) de carbonate de potassium et 15 mg (0,09 mmol) d'iodure de potassium sont ajoutés à une solution contenant 500 mg (1 mmol) de composé 3 dans du THF à température ambiante. 1,38 g (9 mmol) de bromoacétate de méthyle sont ensuite lentement ajoutés. Le milieu réactionnel est agité 18 h à 100°C, puis versé dans de l'eau. Le précipité est filtré et séché. 596 mg (0,75 mmol) de composé 5 sont obtenus sous forme d'un solide orange clair.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.54-7.51 (d, 2H), 7.44-7.41 (d, 4H), 6.98-6.96 (d, 4H), 6.47-6.44 (t, 4H), 4.10 (s, 4H), 3.74 (s, 12H).



15



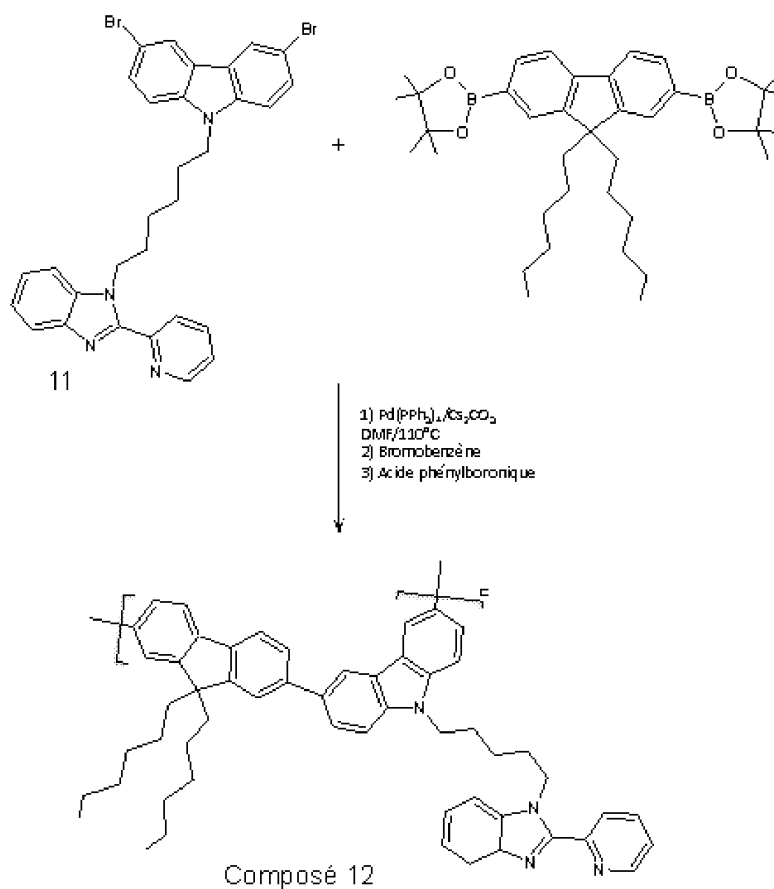
20 Le composé 6 du schéma réactionnel ci-dessus a été synthétisé de la façon suivante. 2 ml (5 mmol) d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium sont ajoutés lentement à une solution de 477 mg du composé 5 (0,6 mmol) dans le méthanol à 0°C. Le milieu réactionnel est agité 1 h à température ambiante, puis le solvant est évaporé. Le résidu est repris dans de l'eau. Extraction avec de l'acétate d'éthyle après neutralisation de la solution aqueuse fournit 437 mg (0,57 mmol) de composé 6 sous forme d'un solide blanc.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.49-7.46 (d, 2H), 7.37-7.31 (m, 4H), 6.92-6.89 (d, 4H), 6.40-6.38 (d, 4H), 4.04 (s, 4H).

Le polymère de formule 10 du schéma réactionnel ci-dessus a été synthétisé de la façon suivante. 107 mg (0,14 mmol) de composé 6, 70 mg (0,14 mmol) d'ester bipinacolique de l'acide 2,7-diboronique de 9,9-di-*n*-hexylfluorène et 130 mg (0,14 mmol) de carbonate de césium sont dissous dans 5 mL d'un mélange diméthylformamide:eau (4:1). Après dégazage du milieu réactionnel, 8 mg (0,007 mmol) de catalyseur tétrakis(triphénylphosphine)palladium sont ajoutés. Le milieu réactionnel est ensuite agité 3 jours à 110°C, puis 5 μL (0,05 mmol) de bromobenzène sont ajoutés et, après 6 h d'agitation, 6 mg (0,05 mmol) d'acide phénylboronique sont ajoutés. Après 6 h d'agitation à reflux, le mélange réactionnel est ramené à température ambiante et versé lentement dans 400 mL d'éthanol, filtré et séché. Le solide obtenu est purifié par extraction par Soxhlet à l'acétone. 100 mg de polymère de formule 10 sont obtenus.

Exemple 4 : Synthèse du polymère de formule 12 pour la détection d'ions de métaux lourds.

Le polymère de formule 12 du schéma réactionnel ci-dessous a été synthétisé à partir du composé 11, lui-même obtenu selon la technique décrite dans Polymer 48 (2007) 1245-1254. La synthèse du polymère 12 a été effectuée de la manière suivante. 242 mg (0,41 mmol) de composé 11, 204 mg (0,41 mmol) d'acide 9,9-dihexylfluorène-2,7-diboronique bis(1,3-propanediol), 24 mg (0,02 mmol) de tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0) et 75 mg (1,28 mmol) de carbonate de césium sont ajoutés à 5 mL de DMF sous atmosphère inerte. Le milieu réactionnel est agité à 110°C pendant 72h. Après refroidissement, 26 μL (0,16 mmol) de bromobenzène sont ajoutés et après 5h d'agitation supplémentaire à 110°C, le milieu réactionnel est refroidi, puis 19,5 mg (0,16 mmol) d'acide phénylboronique sont ajoutés. Le mélange est agité 5 h à 110°C, puis refroidi et versé goutte à goutte dans 200 mL de méthanol. Un précipité gris est obtenu. Il est récupéré par filtration, séché et dissous dans quelques mL de chloroforme et versé à nouveau dans 200 mL de méthanol. Le précipité blanchâtre obtenu est récupéré par filtration, séché, et purifié par extraction par Soxhlet à l'acétone pendant 2 jours. 100 mg de polymère de formule 12 sont obtenus.



Exemple 5 : Préparation des compositions de nanotubes de carbone fonctionnalisés par les polymères conjugués

5

Une composition qui servira d'encre en vue d'une impression jet d'encre est préparée de la façon suivante. On prépare dans un premier temps une dispersion contenant 0,02 % en masse de nanotubes de carbone dans le dichlorobenzène (200 mg/L), comprenant en outre 0,03 % en masse du tensioactif dodécylbenzènesulfonate de sodium, par sonication et centrifugation. On prépare ensuite une solution du polymère conjugué désiré dans le dichlorobenzène (1 mg/mL), et on mélange les quantités adéquates de la dispersion de nanotubes de carbone et de la solution de polymère conjugué pour parvenir à une composition comprenant un ratio massique nanotubes de carbone/polymère conjugué de 1/1.

La figure 7 présente une image obtenue par microscopie électronique à balayage de nanotubes de carbone fonctionnalisés par le polymère conjugué de l'exemple 1 selon l'invention.

15

Exemple 6 : Préparation des capteurs chimiques

Les compositions préparées dans l'exemple 4 ont été déposées grâce à une imprimante jet d'encre sur un substrat de silice entre deux électrodes, créant ainsi, après rinçage et séchage, un contact électrique.

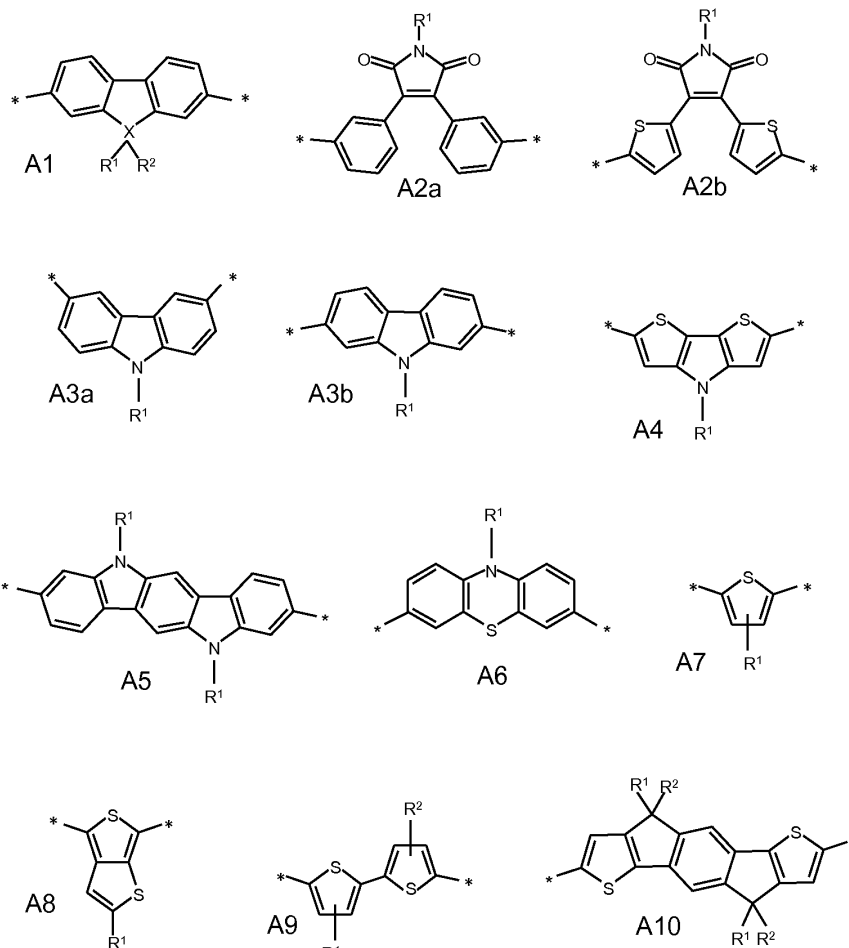
Le processus inclut : 1) remplissage d'une cartouche par la composition appropriée de nanotubes de carbone fonctionnalisés ; 2) nettoyage du substrat à l'acétone et l'isopropanol ; 3) impression de 12 couches de nanotubes de carbone fonctionnalisés sur le substrat à température ambiante selon un motif rectangulaire ; 4) séchage à 150°C sur plaque chauffante ; 5) rinçage à l'acétone et au méthanol pendant quelques secondes. Répétition des étapes 3 à 5 plusieurs fois (jusqu'à 4) jusqu'à ce que la résistance cible soit atteinte (notamment résistance inférieure à 500 KOhms).

Le dispositif composé des électrodes et du matériau résistif est un capteur sensible aux ions hypochlorite (ClO^-) lorsque le polymère conjugué est celui de l'exemple 1, aux ions chlorure lorsque le polymère conjugué est celui de l'exemple 2, aux ions $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ lorsque le polymère conjugué est celui de l'exemple 3, aux ions de métaux lourds lorsque le polymère conjugué est celui de l'exemple 4.

Comme le montrent les figures 4 et 5, des capteurs chimiques selon l'invention à base de nanotubes de carbone fonctionnalisés respectivement par les polymères conjugués des exemples 2 et 1 permettent de doser respectivement les ions chlorure et hypochlorite présents dans une solution aqueuse dans des concentrations allant au moins de 0,05 mg/L (50 ppb) à 1,25 mg/L (1,25 ppm).

Revendications

1. Polymère conjugué comprenant des unités monomères A choisies parmi les unités monomères de formules :

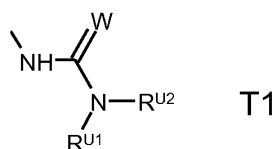


5

où X désigne un atome de carbone, silicium ou germanium,

R^1 et R^2 , identiques ou différents lorsqu'ils sont présents dans une même unité monomère, sont des groupes monovalents contenant au moins un groupe T choisi parmi les groupes oxime, acide iminodiacétique ou l'un de ses sels, un groupe macrocyclique comportant de 9 à 36 atomes dont au moins 3 hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, l'azote, le soufre et leurs combinaisons, et un groupe de formule T1 :

10



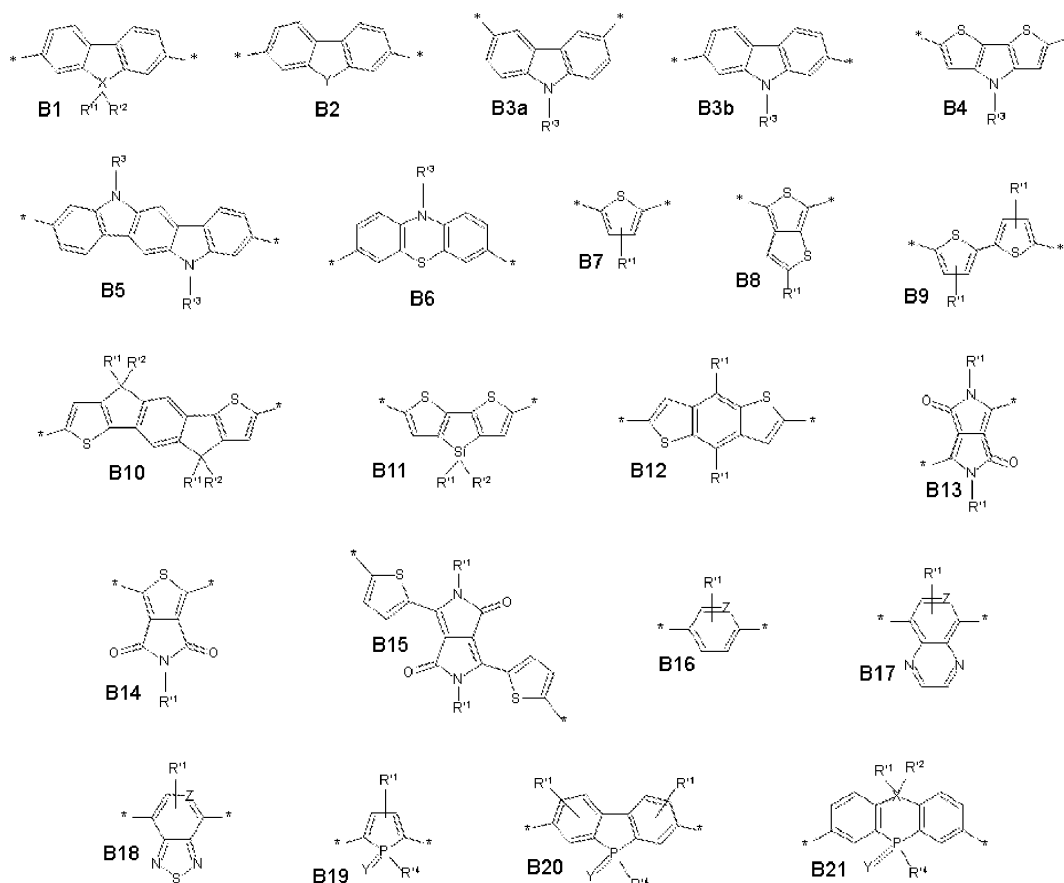
15

où W désigne un atome de soufre ou d'oxygène, R^{U1} et R^{U2} désignent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle éventuellement substitué ou un groupe aryle,

— * désigne le point de rattachement de l'unité monomère à la chaîne polymère, les atomes de carbone des unités monomères A étant éventuellement substitués.

2. Polymère conjugué selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre des unités monomères B choisies parmi les unités monomères

5 de formules :



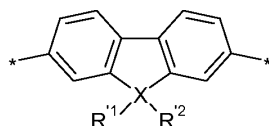
où X désigne un atome de carbone, silicium ou germanium ; Y désigne un atome de soufre, d'oxygène ou de sélénium ; Z désigne un atome de carbone ou d'azote, les atomes de carbone des unités monomères B étant éventuellement substitués,

10 — * désigne le point de rattachement de l'unité monomère à la chaîne polymère, les groupes R¹ et R², identiques ou différents lorsqu'ils sont présents dans une même unité monomère, représentent des groupes alkyle ou alcoyle comprenant de 4 à 20 atomes de carbone, linéaires ou ramifiés,

le groupe R³ représente un groupe alkyle comprenant de 4 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, un groupe aryle substitué par un ou plusieurs groupes alkyle comprenant de 4 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, ou un groupe acyle de formule —C(O)R⁵, où R⁵ représente un groupe alkyle comprenant de 4 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié,

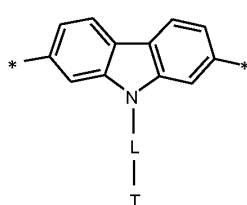
le groupe R⁴ représente un groupe aryle ou un groupe alkyle comprenant de 4 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié.

3. Polymère conjugué selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend des unités monomères de formule B1a, où X, R¹ et R² sont tels que définis dans la revendication 2 :

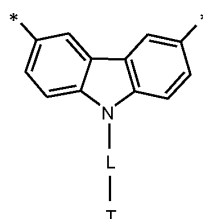


B1a

5 4. Polymère conjugué selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend des unités monomères de formule A3a ou A3b, où L désigne un groupe divalent et T comprend au moins une fonction oxime :

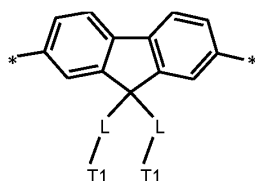


A3a

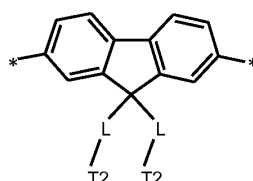


A3b

5. Polymère conjugué selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend des unités monomères de formules A1a' ou A1a'', où L désigne un groupe divalent, T1 est tel que défini dans la revendication 1 et T2 comporte un groupe acide iminodiacétique ou l'un de ses sels connecté par l'intermédiaire de son atome d'azote :

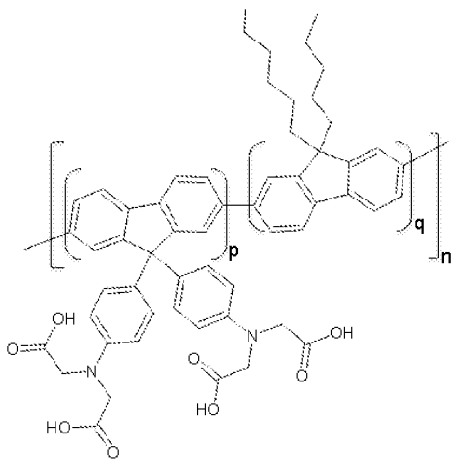
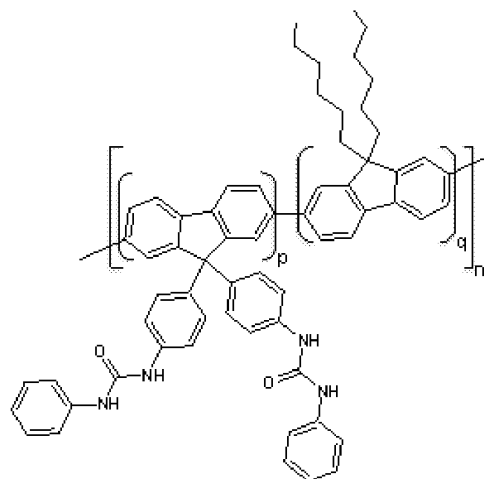
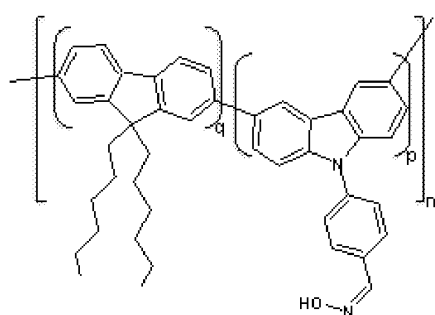


A1a'

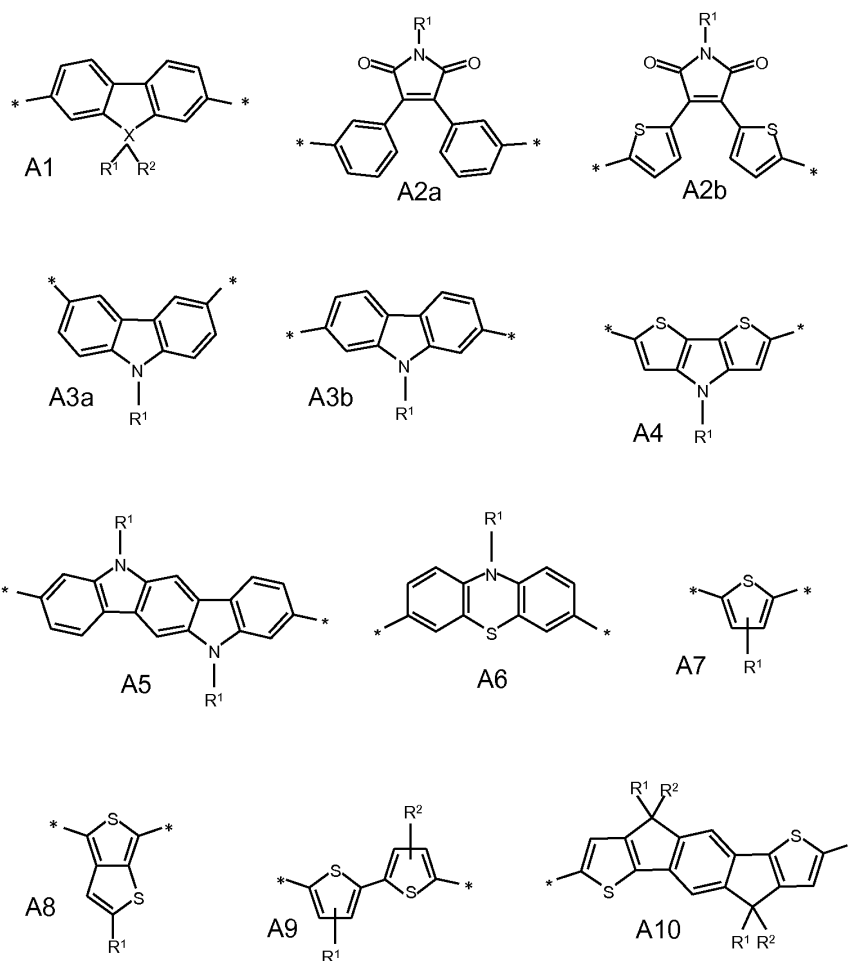


A1a''

15 6. Polymère conjugué selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il répond à l'une des formules suivantes :



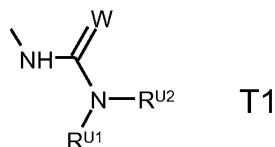
- 5 dans lesquelles p et q sont des entiers identiques ou différents allant de 1 à 5 pour p et de 0 à 20 pour q et n désigne le degré de polymérisation.
7. Nanotubes de carbone fonctionnalisés par au moins un polymère conjugué comprenant des unités monomères A choisies parmi les unités monomères de formules :



où X désigne un atome de carbone, silicium ou germanium,

- R¹ et R², identiques ou différents lorsqu'ils sont présents dans une même unité monomère, sont des groupes monovalents contenant au moins un groupe T choisi parmi les
- 5 groupes oxime, acide iminodiacétique ou l'un de ses sels, une base de Lewis polydentée comportant au moins deux atomes d'azote et/ou d'oxygène coordinants, un groupe macrocyclique comportant de 9 à 36 atomes dont au moins 3 hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, l'azote, le soufre et leurs combinaisons, et un groupe de formule T1 :

10

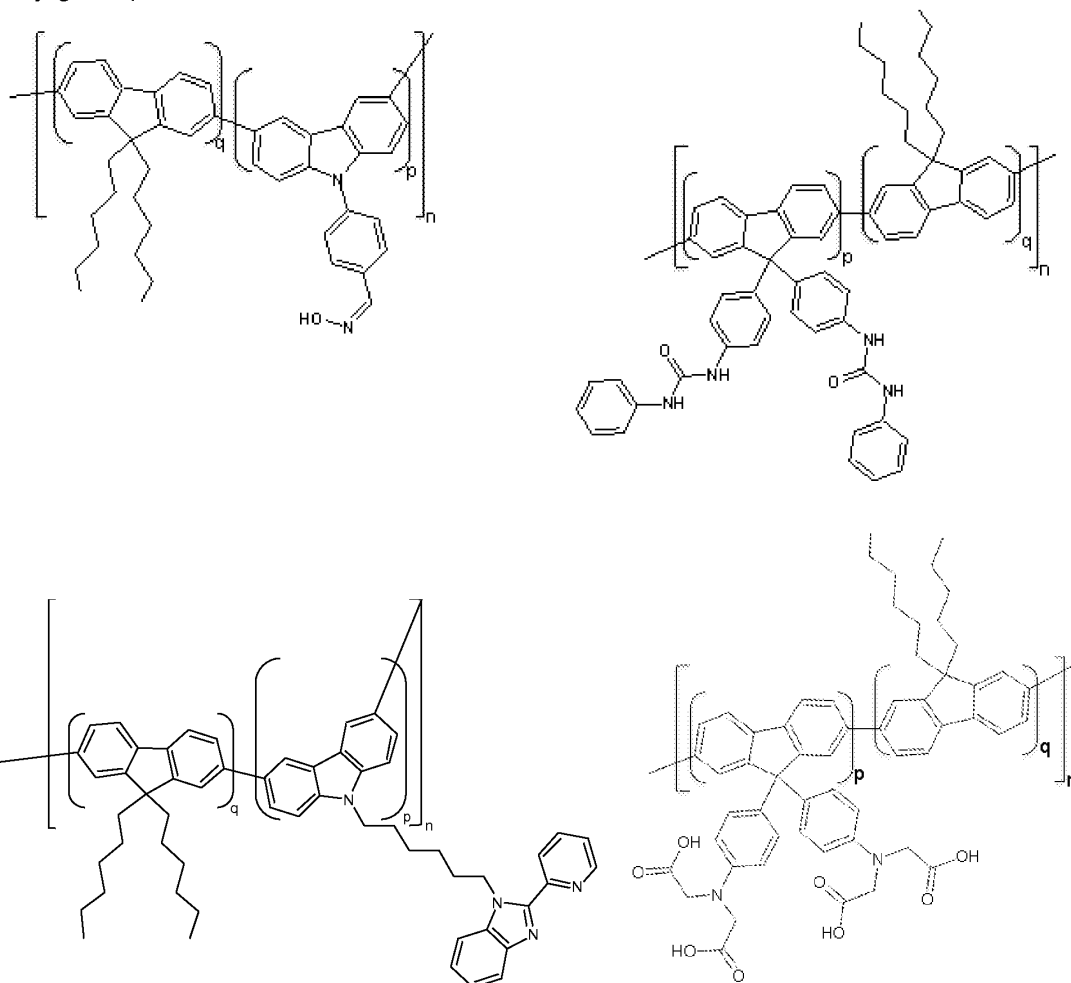


15

où W désigne un atome de soufre ou d'oxygène, R^{U1} et R^{U2} désignent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle éventuellement substitué ou un groupe aryle,

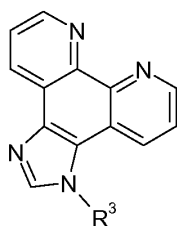
— * désigne le point de rattachement de l'unité monomère à la chaîne polymère, les atomes de carbone des unités monomères A étant éventuellement substitués, la fonctionnalisation étant de préférence de nature non covalente.

8. Nanotubes de carbone selon la revendication 7, caractérisés en ce que le polymère conjugué répond à l'une des formules suivantes :

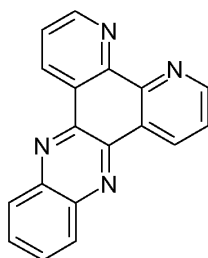


5

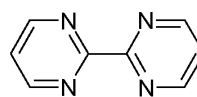
9. Nanotubes de carbone selon la revendication 7 ou 8, caractérisés en ce que le groupe T est une base de Lewis polydentée comportant au moins deux atomes d'azote coordonnants choisie parmi les groupes suivants, éventuellement substitués : la 2,2'-bipyridine (D5), la 1,10-phénanthroline (D4), la 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline, la 1,10-phénanthroline-5,6-dione, une imidazo[4,5-f]-1,10-phénanthroline de formule D1, la 2,2'-bipyrimidine (D3), la 2,2':6',2''-terpyridine (D7), la dipyrido-[3,2-a:2',3'-c]phénazine (D2), une 2,6-bis(2-benzimidazolyl)pyridine de formule D6, un 2-(2-pyridyl)benzimidazole de formule D8, le thiabendazole (D9), R^3 , R^{3a} dans les formules ci-dessous désignant indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle éventuellement substitué, alkylène éventuellement substitué, aryle, ou arylène :



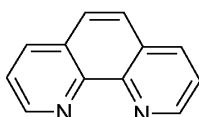
D1



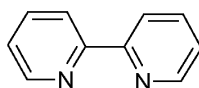
D2



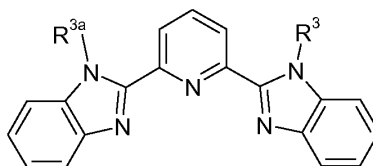
D3



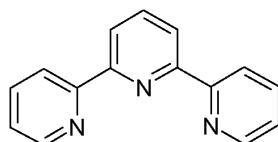
D4



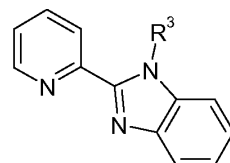
D5



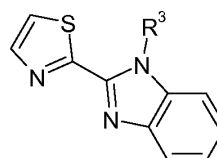
D6



D7



D8



D9

10. Système pour la détection et/ou le dosage d'une ou plusieurs espèces chimiques ioniques dans un fluide, comprenant au moins un capteur chimique, ledit capteur chimique comprenant un support et au moins deux électrodes disposées sur ledit support, le support étant au moins partiellement revêtu d'une couche de composition comprenant des nanotubes de carbone fonctionnalisés par au moins un polymère conjugué tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 9, ladite couche de composition assurant un contact électrique entre les électrodes et formant l'élément sensible du capteur.
11. Système selon la revendication 10, comprenant au moins deux capteurs chimiques, pour la détection et/ou le dosage d'au moins deux espèces chimiques ioniques dans un fluide.
12. Système selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que l'espèce chimique ionique est choisie parmi les ions hypochlorite, chlorure, nitrate, phosphate, ions Cu^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , UO_2^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} et As^{3+} .
13. Procédé de fabrication d'un système selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, comprenant :
 - le dépôt sur un support, sur lequel sont disposées au moins deux électrodes, d'une couche de composition comprenant des nanotubes de carbone et un polymère conjugué tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 9, de façon à ce que ladite couche de composition assure un contact électrique entre les électrodes.
14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que ledit dépôt est effectué par impression jet d'encre.

15. Utilisation d'un système selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, pour la détection et/ou le dosage d'une ou plusieurs espèces chimiques ioniques dans un fluide, de préférence dans une solution aqueuse.