



HAL
open science

**Vers une chimie plus douce : de nouveaux systèmes
photoamorceurs hautes performances pour la
polymérisation radicalaire, cationique et anionique dans
les conditions plus respectueuses de l'environnement**

Mariem Zerelli

► **To cite this version:**

Mariem Zerelli. Vers une chimie plus douce : de nouveaux systèmes photoamorceurs hautes performances pour la polymérisation radicalaire, cationique et anionique dans les conditions plus respectueuses de l'environnement. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2017. Français. NNT : 2017MULH0778 . tel-02080580

HAL Id: tel-02080580

<https://theses.hal.science/tel-02080580>

Submitted on 26 Mar 2019

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

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

THÈSE

Présentée et soutenue le **20 Septembre 2017** par:

Mariem BOUZRATI ZERELLI

Pour l'obtention du titre de Docteur en Chimie des Matériaux de
L'UNIVERSITÉ DE HAUTE ALSACE

Vers une chimie plus douce: de nouveaux systèmes photoamorceurs hautes performances pour la polymérisation radicalaire, cationique et anionique dans des conditions plus respectueuses de l'environnement

Membres du Jury

Pr. Fabrice Goubard	Université de Cergy-Pontoise	Rapporteur
Dr. Muriel Lansalot	CNRS	Rapporteur
Dr. Stéphane Gastaldi	Université Aix-Marseille	Examineur
Dr. Didier Gignes	Université Aix-Marseille	Examineur
Dr. Fabrice Morlet-Savary	Université de Haute Alsace	Examineur
Pr. Jacques Lalevée	Université de Haute Alsace	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un Projet ANR «Photoredox». Mes remerciements vont en premier à l'Agence Nationale de la Recherche pour le soutien financier pendant mes trois années de thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance pour le Pr. Jacques Lalevée, mon directeur de thèse, de m'avoir accueilli au sein de son équipe ainsi que pour sa confiance et soutien permanent. Un très grand Merci à lui pour ses encouragements, ses conseils et son intérêt porté à mon travail. J'ai beaucoup apprécié son enthousiasme et sa bonne humeur. Je garde un très bon souvenir de toutes les discussions que nous avons pu avoir.

Je remercie particulièrement Dr. Fabrice Morlet-Savary et Dr. Céline Diétlin pour toutes leurs aides et conseils précieux ainsi que pour leurs disponibilités.

Je tiens beaucoup à remercier notre collaboration avec l'Institut de Chimie Radicalaire de Marseille notamment Dr. Didier Gignes et Dr. Frédéric Dumur. Merci à Dr. Nicolas Zivic pour la synthèse des molécules impliquées dans ce projet de thèse.

Un grand merci à notre collaborateur industriel (Prof. Dr. Joachim Klee, Dr. Christoph Fik, Dr. Maximilian Maier) pour leur confiance ainsi que pour leurs vives participations.

Je remercie aussi tous les membres de l'IS2M. Travailler avec eux a été très agréable et j'ai beaucoup appris tant au niveau scientifique qu'humain. Je m'adresse particulièrement aux responsables des plateformes: Aissam, Gauthier, Philippe, Cyril, Stéphane ... Qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance pour leur précieuse aide.

Mes remerciements vont également à tous les doctorants, post-doctorants, ingénieurs... avec qui j'ai partagé des moments inoubliables tout au long de la thèse: Jing, Marie-Paule, Qizhi, Patxi, Assi, Aude-Héloïse, Julie, Benjamin, Mohamed, Khoulood, Nathalie, Louisa, Sylvie ... Un Merci particulier à Haifa, Emel et Tuba pour les bons moments passés ensemble. Je vous remercie infiniment pour vos encouragements.

Et comme on garde le meilleur pour la fin, je remercie mes parents et mon frère qui n'ont jamais cessé de me soutenir pendant toutes mes années d'études. Cette thèse est l'aboutissement de mon cursus universitaire et le fruit de leurs sacrifices. Je ne vous remercierai jamais assez.

Mes sincères remerciements vont à mon mari Seif ainsi qu'à ma belle famille, pour leurs soutiens et encouragements. Un grand Merci Seif d'avoir été toujours auprès de moi.

Je dédie ce travail

A mes parents Chokri et Faouzia. Vous êtes la source de ma motivation et je ne suis que la projection de vos sacrifices, tendresse et amour inconditionnel tout au long des années passées...

A mes beaux parents Habib et Jamila !

Que Dieu vous garde afin que votre regard puisse suivre ma destinée !

A mon cher frère Mohamed Ali qui a été toujours présent pour moi !

A mon rayon de soleil Seif !

A Dr. Othman Bahri. Tu étais pour moi le professeur, l'ami proche et l'élément motivateur dans mon cursus universitaire. Je garde un très bon souvenir de nos discussions passionnantes et de nos défis enrichissants. J'espère que tu as pu suivre du ciel le dernier défi que tu m'as proposé! Paix à ton âme !

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Rappels bibliographiques	8
1. Activation du photoamorceur	8
1.1. Absorption de la lumière par une molécule	8
1.2. Les orbitales moléculaires et les niveaux d'énergie	8
1.3. Les transitions électroniques dans une molécule	8
2. Le diagramme de Perrin-Jablonski	10
3. Cinétiques de désactivation des états excités	11

Partie 1 : La photopolymérisation radicalaire

Généralités sur la Photopolymérisation radicalaire	13
1. Introduction	13
2. Principe	13
3. Mécanismes réactionnels	13
3.1. L'amorçage	14
3.2. La propagation	15
3.3. La terminaison	15
4. Les systèmes photoamorceurs conventionnels	16
4.1. Photoamorceurs de Type I	16
4.2. Photoamorceurs de Type II	18
5. L'inhibition par l'oxygène	20
6. Processus de photosensibilisation	21
Chapitre 1: Des dérivés de camphorquinone pour de meilleures performances dans le visible	25
1. Introduction	25
2. Les structures étudiées	26
3. Les propriétés d'absorption	27
4. Cinétiques de polymérisation	28
4.1. Polymérisation en laminé	28
4.2. Polymérisation sous air	30

5. Propriétés photochimiques et mécanismes réactionnels	31
6. Conclusion	34
Chapitre 2 : Les acylsilanes: De nouveaux photoamorceurs pour la polymérisation radicalaire sous irradiation visible	36
1. Introduction	36
2. Les structures étudiées	37
3. Les spectres d'absorption UV-visible	38
4. Cinétiques de polymérisation	39
4.1. Polymérisation en laminé	39
4.2. Polymérisation sous air	40
5. Propriétés photochimiques et mécanismes réactionnels	42
6. Conclusion	45
Chapitre 3: Des dérivés de naphthalimide comme photoamorceurs de Type II monocomposant pour la polymérisation radicalaire sous lumière visible	48
1. Introduction	48
2. Les structures étudiées	49
3. Les propriétés d'absorption	50
4. Cinétiques de polymérisation	52
4.1. Polymérisation en laminé	52
4.2. Polymérisation sous air	54
4.2. Polymérisation d'échantillons épais sous air	54
5. Propriétés photochimiques et mécanismes réactionnels	55
6. Conclusion	58
Chapitre 4: De nouveaux dérivés de dicétopyrrolopyrrole comme photoamorceurs de polymérisation radicalaire	60
1. Introduction	60
2. Les structures étudiées	61
3. Les propriétés d'absorption	62
4. Cinétiques de polymérisation	62
4.1. Polymérisation en laminé	62
4.2. Polymérisation sous air	66

5. Vers des polymérisations dans l'eau: utilisation d'un dérivé de dicétopyrrolopyrrole soluble dans l'eau	67
6. Mécanismes réactionnels	68
7. Conclusion	69

Partie 2: La photopolymérisation cationique

Généralités sur la Photopolymérisation cationique 97

1. Introduction	97
2. Mécanismes réactionnels des réactions de polymérisation cationique	97
2.1. L'amorçage	98
2.2. La propagation	98
2.3. La terminaison	99
3. Les systèmes photoamorceurs conventionnels	99
3.1. Les sels d'onium	99
3.2. Les composés organométalliques	100
4. La photosensibilisation	100
5. La synthèse de nouveaux sels d'iodonium sensibles dans le visible	101

Chapitre 1: Un nouveau sel d'iodonium basé sur une structure naphthalimide comme système photoamorceur monocomposant pour la polymérisation cationique et radicalaire 104

1. Introduction	104
2. Les molécules étudiées	105
3. Propriétés d'absorption	106
4. Efficacité en polymérisation cationique du Napht-Iod	106
5. Efficacité en polymérisation radicalaire du Napht-Iod	108
6. Mécanismes réactionnels	108
7. Conclusion	109

Chapitre 2: Des systèmes photorédox avec des propriétés de fluorescence retardée pour la polymérisation cationique et radicalaire dans le visible 129

1. Introduction	129
2. Les molécules étudiées	130

3. Les complexes de cuivre	131
3.1. Propriétés d'absorption	131
3.2. Efficacité en polymérisation radicalaire	132
3.3. Efficacité en polymérisation cationique	133
3.4. Efficacité en polymérisation hybride (radicalaire/cationique)	133
4. Les composés organiques avec des propriétés TADF	134
5. Conclusion	135

Partie 3: La photopolymérisation anionique

Généralités sur la Photopolymérisation anionique	160
1. Introduction	160
2. Les photogénérateurs de bases	160
3. Les superbases	161
4. Les polymérisations amorcées par les superbases	161
4.1. Polymérisation par ouverture de cycle	162
4.2. Polymérisation par couplage Thiol-X	162

De nouvelles photobases pour l'amorçage des réactions de polymérisation anionique dans le proche UV	165
1. Introduction	165
2. Les photobases étudiées	165
3. Propriétés photochimiques de PBG1 et PBG2	166
4. Efficacité des nouvelles PBG pour l'amorçage de la réaction de réticulation thiol/époxy ou thiol/vinylsulfone	167
5. Conclusion	168

Partie 4: De nouveaux photoamorceurs pour le domaine dentaire

Les silylglyoxylates: une nouvelle classe de photoamorceurs pour la polymérisation radicalaire dans le domaine dentaire	179
1. Introduction	179
2. Les structures étudiées	180
3. Les propriétés d'absorption	181
4. Efficacité en photopolymérisation radicalaire	183

4.1. Polymérisation d'échantillons minces (20 μm)	183
4.2. Polymérisation d'échantillons épais (1.4 mm)	184
4.2. Polymérisation d'échantillons très épais (6 mm) en présence de phosphine	185
5. Conclusion	186
Conclusion générale et perspectives	220
Partie expérimentale	224
1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	224
1.1. Généralités	224
1.2. Principe et dispositif expérimental	224
1.3. Préparation des formulations	226
2. Photolyse laser éclair	228
3. Résonance paramagnétique électronique	229
3.1. Principe	229
3.2. Dispositif expérimental	231
3.3. Capture et détection de radicaux: le mode «Spin Trapping»	232
4. Fluorimétrie stationnaire	235
5. Mesure des potentiels rédox	235
6. Spectre d'absorption UV-visible	236
7. Modélisation moléculaire	236

Bonne lecture

Tableau: Plan de la thèse

<p>Partie 1: Photopolymérisation radicalaire</p>	<p>Partie 2: Photopolymérisation cationique</p>	<p>Partie 3: Photopolymérisation anionique</p>	<p>Partie 4: De nouveaux photoamorceurs pour le domaine dentaire</p>
<p>Chapitre 1: Des dérivés de camphorquinone pour de meilleures performances dans le visible</p> <p>Chapitre 2: Les acylsilanes: De nouveaux photoamorceurs pour la polymérisation radicalaire sous irradiation visible</p> <p>Chapitre 3: Des dérivés de naphthalimide comme photoamorceurs de Type II monocomposant pour la polymérisation radicalaire sous lumière visible</p> <p>Chapitre 4: De nouveaux dérivés de dicétopyrrolopyrrole comme photoamorceurs de polymérisation radicalaire</p>	<p>Chapitre 1: Un nouveau sel d'iodonium basé sur une structure naphthalimide comme système photoamorceur monocomposant pour la polymérisation cationique et radicalaire</p> <p>Chapitre 2: Des systèmes photorédox avec des propriétés de fluorescence retardée pour la polymérisation cationique et radicalaire dans le visible</p>	<p>De nouvelles photobases pour l'amorçage des réactions de polymérisation anionique dans le proche UV</p>	<p>Les silylglyoxylates: une nouvelle classe de photoamorceurs pour la polymérisation radicalaire dans le domaine dentaire</p>

Introduction générale

Introduction générale

La polymérisation par voie photochimique se retrouve de nos jours au cœur de nombreux domaines industriels ^[1-5]. Le principe général consiste à transformer une résine liquide en un polymère en présence d'un système photoamorceur ^[6]. Ce dernier, sous l'effet d'une irradiation lumineuse génère des espèces réactives qui amorcent la réaction de polymérisation (**schéma 1**).

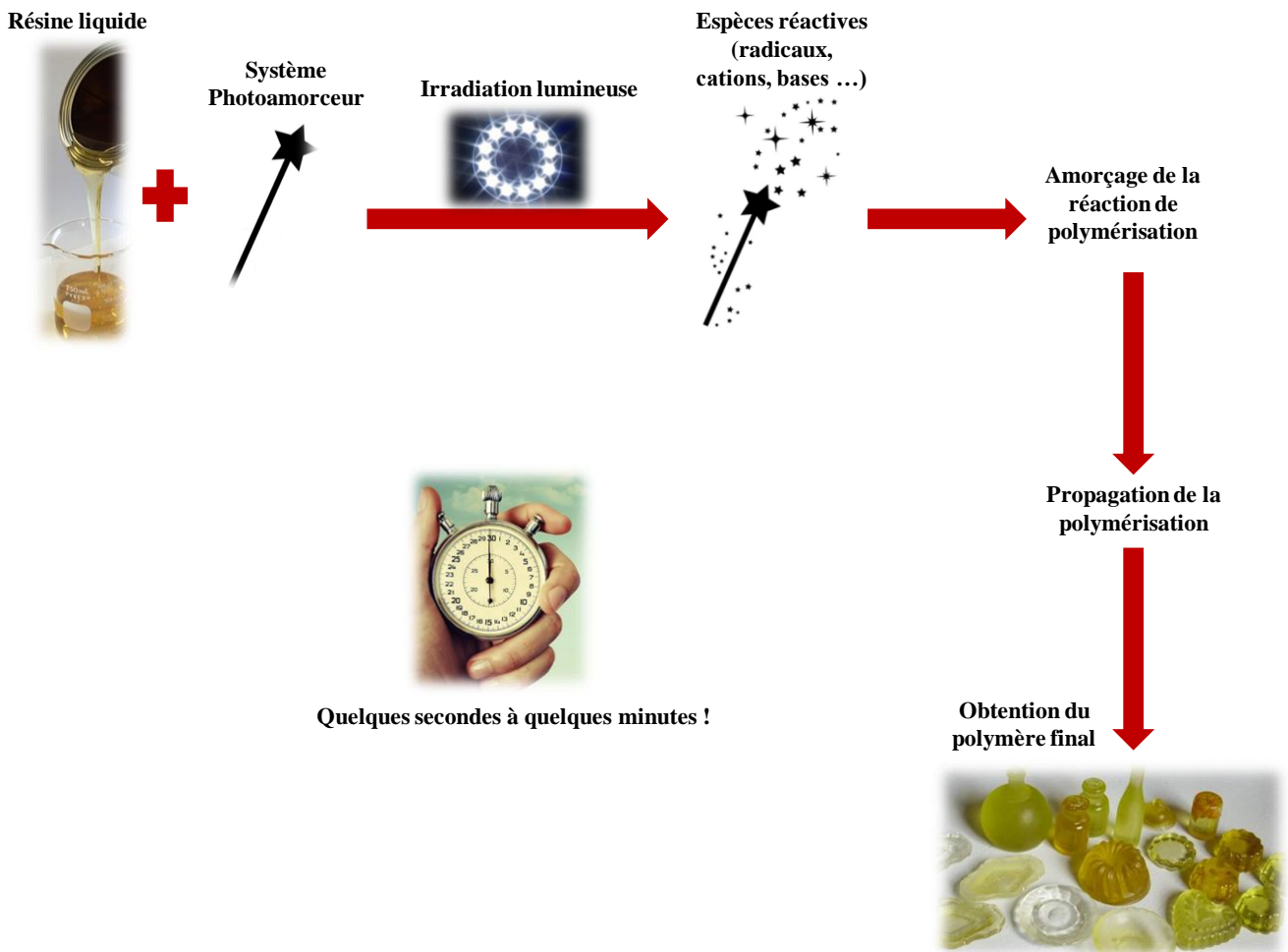


Schéma 1. Principe du processus de photopolymérisation.

Cette nouvelle génération de polymères synthétisés par voie photochimique présente plusieurs avantages comparés à leurs équivalents préparés par voie thermique:

- Leurs préparations impliquent moins d'énergie que les autres techniques de synthèse de matériaux polymères. Aucun besoin de chauffer, les réactions de photopolymérisation se déroulent sous irradiation à température ambiante avec des sources lumineuses consommant beaucoup moins d'énergie que les dispositifs de chauffage traditionnels.
- L'élaboration de polymères par voie photochimique est également plus avantageuse en terme de temps. Quelques secondes suffisent pour la génération des espèces réactives ainsi que pour la réaction d'amorçage de la polymérisation.
- Moins de Composés Organiques Volatils (COV) sont émis car la formulation ne contient que très peu, voire pas du tout, de solvant. De plus, la réaction ayant lieu à température ambiante cela limite encore l'émission de COV. De fait, le processus photochimique a l'avantage d'être beaucoup plus respectueux de l'environnement (classé technologie verte par la communauté européenne).
- Seules les zones insolées sont polymérisées permettant d'avoir un bon contrôle spatial de la polymérisation (eg. impression 3D, lithographie...).
- En agissant sur la longueur d'onde d'irradiation et/ou la concentration en photoamorceur, l'accès à des échantillons épais de polymères (jusqu'à quelques centimètres) est possible, ainsi qu'à l'élaboration de matériaux composites.
- Les polymères obtenus par voie photochimique présentent de bonnes propriétés physico-chimiques: une meilleure homogénéité, une bonne qualité de surface, l'absence d'odeur, une bonne résistance chimique...

De nos jours, les photopolymères sont omniprésents dans plusieurs domaines tels que les revêtements ^[7], la dentisterie ^[8], l'automobile ^[9], les implants chirurgicaux, les cosmétiques ^[10], les encres, les peintures, l'impression 3D, la microélectronique, l'holographie ^[11] ... L'accès aux polymères épais ou composites reste un défi majeur mais les premières applications arrivent déjà (**schéma 2**).



Schéma 2. Exemples de domaines d'application de la photopolymérisation.

Pour la plupart de ces domaines industriels, la polymérisation par voie photochimique utilise le rayonnement ultraviolet, technique largement connue sous le nom d'« UV curing ». Cependant, cette voie de synthèse des matériaux polymères est consommatrice d'énergie vu que les dispositifs d'irradiation nécessitent un certain temps de chauffage. De plus, la gamme des longueurs d'onde ultraviolettes est nocive pour la santé humaine (cancérogène). C'est ainsi qu'il faut maintenant proposer une alternative aux sources d'irradiation UV car elles risquent de ne plus être adaptées aux exigences environnementales (émission d'ozone, le mercure impliqué dans les lampes à vapeur de mercure) et énergétiques actuelles.

De ce fait, l'utilisation de la lumière visible pour les processus de polymérisation est apparue comme une alternative aux lampes UV utilisées usuellement. La lumière visible présente plusieurs avantages comparée à la lumière ultra-violette. En effet, une faible nocivité a été constatée ainsi qu'une faible consommation énergétique (notamment si elle est associée à l'utilisation des Diodes ElectroLuminescentes (DEL) ou « Light Emitting Diode » (LED) dont la consommation énergétique est particulièrement faible comparée aux autres types de lampes).

Afin de pouvoir faire la transition entre les dispositifs d'irradiation UV et ceux émettant dans le visible (ou même le proche UV), le système photosensible est la clé de voûte. Celui-ci génère les espèces réactives (radicaux, cations, anions, acides ...) et détermine la vitesse de la réaction d'amorçage du processus de polymérisation ainsi que souvent les propriétés finales du matériau polymère (eg. taux de conversion ...).

Des études ont déjà portées sur le développement de systèmes photoamorceurs dans le visible. Cependant, très peu d'entre eux se sont avérés efficaces car ils nécessitent souvent des intensités lumineuses beaucoup trop élevées.

Face à la problématique de transition de l'irradiation UV vers le visible, l'objectif de ce travail de thèse est de se consacrer au développement de nouveaux systèmes photoamorceurs plus respectueux de l'environnement et efficaces pour amorcer des réactions de polymérisation radicalaire, cationique ou encore anionique dans des conditions douces. Les thématiques principales de ce travail de thèse s'articulent essentiellement sur trois axes :

- Le développement de nouvelles familles de photoamorceurs ayant des chromophores absorbant dans le visible (390-800 nm) avec pour objectif de transposer ces nouvelles structures pour des applications industrielles.
- L'utilisation de diodes électroluminescentes (LED). Cette nouvelle génération de dispositifs d'irradiation se distingue par une faible consommation d'énergie et une longue durée de vie. Les LEDs sont également moins chères, plus compactes, faciles d'utilisation et surtout n'émettent pas d'ozone et n'impliquent pas de mercure.
- Le développement de systèmes photoamorceurs solubles dans l'eau pour la formation de réseaux polymères dans des milieux aqueux. La finalité de cette approche est de s'affranchir des solvants organiques lors de l'élaboration des polymères.

Pour l'ensemble des systèmes photoamorceurs développés à partir des nouveaux chromophores, les mécanismes réactionnels ont été établis en utilisant différentes techniques spectroscopiques. La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) a permis de déterminer la nature des radicaux libres formés lors de l'irradiation. La spectroscopie UV-visible a été utilisée pour la mesure des spectres d'absorption ainsi que pour les expériences de photolyse en solution. Parallèlement, la spectroscopie de fluorescence nous a servi pour mesurer les constantes d'interaction des chromophores avec différents additifs. Les cinétiques de photopolymérisation par voie radicalaire (« Free Radical Polymerization » en anglais ou FRP), cationique (« Cationic

Polymerization » ou CP) ou encore anionique (« Anionic Polymerization » ou AP) ont pu être suivies en présence des nouveaux systèmes photoamorceurs développés pour différentes sources (en particulier LED) visibles ou proche UV grâce à la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (RT-FTIR) en temps réel.

Le manuscrit s'articulera autour de quatre grandes parties: les trois premières à caractère académique tandis que la quatrième partie portera sur une étude de nouveaux systèmes photosensibles dans le visible pour une application dans le domaine dentaire.

Les trois premières parties porteront sur l'étude de l'efficacité des nouveaux chromophores synthétisés en collaboration avec l'Institut de Chimie Radicalaire de Marseille dans le cadre du projet de recherche « Photoredox » financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR). Elles sont associées aux trois grands types de polymérisation (partie 1: radicalaire, partie 2: cationique, partie 3: anionique).

- La première partie concerne la photopolymérisation **radicalaire** de résines acryliques ou méthacryliques sous irradiation visible avec des LEDs et en présence de différentes familles de photoamorceurs. Cette partie se décompose en quatre chapitres:
 - i) Les dérivés de camphorquinone.
 - ii) Les acylsilanes.
 - iii) Les dérivés de naphthalimide.
 - iv) Les colorants dérivés de dicétopyrrolopyrrole.
- La deuxième partie porte sur la photopolymérisation **cationique** de résines époxydes. Elle se divise en deux chapitres:
 - i) Un nouveau sel d'iodonium basé sur une structure naphthalimide comme système photoamorceur monocomposant pour la polymérisation cationique et radicalaire.
 - ii) Des systèmes photorédox avec des propriétés de fluorescence retardée pour la polymérisation cationique et radicalaire dans le visible.
- La troisième partie est dévolue à la polymérisation **anionique** amorcée par voie photochimique dans le proche UV en présence de générateurs de bases également appelés photobases.

La quatrième partie décrira l'étude spécifique de systèmes développés pour une utilisation dans le domaine dentaire. Ce deuxième volet est consacré à l'étude d'une nouvelle classe de photoamorceurs basée sur une structure silyl glyoxylate. Cette nouvelle famille est caractérisée par une excellente réactivité pour la polymérisation radicalaire ainsi que ses propriétés de blanchiment remarquables.

Des parties bibliographiques ont été incluses au début de chaque partie pour une lecture plus aisée.

Les différentes méthodes spectroscopiques utilisées pour l'étude des mécanismes réactionnels, pour le suivi des cinétiques de polymérisation, ainsi que les techniques de caractérisation des matériaux obtenus sont décrites en détails dans l'annexe à la fin de ce manuscrit.

Références:

- [1] M. Bouzrati-Zerelli, M. Maier, C.P. Fik, C. Dietlin, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, J.E. Klee, J.Lalevée, *Polym. Int*, **2016**, 66, 504-511.
- [2] E. Smela, G. Zuccarello, H. Kariis, B. Liedberg, *Langmuir*, **1998**, 14, 2970-2975.
- [3] Y. Zhu, A. R. Rabindranath, T. Beyerlein, B. Tieke, *Macromolecules*, **2007**, 40, 6981-6989.
- [4] M. A. H. Alamiry, A. Harriman, A. Haeefe, R. Ziessel, *ChemPhysChem*, **2015**, 16, 1867-1872.
- [5] P.-T. Wu, F. S. Kim, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 4618-4624.
- [6] J.P. Fouassier, J.Lalevée. *Photoinitiators for polymer synthesis: Scope, Reactivity, and efficiency*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**.
- [7] L. Wu, J. Baghdachi. *Functional polymer coatings: Principles, methods, and applications*, Wiley series on polymer engineering and technology, **2015**.
- [8] M. Bouzrati-Zerelli, M. Maier, C. Dietlin, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, J.E. Klee, J. Lalevée, *Dental Materials*, **2016**, 32, 1226-1234.
- [9] J.M. Garcès, D.J. Moll, J. Bicerano, R.Fibiger, D.G. McLeod, *Advanced Materials*, **2000**, 12, 1835-1839.
- [10] S.E. Morgan, K.O. Havelka, R.Y. Lochhead. *Cosmetic Nanotechnology: Polymers and Colloids in Cosmetics*, *ACS Symposium Series*, **2007**, 961.
- [11] J.R. Lawrence, F.T. O'Neill, J.T. Sheridan. *International Journal for Light and Electron Optics*, **2001**, 112, 449-463.

Rappels bibliographiques

Rappels Bibliographiques

Le développement de nouveaux systèmes photoamorceurs est au cœur de ces travaux de thèse de part l'importance de ces derniers dans le procédé de photopolymérisation. En effet, le processus de polymérisation par voie photochimique repose sur l'excitation lumineuse de ces molécules générant des espèces réactives (radicaux, cations, anions...) pour amorcer la réaction de polymérisation.

De fait, une meilleure compréhension de la réactivité des systèmes photoamorceurs nécessite une bonne connaissance des différents processus impliqués notamment en soumettant des molécules photosensibles à la lumière.

1. Activation du photoamorceur

1.1. Absorption de la lumière par une molécule ^[1]

Les propriétés d'absorption d'une molécule dépendent essentiellement de sa structure chimique. En fonction des différents groupements chromophores qu'elle contient ^[2,3], son absorption se situe soit dans l'UV, le visible ou dans le proche infrarouge. La densité optique (DO) à une longueur d'onde définie reflète les propriétés d'absorption d'une molécule photosensible qui sont décrites par la loi de Beer-Lambert : $DO = \epsilon.l.C$ où l est la longueur du parcours optique pour la mesure d'absorption (en cm), C la concentration en mol/L de la molécule analysée et ϵ le coefficient d'extinction molaire en $\text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$.

1.2. Les orbitales moléculaires et les niveaux d'énergie ^[1]

Une molécule est généralement décrite en termes d'orbitales moléculaires (OM) et d'états électroniques ou niveaux d'énergie. Les orbitales moléculaires d'une liaison chimique entre deux atomes peuvent être construites à partir des orbitales atomiques (OA) en utilisant le concept LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals). L'énergie d'un état donné est déterminée en faisant la somme des énergies des différents électrons localisés sur les OMs. En général, une molécule organique présente cinq types d'OM : n (non liante), π ou σ (liante) et π^* ou σ^* (anti-liante).

1.3. Les transitions électroniques dans une molécule ^[1]

Lors de l'absorption de la lumière par une molécule, le champ électromagnétique de la lumière incidente interagit avec le nuage électronique (OM) de la molécule. L'absorption d'un

photon d'énergie $E = h \cdot \nu$ (où h est la constante de Planck et ν est la fréquence de l'onde électromagnétique) est alors à l'origine du passage d'un électron de l'état fondamental (S_0) vers un état excité ($S_1, S_2 \dots$). Cela correspond à la transition d'un électron d'une orbitale occupée à une orbitale vacante, en général de l'orbitale la plus haute occupée (Highest Occupied Molecular Orbital «HOMO») à l'orbitale la plus basse vacante (Lowest Unoccupied Molecular Orbital «LUMO»), dans le cadre d'une transition $S_0 \rightarrow S_1$.

Trois transitions sont essentiellement observées ^[4]:

- **Transition $n\pi^*$:**

Cette transition est observée entre une orbitale non liante n et une orbitale anti-liante π^* avec des symétries différentes. Ce type de transition est observé dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres (N, O, S ...) appartenant à un système insaturé tels que les carbonyles. Pour une transition $n\pi^*$, l'absorption est généralement localisée aux alentours de 300-380 nm.

- **Transition $\pi\pi^*$:**

Cette transition est symétriquement autorisée. Elle correspond au passage d'un électron d'une orbitale liante π à une orbitale anti-liante π^* . Elle est observable pour les molécules ayant une double liaison isolée ou des systèmes π étendus. Les coefficients d'extinction molaires sont généralement très élevés et les longueurs d'onde dépendent de la taille du système π . Une délocalisation plus importante conduit à un effet bathochrome (absorption pour des longueurs d'onde plus grandes).

- **Transition à transfert de charge (CT) :**

Cette transition est constatée dans le cas des molécules fortement délocalisées et polarisées. L'énergie d'excitation est alors délocalisée sur toute la molécule. Les coefficients d'absorption sont très élevés et la bande d'absorption associée à cette transition présente un décalage bathochrome comparée à celle de la même structure non substituée. Cette transition optique est observée dans le cas de molécules organiques présentant à la fois un donneur et un accepteur d'électron. En occurrence, un électron passe de l'HOMO localisée principalement sur le donneur vers la LUMO localisée particulièrement sur l'accepteur.

Une fois excité, un photoamorceur peut être le siège de plusieurs processus photochimiques jusqu'à son retour à l'état fondamental. Les différentes étapes par lesquelles passe un photoamorceur à l'état excité sont décrites par le diagramme de Perrin-Jablonski.

2. Le diagramme de Perrin-Jablonski ^[1]

Les différents niveaux énergétiques électroniques d'une molécule ainsi que les transitions radiatives et non radiatives sont détaillés à l'aide du diagramme de Perrin-Jablonski (**Figure 1**).

Une transition est dite radiative s'il y a un photon impliqué dans le processus alors qu'elle est dite non radiative dans le cas contraire. Suite à une excitation lumineuse de l'état fondamental S_0 , un état excité triplet T_1 peut être généré à partir de l'état singulet S_1 grâce au croisement intersystème.

La transition S_1 vers T_1 est en compétition avec d'autres modes de désactivation de S_1 à S_0 soit par fluorescence (émission d'un photon), soit par conversion interne (en dissipant de la chaleur).

La désactivation de l'état triplet peut avoir lieu au travers d'un croisement intersystème ou par phosphorescence en émettant un photon.

Ces différents phénomènes photophysiques ont lieu sans aucune modification chimique de la molécule. Parallèlement, d'autres processus, cette fois photochimiques, peuvent se produire à partir des états excités S_1 ou T_1 , et être à l'origine de la formation d'espèces réactives (radicaux, cations, anions) pouvant amorcer la réaction de photopolymérisation.

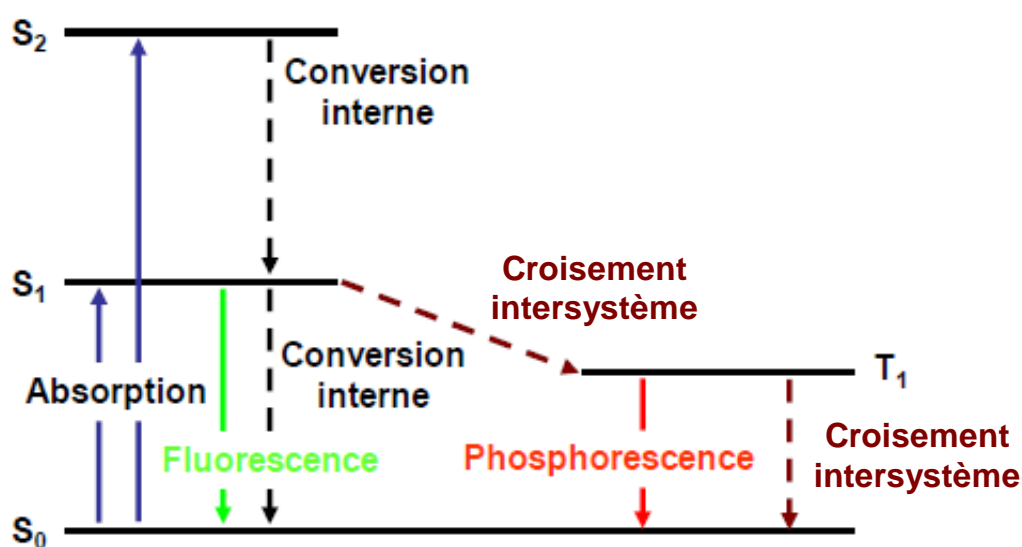


Figure 1. Diagramme de Perrin-Jablonski ^[5].

3. Cinétiques de désactivation des états excités ^[1]

Chaque processus décrit dans le diagramme de Perrin-Jablonski correspond à une réaction cinétique du premier ordre, caractérisée par une constante de vitesse k . Par exemple, pour une disparition d'un état excité par un croisement intersystème (CIS), la constante k_{CIS} est exprimée par la relation suivante : $d[S_1]/dt = -k_{CIS} \cdot [S_1]$

Cette relation est aussi valable pour les autres processus, fluorescence (F) et conversion interne (CI).

La durée de vie d'un état excité S_1 s'exprime selon l'équation :

$$1/\tau_s^0 = k_{CIS} + k_F + k_{CI}$$

Le rendement quantique des processus photophysiques est donné par le produit de la constante de désactivation et la durée de vie de l'état excité. Par exemple, le rendement quantique de la réaction de croisement inter-système s'exprime: $\Phi_{CIS} = k_{CIS} \cdot \tau_s^0$

La somme de l'ensemble des rendements quantiques des phénomènes de fluorescence, croisement inter-système et de conversion interne est égale à 1 ($\Phi_{CIS} + \Phi_F + \Phi_{CI} = 1$).

L'ajout d'un additif (amine, sel d'iodonium...) à la molécule photosensible peut être à l'origine d'une interaction (appelée « quenching »). Cette interaction provoque la désactivation de l'état excité au travers d'une réaction chimique. Cette réaction de désactivation obéit généralement à la loi de Stern-Volmer : $1/\tau_s = 1/\tau_s^0 + k_q \cdot [Q]$ (où Q est le désactivateur aussi appelé « quencheur »).

Références:

- [1] J.P. Fouassier, J. Lalevée. Photosensitive systems in *Photoinitiators for Polymer Synthesis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**, 74-80.
- [2] R.P. Wayne. *Principles and applications of photochemistry*, Oxford science and publications, Oxford, **1988**.
- [3] N.J. Turro. *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin, New York, **1978** and **1990**.
- [4] N. Zivic. «Synthèse de Naphtalimides et Dicétopyrrolopyrroles Originaux pour les Photopolymérisations Radicalaire et Cationique dans des Conditions d'Irradiation Douces », Université d'Aix-Marseille, *thèse de doctorat*, **2017**.
- [5] C. Coelho. « Fluorescence et propriétés photochimiques des matières organiques naturelles », Université Blaise Pascal, *thèse de doctorat*, **2012**.

Partie 1:

La photopolymérisation radicalaire

Généralités sur la Photopolymérisation Radicalaire

1. Introduction

Les réactions de polymérisation radicalaire sont largement utilisées dans de nombreux domaines industriels tels que les adhésifs, les encres d'imprimerie, les résines dentaires, les revêtements ... En particulier, la photopolymérisation radicalaire représente environ 80% en part de marché des résines photopolymérisables.

Plusieurs laboratoires se sont penchés sur ce type de photopolymérisation vu la diversité des applications des polymères obtenus par cette voie ainsi que les avantages par rapport aux autres modes de synthèse. En effet, la photopolymérisation radicalaire est un processus souvent rapide (quelques secondes à quelques minutes). De plus, le choix de monomères est large. En outre, le polymère obtenu présente de meilleures propriétés finales (adhésion, résistance chimique ...).

2. Principe

Le principe de la photopolymérisation radicalaire repose sur la transformation d'une résine liquide en un polymère solide sous l'effet d'une irradiation lumineuse. Les étapes de la photopolymérisation radicalaire sont communes à celles de son homologue thermique, la seule différence étant l'étape d'amorçage où les radicaux sont cette fois générés sous l'effet de l'énergie lumineuse.

3. Mécanismes réactionnels ^{[1][2]}

La photopolymérisation radicalaire concerne de larges familles de monomères organiques insaturés telles que les acrylates, les méthacrylates ou encore les styréniques ...

Le frein majeur à ce type de polymérisation réside dans la présence de dioxygène (O_2) dans le milieu ambiant. En effet, le dioxygène est à l'origine de la désactivation des états excités du photoamorceur et des radicaux amorceurs. En effet, la présence d' O_2 ralentit, voire même dans certains cas empêche le démarrage de la réaction de polymérisation. Ce phénomène est appelé l'inhibition par l'oxygène. Il constitue un verrou important à la photopolymérisation.

Afin d'obtenir un polymère par voie photochimique et en présence d'un photoamorceur, le processus est constitué de trois étapes importantes: l'amorçage, la propagation et la terminaison (**Schéma 1**).

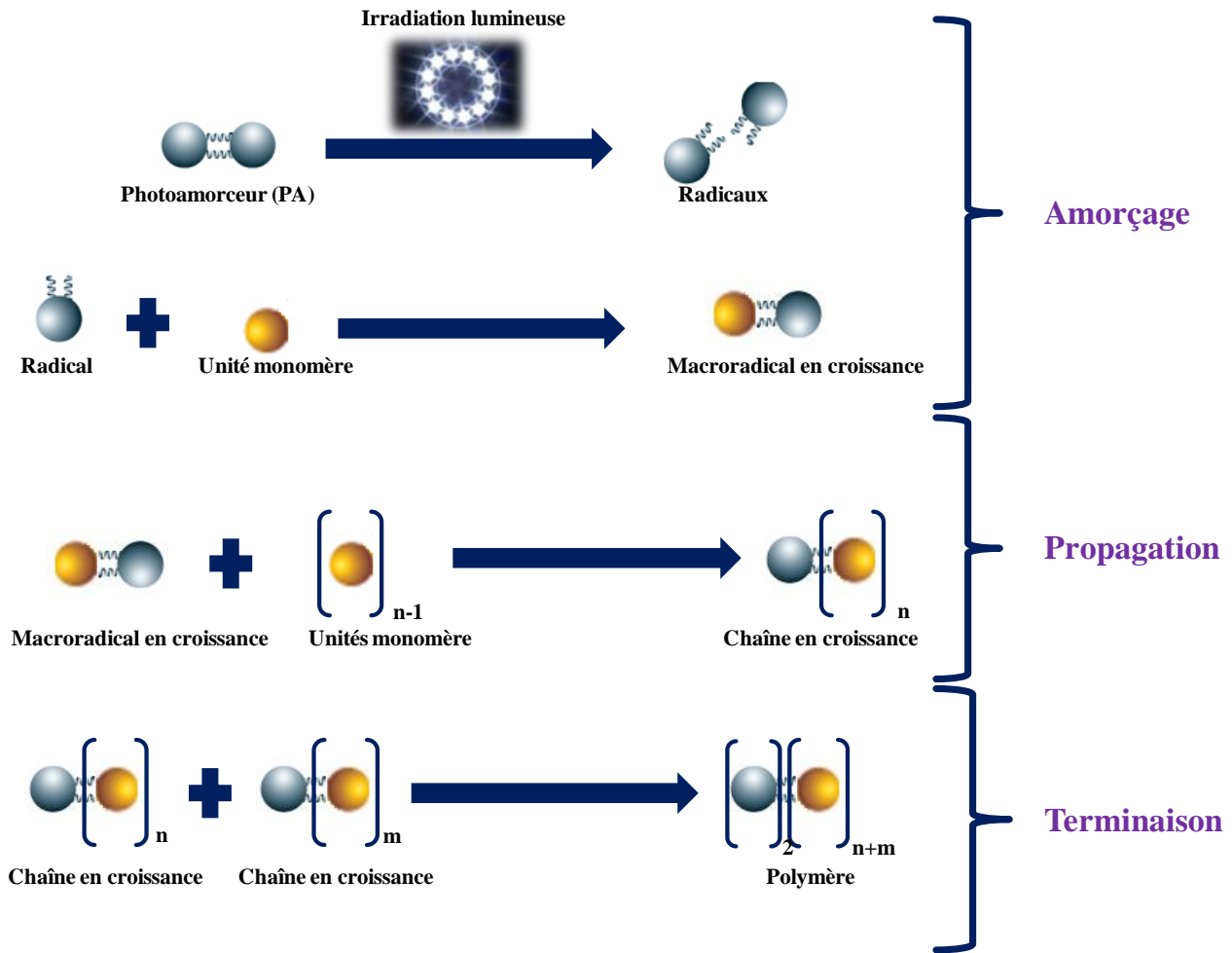
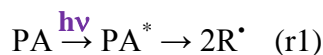


Schéma 1. Etapes de la photopolymérisation radicalaire.

3.1. L'amorçage ^{[1][2]}

Cette étape est composée de deux processus. Dans un premier temps et sous l'effet de l'irradiation, le photoamorceur (PA) passe de son état fondamental à un état excité ^{*}PA. Ensuite, ce dernier se décompose soit par coupure homolytique (PA de Type I), soit par un transfert d'hydrogène entre l'état excité du PA et un donneur d'hydrogène (PA de Type II) pour générer des radicaux amorceurs (r1). Dans une deuxième étape, les radicaux formés réagissent avec une première unité monomère pour former un macroradical en croissance RM^{*} (r2).



Le rendement quantique d'amorçage Φ_i est défini comme étant le nombre de chaînes polymères amorcées par nombre de photons absorbés et s'exprime suivant l'équation (Eq. 1):

$$\Phi_i = \Phi_{\alpha} \cdot k_i [M] / (k_i [M] + k_r) \quad (\text{Eq. 1})$$

Où:

Φ_{α} : est le rendement quantique de coupure (Type I) ou en radicaux (Type II);

k_i : est la constante de vitesse d'addition du radical primaire sur la première unité monomère ;

$[M]$: est la concentration en monomère;

k_r : est la constante de vitesse de désactivation des radicaux.

La vitesse d'amorçage est définie par l'équation (Eq. 2) :

$$R_a = \Phi_i \cdot I_{abs} \cdot S/V \quad (\text{Eq. 2})$$

Avec :

R_a : est la vitesse d'amorçage (en $M^{-1} \cdot s^{-1}$) ;

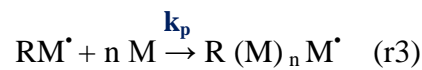
I_{abs} : est la quantité de lumière absorbée par le PA par unité de temps et de surface ;

S : est la surface illuminée ;

V : volume illuminé.

3.2. La propagation ^{[1][2]}

Cette étape est constituée d'additions successives d'unités monomères sur le macroradical en croissance (r3).



La constante de vitesse de propagation k_p est reliée directement à la vitesse de propagation R_p par la relation (Eq. 3) :

$$R_p = -d[M]/dt = k_p \cdot [M][RM^{\bullet}] \quad (\text{Eq. 3})$$

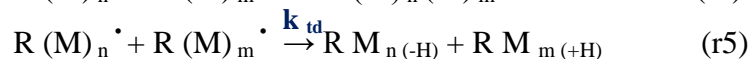
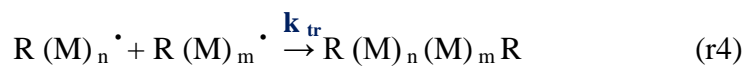
Où : $[M]$ est la concentration en monomère ;

$[RM^{\bullet}]$ est la concentration en radicaux RM^{\bullet} .

3.3. La terminaison ^{[1][2][3]}

La dernière étape consiste à terminer la polymérisation, en fonction des conditions expérimentales, par une réaction soit mono, soit bimoléculaire.

La terminaison bimoléculaire s'effectue au travers de la recombinaison de deux chaînes polymères en croissance. Cette réaction est d'autant plus favorable que la taille des radicaux présente soit peu d'encombrement stérique (r4) soit une possibilité de dismutation (r5).



Avec: k_{tr} est la constante de vitesse de terminaison par recombinaison;

k_{td} est la constante de vitesse de terminaison par dismutation.

Dans le cas d'une terminaison bimoléculaire, la constante de vitesse de terminaison est donnée par la relation : $k_t = k_{tr} + k_{td}$.

La vitesse de terminaison V_t est définie par la formule : $V_t = k_t [M^*]^2$

La terminaison monomoléculaire peut avoir lieu quand le milieu réactionnel devient très visqueux ou rigide. De ce fait, la diffusion du monomère restant vers les centres réactifs de la polymérisation n'est plus possible. Ainsi, les chaînes polymères en croissance sont emprisonnées dans le réseau polymère et la polymérisation est alors arrêtée (dans ce cas, la conversion finale du monomère est toujours inférieure à 100%).

4. Les systèmes photoamorceurs conventionnels

Les photoamorceurs de polymérisation radicalaire présentent en général de bonnes propriétés d'absorption dans la gamme des longueurs d'onde de l'ultra-violet (UV). Différentes familles de molécules photosensibles sont actuellement utilisées dans divers domaines industriels. Elles sont classées en deux grandes familles selon leurs mécanismes d'amorçage : les photoamorceurs de Type I et les photoamorceurs de Type II [2].

4.1. Photoamorceurs de Type I [2] [4] [5] [6]

Les photoamorceurs de Type I sont des molécules capables de générer des radicaux libres suite à une irradiation lumineuse, par simple coupure homolytique. Il s'agit communément de cétones aromatiques ayant des propriétés d'absorption typiquement situées dans la région spectrale 320-330 nm.

Les familles de photoamorceurs de Type I les plus connues sont les α -hydroxyalkylacétophénones, les benzoïnes éthers, les oxydes d'acylphosphine et les α -aminocétones [6] [7]. Un exemple de chaque famille est représenté dans la **Figure 1**. Les coupures ayant lieu sous irradiation sont également indiquées sur cette figure.

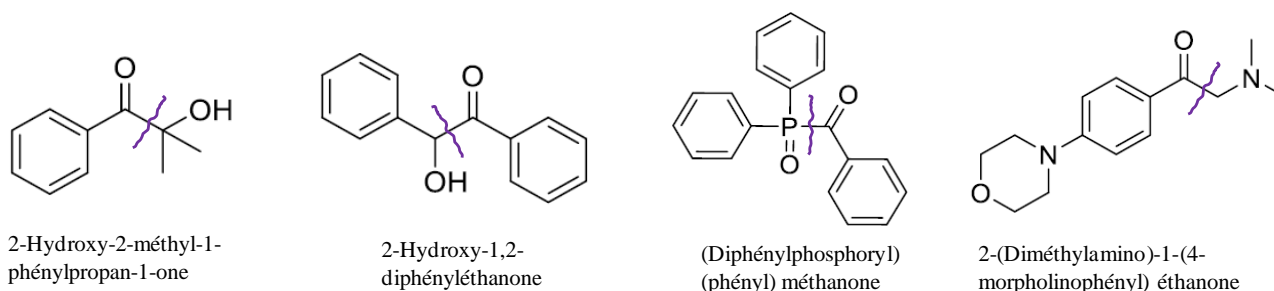


Figure 1. Exemples de photoamorceurs de Type I.

La formation de radicaux est obtenue à partir de l'état excité de la molécule photosensible soit:

- Par coupure de la liaison en position α par rapport au groupement carbonyle (exemple de la décomposition de la benzoïne (**schéma 2**)):

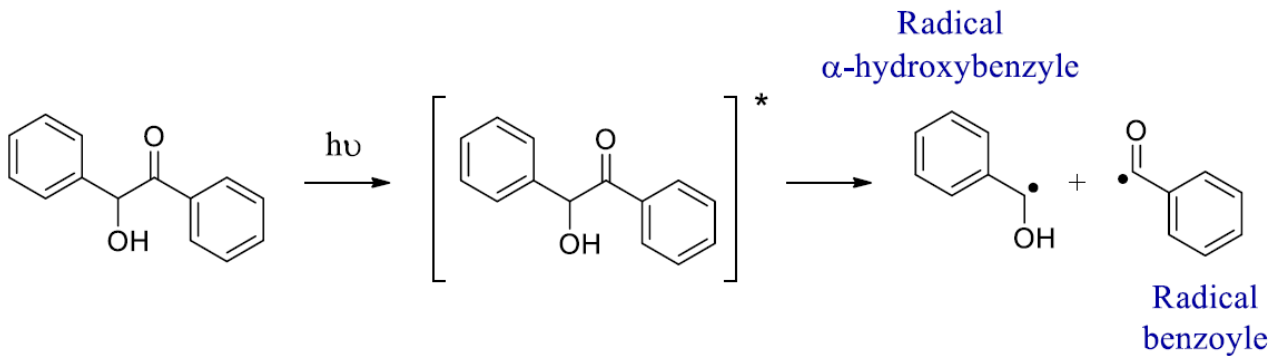


Schéma 2. Formation des radicaux amorceurs à partir d'un photoamorceur de Type I (coupure en α).

Le radical benzoyle ainsi formé est connu pour être efficace pour l'amorçage des réactions de polymérisation radicalaire des monomères acryliques et vinyliques. Par ailleurs, le radical α -hydroxybenzyle, est également impliqué dans l'amorçage de la réaction de polymérisation. Plusieurs études ont porté sur l'utilisation des dérivés de benzoïne comme photoamorceurs de Type I. Des résultats intéressants ont démontré leurs efficacités dans les polymérisations des monomères styréniques grâce à leur rendement élevé en radicaux amorceurs ^[1].

Soit:

- Par la coupure en position β du groupement carbonyle (exemple de la décomposition du 2,2-trichloro-4-tert-butyl acétophénone (**schéma 3**)) :

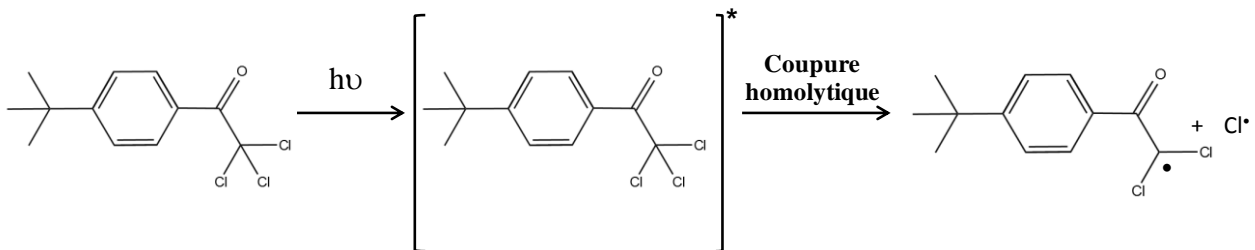


Schéma 3. Formation des radicaux amorceurs à partir d'un photoamorceur de Type I (coupure en β).

4.2. Photoamorceurs de Type II ^{[2] [4] [5] [6]}

Contrairement aux photoamorceurs de Type I, les photoamorceurs de Type II réagissent en deux étapes successives après une excitation lumineuse. C'est une réaction d'amorçage bimoléculaire car elle nécessite la présence d'un donneur d'hydrogène (DH) en plus du photoamorceur.

Certaines cétones aromatiques comme la benzophénone (absorption vers 230-340 nm) ou les dérivés de thioxanthone (absorption vers 330-400 nm) sont connues comme photoamorceurs de Type II dans l'UV (**Figure 2**). Ces composés sont utilisés pour les résines photoréticulables.

Un autre exemple de photoamorceur de Type II est la camphorquinone (CQ), qui est utilisée essentiellement dans le domaine de la dentisterie et présente une absorption dans la gamme des longueurs d'onde du visible (essentiellement entre 400-500nm).

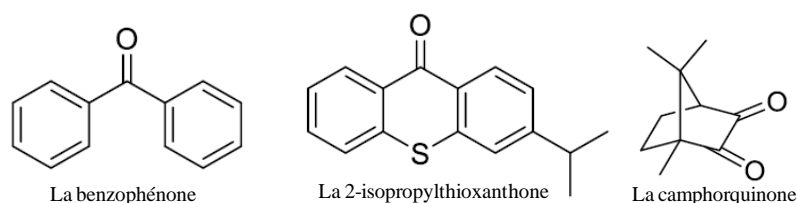


Figure 2. Exemples de photoamorceurs de Type II.

Les radicaux sont formés suite à l'arrachement d'hydrogène par le photoamorceur à l'état excité sur le donneur (DH) tel qu'un éther ou un alcool. Dans d'autres cas, les radicaux sont produits par un transfert d'électron suivi d'un transfert de proton entre le donneur d'hydrogène et le *PA comme dans le cas d'une amine (AH) ^{[2] [8]} ou d'un thiol (**Figure 3**) ^[9].

Parmi les donneurs d'hydrogène les plus utilisés, on peut citer les composés porteurs d'hydrogène en α d'un atome d'oxygène (les éthers aliphatiques), d'un azote (les amines aliphatiques ou aromatiques tertiaires), d'un soufre (les thioéthers) ou encore les thiols (S-H) ^[10].

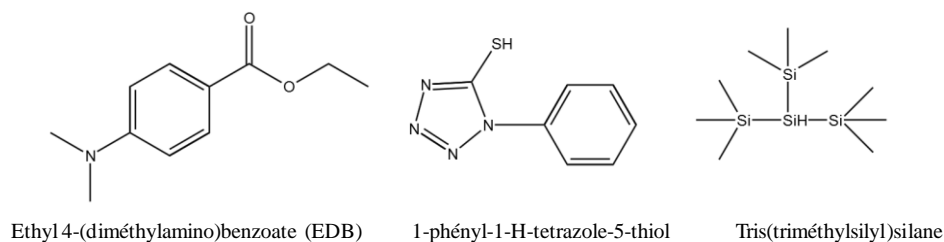


Figure 3. Exemples de donneurs d'hydrogène (co-amorceurs).

4.2.1. Mécanisme par arrachement d'hydrogène

Le mécanisme d'amorçage s'effectue en une seule étape par un transfert d'hydrogène entre l'état excité du photoamorceur et le donneur d'hydrogène pour former des radicaux. Dans le cas des dérivés de benzophénone ou de thioxanthone, leurs états excités triplets réagissent avec le donneur d'hydrogène (DH) pour former un radical cétyle et un radical alkyle (D^\bullet) (**schéma 4**). L'amorçage de la réaction de polymérisation radicalaire se fait grâce au radical alkyle car le radical cétyle est essentiellement inactif (stabilisé par délocalisation et encombré stériquement) ^[7] et disparaît par réaction de couplage ou par réaction de terminaison avec les chaînes polymères en croissance ^{[6] [11]}.

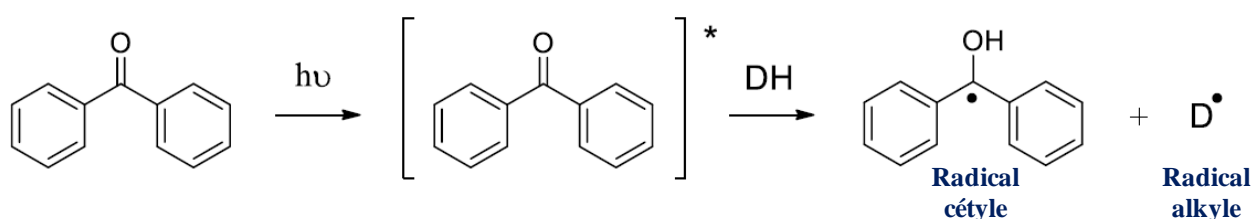


Schéma 4. Formation de radicaux par un mécanisme d'arrachement d'hydrogène.

4.2.2. Mécanisme par transfert d'électron suivi de proton

Il existe un autre mécanisme d'amorçage pour les photoamorceurs de Type II. Il s'agit d'une génération de radicaux en deux étapes: dans un premier temps, l'état excité du photoamorceur réagit avec le donneur d'hydrogène par un transfert d'électron. Puis, l'exciplexe formé se désactive par un transfert de proton pour former des radicaux. C'est le cas de la camphorquinone, du rose Bengale ou encore de la benzophénone en présence d'une amine tertiaire (**schéma 5**) ^{[2] [4] [6]}.

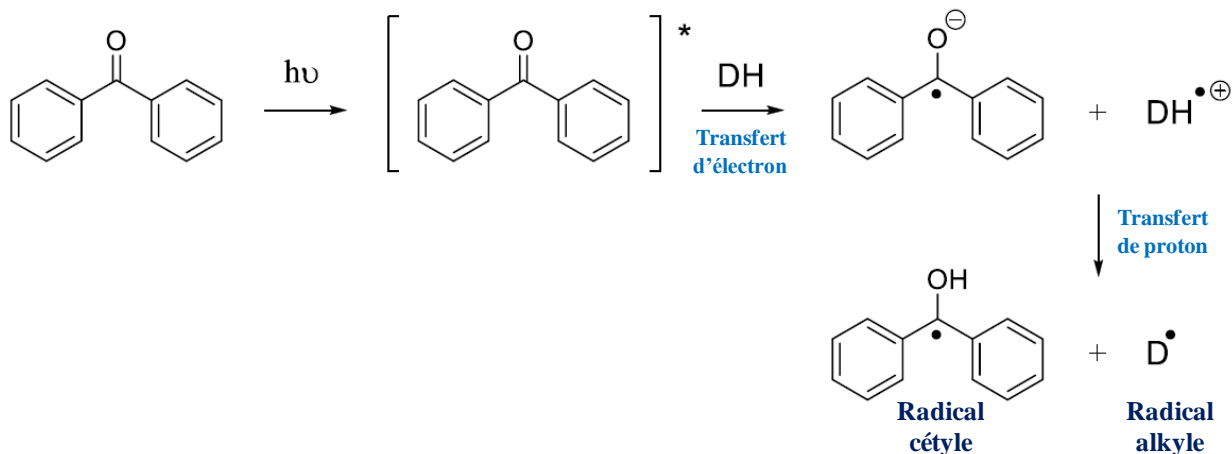


Schéma 5. Formation de radicaux par un mécanisme de transfert d'électron suivi de proton.

5. L'inhibition par l'oxygène

L'effet inhibiteur de l'O₂ pour les réactions de polymérisation radicalaire a été largement reporté dans la littérature. L'O₂ est reconnu pour son efficacité à générer les radicaux peroxydes (ROO[•]) stables [12]. Ainsi, sa présence risque de porter préjudice à la réaction de polymérisation radicalaire en augmentant la période d'induction liée à la consommation de l'oxygène dans le milieu. Elle peut également être à l'origine de la diminution de la vitesse d'amorçage car la formation des radicaux amorceurs se trouve en compétition avec des processus de désactivation des états excités en présence d'O₂ (**Schéma 6**). En effet, O₂ réagit très rapidement (souvent de manière diffusionnelle) sur les états excités singulets et triplets. Il réagit par un transfert d'énergie [6] pour provoquer une désactivation physique du ^{*}PA qui retourne à l'état fondamental PA. En parallèle, O₂ réagit sur les radicaux R[•] et RM[•] pour les convertir en peroxydes (ROO[•] ou RMOO[•]) dépourvus de toute activité amorçante [13] [14] [15].

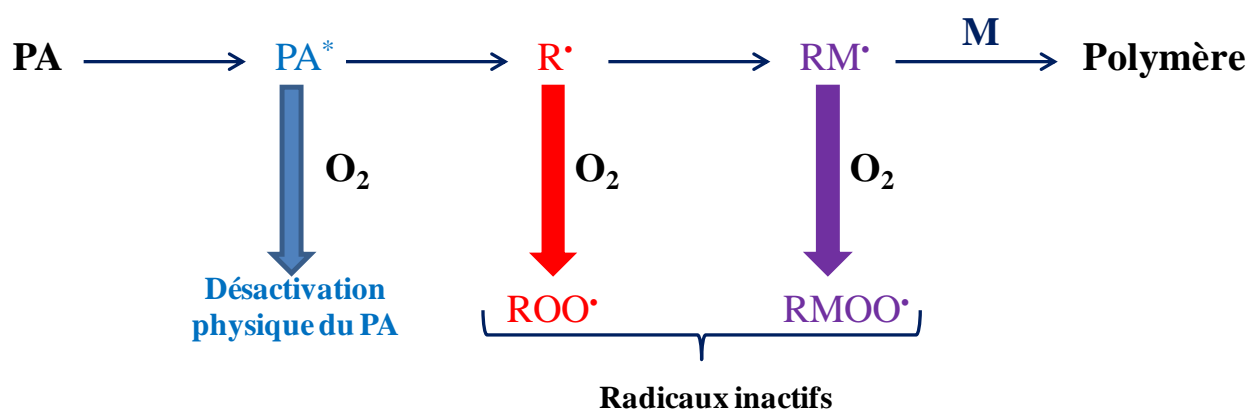


Schéma 6. Les processus d'inhibition par l'oxygène à diverses étapes d'une réaction de photopolymérisation radicalaire.

Cette inhibition par O₂ a différentes répercussions sur les réactions de polymérisation radicalaire telles que la réduction de la longueur de chaîne polymère ainsi que l'obtention de polymères avec des surfaces collantes (taux de conversion finaux plus faibles).

Ces différents effets de l'oxygène sur les cinétiques de polymérisation radicalaire ont été mis en évidence à l'aide de la Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier en temps réel (RT-FTIR) [16] [17] [18].

Afin de remédier à ce problème d'inhibition par l'oxygène, différentes stratégies ont été adoptées [2] [19] :

- En purgeant la formulation avec un gaz inerte (azote [20], argon, dioxyde de carbone [21]).

- Par utilisation d'une barrière physique pour empêcher l'oxygène de pénétrer dans le milieu réactionnel pendant le processus de photopolymérisation radicalaire (polymériser en laminé: entre deux feuilles de polypropylène par exemple ^[22]).
- Par une consommation rapide de l'oxygène résiduel dans la formulation en rajoutant des additifs adéquats tel que les amines ^[23], les thiols, les boranes ou encore des monomères particuliers.
- En utilisant des phosphates ou des phosphines (PH) telles que la triphénylphosphine ^[24] ^[25] afin de piéger les radicaux peroxydes inactifs et les reconvertir en radicaux amorceurs.

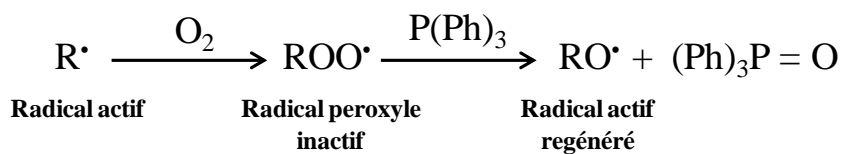


Schéma 7. Processus de régénération des radicaux actifs en présence d'une phosphine (P(Ph)₃).

- Par ajout de silanes ou de boranes ^[26]^[27] pour améliorer l'efficacité des systèmes photoamorceurs sous air. Les peroxydes sont alors piégés par le silane par une réaction d'arrachement d'hydrogène et de nouveaux radicaux silyles, efficaces pour l'amorçage de la réaction de polymérisation radicalaires, sont alors formés.

Cependant, ces différentes approches ne sont toujours pas extrapolables aux milieux industriels. C'est ainsi que le développement de nouveaux systèmes photoamorceurs très efficaces pour l'amorçage des réactions de photopolymérisation radicalaire en milieu aéré est de nos jours un projet d'envergure.

6. Processus de photosensibilisation

Plus particulièrement, l'utilisation de la lumière visible représente un verrou actuel. Néanmoins, les photoamorceurs conventionnels sont sensibles essentiellement dans la gamme des longueurs d'onde du l'UV. Par conséquent, il est nécessaire de décaler l'absorption des photoamorceurs conventionnels vers le visible soit en greffant des groupements appropriés sur les molécules photosensibles, soit en les combinant avec un sensibilisateur. Ce dernier absorbe la lumière dans la gamme spectrale où le photoamorceur n'est pas sensible et lui transfère l'énergie d'excitation. On parle de processus de photosensibilisation ^[28] ^[29].

On distingue deux processus largement rencontrés dans le domaine de la photochimie : le transfert d'électron et le transfert d'énergie.

On parle de transfert d'énergie entre le photosensibilisateur (PS) et le photoamorceur (PA) de telle sorte que l'énergie de l'état excité du PS vers l'état fondamental du PA. Le PA se retrouve alors à l'état excité (**schéma 8**).

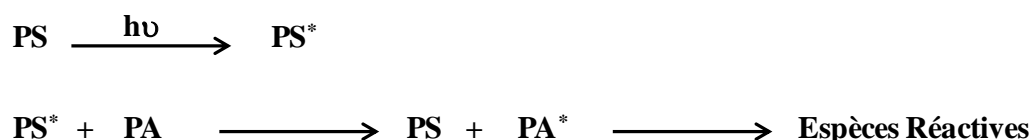


Schéma 8. Processus de photosensibilisation.

Ce transfert d'énergie n'est toutefois possible que lorsque ^[2]:

- i) L'énergie de l'état excité de PS est supérieure à celle de PA.
- ii) Les spectres d'absorption du PS et du PA ne se chevauchent pas.
- iii) Le PS est inerte photochimiquement.

Les deux types de transfert d'énergie entre le PS et le PA les plus connus sont ^{[4] [30]}:

- i. Transfert d'énergie singulet-singulet : $^1\text{PS} + \text{PA} \rightarrow \text{PS} + ^1\text{PA}$
- ii. Transfert d'énergie triplet-triplet : $^3\text{PS} + \text{PA} \rightarrow \text{PS} + ^3\text{PA}$

De la même manière, un mécanisme de photosensibilisation peut avoir lieu via un transfert d'électron de l'état excité du PS vers le PA. Ce transfert est favorable quand la variation d'énergie libre de la réaction (ΔG) est négative ^{[2] [4] [10] [30]}. ΔG est déterminée à partir des potentiels d'oxydation et de réduction du PS et du PA ainsi que de l'énergie de l'état excité du PS et en utilisant la relation de **Rehm-Weller** ^[31]: $\Delta G_{\text{et}} = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}} - E_s + C$ (C est négligeable dans les solvants polaires) ^[32].

Références:

- [1] J.P. Fouassier, J. Lalevée. Photosensitive systems in *Photoinitiators for Polymer Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**, 103.
- [2] J.P. Fouassier. *Photoinitiation Photopolymerization and Photocuring*, Hanser Publishers, Munich, New York, **1995**.
- [3] S. Telitel. *Thèse de doctorat*, Université de Haute Alsace, **2015**.
- [4] J.P. Fouassier. *Radiation curing in Polymer Science and Technology: Fundamentals and Methods*, Eds., J.P.Fouassier, J.F. Rabek, Elsevier Science Publishers Ltd, London and New York, **1993**, 1, 49.
- [5] J.P. Fouassier. *Radiation curing in Polymer Science and Technology: Photoinitiating Systems*, Eds. J.P.Fouassier, J.F. Rabek, Elsevier Science Publishers Ltd, London and New York, **1993**, 2,1.
- [6] H. Mokbel. *Thèse de doctorat*, Université de Haute Alsace, **2015**.
- [7] N. Zivic. *Thèse de doctorat*, Université d'Aix-Marseille, **2017**.
- [8] F. Mauguère-Guyonnet. *Thèse de doctorat*, Université de Haute Alsace, **2004**.
- [9] D. Burget, C. Mallein, J.P. Fouassier. *Polymer*, **2004**, 45, 6561-6567.
- [10] D.J. Loughnot. *Techniques d'utilisation des photons*, Eds., J.C. André, A.B. Vannes, Collection Electra, Dopee Diffusion, Paris, **1992**, 245.
- [11] J. Hutchison, M. C. Lambert, A. Ledwith, *Polymer*, **1973**, 14, 250-254.
- [12] J.P. Fouassier, J. Lalevée. Photosensitive systems in *Photoinitiators for Polymer Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**, 114.
- [13] K. Dietliker, *A Compilation of Photoinitiators commercially available for UV today*, Sita Technology Ltd, Edinburgh, London, **2002**.
- [14] J.P. Fouassier, Eds., Research signpost, *Photochemistry and UV curing*, Trivandrum India, **2006**.
- [15] J.F. Rabek, *Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers*. Theory and applications; Wiley-Interscience: Chichester, **1987**.
- [16] D. Biswal, J.Z. Hilt. *Macromolecules*, **2009**, 42, 973-979.
- [17] A.K. O'Brien, C.N. Bowman. *Macromolecules*, **2006**, 39, 2501-2506.
- [18] L. Feng, B.I. Suh. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, 112, 1565-1571.
- [19] L. Gou, B. Opheim, A. Scranton. *Photochemistry and UV Curing: New trends* (ed. J.P. Fouassier), Research Signpost, Trivandrum, **2006**, 301-310.

- [20] J.V. Crivello, K. Dietliker. *Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Photopolymerization, of the Surface Coatings Technology Series*, Eds., G. Bradely, John Wiley & Sons, Inc, NY and Sita Techn., London, **1999**, 3.
- [21] R. Schwalm. *UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Applications*, **2007**, Elsevier, Oxford.
- [22] H. Mokbel, F. Dumur, C.R. Mayer, F. Morlet-Savary, B. Graff, D. Gigmes, J. Toufaily, T. Hamieh, J.P. Fouassier, J. Lalevée. *Dyes and Pigments*, **2014**, 105, 121-129.
- [23] C. Decker, A.D. Jenkins. *Macromolecules*, **1985**, 18, 1241-1244.
- [24] H.J. Hageman. *Prog. Org. Coat.*, **1985**, 13, 123-150.
- [25] C. Belon, X. Allonas, C. Croutxé-Barghorn, J.Lalevée. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **2010**, 48, 5462-2469.
- [26] J. Lalevée, M. El Roz, X. Allonas, J.P. Fouassier. *Organosilanes : Properties, Performance and Applications*, Eds., E. Wyman and M.C. Skief, Nova Science Publishers, Hauppauge, **2009**, 174-198.
- [27] J. Lalevée, M.A. Tehfe, X. Allonas, J.P. Fouassier. *Polymer Initiators*, Eds. W.J. Ackrine, Nova Science Publishers, Hauppauge, **2010**, 201-234.
- [28] J.P. Fouassier, X. Allonas, D. Burget. *Prog. Org. Coat.*, **2003**, 47, 16-36.
- [29] K. Koseki, S. Miyaguchi, T. Yamaoka, E. Yamada, Y. Goto, *Nippon Kagaku Kaishi.*, **1985**, 1, 119.
- [30] M. Bouchy, J.C. André. *Techniques d'utilisation des photons*, Eds., J.C. André, A.B. Vannes, Collection Electra, Dopee Diffusion, Paris, **1992**, 67.
- [31] M. Bouzrati-Zerelli, N. Zivic, F. Dumur, D. Gigmes, B. Graff, J.P. Fouassier, J. Lalevée. *Polym. Chem.*, **2017**, 8, 2028-2040.
- [32] D. Rehm, A. Weller. *Isr. J. Chem.*, **1970**, 8, 259-271.

Chapitre 1:

***Des dérivés de camphorquinone pour
de meilleures performances dans le
visible***

Des dérivés de camphorquinone pour de meilleures performances dans le visible

1. Introduction

La photopolymérisation par voie radicalaire (FRP) de monomères acryliques ou méthacryliques est couramment utilisée dans différents domaines industriels ^[1-9] tels que les revêtements, les adhésifs ou la dentisterie ...

De nombreux systèmes photoamorceurs (PA) ont déjà été reportés dans la littérature. Depuis le début des années 1990, plusieurs systèmes PA visibles ont été développés ^[10-14]: les dérivés de coumarine, l'Eosine, le Rose Bengale ou encore les thioxanthonnes ...

Cependant, très peu de PA visibles ont été transposés au milieu industriel.

La camphorquinone compte aujourd'hui parmi les rares photoamorceurs efficaces dans la région du visible et est utilisée en particulier dans les résines dentaires (ciments et adhésifs dentaires) ^[15]. Grâce à la présence de fonctions carbonyles en α sur la structure, cette molécule a un maximum d'absorption vers 470 nm.

Cependant, la camphorquinone est un photoamorceur de Type II ^{[15][16]}. Pour être efficace, il faut absolument la combiner avec un donneur d'hydrogène tel qu'une amine. Toutefois, la présence d'amine dans la formulation risque de faire apparaître une coloration résiduelle ^[17-18] après stockage, nuisible au côté esthétique du polymère.

Dans le but d'atténuer cette coloration résiduelle, différentes approches ont été adoptées, parmi lesquelles la diminution de la quantité de photoamorceur dans la formulation. Néanmoins, il en résulte une forte perte de réactivité.

Dans ce chapitre, une autre alternative a été étudiée en détails, elle consiste à fonctionnaliser la camphorquinone. Différents groupes chromophores ont été greffés sur cette molécule afin d'exalter l'absorption en augmentant le coefficient d'extinction molaire. Ainsi, la diminution de la quantité de photoamorceur dans la formulation ne pourra plus altérer l'efficacité du système photoamorceur tout en ayant une coloration finale moins prononcée.

2. Les structures étudiées

La camphorquinone est caractérisée par un coefficient d'extinction molaire de $40 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 470 nm. Cette faible valeur est due au caractère interdit de la transition $n \rightarrow \pi^*$.

Dans cette étude, le choix a porté sur le groupement naphthalimide dont le coefficient d'extinction molaire dans la région spectrale 300-450 nm est très élevé ($\sim 12000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) [19]. Suite à une excitation lumineuse, le naphthalimide passe à un état excité puis par transfert d'énergie intramoléculaire transmet l'excitation à la camphorquinone. Afin d'augmenter encore l'absorption, le naphthalimide a été fonctionnalisé avec différents groupements électrodonneurs (morpholine, octylthio, diméthylaminoéthylamine) qui permettront de décaler encore plus l'absorption vers le visible.

Les nouveaux dérivés de camphorquinone (CQ) étudiés sont présentés dans le **Schéma 1**. Ils ont été synthétisés à l'institut de chimie radicalaire de Marseille (équipe CROPS) dans le cadre du projet ANR.

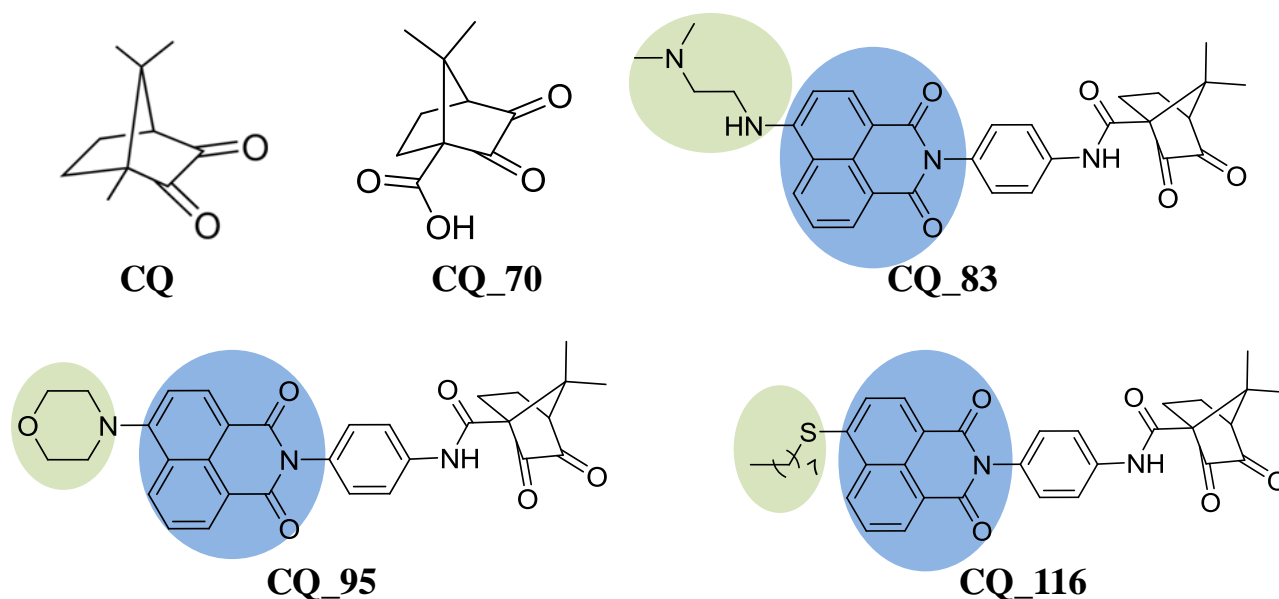


Schéma 1: Structures des dérivés de camphorquinone.

Le **Schéma 2** regroupe les monomères/résines ainsi que les additifs utilisés dans les formulations pour lesquelles les cinétiques de polymérisation radicalaire ont été suivies. Le diphenyliodonium hexafluorophosphate (Iod) et l'éthyldiméthylaminobenzoate (EDB) ont été fournis par Sigma Aldrich. Un mélange de 2,2-bis-[4-(méthacryloxy-2-hydroxy-propyl)-phényl]-propane (BisGMA) et de triéthylène glycol diméthacrylate (TEGDMA) ainsi que le

triméthylolpropane triacrylate (TMPTA) ont été utilisés comme monomères modèles pour l'étude de la polymérisation radicalaire.

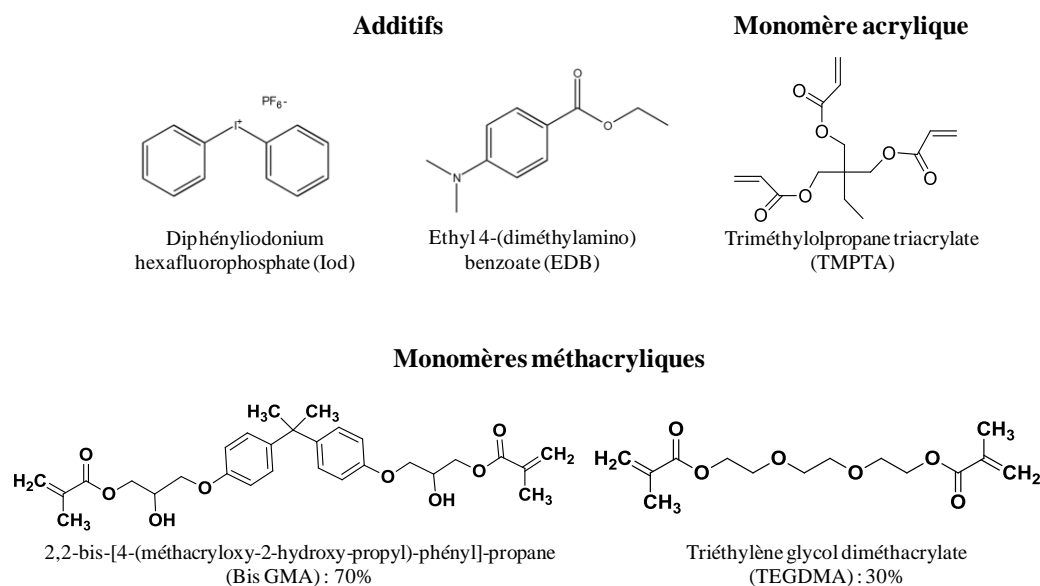


Schéma 2: Structures chimiques des composés utilisés.

3. Les propriétés d'absorption

Les spectres d'absorption UV-visible des dérivés de CQ sont présentés dans la **Figure 1**. Les longueurs d'onde d'absorption des maxima (λ_{\max}), leurs coefficients d'extinction molaire (ϵ_{\max}) ainsi que les valeurs de ce même paramètre pour une longueur d'onde d'excitation à 455 nm et 477 nm (LED) sont regroupés dans le **Tableau 1**.

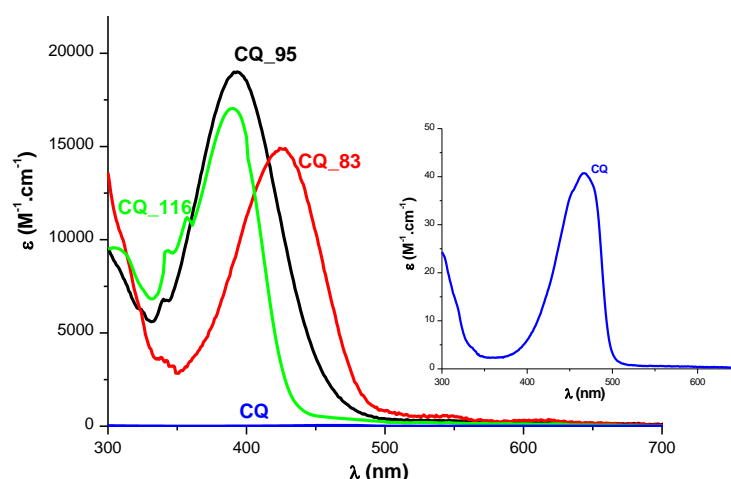


Figure 1: Propriétés d'absorption UV-visible des composés étudiés dans l'acétonitrile. Encart: absorption de la camphorquinone (CQ).

De part sa réactivité équivalente à CQ (voir profil de polymérisation **Figure 2**), le composé CQ_70 n'a pas été retenu dans la suite de l'étude de cette série de molécules.

Tableau 1: Propriétés d'absorption des dérivés de CQ.

	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} ($M^{-1}.cm^{-1}$)	$\epsilon_{455\text{ nm}}$ ($M^{-1}.cm^{-1}$)	$\epsilon_{470\text{ nm}}$ ($M^{-1}.cm^{-1}$)
CQ	470	40	38	40
CQ_83	420	15000	9000	4300
CQ_95	390	19000	3000	1300
CQ_116	390	17000	570	480

En comparant le composé CQ_83 à CQ, on remarque que le greffage du naphthalimide fonctionnalisé avec le diméthylaminoéthylamine sur la camphorquinone améliore significativement le coefficient d'extinction molaire à 470 nm ($4300 M^{-1}.cm^{-1}$ vs. $40 M^{-1}.cm^{-1}$ pour CQ_83 et CQ respectivement). De même, le greffage de structure naphthalimide avec un groupement morpholine ou octylthio, (pour CQ_95 et CQ_116 respectivement) a permis d'améliorer le coefficient d'absorption molaire. Cependant, la longueur d'onde d'absorption maximale présente un décalage hypsochrome avec des maxima d'absorption aux alentours de 390 nm ($\epsilon_{\max} = 17000 M^{-1}.cm^{-1}$ pour CQ_116 et $\epsilon_{\max} = 19000 M^{-1}.cm^{-1}$ pour CQ_95). Néanmoins, ces derniers absorbent remarquablement la lumière à 455 nm et 470 nm avec des coefficients d'extinctions molaires élevés (**Tableau 1**).

4. Cinétiques de polymérisation

4.1. Polymérisation en laminé

Les cinétiques de polymérisation radicalaire d'une résine acrylique (TMPTA) sous irradiation avec une LED visible (455 nm) ont été suivies en laminé (30 μm d'épaisseur) et en présence de différents systèmes photoamorceurs dérivés de CQ (**Figure 2**). Tout comme la camphorquinone, ces derniers ont montré un comportement de photoamorceur de Type II avec une très faible réactivité en formulation sans co-amorceur. De ce fait, ils ont été combinés avec un co-amorceur (EDB) et un additif (Iod) dans le but d'optimiser les performances en polymérisation.

La **Figure 2A** montre que le simple ajout de la fonction acide carboxylique sur la camphorquinone (CQ_70) n'améliore pas réellement les performances de polymérisation. Cependant, pour CQ_95 un meilleur taux de conversion finale (CF) en fonctions acrylates (65%

contre 50% de CF pour CQ_95 et CQ respectivement) ainsi qu'une vitesse de polymérisation plus rapide que pour CQ ont été obtenus.

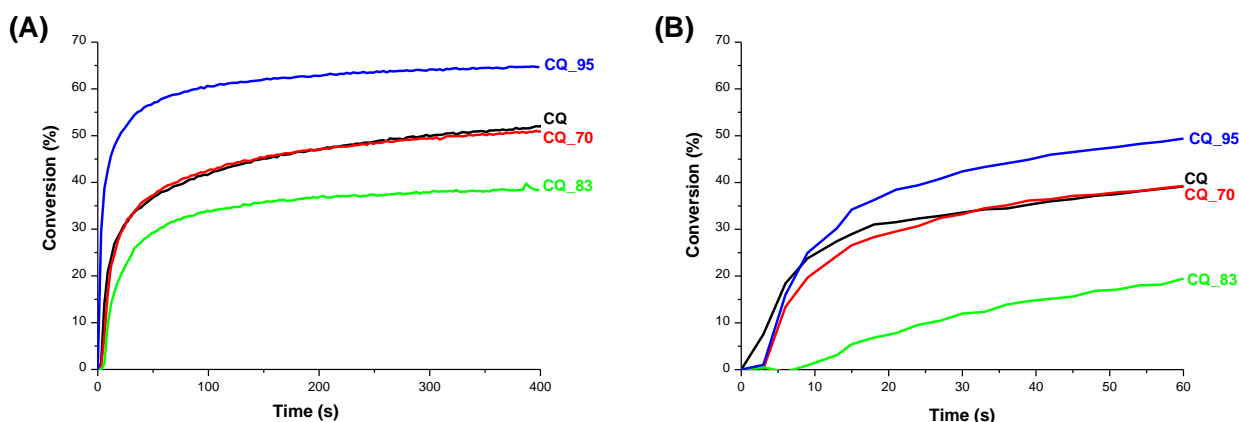


Figure 2: Profils de photopolymérisation des fonctions acrylates du TMPTA en laminé, sous irradiation avec une LED à (A) 455 nm (80 mW.cm^{-2}); (B) 477 nm (80 mW.cm^{-2}), en présence de CQ/EDB/Iod (0.5%/2%/2% w/w); CQ_70/EDB/Iod (0.5%/2%/2% w/w); CQ_83/EDB/Iod (1.65%/2%/2% w/w); CQ_95/EDB/Iod (1.65%/2%/2% w/w); épaisseur du film polymérisé = 30 μm .

Les différents photoamorceurs ont été introduits en formulation à concentration molaire égale. Les pourcentages indiqués (**Figure 2**) sont les proportions massiques correspondantes.

Les performances observées à 455 nm pour les différents systèmes photoamorceurs suivent le classement: CQ_116 < CQ_83 < CQ ~ CQ_70 < CQ_95.

La même tendance en polymérisation a été constatée pour une irradiation avec une LED à 477 nm (**Figure 2B**). Une CF de 50% a été notée pour CQ_95 contre 40% pour CQ après seulement 60 s d'irradiation. L'efficacité des systèmes photoamorceurs varie également selon l'ordre suivant : CQ_116 < CQ_83 < CQ ~ CQ_70 < CQ_95.

Malgré son coefficient d'extinction molaire relativement élevé par rapport à CQ, les performances en polymérisation du CQ_116 en laminé, sous irradiation avec les deux LEDs utilisées ont été très faibles (CF < 10%). De ce fait, les cinétiques de polymérisation n'ont pas été représentées sur la **Figure 2**.

Pour la suite de l'étude, on reportera notre attention essentiellement sur CQ_95 en comparaison avec CQ car les autres dérivés présentaient une efficacité inférieure à celle de CQ.

La camphorquinone (CQ) est largement utilisée dans les résines dentaires, de ce fait, toute amélioration apportée à ses performances pourra être transposée par la suite à ce domaine d'activité.

Ainsi, il est indispensable de vérifier que CQ_95 soit plus réactif que CQ dans une résine méthacrylique de référence utilisée en dentisterie (BisGMA-TEGDMA : 70/30 % w/w).

Le système CQ_95/EDB/Iod (1.65%/2%/2% w/w) a montré une meilleure réactivité comparé au système à base de CQ et ceci pour une même concentration molaire en photoamorceur (**Figures 2 et 3**). Une CF ainsi qu'une vitesse de polymérisation plus rapide ont été en effet notées.

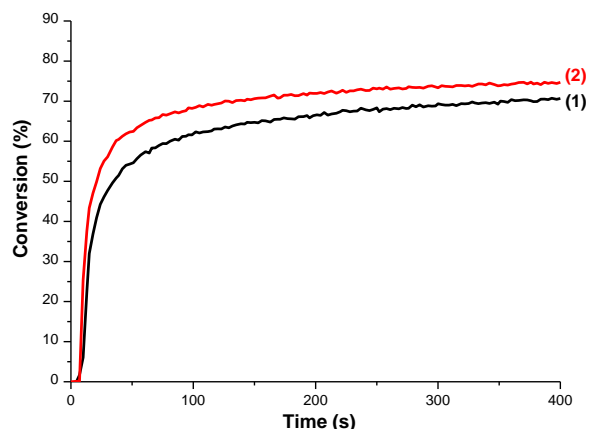


Figure 3: Profils de photopolymérisation des fonctions méthacrylates du BisGMA-TEGDMA en laminé, sous irradiation avec une LED à 455 nm (80 mW.cm^{-2}), en présence de (1) CQ/EDB/Iod (0.5%/2%/2% w/w); (2) CQ_95/EDB/Iod (1.65%/2%/2% w/w); épaisseur du film polymérisé = 30 μm .

Pour le système CQ_95/EDB/Iod (1.65%/2%/2% w/w), des performances intéressantes ont été obtenus en laminé. Par conséquent, il a été décidé de le tester sous air afin d'évaluer son efficacité dans les conditions réelles d'utilisation de la résine dentaire et ainsi de le comparer à CQ.

4.2. Polymérisation sous air

Des CF assez similaires sont obtenues pour les deux systèmes à base de CQ et de CQ_95 après une irradiation avec une LED à 455 nm. Cependant, une vitesse plus rapide a été constatée pour CQ_95/EDB/Iod (**Figure 4**).

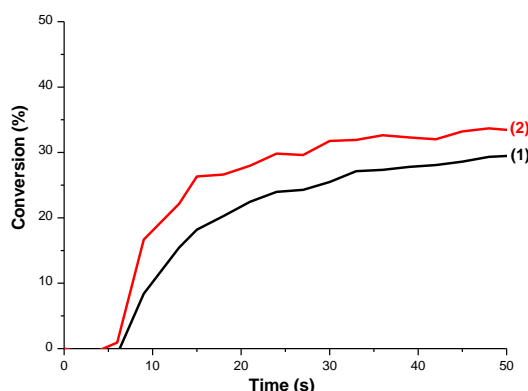


Figure 4: Profils de photopolymérisation des fonctions méthacrylates du BisGMA-TEGDMA sous air, sous irradiation avec une LED à 455 nm (80 mW.cm^{-2}), en présence de (1) CQ/EDB/Iod (0.5%/2%/2% w/w) (2) CQ_95/EDB/Iod (1.65%/2%/2% w/w); épaisseur du film polymérisé = $30 \mu\text{m}$.

La structure CQ_95 se démarque par une réactivité intéressante à amorcer les réactions de polymérisation radicalaire des résines acryliques et méthacryliques, aussi bien en laminé que sous air. Ainsi, il est essentiel d'étudier plus en détails sa réactivité photochimique afin de pouvoir proposer un mécanisme réactionnel du processus d'amorçage.

5. Propriétés photochimiques et mécanismes réactionnels

La photolyse du composé CQ_95 seul dans l'acétonitrile n'a montré aucun changement de la densité optique (D.O.) avant et après irradiation avec une LED à 455 nm (**Figure 5A**). Ce résultat confirme l'inertie photochimique de ce composé seul dans l'acétonitrile.

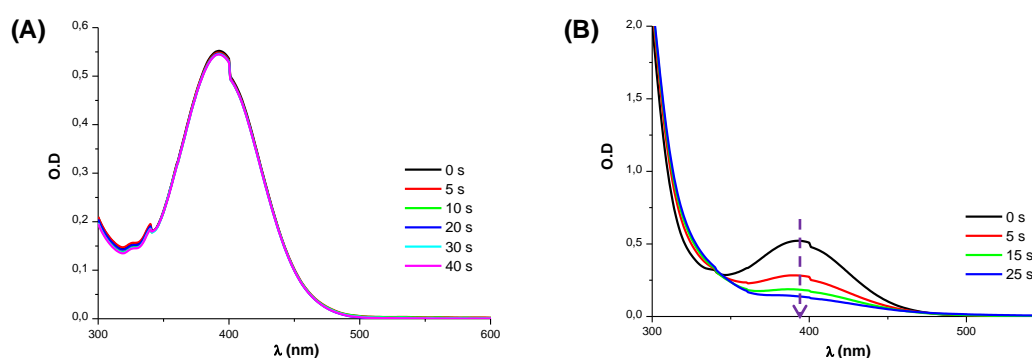


Figure 5: Photolyse du (A) CQ_95 (B) CQ_95/Iod dans l'acétonitrile, sous air, sous irradiation avec une LED à 455 nm; $[\text{CQ}_95] = 3. \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{Iod}] = 1,5. \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

Néanmoins, une diminution rapide de la D.O du CQ_95 est observée en présence d'un sel d'iodonium (Iod; **Schéma 1**) lors d'une insolation avec une LED à 455 nm (**Figure 5B**). La réaction entre Iod et CQ_95 est alors bien mise en évidence. De plus, la couleur de la solution présente un changement après irradiation. Ce blanchiment est significatif du processus de transfert d'électron entre la structure CQ_95 et Iod.

Les propriétés d'oxydation et de réduction de la CQ_95 ont également été étudiées en utilisant la voltampérométrie cyclique (**Figure 6**).

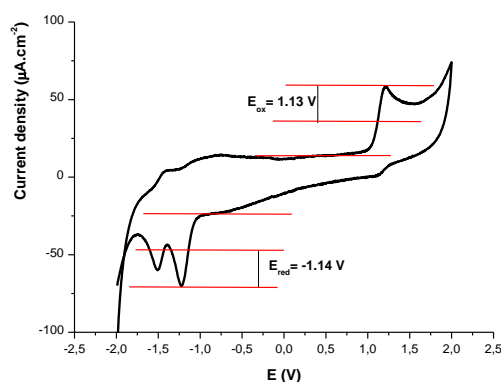


Figure 6: Courbe de voltampérométrie cyclique de la CQ_95 dans l'acétonitrile.

En effet, les résultats électrochimiques associées à l'équation de Rehm-Weller ont permis de calculer les valeurs de l'enthalpie libre de réaction de ¹CQ_95 avec l'Iod ou l'amine (EDB) ($\Delta G_{et}/\text{Iod}$ et $\Delta G_{et}/\text{EDB}$ est de -1.27 eV et de -0.36 eV, respectivement). Les valeurs négatives de ΔG_{et} sont caractéristiques d'un processus de transfert d'électron favorable.

En outre, des constantes de quenching ont été mesurées par spectroscopie de fluorescence, pour les réactions de ¹CQ_95 avec l'Iod et l'EDB ($1.6 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $4.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement). En conséquence, CQ_95 est capable de sensibiliser l'Iod et provoquer sa coupure pour générer des radicaux phényles. Ces derniers, permettent alors d'amorcer la réaction de polymérisation radicalaire. La formation des radicaux phényles a également été observée grâce à la technique de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) (**Figure 7**). La simulation des spectres RPE (**Figure 7b**) donnent les constantes de couplage hyperfines $a_N = 14.2 \text{ G}$ et $a_H = 2.4 \text{ G}$ caractéristiques des radicaux phényles Ph^{\bullet} [20].

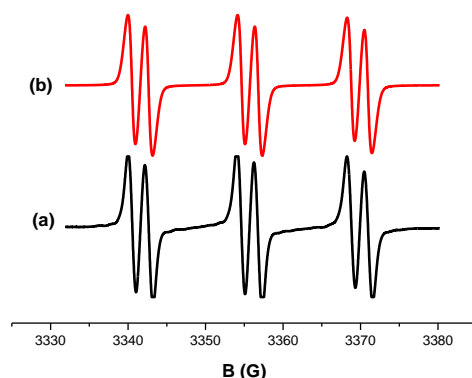


Figure 7: Spectres RPE obtenus après irradiation d'une solution de CQ_95/Iod dans le tert-butylbenzène sous N₂; (a) spectre expérimental (b) spectre simulé.

L'ensemble de ces données expérimentales obtenues pour CQ_95 nous permet de proposer un mécanisme réactionnel pour l'étape d'amorçage.

Sous irradiation lumineuse, le photoamorceur passe de son état fondamental à un état excité:



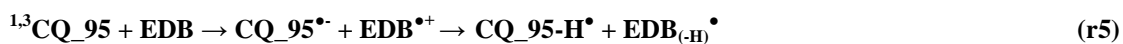
En présence d'un sel d'iodonium, CQ_95 s'oxyde et génère le radical diphenyl iodonium (r2). Ce dernier se décompose (r3) pour former les radicaux phényles capables d'amorcer efficacement la réaction de polymérisation radicalaire.



Le radical cation CQ_95^{•+} peut se réduire en présence d'une amine pour régénérer CQ_95 (r4).



De surcroît, à l'état excité CQ_95 peut réagir directement avec l'amine par un mécanisme de transfert d'électron suivi de proton (r5). Puis, dans un second temps en réagissant avec le sel d'iodonium, les radicaux phényles sont alors générés (r6).



6. Conclusion

Les résultats obtenus pour ces nouveaux systèmes photoamorceurs dérivés de camphorquinone présentent une meilleure réactivité que la camphorquinone utilisée classiquement comme référence de photoamorceurs efficaces sous lumière visible. Ces dérivés, combinés avec un sel d'iodonium et une amine donnent d'excellents profils de photopolymérisation radicalaire avec une LED à 455 nm en laminé mais aussi sous air.

Références:

- [1] M. Bouzrati-Zerelli, M. Maier, C.P. Fik, C. Dietlin, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, J.E. Klee, J. Lalevée, *Polym. Int*, **2016**, 66, 504-511.
- [2] E. Smela, G. Zuccarello, H. Kariis, B. Liedberg, *Langmuir*, **1998**, 14, 2970-2975.
- [3] Y. Zhu, A. R. Rabindranath, T. Beyerlein, B. Tieke, *Macromolecules*, **2007**, 40, 6981-6989.
- [4] M. A. H. Alamiry, A. Harriman, A. Haeefele, R. Ziessel, *ChemPhysChem*, **2015**, 16, 1867-1872.
- [5] P.T. Wu, F. S. Kim, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 4618-4624.
- [6] L. Wu, J. Baghdachi. *Functional polymer coatings: Principles, methods, and applications*, Wiley series on polymer engineering and technology, **2015**.
- [7] M. Bouzrati-Zerelli, M. Maier, C. Dietlin, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, J.E. Klee, J. Lalevée, *Dent. Mater.*, **2016**, 32, 1226-1234.
- [8] J.M. Garcès, D.J. Moll, J. Bicerano, R.Fibiger, D.G. McLeod, *Advanced Materials*, **2000**, 12, 1835-1839.
- [9] S.E. Morgan, K.O. Havelka, R.Y. Lochhead. *Cosmetic Nanotechnology: Polymers and Colloids in Cosmetics*, *ACS Symposium Series*, **2007**, 961.
- [10] J.P. Fouassier, X. Allonas, D. Burget. *Progress in Organic Coatings*, **2003**, 47, 16-36.
- [11] S.P. Pappas, *UV Curing: Science and Technology*, Wiley, New York, **1992**.
- [12] J.P. Fouassier, J.F. Rabek, *Laser in Polymer Science and Technology: Applications*, CRC Press, Boca Raton, FL, **1990**.
- [13] J.P. Fouassier, J.F. Rabek, *Radiation Curing and Polymer Science and Technology*, Chapman & Hall, Andover, **1993**.
- [14] J.P. Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization, Photocuring*, Carl Hanser, Munich, **1995**.
- [15] J. Jakubiak, X. Allonas, J. P. Fouassier, A. Sionkowska, E. Andrzejewska, L. Å. Linden, J. F. Rabek, *Polymer*, **2003**, 44, 5219-5226.
- [16] W. D. Cook, *Polymer*, **1992**, 33, 600-609.
- [17] M. G. Brackett, W. W. Brackett, W. D. Browning, F. A. Rueggeberg, *Oper. Dent.*, **2007**, 32, 443-450.
- [18] D.H. Shin, H. R. Rawls, *Dent. Mater.*, **2009**, 25, 1030-1038.
- [19] M. S. Alexiou, V. Tychopoulos, S. Ghorbanian, J. H. P. Tyman, R. G. Brown, P. I. Brittain. *J. Chem. Soc., Perkin Trans2.*, **1990**, 837-842.
- [20] H. Mokbel, F. Dumur, C.R. Mayer, F. Morlet-Savary, B. Graff, D. Gignes, J. Toufaily, T. Hamieh, J.P. Fouassier, J. Lalevée. *Dyes and Pigments*, **2014**, 105, 121-129.

Chapitre 2:

Les acylsilanes: De nouveaux photoamorceurs pour la polymérisation radicalaire sous irradiation visible

Les acylsilanes: De nouveaux photoamorceurs pour la polymérisation radicalaire sous irradiation visible

1. Introduction

Le développement de nouveaux systèmes photoamorceurs efficaces pour les réactions de polymérisation radicalaire sous irradiation visible est un défi important. De fait, l'étude des mécanismes réactionnels impliqués ainsi que la nature des radicaux amorceurs de la polymérisation suscitent un grand intérêt ^[1-3].

Cependant, il existe peu de structures photoamorçantes efficaces transposées au milieu industriel.

Plusieurs familles de radicaux ont été déjà bien caractérisées telles que les radicaux benzoyles, les phosphinoyles ou encore les aminoalkyles générés grâce aux photoamorceurs de Type I. Les radicaux silyles ont été très peu étudiés et notamment dans le domaine de la photochimie ^[4-6].

Parmi les rares travaux qui ont porté sur ce type de radicaux s'inscrivent les recherches de M. El Roz ^{[7] [8]}. Il a pu développer de nouvelles structures basées sur la coupure de la liaison Si-Si et amorcer une réaction de polymérisation radicalaire des acrylates. Cependant, pour les molécules étudiées, l'absorption reste située dans la région de l'UV. Malgré tout, les radicaux silyles générés semblent avoir un grand potentiel en tant qu'amorceurs ^[9-17]. Ils sont en effet plus réactifs que la plupart des radicaux cités précédemment pour la réaction d'amorçage.

Les acylsilanes sont des structures contenant des liaisons Si-C susceptibles de générer des radicaux silyles par coupure homolytique. L'introduction de groupements chromophores pouvant décaler l'absorption vers le visible amènera, de ce fait, une nette amélioration à ces systèmes photoamorceurs et constituera un projet à fort potentiel de valorisation académique et industrielle.

En conséquence, les acylsilanes présentent des candidats potentiels pour le développement de processus de polymérisation plus efficaces. De plus, cette approche permettra d'accéder à des matériaux avec de nouvelles propriétés physiques, chimiques, ou même mécaniques ...

L'étude des réactions de polymérisation radicalaire amorcées par des acylsilanes sous lumière visible ainsi que la caractérisation des mécanismes réactionnels feront l'objet de ce second chapitre de thèse.

2. Les structures étudiées

Les structures des acylsilanes étudiés sont présentées dans le **schéma 1**. Ce sont des composés commerciaux disponibles dans le catalogue de Sigma Aldrich cependant reportés dans la bibliothèque des produits rares.

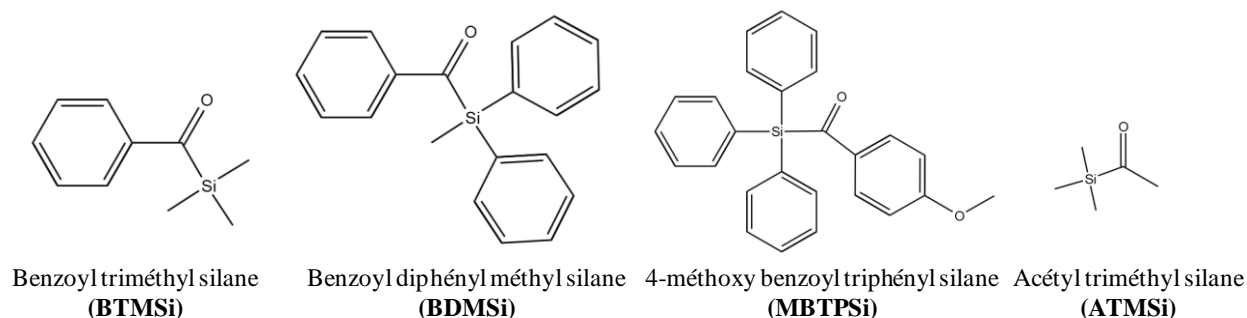


Schéma 1: Structures des acylsilanes étudiés.

Le **schéma 2** regroupe les monomères constituant la résine modèle étudiée ainsi que les additifs utilisés dans les formulations. Les cinétiques de photopolymérisation ont été suivies par FTIR comme dans les chapitres précédents. Le diphenyliodonium hexafluorophosphate (Iod), l'éthyldiméthylaminobenzoate (EDB) et le triphényl germane (Ph_3GeH) ont été fournis par Sigma Aldrich. Un mélange de 2,2-bis-[4-(méthacryloxy-2-hydroxy-propyl)-phényl]-propane (BisGMA) et de triéthylène glycol diméthacrylate (TEGDMA) a été utilisé comme résine modèle pour l'étude de la polymérisation radicalaire.

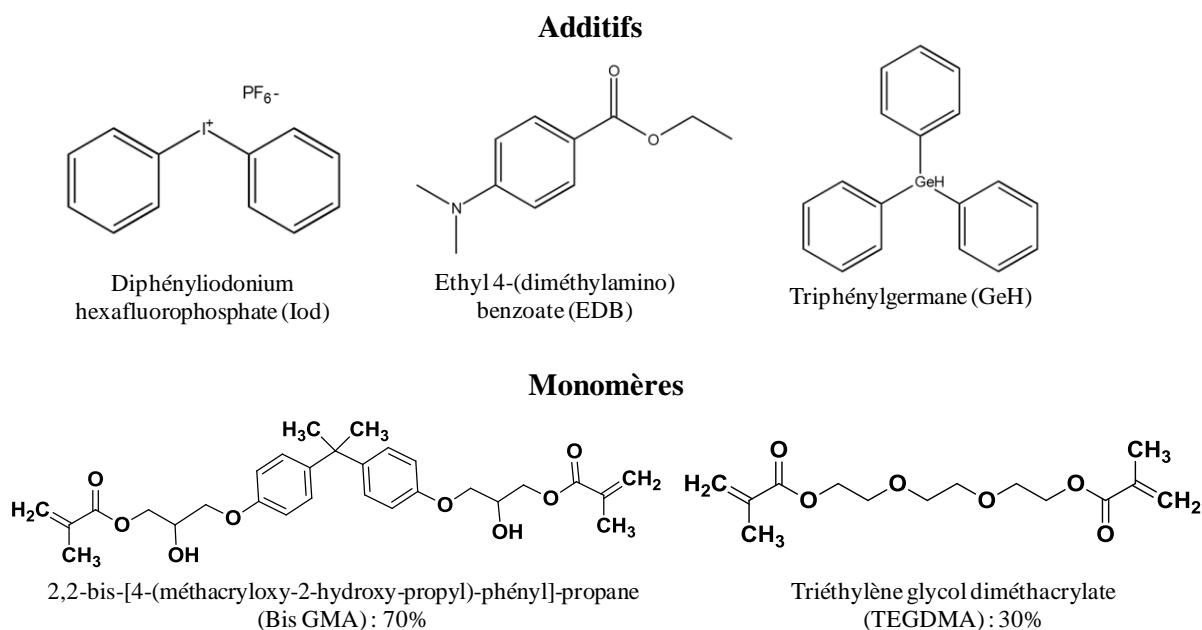


Schéma 2: Structures chimiques des autres composés utilisés.

3. Les spectres d'absorption UV-visible

Les différentes structures étudiées présentent d'excellentes propriétés d'absorption dans la région du visible avec des coefficients d'extinction molaire relativement élevés (**Figure 1**).

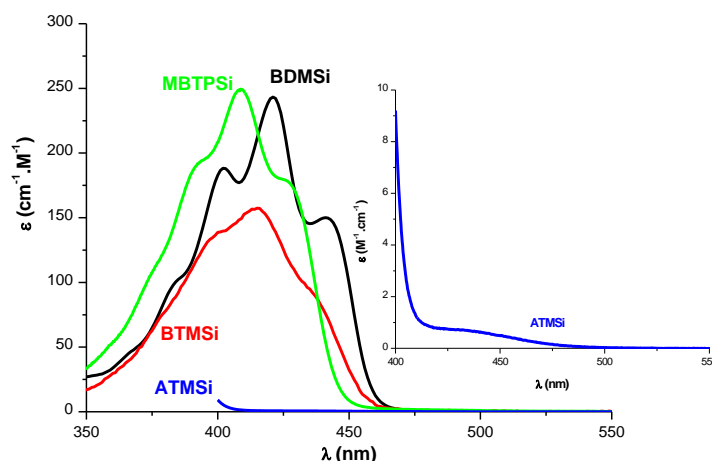


Figure 1: Spectres d'absorption UV-visible des acylsilanes dans l'acétonitrile. Encart: absorption de l'ATMSi.

Pour les différents acylsilanes, l'absorption est majoritairement localisée entre 350 et 470 nm. Cependant, les coefficients d'extinction molaires sont beaucoup plus élevés à des longueurs d'onde plus grandes pour BDMSi, BTMSi et MBTPSi que pour ATMSi. Cette différence peut être expliquée par la présence des groupements phényles ou méthoxy phényles sur leurs structures. En effet, ces groupements confèrent plus de stabilité par mésomérie rendant ainsi les transitions électroniques plus favorables et ayant de ce fait un effet bathochrome sur l'absorption. Le **Tableau 1** regroupe les propriétés d'absorption de ces composés.

Tableau 1: Propriétés d'absorption des acylsilanes dans l'acétonitrile.

	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} ($M^{-1}.cm^{-1}$)	$\epsilon_{405\text{ nm}}$ ($M^{-1}.cm^{-1}$)
BDMSi	420	240	185
BTMSi	415	160	145
MBTPSi	410	250	240
ATMSi	430	~ 0.7	1

4. Cinétiques de polymérisation

4.1. Polymérisation en laminé

En présence des acylsilanes seuls en formulation, de très faibles taux de conversion ont été obtenus après irradiation. En les combinant avec un co-amorceur ou/et un additif, les différents composés ont montré une réactivité améliorée. Ce résultat permet d'infirmer l'hypothèse de la génération des radicaux silyles par coupure de la liaison Si-C et de confirmer qu'il s'agit de photoamorceurs de Type II.

Les profils de polymérisation radicalaire des fonctions méthacrylates en laminé (30 μm d'épaisseur) sous irradiation avec une diode électroluminescente centrée à 405 nm ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) en présence des différents systèmes acylsilane/EDB/Iod sont présentés sur la **Figure 2**. L'efficacité des différents systèmes analysés suit la tendance suivante: $\text{BDMSi} < \text{ATMSi} < \text{MBTPSi} < \text{BTMSi}$.

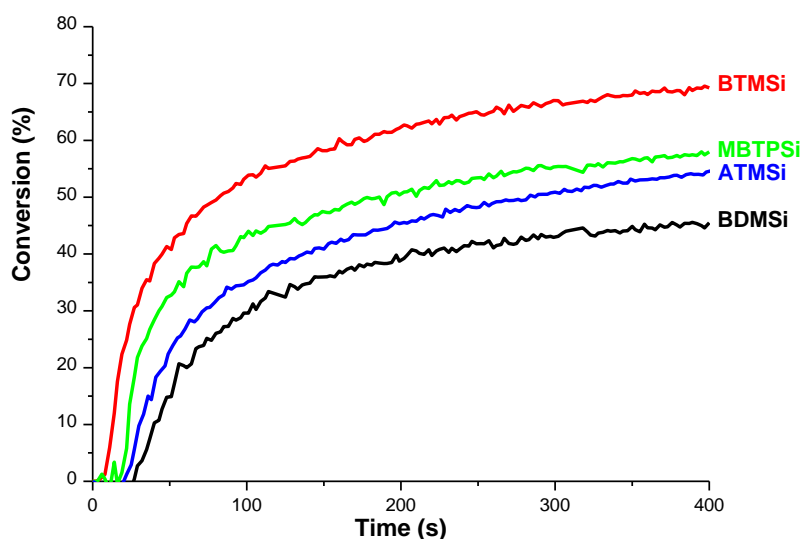


Figure 2: Profils de photopolymérisation des fonctions méthacrylates du mélange BisGMA/TEGDMA en laminé, sous irradiation avec une LED à 405 nm ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$); en présence de BTMSi/EDB/Iod (1%/2%/2% w/w); MBTPSi/EDB/Iod (1%/2%/2% w/w); ATMSi/EDB/Iod (1%/2%/2% w/w); BDMSi/EDB/Iod (1%/2%/2% w/w); l'irradiation démarre à $t=10\text{s}$.

Le système BTMSi/EDB/Iod a exposé la meilleure performance avec le meilleur taux de conversion finale (70%), la vitesse de polymérisation la plus rapide ainsi que le temps d'inhibition le plus court. Malgré que les coefficients d'extinction molaire du BDMSi et MBTPSi soient plus

élevés que celui du BTMSi à 405 nm, ce dernier est caractérisé par une performance plus intéressante. L'étude des propriétés photochimiques permettra d'expliquer l'origine des différences de réactivité obtenues.

Vu que le BTMSi a présenté la meilleure réactivité à 405 nm, la polymérisation amorcée par ce composé a été par la suite évaluée à d'autres longueurs d'onde en laminé mais aussi sous air.

4.2. Polymérisation sous air

Les suivis de polymérisation radicalaire sous air ont été effectués pour des échantillons relativement épais (1.4 mm). La surface de contact avec l'oxygène du milieu est alors réduite à la couche supérieure de la formulation grâce à la présence d'un film en polypropylène sur la partie inférieure de l'échantillon (Schéma3).

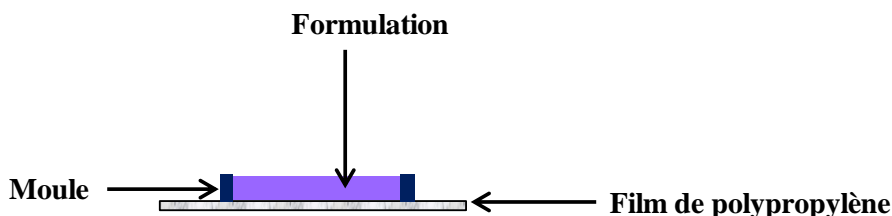


Schéma 3: Dispositif utilisé pour les polymérisations sous air.

Le système BTMSi/EDB/Iod (1%/2%/2% w/w) a présenté une faible réactivité sous air sous une irradiation avec une LED à 405 nm. Ceci est dû à une forte inhibition par l'oxygène ambiant. De ce fait, les quantités de co-amorceur et d'additif ont été augmentées à 4%.

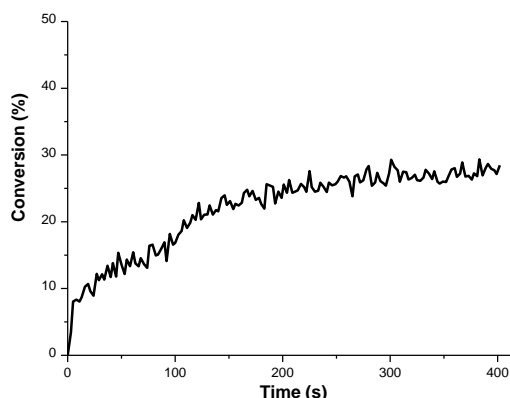


Figure 3: Profil de photopolymérisation des fonctions méthacrylates du mélange BisGMA/TEGDMA sous air, sous irradiation avec une LED à 405 nm (100 mW.cm^{-2}); en présence de BTMSi/EDB/Iod (1%/4%/4% w/w) ; l'irradiation démarre à $t= 10\text{s}$.

La cinétique de polymérisation des fonctions méthacrylates en présence de BTMSi/EDB/Iod (1%/4%/4% w/w) présente un taux de conversion final proche des 30% et une vitesse de polymérisation relativement lente (**Figure 3**). Une amélioration devrait alors être apportée à ce système afin d'atteindre de meilleures performances. Pour cela, le BTMSi a été associé à un autre additif (le triphénylgermane (GeH)) en plus du sel d'iodonium (Iod) (**Figure 4A**). Le GeH présente l'avantage d'être un très bon co-amorceur (donneur d'hydrogène).

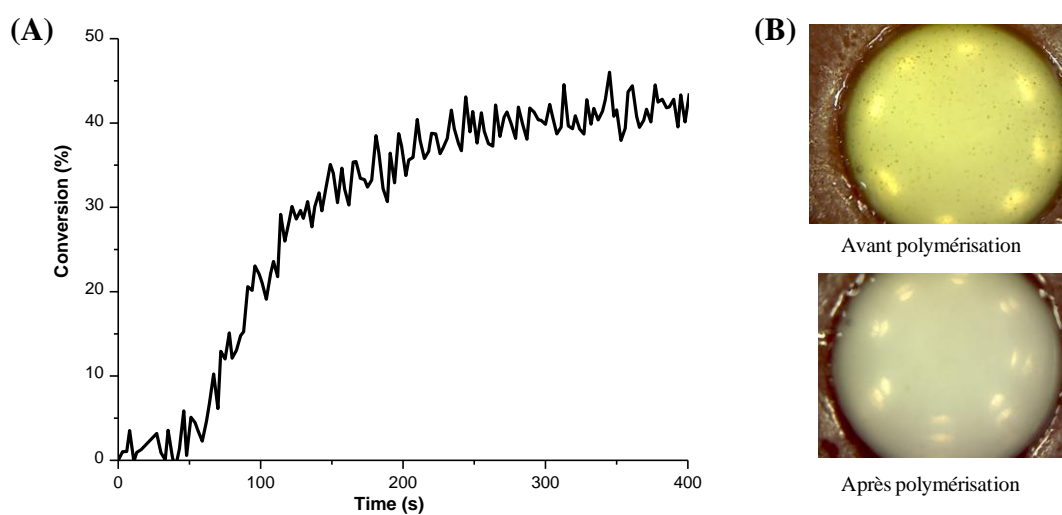


Figure 4: (A) Profil de photopolymérisation des fonctions méthacrylates du mélange BisGMA/TEGDMA sous air, sous irradiation avec une LED à 405 nm (100 mW.cm^{-2}); en présence de BTMSi/GeH/Iod (2%/2%/2% w/w); (B) Images des échantillons avant et après polymérisation; l'irradiation démarre à $t=10\text{s}$.

L'efficacité du système photoamorceur BTMSi/GeH/Iod (2%/2%/2% w/w) a effectivement été meilleure en présence du nouvel additif GeH. Un taux de conversion finale de 40% a été enregistré sous air, sous une irradiation avec une LED à 405 nm. Plus intéressant encore, de bonnes propriétés de blanchiment ont été notées (**Figure 4B**). Cette propriété est très importante dans de nombreux domaines où une coloration résiduelle après polymérisation n'est pas souhaitable.

5. Propriétés photochimiques et mécanismes réactionnels

Les propriétés photochimiques des acylsilanes étudiés permettent d'avoir une bonne compréhension des mécanismes réactionnels impliqués dans les réactions d'amorçage photochimiques ainsi que les différences de réactivité.

En raison des valeurs de coefficient d'extinction molaire faibles observées pour ATMSi dans le visible, ce composé a été écarté de notre étude photochimique. Seuls les composés BDMSi, BTMSi et le MBTPSi ont donc été caractérisés en détails.

La photolyse du système BDMSi/EDB/Iod dans de l'acétonitrile a montré une stabilité de l'absorbance entre 375 et 450 nm lors d'une irradiation avec une LED à 405 nm (jusqu'à 4 minutes d'irradiation). Pour des temps d'irradiation plus longs, des produits de dégradation commencent à apparaître (**Figure 5A**). De même pour le MBTPSi/EDB/Iod, une stabilité photochimique a été également observée jusqu'à 20 min d'irradiation (**Figure 5C**).

Dans les mêmes conditions, une diminution de l'absorbance de la solution contenant le système BTMSi/EDB/Iod a été notée après seulement 2 min d'irradiation (**Figure 5B**). Ce résultat explique la meilleure performance observée pour le BTMSi en comparaison avec le BDMSi et le MBTPSi. Cela met en évidence la forte interaction entre le BTMSi, l'amine et le sel d'iodonium.

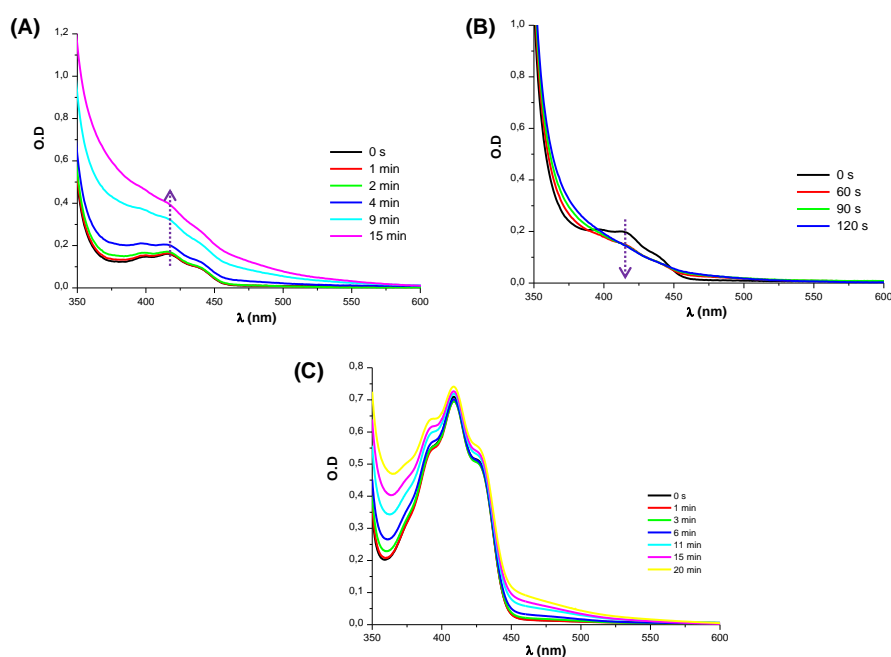


Figure 5: Photolyse du (A)BDMSi/EDB/Iod ([BDMSi]= 10^{-3} M; [Iod]=15 mM ; [EDB]=15 mM) (B)BTMSi/EDB/Iod ([BTMSi]= 10^{-3} M; [Iod]=22.4 mM; [EDB]=28.2 mM) (C)MBTPSi/EDB/Iod ([MBTPSi]= 10^{-3} M; [Iod]=3.5 mM; [EDB]=15 mM) dans l'acétonitrile, sous air, sous irradiation avec une LED à 405 nm.

Les potentiels d'oxydation et de réduction des dérivés d'acylsilanes ont été déterminés en utilisant la voltampérométrie cyclique et la relation de Rehm-Weller: $\Delta G_{et} = E_{ox} - E_{red} - E_s + C$ (C est négligeable dans les solvants polaires) ^[18]. L'énergie d'excitation a été également calculée grâce

aux spectroscopies UV visible et de fluorescence. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 2**. Les énergies libres de réaction pour (**r2**) (réduction de l'acylsilane par l'amine) ou (**r4**) (oxydation de l'acylsilane par le sel d'iodonium) ont pu être calculées suivant cette relation de Rehm-Weller (**Tableau 2**).

Tableau 2: Propriétés photochimiques des acylsilanes étudiés.

	E_{ox} (V vs. SCE)	E_{red} (V vs. SCE)	E_s (eV)	ΔG_{ox} (eV) ($^1Acylsilane/Iod$)	ΔG_{red} (eV) ($^1Acylsilane/EDB$)
BDMSi	n.d	-0.8	2.8	n.d	-0.9
BTMSi	1.28	-1.25	2.8	-1.32	-0.4
MBTPSi	n.d	-0.9	3	n.d	-1

*n.d = non déterminée.

En combinant les résultats de photolyse et les valeurs de ΔG_{ox} et ΔG_{red} , une explication peut alors être proposée pour la différence de réactivité observée en polymérisation.

En effet, le BDMSi et le MBTPSi présentent des valeurs de ΔG_{red} plus élevées que celle du BTMSi, leur réaction de réduction en présence de l'amine est donc supposée être plus favorable. Cependant, ces deux composés ne se photolysent pas du tout en présence de l'amine. Ainsi, on peut conclure que malgré un transfert d'électron favorable de l'amine vers le photoamorceur pour générer les espèces réactives pour la réaction d'amorçage, une réaction de transfert d'électron retour du photoamorceur vers l'amine a également lieu (voir la réaction **r2b**). Ce processus est donc à l'origine de la baisse de réactivité pour BDMSi et MBTPSi.

La technique de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) a permis de détecter la présence de radicaux phényles en solution pour la photolyse du système BTMSi/EDB/Iod (**Figure 6**). Les valeurs des constantes de couplage hyperfin sont en parfaite adéquation avec les valeurs de la littérature ^[19].

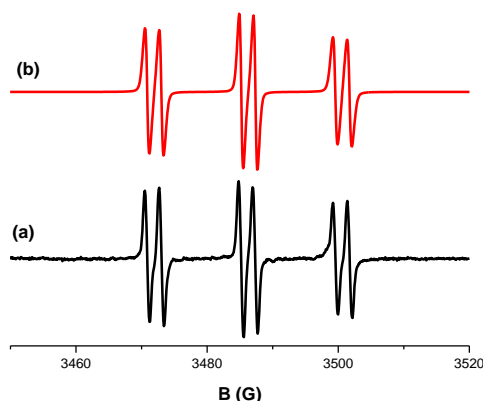


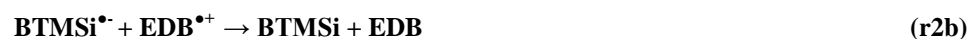
Figure 6: Spectres RPE obtenus sous irradiation du BTMSi/EDB/Iod dans le tert-butylbenzène; sous N_2 ; (a) spectre expérimental (b) spectre simulé ; $a_N=14.3G$; $a_H=2.2 G$.

Les différentes techniques spectroscopiques présentées précédemment nous ont été utiles afin de proposer un mécanisme réactionnel à la réaction d'amorçage photochimique en présence du BTMSi. Sous l'effet d'une excitation lumineuse, le BTMSi passe à un état excité (**r1**):

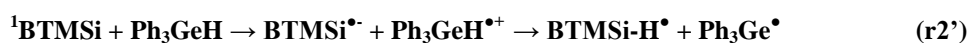


En présence d'une amine, l'état excité du BTMSi peut être réduit (r2). BTMSi est régénéré selon l'équation (r2b).

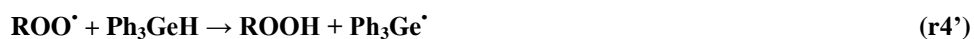
Les radicaux aryles (dans notre cas, les phényles), efficaces pour amorcer la réaction de polymérisation radicalaire, peuvent être formés par deux voies: soit par oxydation de $BTMSi-H^\bullet$ en présence de l'iodonium en régénérant BTMSi (r3), soit via une sensibilisation de l'iodonium par 1BTMSi (r4).



Le mécanisme réactionnel du BTMSi en présence du triphényl germane et du sel d'iodonium est quasiment identique. En effet, Ph_3GeH joue le rôle de co-amorceur et le sel d'iodonium d'additif (**r1'**-**r3'**).



La meilleure performance obtenue en présence de ce système photoamorceur (à base de Ph_3GeH) vient du fait que l'inhibition par l'oxygène ambiant est largement réduite grâce à la réaction du triphényl germane avec les radicaux peroxydes ^[20] pour former des radicaux germyles très efficaces ^[21-26] pour l'amorçage de réaction de polymérisation radicalaire (**r4'**).



6. Conclusion

Dans ce chapitre, quatre acylsilanes ont été étudiés comme photoamorceurs pour la polymérisation radicalaire de résine méthacrylique sous lumière visible. Le système BTMSi/EDB/Iod a montré la meilleure réactivité en laminé mais aussi sous air sous une irradiation avec une LED à 405 nm. Une amélioration a pu être amenée à ce système en remplaçant l'amine par un triphényl germane afin de réduire le phénomène d'inhibition par l'oxygène. D'autres structures dérivées d'acylsilanes devraient être développées dans le futur vu leur fort potentiel dans le visible.

Références:

- [1] M. Bouzrati-Zerelli, M. Maier, C.P. Fik, C. Dietlin, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, J.E. Klee, J. Lalevée. *Polym. Int*, **2016**, 66, 504-511.
- [2] H. Mokbel, F. Dumur, B. Graff, C.R. Mayer, D. Gigmes, J. Toufaily, T. Hamieh, J.P. Fouassier, J. Lalevée. *Macromol. Chem. Phys.*, **2014**, 215, 782-790.
- [3] M. Bouzrati-Zerelli, N. Zivic, F. Dumur, D. Gigmes, B. Graff, J.P. Fouassier, J. Lalevée. *Polym. Chem.*, **2017**, 8, 2028-2040.
- [4] N. Arsu, G. Hizai, Y. Yagci. *Macromol. Reports*, **1995**, 1257-1262.
- [5] Y. Yagci, I. Reetz, *Progr. Polym. Sci.*, **1998**, 23, 1485-1538.
- [6] C. Chatgililoglu, *Organosilanes in Radical Chemistry*, Wiley: Chichester, **2004**.
- [7] M. El-Roz. *Thèse de doctorat*, Université de Haute Alsace, **2009**.
- [8] J. Lalevée, M. El-Roz, F. Morlet-Savary, B. Graff, X. Allonas, J.P. Fouassier. *Macromol.*, **2007**, 40, 8527-8530.
- [9] J. Lalevée, N. Blanchard, A.C. Chany, M. El-Roz, R. Souane, B. Graff, X. Allonas, J.P. Fouassier. *Macromolecules*, **2009**, 42, 6031-6037.
- [10] J. Lalevée, N. Blanchard, M. El-Roz, X. Allonas, J.P. Fouassier. *Macromolecules*, **2008**, 41, 2347-2352.
- [11] J. Lalevée, N. Blanchard, M.A. Tehfe, C. Fries, F. Morlet-Savary, D. Gigmes, J.P. Fouassier. *Polym. Chem.*, **2011**, 2, 1077-1084.
- [12] N. Arsu, G. Hizai, Y. Yagci. *Macromol. Rev.*, **1995**, 1257-1259.
- [13] J. Lalevée, M. El-Roz, F. Morlet-Savary, B. Graff, X. Allonas, J.P. Fouassier. *Macromolecules*, **2007**, 40, 8527-8530.
- [14] J. Lalevée, A. Dirani, M. El-Roz, X. Allonas, J.P. *Macromolecules*, **2008**, 41, 2003-2010.
- [15] J. Ohshita, J. Matsukawa, M. Hara, A. Kunai, S. Kajiwara, Y. Ooyama, Y. Harima, M. Kakimoto. *Chem. Lett.*, **2008**, 37, 316-317.
- [16] D.L. Versace, M.A. Tehfe, J. Lalevée, J.P. Fouassier, V. Casarotto, N. Blanchard, F. Morlet-Savary. *J. Phys. Org. Chem.*, **2011**, 24, 342-350.
- [17] M. Yamaji, T. Mikoshiba, S. Masuda. *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 438, 229-233.
- [18] D. Rehm, A. Weller. *Isr. J. Chem.*, **1970**, 8, 259-271.
- [19] H. Mokbel, F. Dumur, C.R. Mayer, F. Morlet-Savary, B. Graff, D. Gigmes, J. Toufaily, T. Hamieh, J.P. Fouassier, J. Lalevée. *Dyes and Pigments*, **2014**, 105, 121-129.
- [20] M. Bouzrati-Zerelli, M. Maier, C. Dietlin, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, J.E. Klee, J. Lalevée. *Dent. Mater.*, **2016**, 32, 1226-1234.

- [21] N. Moszner, U.K. Fischer, B. Ganster, R. Liska, V. Rheinberger. *Dent. Mater. Off. Publ. Acad. Dent. Mater.*, **2008**, 24, 901-907.
- [22] B. Ganster, U.K. Fischer, N. Moszner, R. Liska. *Macromol. Rapid Commun.*, **2008**, 29, 57-62.
- [23] J. Lalevée, X. Allonas, J.P. Fouassier. *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, 469, 298-303.
- [24] M.A. Tehfe, N. Blanchard, C. Fries, J. Lalevée, X. Allonas, J.P. Fouassier. *Macromol. Rapid Commun.*, **2010**, 31, 473-478.
- [25] Y.Y. Durmaz, M. Kukut, N. Moszner, Y. Yagci. *Macromolecules*, **2009**, 42, 2899-2902.
- [26] M. El-Roz, J. Lalevée, X. Allonas, J.P. Fouassier. *Macromolecules*, **2009**, 42, 8725-8732.

Chapitre 3:

***Des dérivés de naphthalimide comme
photoamorceurs de Type II
monocomposant pour la
polymérisation radicalaire sous
lumière visible***

Des dérivés de naphthalimide comme photoamorceurs de Type II monocomposant pour la polymérisation radicalaire sous lumière visible

1. Introduction

Le développement de nouveaux systèmes photoamorceurs (PA) efficaces pour la polymérisation radicalaire sous lumière visible est l'un des défis permanents auquel cette thèse a tenté d'apporter des solutions. Plusieurs composés organiques ont été analysés dans des études antérieures, cependant très peu de PA de Type I ont prouvé une bonne réactivité à amorcer la réaction de polymérisation radicalaire lors d'une irradiation visible.

Afin d'exalter les propriétés d'absorption dans région des longueurs d'onde du visible, notre approche consiste à combiner un photoamorceur absorbant dans l'UV avec des chromophores et différents groupements électrodonneurs. De ce fait, le photoamorceur et le co-amorceur seront regroupés sur la même molécule. Cela permettra ainsi de s'affranchir des problèmes de migration du co-amorceur (l'amine en particulier) après polymérisation.

Dans cette optique, les dérivés de naphthalimide représentent une famille de composés organiques fluorescents ^[1] ^[2], à haut coefficient d'extinction molaire dans la région spectrale 300-450 nm ^[2]. Grâce à leurs propriétés photochimiques intéressantes, ces composés suscitent de plus en plus d'intérêt. De ce fait, les propriétés d'absorption de ces dérivés sont facilement modulables en les fonctionnalisant avec différents groupements électrodonneurs sur le chromophore naphthalimide pour décaler leur absorption dans le visible. Un co-amorceur peut également être greffé aisément sur la molécule ^[3].

Le développement d'un système PA monocomposant contenant le chromophore et le co-amorceur apporterait plus de facilité dans la préparation des formulations. En conséquence, des améliorations nettes peuvent être amenées à diverses applications telles que les diodes électroluminescentes, les marqueurs fluorescents en biologie, agents anticancéreux ou encore les cristaux liquides ^[4-8].

2. Les structures étudiées

Les nouvelles structures dérivées de naphthalimide (NI) étudiées sont présentées dans le **schéma 1**. Elles ont été synthétisées à l'institut de chimie radicalaire de Marseille (équipe CROPS) dans le cadre du projet ANR.

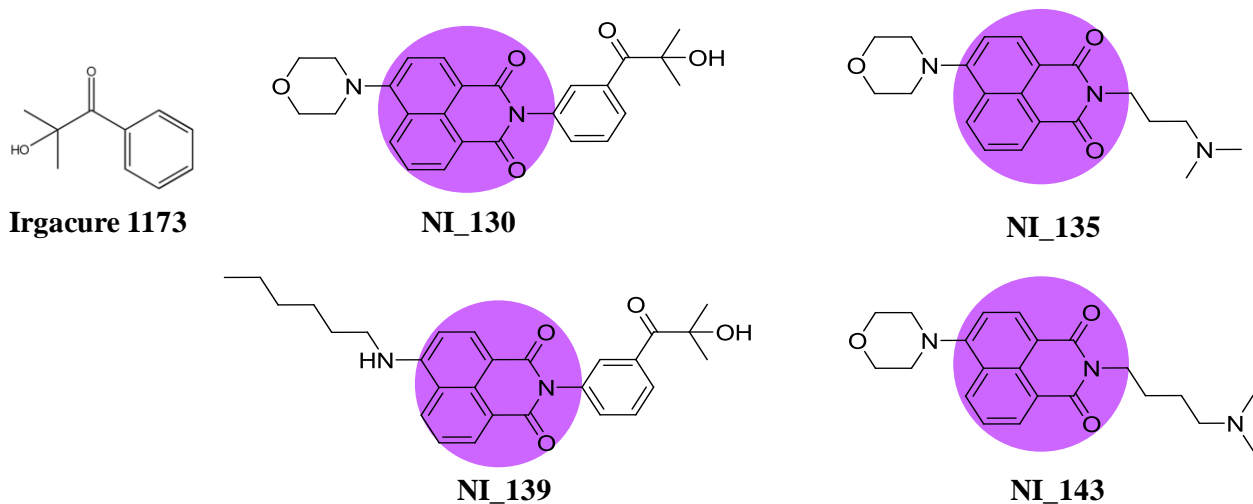


Schéma 1: Structures des dérivés de naphthalimide; l'Irgacure 1173 (2-hydroxy-2,2-diméthyl acétophénone) donné comme référence.

Le **schéma 2** regroupe les monomères ainsi que les additifs utilisés dans les formulations pour lesquelles les cinétiques de polymérisation radicalaire ont été suivies. Le diphenyliodonium hexafluorophosphate (Iod) et l'éthyldiméthylaminobenzoate (EDB) ont été obtenus chez Sigma Aldrich. Un mélange de 2,2-bis-[4-(méthacryloxy-2-hydroxy-propyl)-phényl]-propane (BisGMA) et de triéthylène glycol diméthacrylate (TEGDMA) a été utilisé comme monomère modèle pour l'étude de la polymérisation radicalaire.

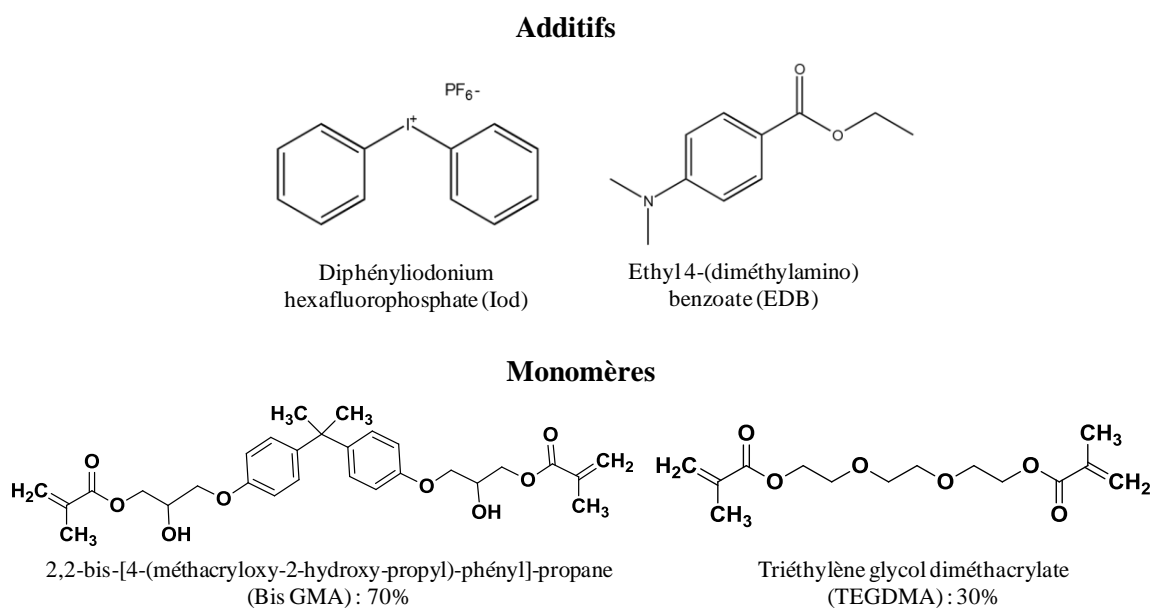


Schéma 2: Structures chimiques des composés utilisés.

3. Les propriétés d'absorption

L'Irgacure 1173 (Schéma 1) est un photoamorceur qui a été choisi pour notre étude et qui a prouvé une bonne efficacité à amorcer les réactions de polymérisation radicalaire dans l'UV^[9].

Dans un premier temps, l'Irgacure 1173 a été greffé sur la fonction imide de la structure naphthalimide afin de décaler l'absorption vers le visible. De l'autre côté du groupement naphthalimide, différents groupements électrodonneurs ont été introduits. Le choix de ces substituants s'est tourné vers deux amines aliphatiques: l'hexylamine dans NI₁₃₉ et la morpholine dans NI₁₃₀.

Dans un second temps, la comparaison de l'efficacité de systèmes photoamorceurs présentant une chaîne aliphatique variable (une chaîne de 3 ou 4 atomes de carbone) entre le co-amorceur (l'amine tertiaire) et le chromophore (naphthalimide) présentait un point important dans notre étude. Deux molécules ont pu être caractérisées NI₁₃₅ vs. NI₁₄₃.

Les spectres d'absorption des quatre molécules étudiées dans ce chapitre sont présentés sur la Figure 1.

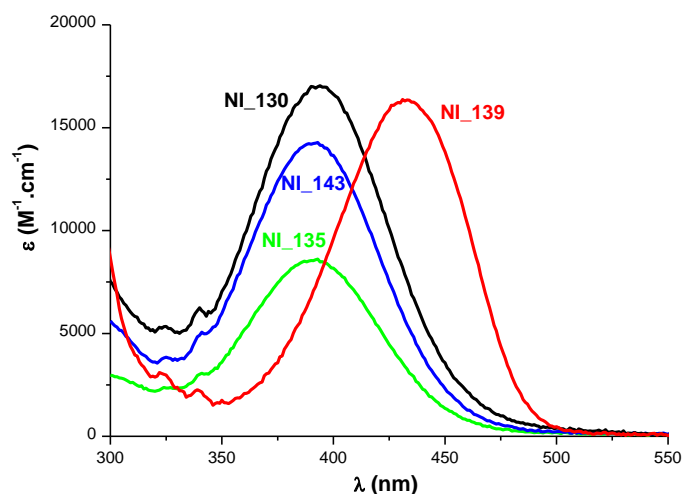


Figure 1: Spectres d'absorption UV-visible des dérivés de naphthalimide dans l'acétonitrile.

Les résultats obtenus par spectroscopie UV-visible montrent que pour les composés combinant la morpholine et le naphthalimide (NI_130, NI_143 et NI_135) les maxima d'absorption sont vers 390 nm avec des coefficients d'extinction molaire élevés (**Tableau 1**). Cependant, pour le composé NI_139 contenant une amine aliphatique secondaire à la place de la morpholine, un déplacement bathochrome a été observé avec un maximum d'absorption à 435 nm.

Tableau 1: Propriétés d'absorption des dérivés de naphthalimide dans l'acétonitrile.

	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} ($M^{-1}.cm^{-1}$)	$\epsilon_{405\text{ nm}}$ ($M^{-1}.cm^{-1}$)	$\epsilon_{455\text{ nm}}$ ($M^{-1}.cm^{-1}$)	$\epsilon_{477\text{ nm}}$ ($M^{-1}.cm^{-1}$)
NI_130	394	17000	15900	3600	900
NI_139	435	16300	11200	14000	3600
NI_143	391	14200	12700	2300	590
NI_135	391	8600	7600	1300	350

Le décalage hypsochrome pour les molécules NI_130, NI_143 et NI_135 par rapport à NI_139 peut s'expliquer par le mauvais recouvrement entre les orbitales π du groupement chromophore et l'atome d'azote de la morpholine ^[10].

En comparant NI_130 et NI_139, il s'est avéré qu'une meilleure stabilisation est obtenue en présence de l'hexylamine en bout de chaîne. En conséquence, une absorption décalée et des coefficients d'extinction molaire plus élevés dans le visible sont alors obtenus pour NI_139.

Pour NI_135 et NI_143, la longueur de la chaîne aliphatique entre le chromophore et le co-amorceur n'a aucune influence sur la longueur d'onde maximale d'absorption cependant elle peut moduler le coefficient d'extinction molaire (**Tableau 1**).

4. Cinétiques de polymérisation

4.1. Polymérisation en laminé

Vu que NI_130 présente le plus haut coefficient d'extinction molaire à 405 nm (par rapport à NI_135 et NI_143), on a choisi d'évaluer ses performances en polymérisation en comparaison avec NI_139.

A 405 nm, NI_139 et NI_130 ont des propriétés d'absorption proches. De ce fait, la cinétique de polymérisation d'une résine méthacrylique a été suivie en présence d'un système photoamorceur basé sur ces dérivés et lors d'une irradiation avec une LED émettant à 405 nm.

Le composé NI_135 n'a pas été présenté en détails car les résultats du système NI_135/EDB/Iod ont montré des performances moins intéressantes que les systèmes basés sur NI_130, NI_139 et NI_143.

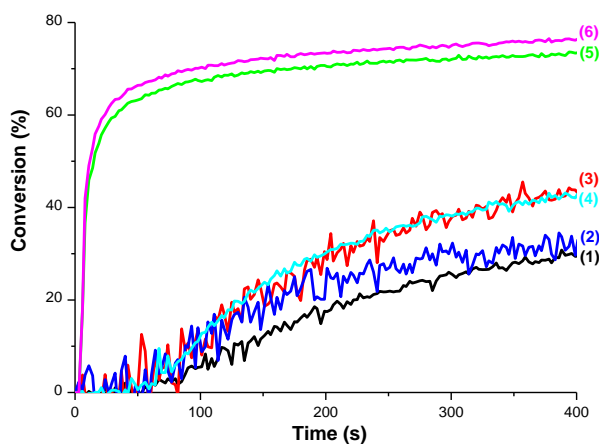


Figure 2: Profils de photopolymérisation des fonctions méthacrylates du BisGMA-TEGDMA en laminé, sous irradiation avec une LED à 405 nm (110 mW.cm^{-2}); en présence de (1)NI_130 (1% w/w); (2)NI_139 (1% w/w); (3)NI_130/EDB (1%/2% w/w); (4)NI_139/EDB (1%/2% w/w); (5)NI_130/EDB/Iod (1%/2%/2% w/w); (6)NI_139/EDB/Iod (1%/2%/2% w/w); épaisseur du film = 30 μm ; l'irradiation commence à $t=10\text{s}$.

NI_139 et NI_130 ont montré un comportement de Type I faible (25% de conversion finale (CF)). En ajoutant un co-amorceur, les systèmes bi-composants NI_130/EDB et NI_139/EDB ont présenté une meilleure réactivité mais les systèmes à trois composants restent les plus performants avec des CF de 70% pour NI_130/EDB/Iod et NI_139/EDB/Iod (**Figure 2**).

Les systèmes NI_130/EDB/Iod et NI_139/EDB/Iod ont prouvé une réactivité intéressante lors d'une irradiation avec une LED à 405 nm. En se basant sur leurs propriétés d'absorption, l'étude des cinétiques de polymérisation de ces systèmes photoamorceurs à d'autres longueurs d'onde du visible a été alors jugée intéressante (ex. 477 nm; **Figure3**).

Les suivis par RT-FTIR de l'efficacité des systèmes NI_130/EDB/Iod et NI_139/EDB/Iod ont montré que NI_139/EDB/Iod est plus réactif avec un temps d'inhibition plus faible, une vitesse d'amorçage plus rapide et une conversion finale plus élevée (**Figure 3**).

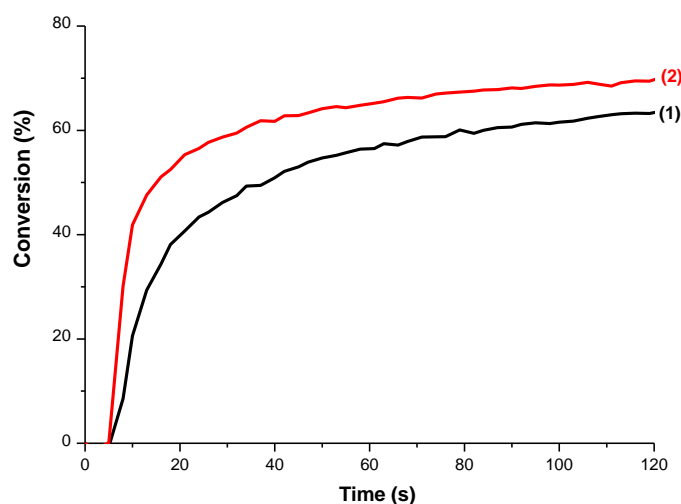


Figure 3: Profils de photopolymérisation des fonctions méthacrylates du BisGMA-TEGDMA en laminé, sous irradiation avec une LED à 477 nm (80 mW.cm⁻²); en présence de (1)NI_130/EDB/Iod (1%/2%/2% w/w); (2)NI_139/EDB/Iod (1%/2%/2% w/w); épaisseur du film = 30 μm; l'irradiation commence à t=5s.

Vu que les nouveaux systèmes photoamorceurs développés ont été caractérisés par des réactivités intéressantes en laminé et lors d'une irradiation avec des LED dans le visible, l'évaluation de leurs performances sous air nous a paru judicieuse.

4.2. Polymérisation sous air

La **Figure 4** montre différentes courbes de polymérisation des fonctions méthacrylates lors d'irradiation avec deux LED émettant dans le visible (405 nm et 477 nm) et en présence des deux systèmes basés sur NI_130 et NI_139. Les performances enregistrées sont en parfaite adéquation avec les propriétés d'absorption de ces deux dérivés de naphthalimide (**Tableau 1**). En effet, plus le coefficient d'absorption molaire du photoamorceur est élevé à une longueur d'onde déterminée et plus sa réactivité est élevée.

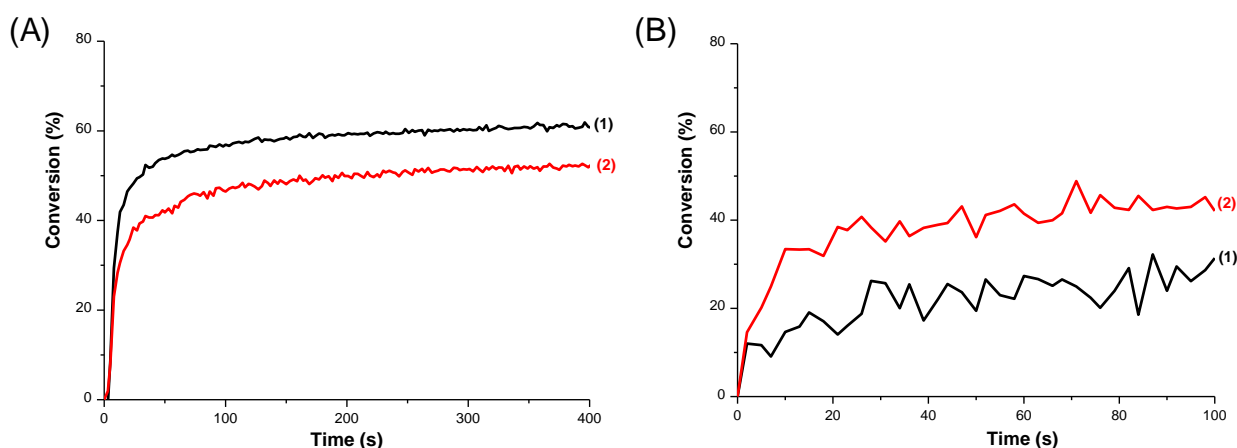


Figure 4: Profils de photopolymérisation des fonctions méthacrylates du BisGMA-TEGDMA sous air, lors d'une irradiation avec une LED à (A) 405 nm (110 mW.cm^{-2}) (B) 477 nm (80 mW.cm^{-2}); en présence de (1)NI_130/EDB/Iod (1%/2%/2% w/w); (2)NI_139/EDB/Iod (1%/2%/2% w/w); épaisseur du film = 30 μm ; l'irradiation commence à (A) $t=10\text{s}$ (B) $t=5\text{s}$.

4.3. Polymérisation d'échantillons épais sous air

L'obtention d'échantillons épais par voie photochimique sous air et sous irradiation visible est un grand challenge car la pénétration de la lumière est souvent faible et les systèmes sont alors peu réactifs. Dans ce contexte, et afin de comparer les deux séries de molécules caractérisées dans ce chapitre, les systèmes NI_139/EDB/Iod et NI_143/EDB/Iod ont été alors comparés entre eux mais aussi à un système photoamorceur de référence dans le visible (basé sur la camphorquinone) connu pour sa forte réactivité.

Pour un même pourcentage molaire introduit dans la formulation, NI_139/EDB/Iod a montré une réactivité proche de celle de CQ/EDB/Iod lors d'une irradiation avec une LED à 455 nm. Cependant, la meilleure performance a été observée pour NI_143/EDB/Iod (**Figure 5**).

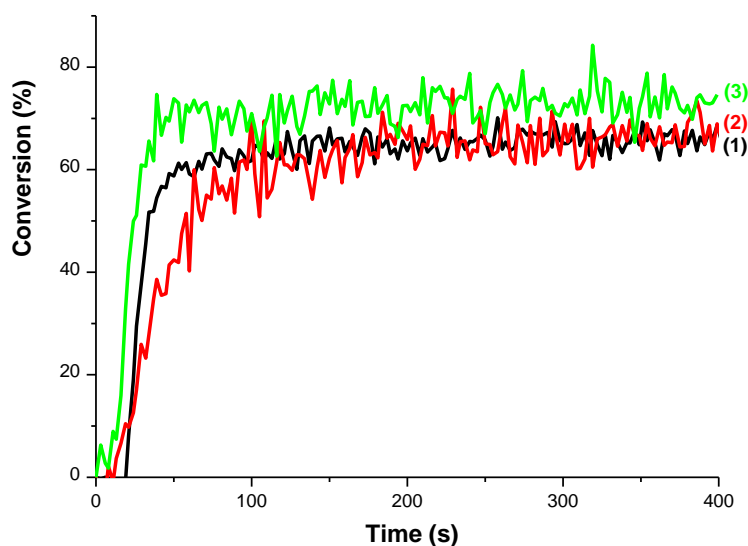


Figure 5: Profils de photopolymérisation des fonctions méthacrylates du BisGMA-TEGDMA sous air, lors d'une irradiation avec une LED à 455 nm (110 mW.cm^{-2}); en présence de (1)CQ/EDB/Iod ($0.03\%/2\%/2\%$ w/w); (2)NI_139/EDB/Iod ($0.09\%/2\%/2\%$ w/w); (3)NI_143/EDB/Iod ($0.075\%/2\%/2\%$ w/w); épaisseur du film = 1.4 mm.

5. Propriétés photochimiques et mécanismes réactionnels

Afin d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels, les propriétés photochimiques des dérivés les plus réactifs ont été étudiées (NI_130, NI_139, NI_143).

Les résultats de photolyse ont montré une diminution rapide de l'absorbance de la solution contenant NI_130/EDB/Iod lors d'une irradiation avec une LED visible (**Figure 6A**). La même tendance a été observée pour NI_139/EDB/Iod (**Figure 6B**). Cela est significatif de la forte interaction entre le dérivé de naphthalimide, l'amine et le sel d'iodonium.

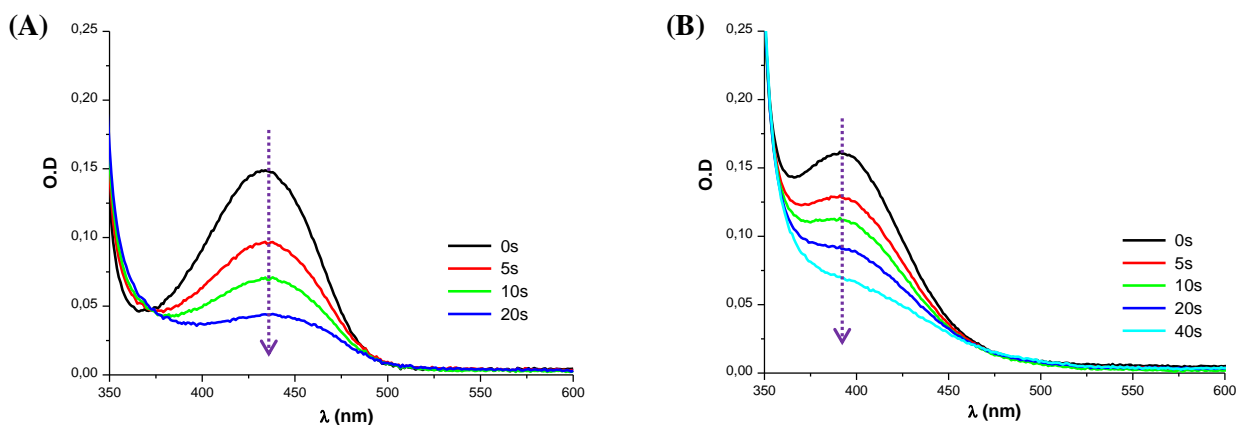


Figure 6: Photolyse de différentes solutions de (A) NI_139/EDB/Iod ($[NI_{139}] = 10^{-5} M$; $[Iod] = 3,7 \text{ mM}$; $[EDB] = 9,5 \text{ mM}$) (B) NI_130/EDB/Iod ($[NI_{130}] = 10^{-5} M$; $[Iod] = 5,2 \text{ mM}$; $[EDB] = 13,6 \text{ mM}$); dans l'acétonitrile, sous air, sous irradiation avec une LED à 405 nm.

Les potentiels d'oxydation et de réduction, les énergies libres de réactions de transfert d'électron ainsi que les constantes de vitesse (k_q) des réactions d'oxydation et de réduction des dérivés de naphthalimide (oxydation par le sel d'iodonium ou réduction par l'amine) ont été mesurés. L'énergie de l'état excité a été également calculée grâce aux spectroscopies UV visible et de fluorescence (effet miroir). La technique de photolyse laser éclair a été utilisée dans notre étude afin de mesurer les durées de vie de fluorescence des états excités. Toutes les données sont regroupées dans le **Tableau 2**.

Tableau 2: Propriétés photochimiques des dérivés de naphthalimide étudiés.

	E_{ox} (V vs. SCE)	E_{red} (V vs. SCE)	E_s (eV)	ΔG_{ox} (eV) ($^1NI/Iod$)	ΔG_{red} (eV) ($^1NI/EDB$)	τ (ns)	k_q ($M^{-1}.s^{-1}$) (NI/Iod)	k_q ($M^{-1}.s^{-1}$) (NI/EDB)
NI_143	1,19	-1,41	2,7	-1,31	-0,19	6,7	$27. 10^9$	$6,4. 10^9$
NI_139	1,03	-1,56	2,6	-1,37	-0,06	31,4	$4,2. 10^9$	$6,5. 10^8$

La technique de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) a permis de détecter la présence de radicaux phényles en solution pour la photolyse du système NI_139/Iod ainsi que NI_143/Iod sous irradiation (**Figure 7**). Les valeurs des constantes de couplage hyperfin sont en parfaite adéquation avec les valeurs de la littérature pour ce radical ^[11].

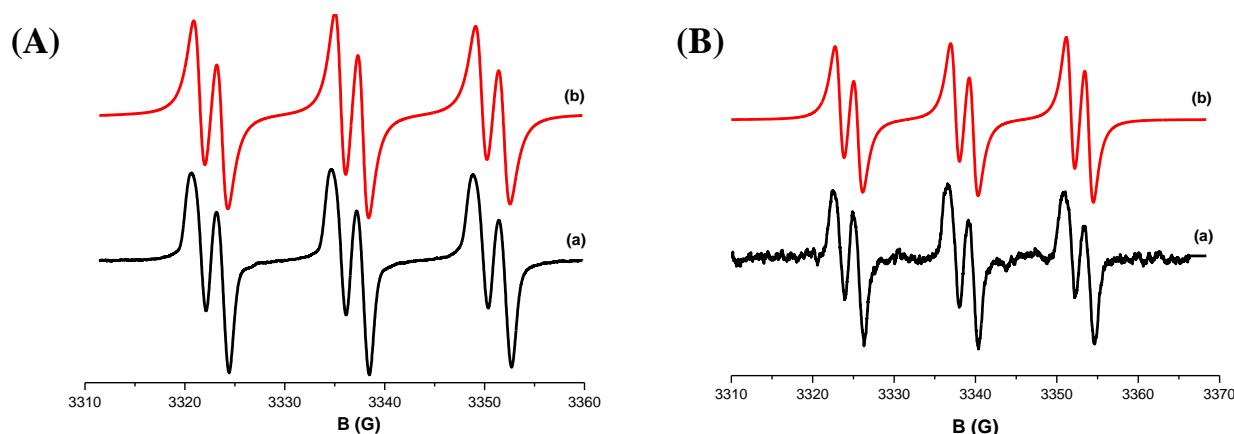


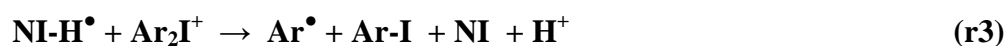
Figure 7: Spectres RPE obtenus sous irradiation de solutions de (A) NI_139/Iod (B) NI_143/Iod dans le tert-butylbenzène; sous N₂; (a) spectre expérimental (b) spectre simulé ; a_N=14.2G; a_H=2.2 G.

Grâce aux différentes techniques spectroscopiques présentées précédemment, un mécanisme réactionnel relatif à la réaction d'amorçage photochimique en présence des dérivés de naphthalimide NI peut alors être proposé.

Sous l'effet d'une excitation lumineuse, le NI passe à un état excité (r1):

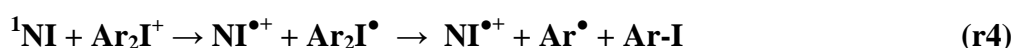


En présence d'une amine, l'état excité du NI peut être réduit (r2). Les radicaux phényles, efficaces pour amorcer la réaction de polymérisation radicalaire, sont formés par oxydation de NI-H[•] par le sel d'iodonium (r3).



Les constantes de vitesse de réduction en présence de l'amine permettent de confirmer la réaction (r2).

En outre, NI peut sensibiliser la coupure du sel d'iodonium (r4) et générer ainsi les radicaux aryles, efficaces pour la réaction d'amorçage photochimique (voir les constantes de vitesse élevées mesurées – **Tableau2**).



6. Conclusion

Dans ce chapitre, de nouvelles structures photosensibles dérivés de naphthalimide ont été proposées pour l'amorçage de la polymérisation radicalaire des fonctions méthacrylates du BisGMA-TEGDMA sous irradiation visible (LED à 405 nm, 455 nm, 477 nm).

Les nouveaux systèmes photoamorceurs ont présenté un comportement de Type I faible pour NI_130 et NI_139. Cependant, le système NI/EDB/Iod a été caractérisé par une bonne réactivité. Les systèmes NI_139/EDB/Iod, NI_143/EDB/Iod et NI_130/EDB/Iod ont montré des performances de polymérisation intéressantes en laminé, sous air et en échantillons épais sous LED visible.

Une optimisation de la réactivité des nouvelles molécules dérivées de NI pourra probablement être obtenue en jouant sur les groupements greffés sur le chromophore.

Références:

- [1] R. W. Middleton, J. Parrick, E. D. Clarke, P. Wardman, *J. Heterocycl. Chem.*, **1986**, 23, 849-855.
- [2] D. Jacquemin, E. A. Perpète, G. Scalmani, M. J. Frisch, I. Ciofini, C. Adamo, *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 448, 3-6.
- [3] M. S. Alexiou, V. Tychopoulos, S. Ghorbanian, J. H. P. Tyman, R. G. Brown, P. I. Brittain, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1990**, 837-842.
- [4] L. G. F. Patrick, A. Whiting, *Dye. Pigment.*, **2002**, 55, 123-132.
- [5] D. Kolosov, V. Adamovich, P. Djurovich, M. E. Thompson, C. Adachi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9945-9954.
- [6] W. W. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 7615-7620.
- [7] I. Grabchev, I. Moneva, V. Bojinov, S. Guittonneau, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1291-1296.
- [8] F. Cosnard, V. Wintgens, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 2751-2754.
- [9] X. Allonas, F. Morlet-Savary, J. Lalevée, J.P. Fouassier. *Photochem. Photobiol.*, **2006**, 82, 88-94.
- [10] N. Zivic. *Thèse de doctorat*, Université d'Aix-Marseille, **2017**.
- [11] H. Mokbel, F. Dumur, C.R. Mayer, F. Morlet-Savary, B. Graff, D. Gigmes, J. Toufaily, T. Hamieh, J.P. Fouassier, J. Lalevée. *Dyes and Pigments*, **2014**, 105, 121-129.

Chapitre 4:

***D*e nouveaux dérivés de dicétopyrrolopyrrole comme photoamorceurs de polymérisation radicalaire**

De nouveaux dérivés de dicétopyrrolopyrrole comme photoamorceurs de polymérisation radicalaire

Ce travail a été publié dans un article à *Polymer Chemistry* (2017, 8, 2028-2040). Un résumé des objectifs, attentes et principaux résultats est donné ici avant l'article complet en anglais.

1. Introduction

Le développement de nouveaux systèmes photoamorceurs (PA) dans le domaine du visible représente de nos jours un enjeu majeur. Différentes familles de molécules ont été reportées en tant que photoamorceurs pour la polymérisation radicalaire et/ou cationique sous LED visibles ^[1-12]. On peut citer les dérivés du 2,7-di-tert-butylidimethyldihydropyrène ^[13], indanedione ^[14], thioxanthone ^[15], curcumin ^[16] les colorants à base de squaraine et d'indoline ^[17], le dibutylquinacridone ^[18], les composés de thiophene fonctionnalisés ^[19] et les dicétopyrrolopyrroles.

Les dérivés de dicétopyrrolopyrrole (DKPP) ont été largement utilisés dans plusieurs applications industrielles telles que le domaine des molécules bioactives ^[20] ou encore en tant que promoteurs d'adhésion ^[21]. Dernièrement, ces dérivés ont aussi montré d'excellentes propriétés photophysiques et photochimiques et pourraient donc être intéressants pour la fabrication de matériaux luminescents ^[22], de diodes électroluminescentes ^[23], pour la sensibilisation dans les cellules solaires ^[24], ou encore pour la production photochimique de carburant ^[24].

Ces dérivés de dicétopyrrolopyrrole représentent une famille intéressante de PA vu leurs excellentes propriétés d'absorption dans le visible. Notre équipe s'est donc penchée récemment sur l'étude de la réactivité de cette famille pour amorcer les réactions de polymérisation radicalaire dans des conditions douces d'irradiation. Cependant, dans ces premiers travaux, ces dérivés n'étaient pas très efficaces avec de faibles taux de conversion et une mauvaise solubilité dans les solvants organiques ainsi que dans les résines acryliques ou époxydes ^[25-26].

Dans mon travail de thèse, de nouveaux dérivés de DKPP ont donc été synthétisés en collaboration avec l'Institut de Chimie Radicalaire de Marseille (ICR) dans le cadre d'un projet ANR «Photoredox». Le but de l'étude photochimique des photoamorceurs (PA) synthétisés est d'évaluer leur efficacité à amorcer des réactions de polymérisation radicalaire. L'étude mécanistique permettra de mieux comprendre la relation structure/réactivité/efficacité des nouveaux

amorceurs développés afin d'exalter les propriétés intéressantes (la forte absorption dans le visible ainsi que la bonne réactivité) et d'aboutir ainsi à des systèmes hautes performances.

2. Les structures étudiées

Les nouveaux colorants dérivés de DKPP synthétisés à l'institut de chimie radicalaire de Marseille (ICR - équipe CROPS) sont présentés dans le **schéma 1**.

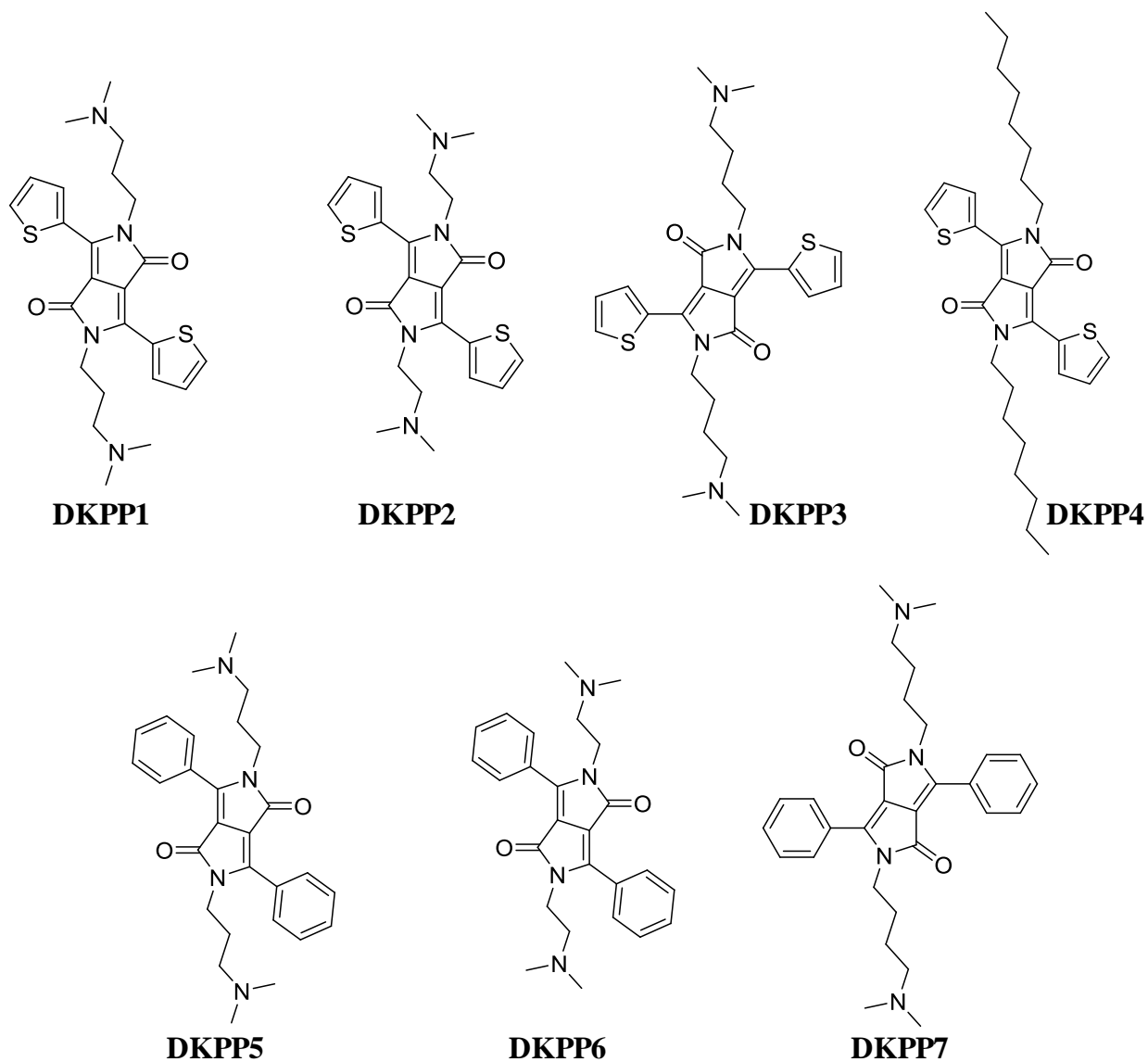


Schéma 1: Structures des DKPP étudiés.

Le schéma 2 regroupe les monomères ainsi que les additifs utilisés dans les formulations pour lesquelles les cinétiques de polymérisation radicalaire ont été suivies. Le diphenyliodonium hexafluorophosphate (Iod) et l'éthyldiméthylaminobenzoate (EDB) ont été fournis par Sigma Aldrich. Un mélange de 2,2-bis-[4-(méthacryloxy-2-hydroxy-propyl)-phényl]-propane (bisGMA) et de triéthylène glycol diméthacrylate (TEGDMA) a été utilisé comme résine modèle pour l'étude de la polymérisation radicalaire.

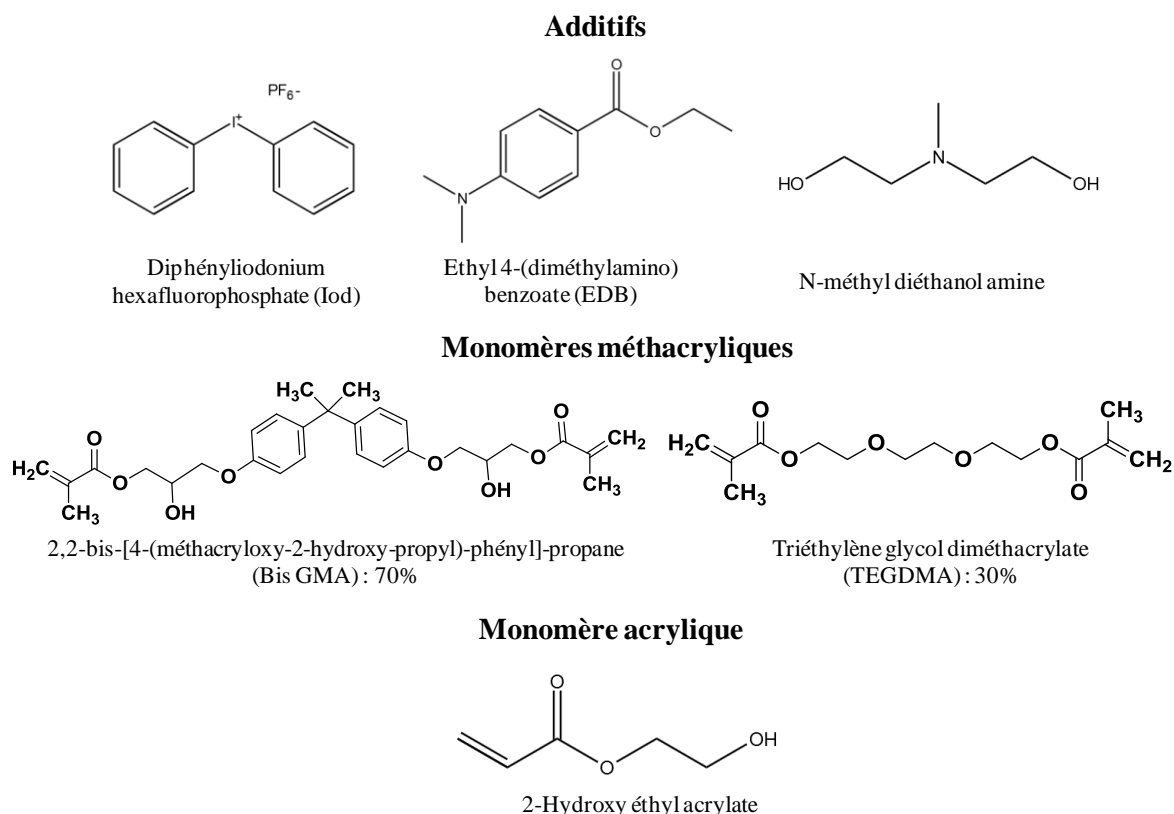


Schéma 2: Structures chimiques des autres composés utilisés.

3. Les propriétés d'absorption

Les propriétés d'absorption UV-visible des nouveaux colorants dérivés de DKPP sont présentées dans la **Figure 1**. Les spectres d'absorption de ces dérivés présentent un excellent recouvrement avec les spectres d'émission des diodes électroluminescentes (LED) verte (530 nm) et bleue (470 nm).

Les valeurs des coefficients d'extinction molaire (ϵ_{\max}) sont très élevées (entre 20000 et 30000 $\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ à 470 nm et 530 nm respectivement). Cette forte absorption est un excellent

paramètre pour réduire la quantité de photoamorceur nécessaire, tout en conservant une bonne absorption globale.

En raison de leurs coefficients d'extinction molaire élevés dans le visible (essentiellement entre 400-600 nm), les nouveaux dérivés de DKPP présentent donc un grand intérêt pour notre étude photochimique.

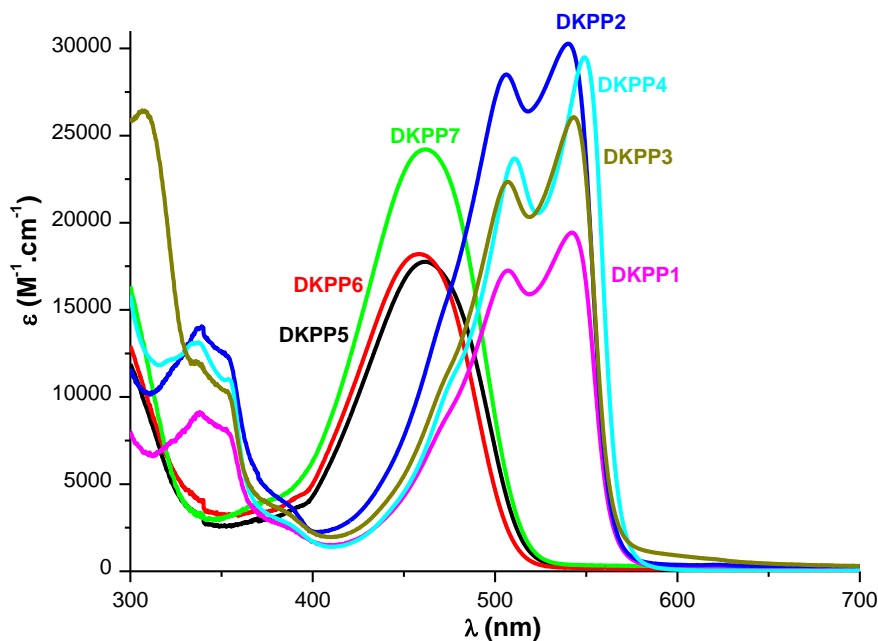


Figure 1: Propriétés d'absorption UV-visible des dérivés de DKPP.

4. Cinétiques de polymérisation

4.1. Polymérisation en laminié

Les différents dérivés de DKPP ont été dissous dans une résine méthacrylique (BisGMA/TEGDMA : 70/30 % w/w) en présence d'un sel d'iodonium: Iod (agent oxydant) et d'une amine : EDB (donneur d'hydrogène). Les cinétiques de polymérisation des résines méthacryliques ont été suivies pour les différents photoamorceurs.

4.1.1. Pour les dérivés phényles (DKPP5, DKPP6, DKPP7)

Les systèmes trois composants DKPP5/Iod/EDB, DKPP6/Iod/EDB et DKPP7/Iod/EDB ont montré une efficacité remarquable pour amorcer les réactions de polymérisation radicalaire en laminé sous irradiation avec une LED bleue (**Figure 2**).

La réactivité des trois systèmes étudiés suit l'ordre suivant : DKPP7 > DKPP5 > DKPP6. Cela est en parfaite adéquation avec les spectres d'absorption de ces composés. En effet, les systèmes contenant les photoamorceurs avec les coefficients d'absorption les plus élevés à 470 nm sont les plus efficaces.

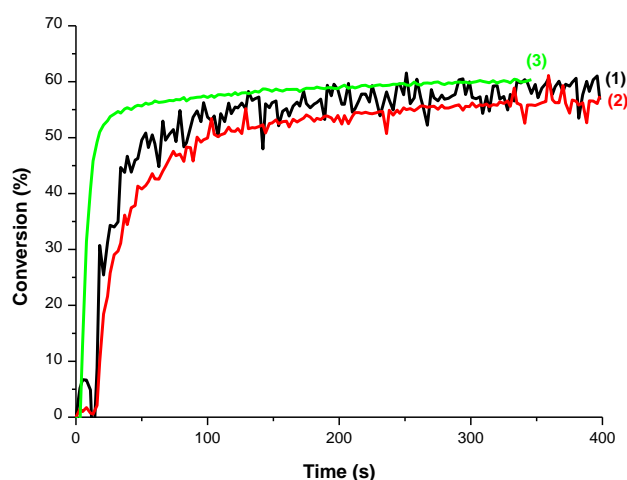


Figure 2: Profils de photopolymérisation des fonctions méthacrylates en laminé en présence de (1) DKPP5/Iod/EDB (2) DKPP6/Iod/EDB (3) DKPP7/Iod/EDB sous irradiation avec une LED bleue à 470 nm (DKPP : 0.5% w; Iod : 2% w ; EDB : 2% w); l'irradiation commence à $t = 10$ s.

4.1.2. Pour les dérivés thiophènes (DKPP1, DKPP2, DKPP3, DKPP4)

Sous irradiation avec une LED verte, les systèmes trois composants DKPP1, DKPP2, DKPP3 et DKPP4 en présence d'un sel d'iodonium (Iod) et d'une amine (EDB) sont capables d'amorcer très efficacement une réaction de polymérisation radicalaire du BisGMA/TEGDMA en laminé (**Figure 3**).

Des vitesses de polymérisation intéressantes ont été observées ainsi que des conversions finales (pour les fonctions méthacrylates) élevées ont été atteintes après 400 secondes d'irradiation.

La réactivité des différents systèmes photoamorceurs suit l'ordre suivant: DKPP1 > DKPP3 > DKPP2 > DKPP4. La faible réactivité du DKPP4 peut être expliquée par l'absence de l'amine

tertiaire en bout de chaîne (schéma 1). Cette dernière joue probablement un rôle important comme donneur d'hydrogène (co-amorceur) au cours de l'étape d'amorçage.

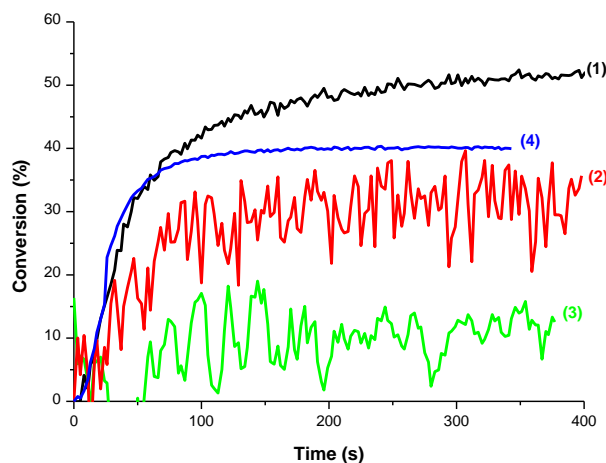
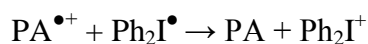


Figure 3: Profils de photopolymérisation des fonctions méthacrylates en laminé en présence de (1)DKPP1/Iod/EDB (2)DKPP2/Iod/EDB (3)DKPP4/Iod/EDB (4)DKPP3/Iod/EDB pour une irradiation avec une LED verte à 530 nm (DKPP : 0.5% w; Iod : 2% w ; EDB : 2% w); l'irradiation commence à t = 10s.

Pour les trois autres dérivés, l'amine tertiaire en bout de chaîne est présente, seule la longueur de chaîne entre cette dernière et le chromophore varie. La meilleure efficacité en polymérisation est obtenue pour le DKPP1 avec une vitesse d'amorçage plus rapide et une conversion finale plus élevée (~50%). Cette différence de réactivité est potentiellement due au rendement en radicaux amorceurs Ph^\bullet , qui sont responsables de l'amorçage efficace de la réaction de polymérisation radicalaire.

Cependant, un transfert d'électron retour peut aussi avoir lieu entre le radical cation du PA et le radical diphenyl iodonium selon la réaction suivante :



Ce phénomène permet donc de régénérer le PA mais présente l'inconvénient de réduire fortement le rendement en radicaux Ph^\bullet . Dans ces travaux, il est apparu qu'un meilleur compromis entre un coefficient d'extinction molaire élevé et un bon rendement en radicaux Ph^\bullet était obtenu pour le système DKPP1/Iod/EDB. Par conséquent, ce système a été étudié plus en détails. En particulier, la polymérisation du BisGMA/TEGDMA en laminé et en présence du système

DKPP1/Iod/EDB a été suivie en utilisant différentes LED visibles à différentes longueur d'onde et intensités (**Figure 4**).

Une excellente performance est observée pour le système DKPP1/Iod/EDB surtout en utilisant les LED à 405 nm et 470 nm avec des vitesses d'amorçage rapides et des conversions finales de 70% et 50% respectivement pour les fonctions méthacrylates.

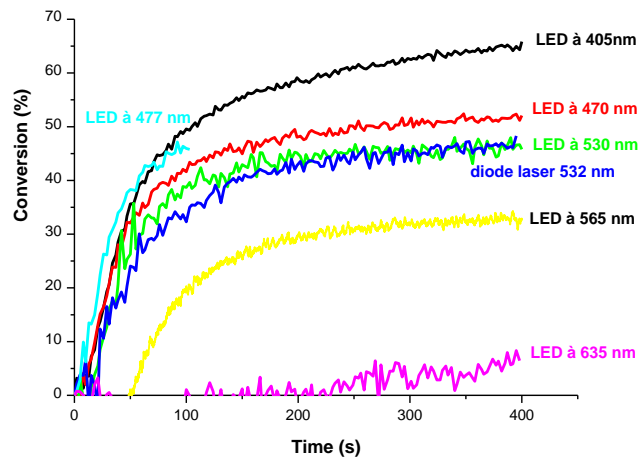


Figure 4: Profils de photopolymérisation des fonctions méthacrylates en laminé en présence de DKPP1/Iod/EDB(0.5/2/2 %); l'irradiation commence à $t = 10s$.

4.2. Polymérisation sous air

Par rapport à une polymérisation radicalaire en laminé (influence de l'oxygène réduite), le processus de polymérisation sous air risque d'avoir une performance en forte baisse. En effet, la présence de dioxygène inhibe fortement la réaction de polymérisation radicalaire. Le dioxygène (O_2) possède une grande affinité pour les radicaux libres qu'il convertit en radicaux peroxydes qui sont inefficaces pour l'étape d'amorçage.

Vu les performances remarquables du système DKPP1/Iod/EDB(0.5/2/2 %) à amorcer la polymérisation radicalaire des résines méthacryliques en laminé, les cinétiques de polymérisation sous air ont été également suivies sous irradiation de différentes LED visible (**Figure 5**).

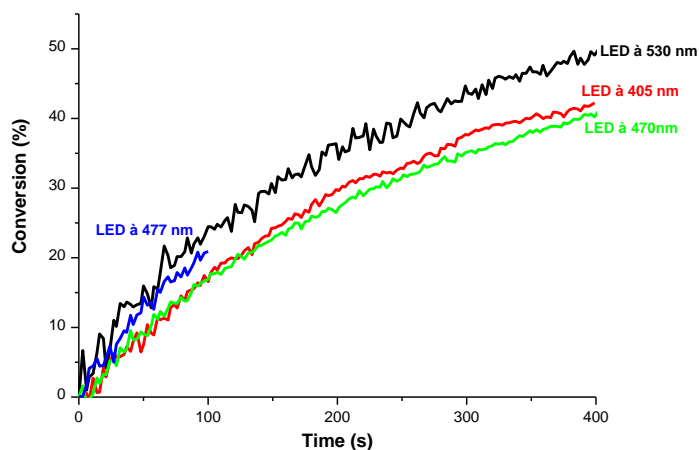


Figure 5: Profils de photopolymérisation des fonctions méthacrylates sous air en présence de DKPP1/Iod/EDB(0.5/2/2 %); l'irradiation commence à $t = 10s$.

Malgré la présence du phénomène d'inhibition par l'oxygène pendant l'étape d'amorçage, le système étudié (DKPP1/Iod/EDB) a montré une grande efficacité (40 à 50% de conversion finale). Ce résultat est très important car peu de systèmes fonctionnent encore correctement en milieu oxygéné.

5. Vers des polymérisations dans l'eau : utilisation d'un dérivé de dicétopyrrolopyrrole soluble dans l'eau

Dans le cadre des enjeux environnementaux actuels, réduire la présence de composés organiques volatils dans les formulations est un enjeu majeur. Dans cette optique, le développement de photoamorceurs solubles dans l'eau présente un intérêt indéniable.

Le système photoamorceur à base de DKPP1 a montré des performances très intéressantes à amorcer la polymérisation radicalaire des méthacrylates sous lumière visible.

De façon originale, ce dernier présente une bonne solubilité dans l'eau avec un coefficient d'extinction molaire de $60000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 500 nm. Ainsi, une formulation à base de DKPP1/N-méthyl-diéthanolamine (amine soluble dans l'eau) dans un mélange hydroxyéthyl acrylate/eau (38/62 %) sous irradiation avec une LED à 405 nm aboutit à la formation d'un hydrogel. Un pourcentage massique d'eau de 74% dans l'hydrogel formé a été déterminé par analyse thermogravimétrique.

6. Mécanismes réactionnels

L'étude des propriétés photochimiques du dérivé DKPP1 nous a permis de proposer un mécanisme réactionnel pour l'étape d'amorçage photochimique.

Sous irradiation lumineuse, le photoamorceur (PA) passe de son état fondamental à un état excité:



La photolyse du DKPP1/Iod montre une diminution rapide de l'absorbance entre 400 et 600 nm lors d'une irradiation avec une LED à 530 nm. Un photoblanchiment a été observé après seulement cinq minutes d'irradiation mettant en évidence la réaction entre le DKPP1 et le sel d'iodonium correspondant à l'oxydation du PA par le sel d'iodonium:



Cette réaction est de plus été trouvée favorable de part les propriétés redox du DKPP1 vis-à-vis du sel d'iodonium (Iod) et de l'amine (EDB). La variation de l'enthalpie libre ΔG_{et} est de -1.33 eV et de -0.14 eV en présence du sel d'iodonium et de l'amine EDB respectivement. Ces valeurs sont calculées à partir de l'équation de Rehm-Weller^[27].

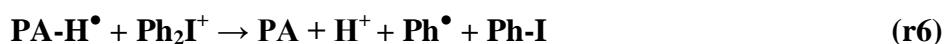
Les radicaux diphenyliodoniums se décomposent (r3) pour former les radicaux phényles. Cela est en accord avec les signaux observés par RPE ainsi qu'aux constantes de couplage hyperfin caractéristiques des radicaux Ph^\bullet ^[28]. Ces derniers sont très performants pour amorcer les réactions de polymérisation radicalaire. Ainsi ils s'additionnent sur une première unité monomère pour former un macroradical en croissance apte à propager la polymérisation.



Le radical cation du PA ($\text{PA}^{\bullet+}$) réagit en présence de l'amine par un transfert d'électron suivi d'un transfert de proton permettant la régénération du PA. Le PA présente donc bien une caractéristique catalytique.



Nous avons aussi montré que le PA à l'état excité peut aussi réagir dans un premier temps sur l'amine selon le mécanisme suivant :



7. Conclusion

Une nouvelle famille de systèmes photoamorceurs hautes performances a été développée pour la polymérisation radicalaire en échantillons minces ou épais et dans des conditions douces d'irradiation (LED émettant à **470 nm**, **530 nm**, **565 nm** ...). Des propriétés de blanchiment remarquables ont été observées. La relation structure/réactivité/efficacité a été étudiée en détails.

Un dérivé de dicétopyrroloyrole a prouvé une bonne solubilité dans l'eau ainsi qu'une efficacité à amorcer une réaction de polymérisation radicalaire dans l'eau sous une irradiation avec une LED visible. Ce procédé reste cependant à optimiser afin d'atteindre de meilleures performances.

Références:

- [1] K. Dietliker. *A compilation of photoinitiators: commercially available for UV today*, SITA Technology Ltd., Edinbergh, London, **2002**.
- [2] J.P. Fouassier, J. Lalevée. *Photoinitiators for Polymer Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**, 367-397.
- [3] W. A. Green. *Industrial Photoinitiators: A Technical Guide*, CRC Press, **2010**.
- [4] Y. Yagci, S. Jockusch, N. J. Turro. *Macromolecules*, **2010**, 43, 6245-6260.
- [5] S. Dadashi-Silab, S. Doran, Y. Yagci. *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 10212-10275.
- [6] J. Shao, Y. Huang, Q. Fan. *Polym. Chem.*, **2014**, 5, 4195-4210.
- [7] J.V. Crivello. *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, J. Lalevée, J.P. Fouassier, Eds., ISTE Wiley: London, **2015**.
- [8] M.U. Kahveci, A. G. Yilmaz and Y. Yagci. *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials*, ed. N. S. Allen, John Wiley & Sons, Inc., **2010**, 421-478.
- [9] B. Strehmel, T. Brömme, C. Schmitz, K. Reiner, S. Ernst and D. Keil. *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, eds. J. Lalevée, J.P. Fouassier, John Wiley & Sons, Inc., **2015**, 213-249.
- [10] J.E. Klee, M.Maier, C.P. Fik. *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, J. Lalevée, J.P. Fouassier, Eds., ISTE Wiley: London, **2015**.
- [11] M.A. Tasdelen, M. Çiftci, M. Uygun and Y. Yagci. *Progress in Controlled Radical Polymerization: Mechanisms and Techniques*, American Chemical Society, **2012**, 1100, 59-72.
- [12] S. Doran, O.S. Taskin, M.E. Tasleden, Y. Yagci. *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, J. Lalevée, J.P. Fouassier, Eds., ISTE Wiley: London, **2015**.
- [13] M.A. Tehfe, F. Dumur, N. Vilà, B. Graff, C. R. Mayer, J. P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée. *Macromol. Rapid Commun.*, **2013**, 34, 1104-1109.
- [14] M. Tehfe, F. Dumur, B. Graff, D. Gigmes, J. P. Fouassier, J. Lalevée. *Macromolecules*, **2013**, 46, 3332-3341.
- [15] P. Xiao, F. Dumur, D. Thirion, S. Fagour, A. Vacher, X. Sallenave, F. Morlet-Savary, B. Graff, J. P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée. *Macromolecules*, **2013**, 46, 6786-6793.
- [16] J. Zhao, J. Lalevée, H. Lu, R. MacQueen, S. H. Kable, T. W. Schmidt, M. H. Stenzel, P. Xiao. *Polym. Chem.*, **2015**, 6, 5053-5061.
- [17] P. Xiao, F. Dumur, T. T. Bui, F. Goubard, B. Graff, F. Morlet-Savary, J. P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée. *ACS Macro Lett.*, **2013**, 2, 736-740.

- [18] J. Zhang, F. Dumur, M. Bouzrati, P. Xiao, C. Dietlin, F. Morlet-Savary, B. Graff, D. Gigmes, J.P. Fouassier, J. Lalevée, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, **2015**, 53, 1719-1727.
- [19] P. Xiao, F. Dumur, D. Thirion, S. Fagour, A. Vacher, X. Sallenave, F. Morlet-Savary, B. Graff, J. P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée. *Macromolecules*, **2013**, 46, 6786-6793.
- [20] A.R. Coffin, M.A. Roussell, E. Tserlin, E.T. Pelkey. *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 6678-6681.
- [21] E. Smela, G. Zuccarello, H. Kariis, B. Liedberg. *Langmuir*, **1998**, 14, 2970-2975.
- [22] Y. Zhu, A.R. Rabindranath, T. Beyerlein, B. Tieke. *Macromolecules*, **2007**, 40, 6981-6989.
- [23] P.T. Wu, F.S. Kim, S.A. Jenekhe. *Chem.Mater.*, **2011**, 23, 4618-4624.
- [24] M.A.H. Alamiry, A. Harriman, A. Haefele, R. Ziessel. *Chem.Phys.Chem.*, **2015**, 16, 1867-1872.
- [25] P. Xiao, W. Hong, Y. Li, F. Dumur, B. Graff, J.P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée. *Polym. Chem.*, **2014**, 5, 2293-2300.
- [26] P. Xiao, W. Hong, Y. Li, F. Dumur, B. Graff, J.P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée. *Polymer*, **2014**, 55, 746-751.
- [27] D. Rehm, A. Weller. *Isr J. Chem.*, **1970**, 8, 259-271.
- [28] H. Mokbel, F. Dumur, C.R. Mayer, F. Morlet-Savary, B. Graff, D. Gigmes, J. Toufaily, T. Hamieh, J.P. Fouassier, J. Lalevée. *Dyes and Pigments*, **2014**, 105, 121-129.

New Violet to Yellow Light Sensitive Diketo Pyrrolo-Pyrrole Photoinitiators: High Performance Systems with Unusual Bleaching Properties and Solubility in Water

Mariem Bouzrati-Zerelli,^a Nicolas Zivic,^b Frédéric Dumur,^b Didier Gignes,^b Bernadette Graff,^a Jean Pierre Fouassier^a and Jacques Lalevée^{*,a}

^a Institut de Science des Matériaux de Mulhouse IS2M, UMR CNRS 7361, UHA, 15, rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse Cedex, France.

^b Aix Marseille Univ, CNRS, ICR UMR 7273, F-13397 Marseille, France.
Corresponding Authors: jacques.lalevee@uha.fr

Abstract:

Eleven diketo pyrrolo-pyrrole derivatives (DKPP) have been synthesized as new high performance photoinitiators and combined with various additives to initiate the free radical polymerization of methacrylates in thin and thick films under visible violet, blue, green, yellow light irradiation (*e.g.* LEDs at 405 nm, 470 nm, 477 nm, 520 nm or 565 nm) both in laminate or under air; upon red light (@635 nm), their performance is lower. Compared to the well-known camphorquinone or Eosin based systems, most of the novel DKPP based photoinitiating systems exhibit much higher efficiencies. The photopolymerization of thick films (1.4 mm) under air is also feasible. Most of these DKPP structures exhibited excellent bleaching properties and can also be used in water-borne formulations. The photochemically generated reactive species have been investigated by steady state photolysis, cyclic voltammetry, fluorescence, laser flash photolysis and electron spin resonance spin trapping techniques.

Keywords: radical photopolymerization, LED, visible lights, diketopyrrolopyrrole derivatives.

Introduction:

The search for new photoinitiators (PI) and photoinitiating systems (PIS) absorbing in the visible wavelength range is of great interest and, nowadays, situated among the crucial subjects of interest. Contrary to what was proved concerning UV PIs, those operating under a visible light irradiation are non hazardous for human cells. There is a continuous flow of works devoted to the design of efficient visible light sensitive PIs and PISs (see e.g. in books ^[1,2,3] and review papers ^[4-13] and references therein). The search of novel systems is a constant target. Recently, few panchromatic photoinitiating systems have been reported for radical or cationic polymerization upon visible LED lights. Among them, 2,7-di-tert-butylidimethyldihydropyrene,^[14] indoline and squaraine dyes,^[15] thioxanthone,^[16] indanedione derivatives,^[17] curcumin based systems,^[18] dibutylquinacridone^[19] and functionalized thiophene ^[20].

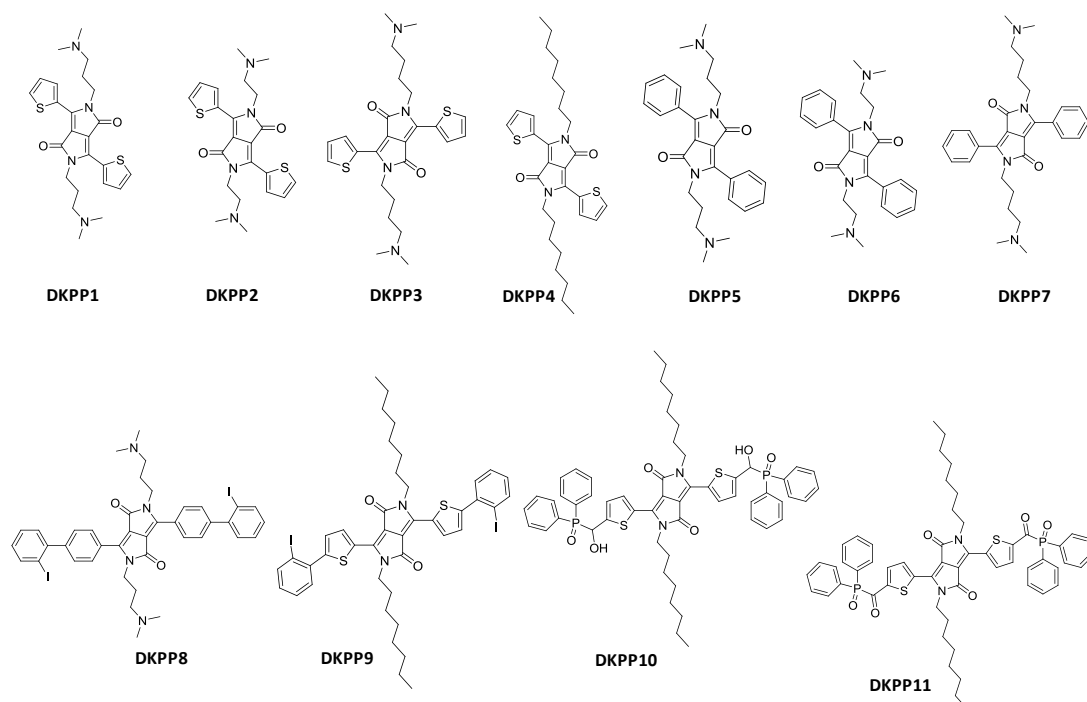
The development of functionalized oligothiophenes has led to the discovery of materials with interesting electrical and optical properties ^[21, 22]. Compounds containing a thiophene moiety present a bathochromic shift of their absorption properties ^[23]. The thiophene skeleton has already been employed in cationic or free radical polymerizations ^[24-32]. Elsewhere, substituted pyrroles are synthesized and utilized in a wide array of biologically active compounds ^[33]. They are also used as adhesion promoters ^[34]. Recently, attention has turned to these dyes as candidates for the preparation of active materials in polymer light-emitting devices ^[35]. They could be used to sensitize solar cells or photochemical fuel production ^[36], light emitting diodes or thin film transistors ^[37]. Particularly, diketopyrrolopyrrole derivatives had raised much interest thanks to their promising light absorption in the visible range. Several researches had been carried out about their reactivity and efficiency to initiate a free radical polymerization (FRP). According to recent studies ^[38], the poor solubility of the studied samples in organic solvents and acrylates might be a drawback to get higher monomer conversions.

In the present paper, eleven substituted (dithiophene) diketopyrrolopyrroles (DKPP) with high molecular weight, low extractability, and excellent absorption in the visible region (Scheme 1) are designed and synthesized as new photoinitiators for FRP under visible lights. Enhanced and red-shifted absorptions are expected as resulting from the combination of the thiophene or the phenyl moiety with the diketopyrrolopyrrole scaffold. The presence of amine end-capped hydrophilic chains or hydrophobic alkyl chains should improve the solubility in water or in the monomer.

The proposed new structures result from the best compromise between suitable light absorptions and redox properties. Accordingly, different structural modifications in the DKPP series

are checked to qualitatively outline structure/reactivity/efficiency relationships: a) the extent of the π -system with thiophene (DKPP1-4, 9-11) or phenyl (DKPP5-8) substitution; b) the addition of an amine functionality at the end of the alkyl chain (e.g. DKPP3 vs. DKPP4); c) the length of the alkyl chain to investigate possible intramolecular reactions that should be affected by the flexibility of the amine bearing chain and the interaction with the chromophore; d) the introduction of a iodide atom (DKPP8-9) to test the effect of a halogen group and e) the incorporation of a phosphine oxide moiety (DKPP10-11) to investigate the possibility of a direct cleavage process (the C-P cleavage as observed in benzoyl phosphine oxides, e.g. Irgacure TPO).^[1,2]

The new photoinitiating systems - DKPP/diphenyliodonium hexafluorophosphate (Iod), DKPP/ethyl 4-(dimethylamino) benzoate (EDB), DKPP/(4-methoxystyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine (RCI) - are used for the FRP of methacrylates, in thin or thick films, under soft light conditions using blue, green and yellow lights delivered by LEDs and laser diodes. The investigation of water soluble DKPP based PISs is also carried out. Unlike what is commonly used in industry, the reactions are conducted under low intensities of visible lights (50-100 mW.cm⁻²). The (photo)chemical mechanisms are investigated by steady state photolysis, cyclic voltammetry, fluorescence, laser flash photolysis, and electron spin resonance spin trapping techniques.



Scheme 1. Chemical structures of the studied DKPP derivatives.

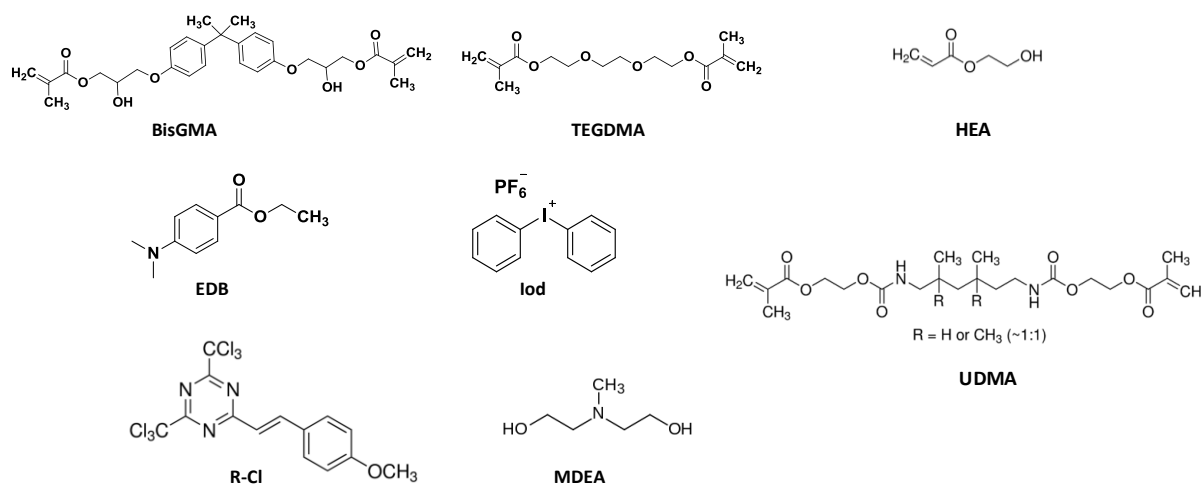
Experimental section

a. Synthesis of the Diketo Pyrrolo-Pyrrole (DKPP) derivatives

The synthesis of the different derivatives is discussed in the result/discussion part. The procedure as well as their characterization is fully given in the supporting information.

b. Other chemical compounds

Diphenyliodonium hexafluorophosphate (Iod or Ph_2I^+), ethyl 4-(dimethylamino) benzoate (EDB), (4-methoxystyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine (R-Cl) and methyl diethanolamine (MDEA) were purchased from Sigma-Aldrich and used as received without further purification. 2,2-bis-[4-(methacryloxy-2-hydroxy-propoxy)-phenyl]-propane (Bis-GMA); triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA), an urethane dimethacrylate (UDMA) and 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) were obtained from Sigma Aldrich and used as benchmark monomers for FRP (Scheme 2). Camphorquinone (CQ) and Eosin were used as reference photoinitiators under visible lights (from Sigma-Aldrich).



Scheme 2. Chemical structures of the additives and monomers.

c. Irradiation sources

Different irradiation sources were used for the polymerization of the photocurable samples: violet LED centered at 405 nm (M405L2 – ThorLabs; $\sim 110 \text{ mW.cm}^{-2}$), blue LEDs at 470 nm (M470L3 – ThorLabs; $\sim 70 \text{ mW.cm}^{-2}$) and at 477 nm (80 mW.cm^{-2}), green LED at 520 nm (M530L3 – ThorLabs; $\sim 16 \text{ mW.cm}^{-2}$), green laser diode at 532 nm (100 mW.cm^{-2}), yellow LED at 565 nm (M565L3 – ThorLabs; $\sim 70 \text{ mW.cm}^{-2}$) and red LED at 635 nm (M635L3 – ThorLabs; ~ 50

mW.cm⁻²). The emission spectra of the irradiation sources are given in supporting information (Figures SI1-SI5 in SI).

d. Free Radical Photopolymerization (FRP) Experiments

The methacrylate films (30 μm thick) deposited on a BaF₂ pellet were irradiated in laminate (the formulation is sandwiched between two polypropylene films to avoid the oxygen diffusion during the photopolymerization reaction) or under air. The evolution of the methacrylate content was continuously followed by real time FTIR spectroscopy (JASCO FTIR 4100)^[39, 40] between 1620 cm⁻¹ and 1655 cm⁻¹ where the peak is centered at about 1631 cm⁻¹. The evolution of the methacrylate characteristic peak for the thick samples (1.4 mm) was followed at the near infrared (NIR) range between 6100 cm⁻¹ and 6200 cm⁻¹.

e. Computational Procedure

Molecular orbital calculations were carried out with the Gaussian 03 suite of programs. The electronic absorption spectra for the different compounds were calculated with the time-dependent density functional theory at B3LYP/6-31G* level on the relaxed geometries calculated at UB3LYP/6-31G* level^[41, 42]. The geometries were frequency checked.

f. Electron Spin Resonance (ESR) spin-trapping (ST) experiments

The ESR-ST experiments were carried out using an X-Band spectrometer (MS 400 Magnettech). The radicals were produced at RT upon the LED@405 nm exposure under N₂ and trapped by phenyl-*N*-tbutylnitron (PBN) according to the procedure described in detail in ref^[43]^[44]. The ESR spectra simulations were carried out with the PEST WINSIM program.

g. Fluorescence Experiments

The fluorescence properties of the different DKPPs were studied using a JASCO FP-750 spectrometer.

h. Redox potentials

The oxidation or reduction potentials (E_{ox} or E_{red} vs. SCE) of the studied DKPPs were determined by cyclic voltammetry in acetonitrile solution containing 0.1 M of tetrabutylammonium hexafluorophosphate as the supporting electrolyte. A platinum electrode was used as working electrode and a saturated calomel electrode (SCE) was used as reference one.

i. Free energy change (ΔG) calculations

The free energy change ΔG for an electron transfer between TDP and additives can be calculated from the classical free energy of electron transfer equation: ΔG = E_{ox} - E_{red} - E_S (or E_T) + C; where E_{ox}, E_{red}, E_S (or E_T), and C are the oxidation potential of the electron donor, the reduction

potential of electron acceptor, the excited singlet (or triplet) state energy of the studied DKPP, and the electrostatic interaction energy for the initially formed ion pair, generally considered as negligible in polar solvents.^[45]

j. Laser Flash Photolysis

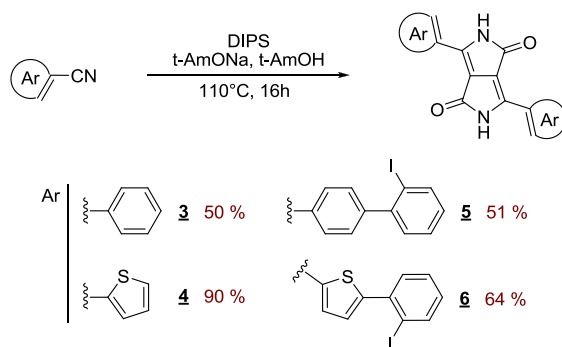
Nanosecond laser flash photolysis (LFP) experiments were carried out using Luzchem LFP 212 spectrometer. For the excitation, a Q-switched nanosecond Nd/YAG laser ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$, 9 ns pulses; energy reduced down to 10 mJ) from Continuum (Minilite) was used.^[46]

Results and discussion

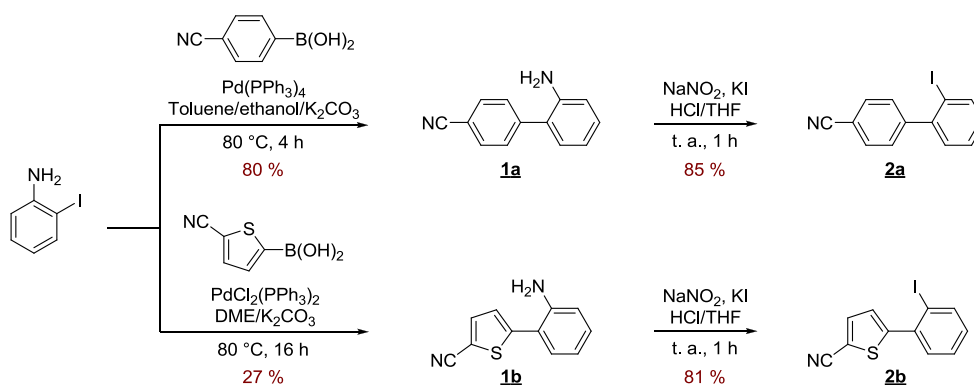
1. Synthesis

The proposed compounds have been synthesized in multiple steps pathway from the corresponding aromatic nitriles (see Schemes 3-7). For all the diketopyrrolopyrrole derivatives, the first step consists in the condensation of the aromatic nitrile with diisopropyl succinate (DIPS) in the presence of *tert*-amylate as catalyst.

Scheme 3. First step synthesis of the proposed compounds

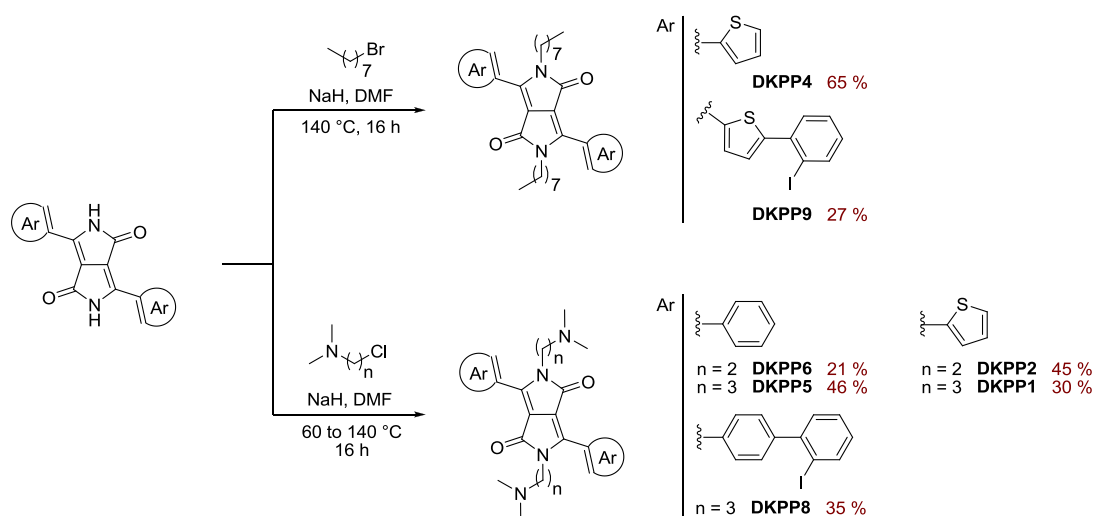


The aromatic nitriles **2a** and **2b** have been synthesized in two steps from the commercial 2-iodoaniline. The first step consists in a Suzuki cross-coupling reaction with respectively 4-cyanobenzeneboronic acid and 5-cyanothiopheneboronic acid. The second step is a halogenation reaction in the presence of NaNO_2 and KI to afford the compound **2a** with a yield of 85 % and the compound **2b** with a yield of 81 %.

Scheme 4. Synthesis of compounds **2a** and **2b**

The compounds, bearing two aliphatic chains (DKPPs 4 and 9) or two tertiary amines linked through an alkyl chain at two or three carbons (DKPPs 1,2,6,5 and 8), have been synthesized by nucleophilic substitution using 1-bromooctane, 2-chloro-*N,N*-dimethylethylamine hydrochloride or 3-chloro-*N,N*-dimethylpropylamine in presence of the compounds **4** and **6**, and the compounds **3**, **4** and **5** respectively.

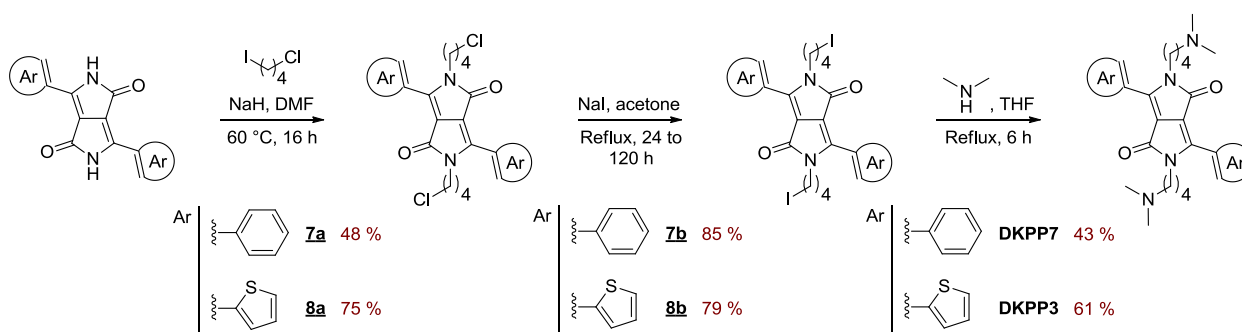
Scheme 5. Synthetic pathways of DKPPs 1,2,4,5,6,8 and 9



For the compounds, which have two tertiary amines linked through an alkyl chain at four carbons (DKPPs 3 and 7), a different synthetic route was necessary. These compounds have been synthesized in three steps from compounds **3** and **4** by three subsequent nucleophilic substitutions. The first step has been realized with 1-chloro-4-iodobutane to introduce the alkyl chains. The second step has been carried out in presence of NaI to replace the chloride atoms to iodine atoms

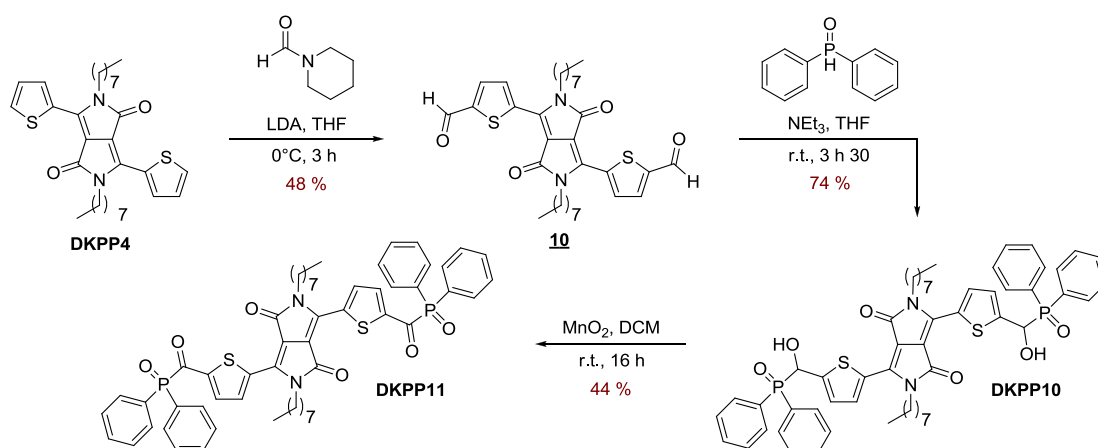
and therefore to facilitate the introduction of the tertiary amines during the last nucleophilic substitution step.

Scheme 6. Synthetic pathway of DKPPs 3 and 7



The compounds with phosphine oxide moieties (DKPPs 10 and 11) have been synthesized in three steps for DKPP10 and in four steps for DKPP11 from the compound **4**. In order to ensure the solubility of the intermediates during the synthesis procedure and the one of the targeted photoinitiator in the resin formulation, the first step consists to introduce two aliphatic chains as described for DKPP4. The second step allowed us to introduced two aldehyde functions in presence of 1-formylpiperidine. Then the dialdehyde intermediate **10** was reacted with diphenylphosphine oxide in presence of triethylamine to give the di α -hydroxyphosphine oxide DKPP10. The DKPP11 has been obtained during a last step of oxidation of DKPP10 with manganese oxide.

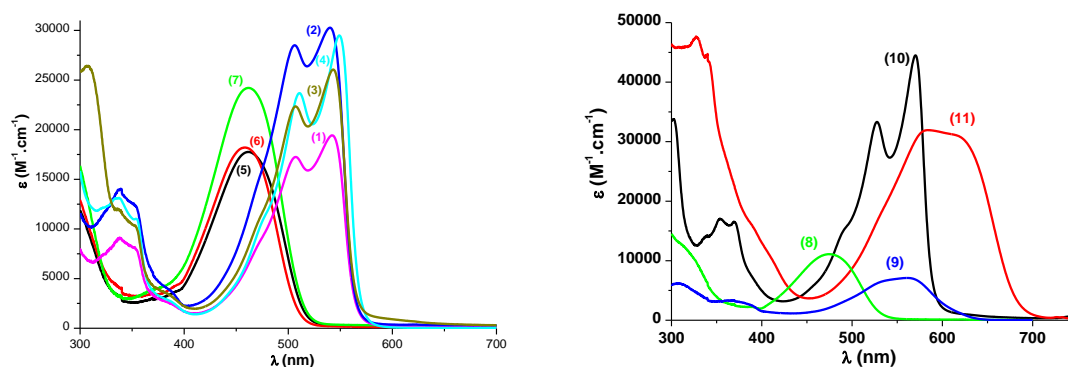
Scheme 7. Synthetic pathway of DKPPs 10 and 11



2. Light absorption properties of DKPPs

The UV-visible absorption spectra of the DKPPs in acetonitrile are presented in Figure 1. The different structures are characterized by good light absorption properties in the 300 nm -700 nm range. Their maximum extinction coefficients and the corresponding wavelengths are reported in the Table 1. A good overlap with the emission spectra of different visible light LEDs is noted. Due to the presence of the thiophene moiety in DKPP1-DKPP4 and DKPP9-DKPP11, a bathochromic shift of their absorption maxima is observed compared to the other DKPP derivatives containing a phenyl group (DKPP5-DKPP8). Therefore, the phenyl derivatives can be considered as excellent potential PIs for irradiation with a blue light whereas the thiophene derivatives are more adapted for an irradiation with a green light. Albeit, the extinction coefficient of DKPP9 (bearing two iodide atoms), is lower than that of the other thiophene derivatives, it can be also observed that both the amine or iodide functionality does not affect significantly the light absorption properties (i.e. DKPP3 and DKPP4 being characterized by similar maximum absorption wavelengths). Remarkably, in DKPP11, the extension of the π -conjugated system through the phosphine oxide moiety significantly shifts the absorption to the red.

Figure 1. UV-visible spectra of the DKPPs in acetonitrile; (1) DKPP1; (2) DKPP2; (3) DKPP3; (4) DKPP4; (5) DKPP5; (6) DKPP6; (7) DKPP7; (8) DKPP8; (9) DKPP9; (10) DKPP10; (11) DKPP11.



Compared to the new proposed DKPPs, the absorption of camphorquinone CQ is noticeably less important (e.g. $\sim 40 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ for CQ vs. $\sim 8600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ for DKPP1 at 470 nm). CQ and Eosin-Y are well known for their good performance as photoinitiators under blue light and green light exposure, respectively: therefore, they were chosen as references for the evaluation of the

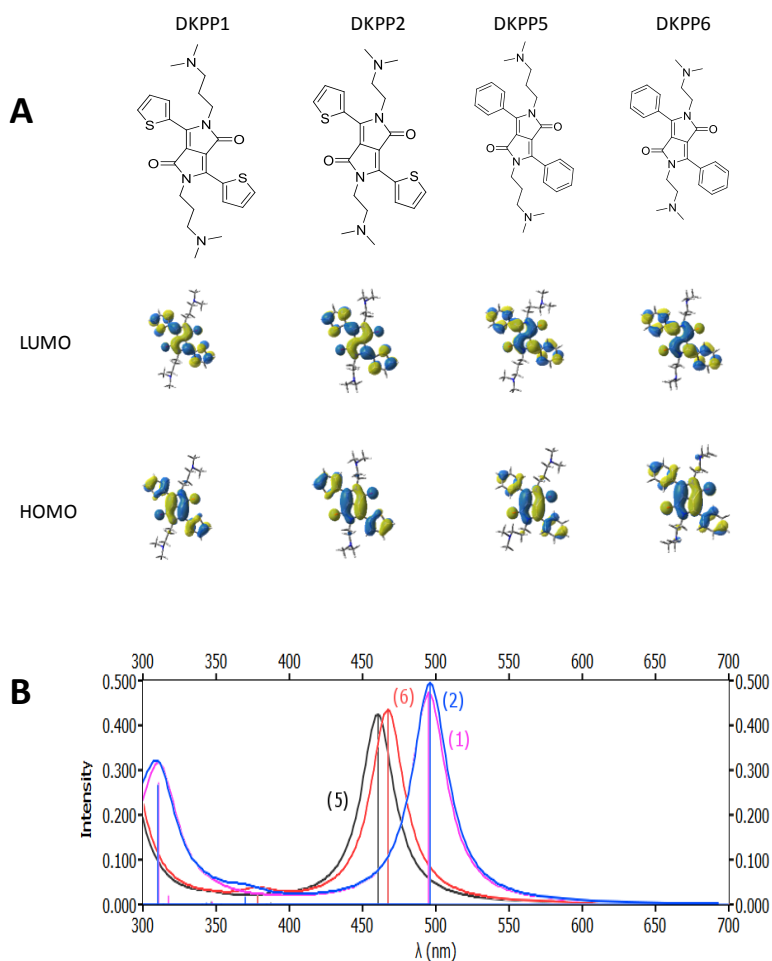
polymerization efficiency. Eosin-Y is characterized by a higher extinction coefficient at its maximum absorption wavelength ($\sim 100\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ at 524 nm) compared to the DKPPs.

Table 1. Light absorption properties of the investigated DKPP derivatives in acetonitrile and molar extinction coefficients of the different PIs at the investigated wavelengths.

	λ_{max} (nm)	ϵ_{max} ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$\epsilon_{455\text{nm}}$ ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$\epsilon_{470\text{nm}}$ ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$\epsilon_{520\text{nm}}$ ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
DKPP1	540	19400	5100	8200	15900
DKPP2	540	30400	9100	14800	26500
DKPP3	540	26000	6700	10900	20400
DKPP4	550	29600	5700	9900	21000
DKPP5	460	17800	17400	17200	1000
DKPP6	460	18300	18200	17200	580
DKPP7	460	24300	23900	23600	1400
DKPP8	475	11200	9900	4200	3200
DKPP9	560	7300	1500	2060	5500
DKPP10	570	44600	5700	8200	14100
DKPP11	585	32100	3700	4500	29100

The absorption spectra of the DKPPs are in good agreement with those predicted by molecular orbital (MO) calculations (Figure 2). The calculated maximum absorption goes in pair with the experimental results (Figure 2B) i.e. the thiophene derivatives exhibiting longer maximum absorption wavelengths compared to the phenyl derivatives. The MO calculations (Figure 2) show that both the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and the highest occupied molecular orbital (HOMO) are localized in the same place (Figure 2A). A strong delocalization of the HOMO and LUMO is found with a participation of the thiophene or the phenyl groups. The lowest energy transition clearly corresponds to a $\pi \rightarrow \pi^*$ HOMO - LUMO transition.

Figure 2. (A) Highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) for four typical DKPP derivatives; structures optimized at B3LYP/6-31G* Level. (B) Calculated UV-visible absorption spectra of: (1) DKPP1; (2) DKPP2; (5) DKPP5; (6) DKPP6 (Software Gaussian 03 with the time-dependent Density functional method MPW1PW91/6-31G*).



3. Photochemical reactivity

Steady state photolysis experiments have been carried out. They were mainly focused on DKPP1 because this compound exhibits a high photoinitiating performance (see below) and is a good representative of the series. As observed in Figure 3, the slow bleaching of DKPP1 alone in acetonitrile under exposure to the LED@520 nm suggests a low photoreactivity in agreement with its low photoinitiating ability (when used alone) in polymerization. This result suggests that the DKPPs containing amine functionality cannot be used as monomolecular Type II photoinitiators (i.e. an amine group as hydrogen donor associated with a DKPP chromophore as the hydrogen acceptor moiety).

Remarkably, the photolysis of the DKPPs are much faster in the presence of Iod (Figure 4) e.g. for DKPP1/Iod (such multicomponent systems must be used for getting efficient photoinitiation processes as seen below). Indeed, after one minute of green light irradiation, the absorption markedly decreased until a full bleaching occurred after five minutes. The same behavior was

observed for the other DKPP/Iod couples where an almost full bleaching was still noted but the required irradiation times were longer. This is in line with the good performance recorded with DKPP1/Iod in polymerization compared to the other derivatives (see below).

Figure 3. Steady state photolysis of DKPP1 in acetonitrile upon exposure to the LED@520 nm ($[DKPP1] = 10^{-5}$ M). UV-visible spectra recorded at different irradiation times.

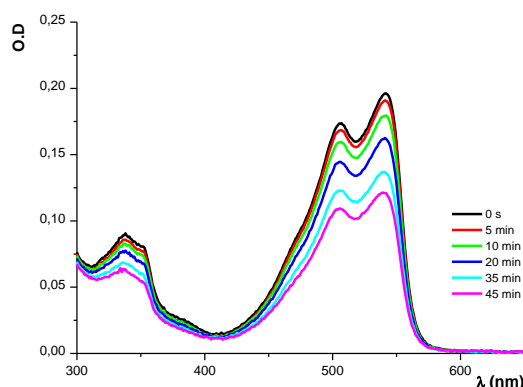


Figure 4. Steady state photolysis experiments; UV-visible absorption spectra recorded at different irradiation times for DKPP/Iod systems: (1) DKPP1/Iod; (2) DKPP2/Iod in acetonitrile upon exposure to the LED@520 nm ($[DKPP1$ or $DKPP2] = 10^{-5}$ M; $[Iod] = 1.3 \times 10^{-3}$ M); (3) DKPP4/Iod; (4) DKPP5/Iod; (5) DKPP6/Iod in acetonitrile upon exposure to the LED@455 nm ($[DKPP4] = 5.1 \times 10^{-5}$ M; $[DKPP5] = 1.4 \times 10^{-5}$ M; $[DKPP6] = 1.1 \times 10^{-5}$ M; $[Iod] = 1.3 \times 10^{-3}$ M). (6) Photograph of a DKPP4/Iod solution in acetonitrile after 20 s of irradiation (LED@520 nm); a full bleaching in the irradiated area (arrow) is noted.

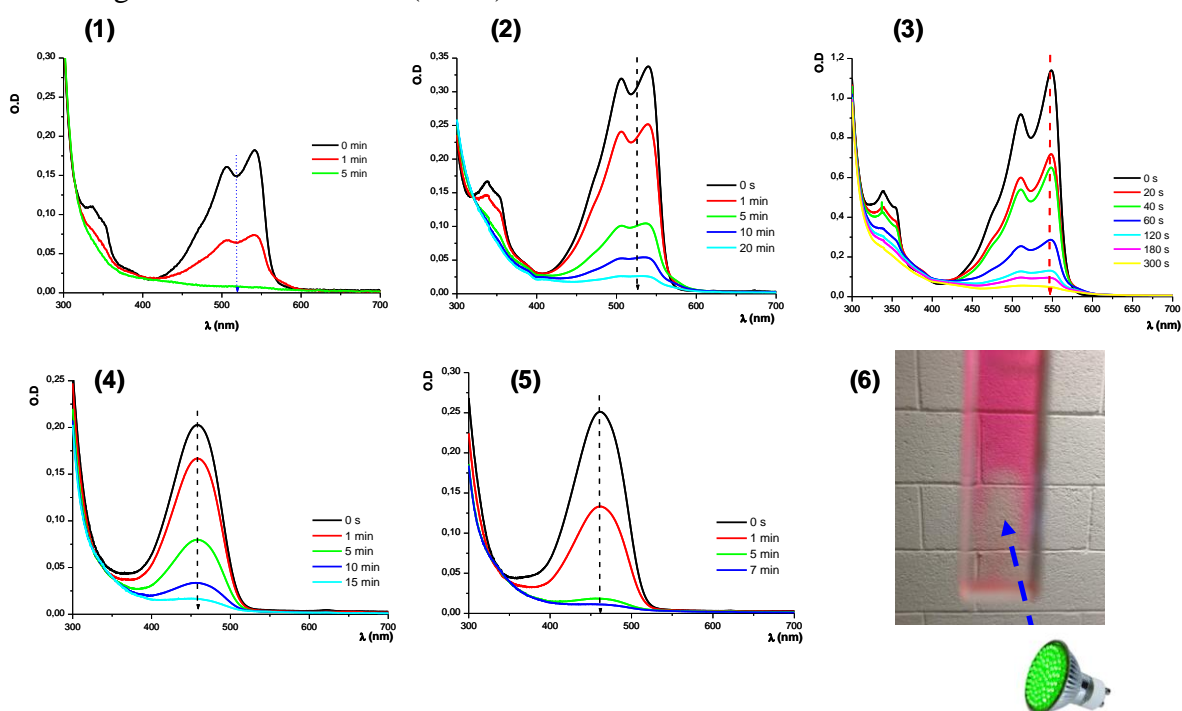


Table 2 gathers the redox potentials (E_{ox} and E_{red}), the fluorescence emission properties (lifetime, quantum yield) and the interaction rate constants k_q between the excited singlet state of the DKPPs and the different additives (electron or hydrogen donor (EDB), electron acceptor (Iod or R-Cl)). Remarkably, the k_q values for $^1DKPP/Iod$ or $^1DKPP/R-Cl$ were diffusion-controlled as exemplified for DKPP1. The free energy changes ΔG for these electron transfer reactions were calculated (see the experimental part) and are all found negative in agreement with favorable processes explaining the good reactivity of the DKPPs (see the reactions (r1-r10) in Scheme 8). For DKPP1, no transient triplet state was observed by laser flash photolysis suggesting that the reactivity is mainly ascribed to a singlet excited state pathway.

Table 2. Parameters characterizing the photochemical reactivity of typical DKPPs; oxidation and reduction potentials (E_{ox} and E_{red}); singlet state energy level E_s ; free energies changes for the DKPP/additive interaction (ΔG_{ox} or ΔG_{red}); fluorescence quantum yields (Φ_{flu}); fluorescence lifetimes (τ_0); interaction rate constants (k_q) between the excited singlet state of the DKPPs and the different additives.

	E_{ox}^a (V vs. SCE)	E_{red}^a (V vs. SCE)	E_s (eV) ^b	$\Delta G_{ox}^c/Iod$ (eV)	$\Delta G_{ox}^c/RCl$ (eV)	$\Delta G_{red}^c/EDB$ (eV)	Φ_{flu}	τ_0 (ns)	k_q^d/Iod ($10^9 M^{-1}.s^{-1}$)	$k_q^d/R-Cl$ ($10^9 M^{-1}.s^{-1}$)
DKPP1	0.67	-0.96	2.2	-1.33	-0.75	-0.14	0.03	3.6	38	6.7
DKPP2	0.30	-1.10	2.3	-1.80	-1.22	-0.10		3	6.4	
DKPP4	0.80	-1.36	2.2	-1.20	-0.62	0.26				
DKPP5	0.54	-1.30	2.5	-1.76	-1.18	-0.10				
DKPP6	0.69	-1.36	2.5	-1.61	-1.03	-0.04		4.1	6.1	

^a E_{ox} and E_{red} values measured by cyclic voltammetry;

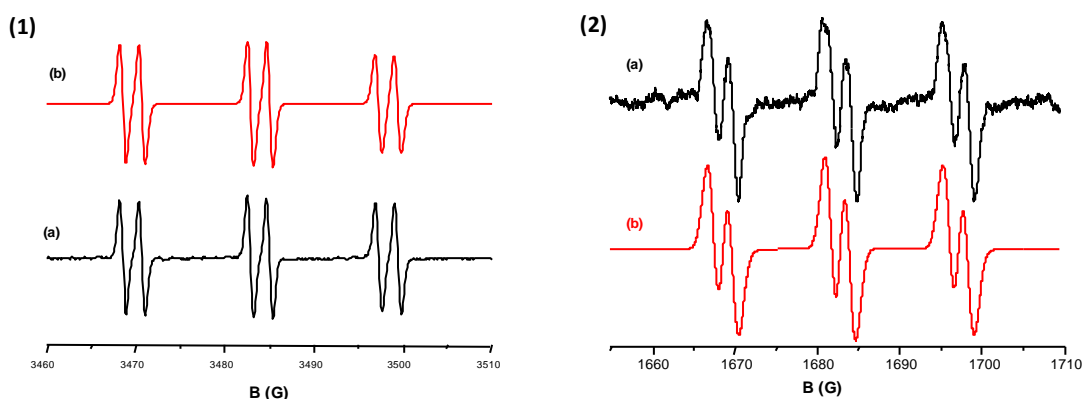
^b E_s the singlet state energy is extracted from the UV-vis absorption and fluorescence emission spectra of DKPPs;

^c ΔG_{ox} and ΔG_{red} are calculated using the formula: $\Delta G_{ox/Iod} = E_{ox}(DKPP) - E_{red}(Iod) - E^*$ and $\Delta G_{red/EDB} = E_{ox}(EDB) - E_{red}(DKPP) - E^*$;

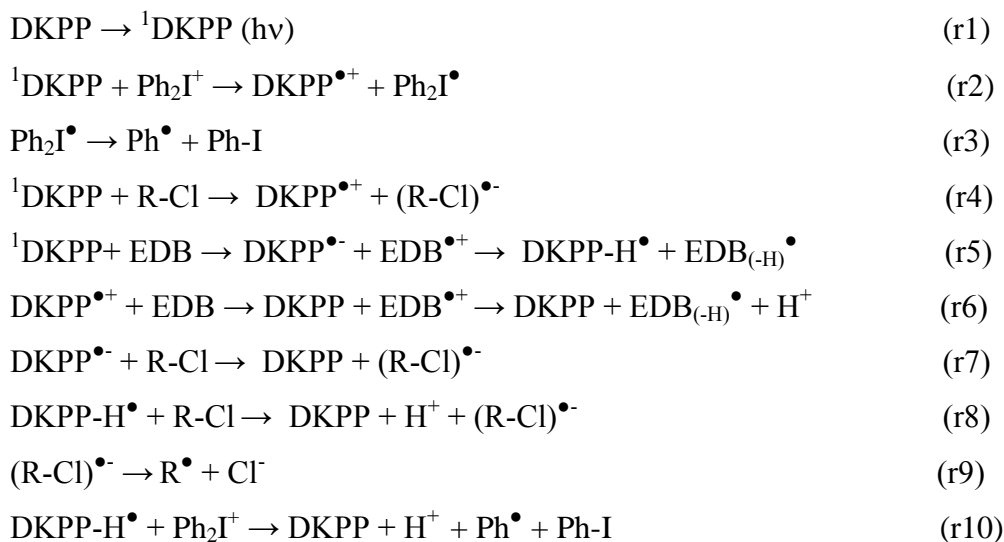
^d k_q = DKPP/additive interaction rate constant measured by fluorescence quenching experiments.

The phenyl radicals generated in the DKPPs/Iod system under light irradiation were observed in ESR spin trapping experiments (Figure 5); the hyperfine coupling constants for the Ph^\bullet/PBN adduct were in excellent agreement with literature data [40].

Figure 5. ESR spectra of the radicals generated in (1) DKPP1/Iod and (2) DKPP5/Iod and trapped by phenyl-*N*-tbutylnitron (PBN) in *tert*-butylbenzene upon exposure to the LED@470 nm: (1) experimental and (2) simulated spectra; Ph^\bullet/PBN hyperfine coupling constants: (1) $a_N=14.3$ G, $a_H=2.2$ G; (2) $a_N=13.9$ G, $a_H=2.2$ G.



In line with the above experimental results (ESR, quenching and photolysis experiments for r2, r3, r5, r10) and the favorable free energy of electron transfer (Table 2) for r2, r4, r5, all of these DKPPs likely work according to a very general reaction scheme (Scheme 8) as described for other PIs in previous articles e.g. [2,31-33]. The PI (that stands for a DKPP compound) can be oxidized by Iod (denoted here Ph_2I^+) or R-Cl (r1, r4) or can be reduced by the amine (r5); subsequent reactions lead to various radicals (Ph^\bullet , R^\bullet , $\text{EDB}_{(-\text{H})}^\bullet$) that can initiate the free radical polymerization process. DKPP can be regenerated in r6, r7, r8, r10 in agreement with a partial photocatalyst behavior that can explain the remarkable polymerization efficiency observed when using a very low content of DKPP (see below).



Scheme 8. Chemical mechanisms occurring in the DKPP/Iod (r1-r3); DKPP/amine/R-Cl (r4-r9) DKPP/Iod/amine (r2-r3, r5-r6, r10) photoinitiating systems.

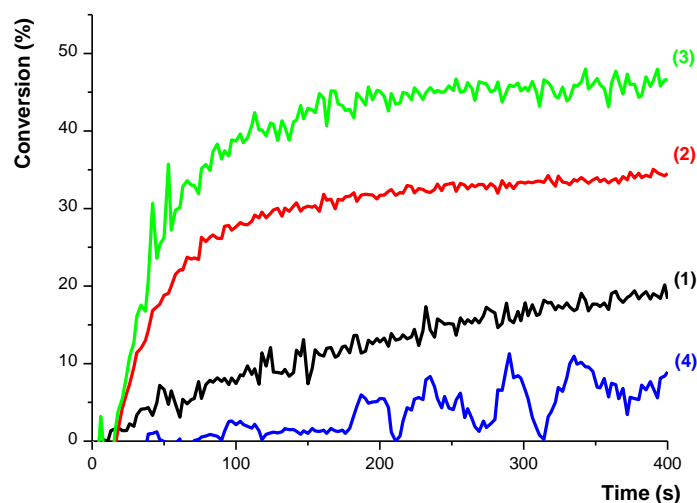
4. Polymerization initiating ability of the DKPP based systems

When using the DKPPs alone in methacrylate resins, the photopolymerization processes were very low (final methacrylate function conversions $FC < 10\%$). Therefore, the DKPPs cannot be used as efficient monocomponent Type II photoinitiator (DKPP1-3,5-8) or Type I photoinitiator (DKPP11). The DKPPs must be incorporated in multicomponent systems with additives such as: iodonium salt (Iod), ethyl 4-(dimethylamino) benzoate (EDB) and/or 2, (4-methoxystyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine (R-Cl). As expected (see again reactions (r1-r10) above), most of the DKPPs were efficient. Specific results will be reported on DKPP1 since it appeared as a high performance system.

4.a. Photopolymerization of thin films in laminate

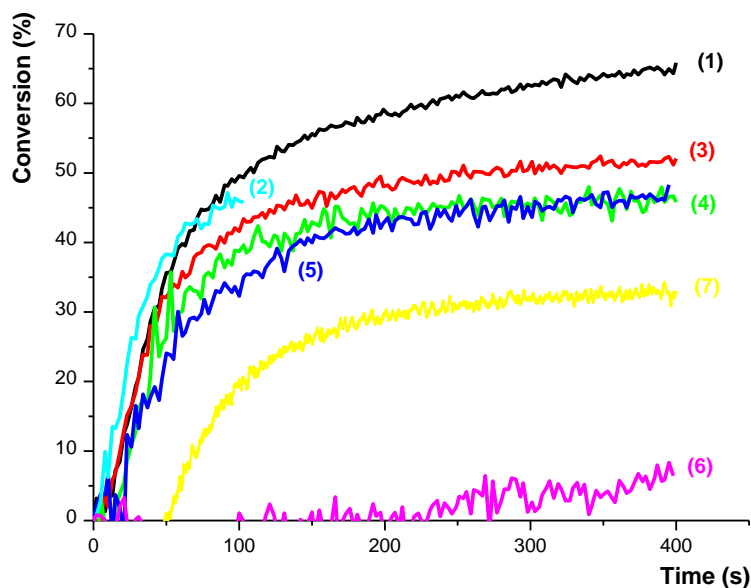
DKPP1 efficiently initiated the free-radical polymerization (FRP) of methacrylates (a BisGMA/TEGDMA blend) in thin films in laminate upon exposure to a green LED@520 nm and led to good polymerization rates and final methacrylate function conversions (FC) in the presence of additives: FC ~ 30% with DKPP1/Iod vs FC ~ 18% in the presence of DKPP1 alone (Figure 6: curve 2 vs. 1). The DKPP1/EDB/Iod three-component system was still better: FC ~ 50% (Figure 6: curve 3 vs. 2). In comparison, the usual Eosin-Y/EDB reference system did not work in the same experimental conditions (FC ~ 6%; Figure 6, curve 4; Eosin-Y/EDB system, UDMA was used a methacrylate resin as its solubility in BisGMA/TEGDMA was very poor).

Figure 6. Photopolymerization profiles (methacrylate function conversion vs. irradiation time) for the BisGMA/TEGDMA blend (70%/30% w/w) in laminate in the presence of different photoinitiating systems: (1) DKPP1 (0.5% w); (2) DKPP1/Iod (0.5/2 %w/w); (3) DKPP1/Iod/EDB (0.5/2/2 %w/w/w); (4) Eosin-Y/EDB (0.5/2 %w/w) (in UDMA) upon the exposure to LED@520 nm. Sample thickness = 30 μm . The irradiation starts for $t = 10$ s.



The DKPP1/EDB/Iod system also exhibited good photoinitiating ability under different lights (violet, blue, green, yellow). Indeed, under exposure to the LED@405 nm, the FC reached ~ 67% (Figure 7 curve 1) due to the higher light intensity of this LED (110 mW/cm^2). The same held true at 470 nm; 520 nm or 532 nm: high FCs were recorded after 400s of irradiation and tack-free polymers were obtained (Figure 7 curves 3, 4 and 5 with FC = 50%, 45% and 45% of FC, respectively). The suitable absorption of DKPP1 at 565 nm ($\epsilon \sim 2600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; Figure 1) made the photopolymerization possible under exposure to the yellow LED@565 nm (FC ~ 30%).

Figure 7. Photopolymerization profiles (methacrylate function conversion vs. irradiation time) for the BisGMA/TEGDMA blend in laminate in the presence of DKPP1/Iod/EDB (0.5%/2%/2% w/w/w) based PISs upon exposure to: (1) LED@405 nm; (2) LED@477nm; (3) LED@470 nm; (4) LED@520 nm; (5) laser diode@532nm; (6) laser diode@635 nm; (7) LED@ 565 nm. Sample thickness = 30 μm . The irradiation starts for $t = 10 \text{ s}$.



Good performances and tack-free coatings were also obtained with the other DKPPs (see typical results under the LEDs at 470 nm and 520 nm (Figure 8)). In fact, in the presence of DKPP2/Iod/EDB and DKPP3/Iod/EDB, a close efficiency was observed (FC =30% and 40%; LED@520 nm; see Table 3). Under exposure to the LED@470 nm, DKPP5/Iod/EDB, DKPP6/Iod/EDB, DKPP7/Iod/EDB and DKPP8/Iod/EDB led to FC = 60%, 57 %, 60% and 46%, respectively. In contrast, in the presence of DKPP8, DKPP9, DKPP10 and DKPP11 combined with Iod/EDB, low FCs (< 20%) were achieved @520 nm. These data show that the structure of the DKPPs strongly affect their polymerization initiating ability. This can be explained by both the different light absorption properties and the different reaction rate constants for the reactions (r1-r10) (Scheme 8).

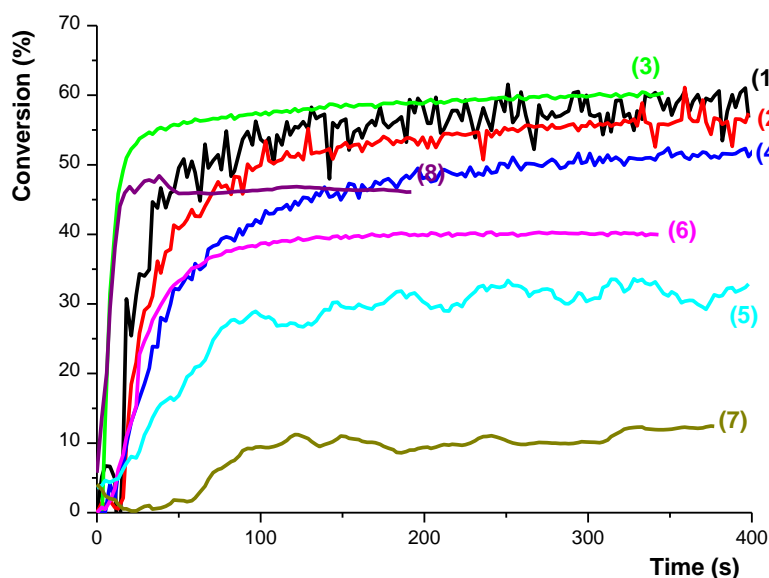
Table 3. Final methacrylate function conversions (FC) (for a BisGMA/TEGDMA blend) obtained in laminate upon irradiation with two visible light sources.

PIS	LED@470 nm	LED@520 nm
DKPPs	n.p.	n.p.
DKPP1/Iod/EDB	47 %	50 %
DKPP2/Iod/EDB		30 %
DKPP3/Iod/EDB		40 %

DKPP4/Iod/EDB		10 %
DKPP5/Iod/EDB	60 %	
DKPP6/Iod/EDB	57 %	
DKPP7/Iod/EDB	60 %	
DKPP8/Iod/EDB	46 %	n.p.
DKPP9/Iod/EDB	n.p	n.p
DKPP10/Iod/EDB		n.p.
DKPP11/Iod/EDB		n.p.

n.p. no polymerization.

Figure 8. Photopolymerization profiles (methacrylate function conversion vs. irradiation time) for the BisGMA/TEGDMA blend in laminate in the presence of different photoinitiating systems: (1) DKPP5/Iod/EDB (0.5/2/2 %w/w/w); (2) DKPP6/Iod/EDB (0.5/2/2 %w/w/w); (3) DKPP7/Iod/EDB (0.5/2/2 %w/w/w); (4) DKPP1/Iod/EDB (0.5/2/2 %w/w/w); (5) DKPP2/Iod/EDB (0.5/2/2 %w/w/w); (6) DKPP3/Iod/EDB (0.5/2/2 %w/w/w); (7) DKPP4/Iod/EDB (0.5/2/2 %w/w/w); (8) DKPP8/Iod/EDB (0.5/2/2 %w/w/w). Sample thickness = 30 μ m. Exposure to the LED@470 nm for (1), (2), (3), (8) and the LED@520 nm for the others. The irradiation starts at t = 10 s.

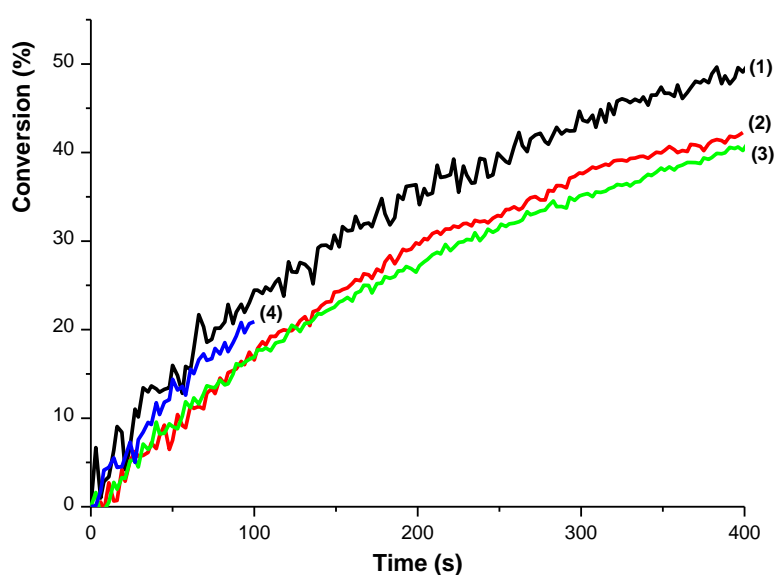


4.b. Photopolymerization of thin films under air

The ability of DKPP1/EDB/Iod to initiate an efficient free-radical polymerization of BisGMA/TEGDMA blend under air and upon exposure to different light sources was checked (Figure 9). Interesting, despite lower polymerization rates (R_p) than in laminate due to the usual

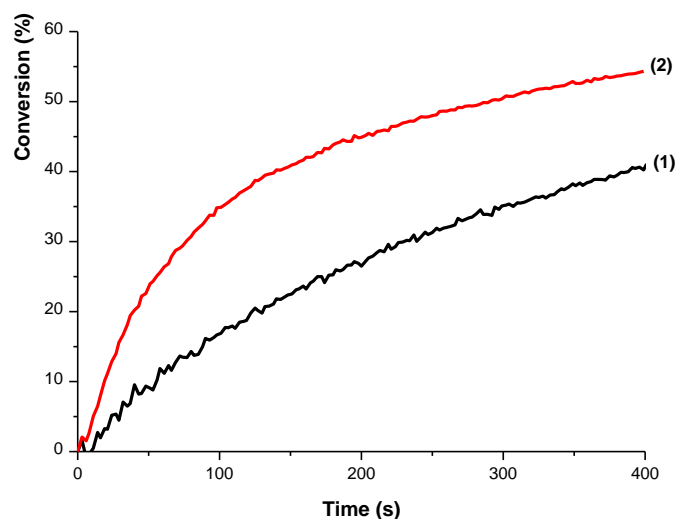
oxygen inhibition, rather good FC values were reached e.g. FC ~ 48%, 42%, 38% under the LEDs at 520 nm, 405 nm and 470 nm, respectively. A similar Rp was observed under the LED@477 nm (Figure 9, curve 4). The best performance was achieved, however, at 405 nm as resulting from the high light intensity of this LED (see the experimental part).

Figure 9. Photopolymerization profiles (methacrylate function conversion vs. irradiation time) for the BisGMA/TEGDMA blend under air in the presence of DKPP1/Iod/EDB (0.5%/2%/2% w/w/w) based PISs upon exposure to: (1) LED@520 nm; (2) LED@405 nm; (3) LED@470 nm; (4) LED@477 nm. Sample thickness = 30 μ m. The irradiation starts at t = 10 s.



The addition of the triazine (R-Cl) to DKPP1/EDB also quite well improved the polymerization profile i.e. the DKPP1/EDB/R-Cl has interestingly shown a better photoinitiating performance than DKPP1/EDB/Iod (Figure 10 curve 2 vs. curve 1; LED@470 nm exposure: FC = 50% using DKPP1/EDB/R-Cl vs. 40% with DKPP1/EDB/Iod).

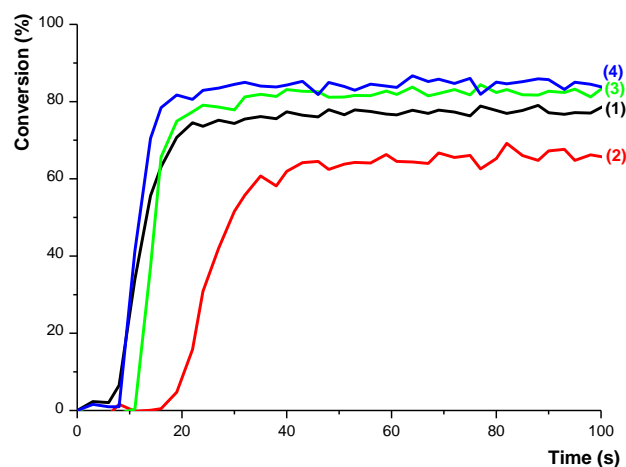
Figure 10. Photopolymerization profiles (methacrylate function conversion vs. irradiation time) for the BisGMA/TEGDMA blend under air in the presence of different photoinitiating systems: (1) DKPP1/EDB/Iod (0.5%/2%/2% w/w/w); (2) DKPP1/EDB/R-Cl (0.5%/2%/2% w/w/w) based PISs upon exposure to the LED@470 nm. Sample thickness = 30 μ m. The irradiation starts at t = 10 s.



4.c. Photopolymerization of thick samples under air

The DKPP1/EDB/Iod photoinitiating system is still efficient for the polymerization of the Bis-GMA/TEGDMA blend (70%/30%, w/w) even for thick samples (e.g. thickness = 1.4 mm; exposure to the LED@470 nm under air; Figure 11). In comparison, the CQ/EDB/Iod (0.03%/2%/2% wt) system showed a good efficiency but clearly lower than that of DKPP1/EDB/Iod (0.016%/2%/2% wt) in term of both R_p and FC. DKPP1 and CQ concentration effects are displayed in Figure 11, curve 1 vs. curves 2, 3 and 4. Remarkably using DKPP1 0.016 % allows a practical efficiency close to that of CQ 1.2 %. This remarkable result is easily ascribed to the better absorption of DKPP1 vs. CQ. The possibility to use lower photoinitiator contents in a formulation can be very useful towards the migration issue.

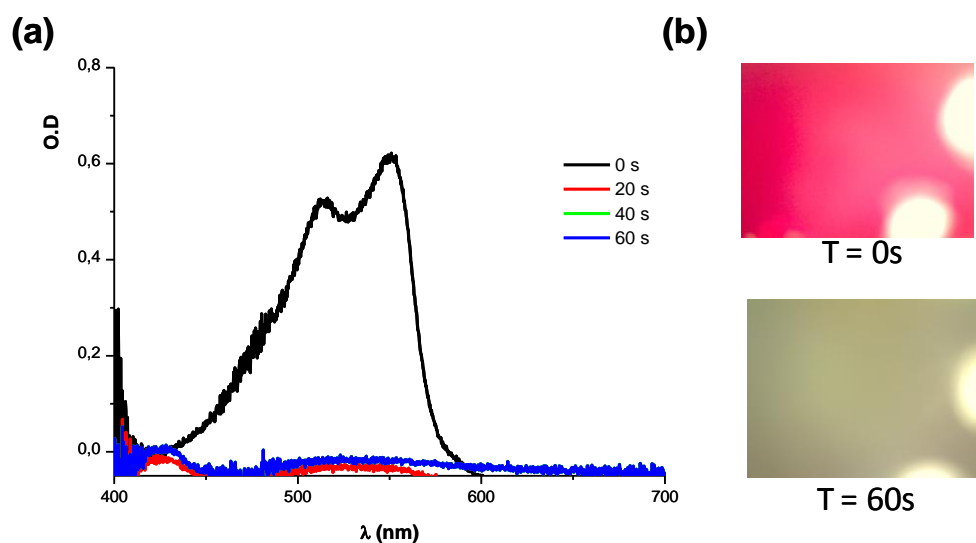
Figure 11. Photopolymerization profiles of methacrylate functions (in a BisGMA/TEGDMA blend) under air in the presence of different photoinitiating systems. Role of the DKPP or CQ concentrations: (1) DKPP1 (0.016%wt)/Iod/EDB; (2) CQ (0.03% wt)/Iod/EDB; (3) CQ (0.5% wt)/Iod/EDB; (4) CQ (1.2% wt)/Iod/EDB based PISs upon exposure to LED at 470 nm; EDB or Iod: 2 wt%. Sample thickness = 1.4 mm. The irradiation starts at $t = 5$ s.



4.d. Bleaching properties of the DKPPs based PISs

Visible light photoinitiating systems usually exhibit an intrinsic coloration; however, it is crucial for the preparation of colorless polymers to develop PISs with excellent, ideally full, bleaching properties. Here, colorless coatings can be obtained with different DKPP based photoinitiating systems. Indeed, the absorption of DKPP1 decreases in the formulation during the irradiation (Figure 12) and the DKPP1 pink color completely vanished after irradiation: the film becomes transparent contrary to an Eosin-Y based formulation where a residual color is observed. This remarkable discoloration property of the DKPPs is safely assigned to their oxidation in the presence of the iodonium salt or the triazine according to the established mechanisms (Scheme 8 - r2 and r4 respectively).

Figure 12. (a) Steady state photolysis in the presence of DKPP1/Iod/EDB (0.016%/2%/2% w/w/w) of a methacrylate resin (BisGMA/TEGDMA) film (100 μm) upon exposure to the LED at 477 nm. Absorption spectra recorded at different irradiation times; (b) Photographs before and after irradiation of a 100 μm thick film.



4.e. Towards water soluble photoinitiating systems

Interestingly, DKPP1 had also the property to be soluble in water where it exhibits high molar extinction coefficients in the visible range ($\epsilon_{530} \sim 56000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; Figure 13). This could be worthwhile for the development of new water soluble photoinitiating systems under visible LEDs. Remarkably, the DKPP1 (0.15% wt)/methyldiethanolamine (MDEA) (8 % wt) couple led to an efficient polymerization of a water-soluble monomer (2-hydroxyethyl acrylate (HEA - Scheme 2)). Starting from 60% water based formulation and 40% of HEA (v/v), the formation of a hydrogel was clearly noted. The water content in this hydrogel determined by thermal gravimetric analysis (TGA) was 74 % (Figure S6 in SI).

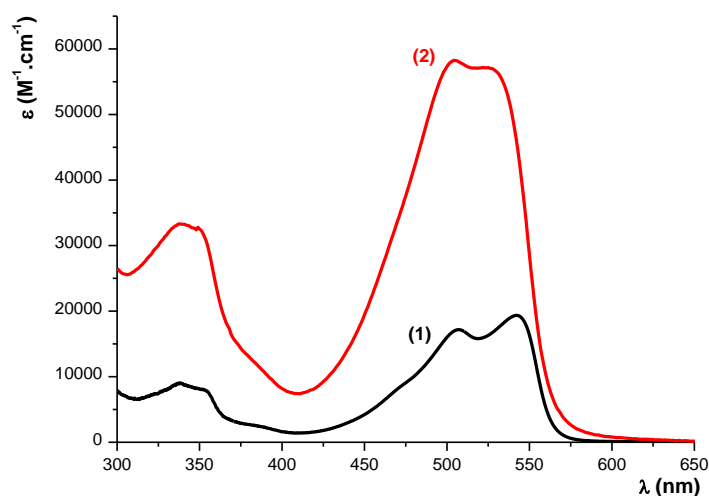


Figure 13. UV-visible spectra of DKPP1 in (1) acetonitrile and (2) water.

Conclusions:

In this paper, new photoinitiators based on the diketopyrrolopyrrole scaffold were proposed. When combined with various additives *i.e.* iodonium salt (Iod), amine (EDB) or chlorotriazine (R-Cl), radicals are generated and initiate the free radical polymerization of methacrylates. Upon violet (405 nm), blue (470 nm), green (520 nm) or even yellow (565 nm) light irradiations, the polymerizations were successful, both in laminate and under air, in thin and thick samples as well. The DKPP1 based PIS outperformed the well known camphorquinone or Eosin-Y reference systems. Furthermore, DKPP1 exhibited a rarely observed remarkable property compared with the PIs that have been checked before: it was completely bleached after polymerization and led to a transparent polymer film. The radical polymerization of the HEA acrylate can also be efficiently initiated in an aqueous environment in the presence of DKPP1. This could open a new door for new water soluble photoinitiating systems and photopolymerization in water or in emulsion.

Acknowledgements: The authors thank the "Agence Nationale de la Recherche" (ANR) for the grants "FastPrinting" & "Photoredox".

References:

- [1] K. Dietliker, *A compilation of photoinitiators: commercially available for UV today*, SITA Technology Ltd., Edinburgh, London, 2002.
- [2] J. P. Fouassier and J. Lalevée, in *Photoinitiators for Polymer Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, pp. 367–397.
- [3] W. A. Green, *Industrial Photoinitiators: A Technical Guide*, CRC Press, 2010.
- [4] *Photochemistry*, 2014, vol. 42.
- [5] Y. Yagci, S. Jockusch and N. J. Turro, *Macromolecules*, 2010, **43**, 6245–6260.
- [6] S. Dadashi-Silab, S. Doran and Y. Yagci, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 10212–10275.
- [7] J. Shao, Y. Huang and Q. Fan, *Polym. Chem.*, 2014, **5**, 4195–4210.
- [8] J.V. Crivello, in *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, J. Lalevée, J.P. Fouassier, Eds., ISTE Wiley: London, 2015.
- [9] M. U. Kahveci, A. G. Yilmaz and Y. Yagci, in *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials*, ed. N. S. Allen, John Wiley & Sons, Inc., 2010, pp. 421–478.
- [10] B. Strehmel, T. Brömme, C. Schmitz, K. Reiner, S. Ernst and D. Keil, in *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, eds. J. Lalevée and J.-P. Fouassier, John Wiley & Sons, Inc., 2015, pp. 213–249.
- [11] J.E. Klee, M.Maier, C.P. Fik, in *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, J. Lalevée, J.P. Fouassier, Eds., ISTE Wiley: London, 2015.
- [12] M. A. Tasdelen, M. Çiftci, M. Uygun and Y. Yagci, in *Progress in Controlled Radical Polymerization: Mechanisms and Techniques*, American Chemical Society, 2012, vol. 1100, pp. 59–72.
- [13] S. Doran, O.S. Taskin, M.E. Tasleden, Y. Yagci, in *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, J. Lalevée, J.P. Fouassier, Eds., ISTE Wiley: London, 2015.
- [14] M.-A. Tehfe, F. Dumur, N. Vilà, B. Graff, C. R. Mayer, J. P. Fouassier, D. Gigmes and J. Lalevée, *Macromol. Rapid Commun.*, 2013, **34**, 1104–1109.
- [15] P. Xiao, F. Dumur, T. T. Bui, F. Goubard, B. Graff, F. Morlet-Savary, J. P. Fouassier, D. Gigmes and J. Lalevée, *ACS Macro Lett.*, 2013, **2**, 736–740.
- [16] P. Xiao, F. Dumur, D. Thirion, S. Fagour, A. Vacher, X. Sallenave, F. Morlet-Savary, B. Graff, J. P. Fouassier, D. Gigmes and J. Lalevée, *Macromolecules*, 2013, **46**, 6786–6793.
- [17] M. Tehfe, F. Dumur, B. Graff, D. Gigmes, J. P. Fouassier and J. Lalevée, *Macromolecules*, 2013, **46**, 3332–3341.
- [18] J. Zhao, J. Lalevée, H. Lu, R. MacQueen, S. H. Kable, T. W. Schmidt, M. H. Stenzel and P. Xiao, *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 5053–5061.
- [19] J. Zhang, F. Dumur, M. Bouzrati, P. Xiao, C. Dietlin, F. Morlet-Savary, B. Graff, D. Gigmes, J. P. Fouassier and J. Lalevée, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 2015, **53**, 1719–1727.
- [20] P. Xiao, F. Dumur, D. Thirion, S. Fagour, A. Vacher, X. Sallenave, F. Morlet-Savary, B. Graff, J. P. Fouassier, D. Gigmes and J. Lalevée, *Macromolecules*, 2013, **46**, 6786–6793.
- [21] I. Lévesque and M. Leclerc, *Macromolecules*, 1997, **30**, 4347–4352.
- [22] S. Ji, J. Ge, D. Escudero, Z. Wang, J. Zhao and D. Jacquemin, *J. Org. Chem.*, 2015, **80**, 5958–5963.
- [23] P. Xiao, W. Hong, Y. Li, F. Dumur, B. Graff, J. P. Fouassier, D. Gigmes and J. Lalevée, *Polym. Chem.*, 2014, **5**, 2293–2300.
- [24] B. Aydogan, A. S. Gundogan, T. Ozturk and Y. Yagci, *Macromolecules*, 2008, **41**, 3468–3471.
- [25] B. Aydogan, G. E. Gunbas, A. Durmus, L. Toppare and Y. Yagci, *Macromolecules*, 2010, **43**, 101–106.

- [26] B. Aydogan, Y. Yagci, L. Toppare, S. Jockusch and N. J. Turro, *Macromolecules*, 2012, **45**, 7829–7834.
- [27] U. Bulut, G. E. Gunbas and L. Toppare, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 2010, **48**, 209–213.
- [28] S. Beyazit, B. Aydogan, I. Osken, T. Ozturk and Y. Yagci, *Polym. Chem.*, 2011, **2**, 1185–1189.
- [29] M. Sangermano, F. Sordo, A. Chiolerio and Y. Yagci, *Polymer*, 2013, **54**, 2077–2080.
- [30] N. Karaca, N. Ocal, N. Arsu and S. Jockusch, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 2016, **331**, 22–28.
- [31] S. Telitel, F. Ouhib, J.-P. Fouassier, C. Jerome, C. Detrembleur and J. Lalevée, *Macromol. Chem. Phys.*, 2014, **215**, 1514–1524.
- [32] J. Zhang, X. Sallenave, T.-T. Bui, F. Dumur, P. Xiao, B. Graff, D. Gigmes, J. P. Fouassier and J. Lalevée, *Macromol. Chem. Phys.*, 2015, **216**, 218–227.
- [33] A. R. Coffin, M. A. Roussel, E. Tserlin and E. T. Pelkey, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 6678–6681.
- [34] E. Smela, G. Zuccarello, H. Kariis and B. Liedberg, *Langmuir*, 1998, **14**, 2970–2975.
- [35] Y. Zhu, A. R. Rabindranath, T. Beyerlein and B. Tieke, *Macromolecules*, 2007, **40**, 6981–6989.
- [36] M. A. H. Alamiry, A. Harriman, A. Haeefele and R. Ziesel, *ChemPhysChem*, 2015, **16**, 1867–1872.
- [37] P.-T. Wu, F. S. Kim and S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 4618–4624.
- [38] P. Xiao, W. Hong, Y. Li, F. Dumur, B. Graff, J. P. Fouassier, D. Gigmes and J. Lalevée, *Polymer*, 2014, **55**, 746–751.
- [39] M.-A. Tehfe, J. Lalevée, F. Morlet-Savary, B. Graff, N. Blanchard and J.-P. Fouassier, *Macromolecules*, 2012, **45**, 1746–1752.
- [40] M.-A. Tehfe, J. Lalevée, S. Telitel, J. Sun, J. Zhao, B. Graff, F. Morlet-Savary and J.-P. Fouassier, *Polymer*, 2012, **53**, 2803–2808.
- [41] J.B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Inc: Pittsburgh, 1996.
- [42] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, J.R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Milam, A.N.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J.J. Dannenberg, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, *Gaussian 03, Revision B-2*, Gaussian, Inc: Pittsburgh PA, 2003.
- [43] J. Lalevée, N. Blanchard, M.-A. Tehfe, M. Peter, F. Morlet-Savary, D. Gigmes and J. P. Fouassier, *Polym. Chem.*, 2011, **2**, 1986–1991.
- [44] P. Xiao, F. Dumur, D. Thirion, S. Fagour, A. Vacher, X. Sallenave, F. Morlet-Savary, B. Graff, J. P. Fouassier, D. Gigmes and J. Lalevée, *Macromolecules*, 2013, **46**, 6786–6793.
- [45] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem*, 1970, **8**, 259–271.
- [46] J. Zhang, F. Dumur, M. Bouzrati, P. Xiao, C. Dietlin, F. Morlet-Savary, B. Graff, D. Gigmes, J. P. Fouassier and J. Lalevée, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 2015, **53**, 1719–1727.

Partie 2:

La photopolymérisation cationique

Généralités sur la photopolymérisation cationique

1. Introduction

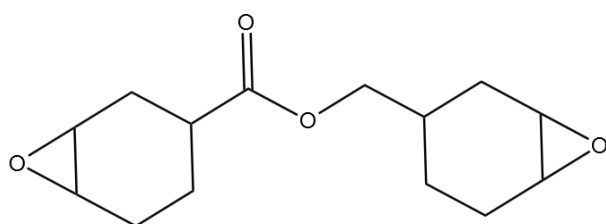
Tout comme les réactions de polymérisation radicalaire, la polymérisation cationique occupe également une place importante dans diverses applications industrielles telles que les revêtements, les encres, les composites (époxy/fibres de verre...), les adhésifs, ... Ce mode de polymérisation connaît actuellement un grand essor ^{[1] [2] [3]} sachant qu'elle présente l'avantage d'être très peu sensible au phénomène d'inhibition par l'oxygène.

De surcroît, les polymères obtenus par voie cationique sont souvent caractérisés par de meilleures propriétés mécaniques, d'adhésion et beaucoup moins de retrait après polymérisation ^[4]. Ce type de polymérisation est également d'un grand intérêt vu que les systèmes cationiques sont généralement dénués de toute toxicité ou d'irritabilité pour l'opérateur ^[4], contrairement aux résines acryliques utilisées communément pour les réactions de photopolymérisation radicalaire.

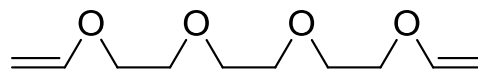
2. Mécanismes réactionnels des réactions de polymérisation cationique

Le mécanisme de la photopolymérisation cationique est identique à son équivalent thermique. Seule l'étape d'amorçage diffère. Les espèces réactives sont obtenues par voie photochimique.

Les monomères les plus utilisés pour ce mode de polymérisation sont les époxydes et les éthers vinyliques ^{[5] [6]} (**Schéma. 1**).



(3,4-epoxycyclohexane)methyl 3,4-epoxycyclohexylcarboxylate



Triéthylèneglycol divinyl éther

Schéma 1. Exemples de monomères photopolymérisables par voie cationique.

Quel que soit le sel d'onium utilisé comme PA cationique, le mécanisme réactionnel est inchangé. Un exemple des étapes de la réaction de polymérisation cationique d'un époxyde en présence d'un sel d'onium sous irradiation est donné par la suite (**schémas 2, 3, 4**).

2.1. L'amorçage

Les réactions de polymérisation cationique sont basées essentiellement sur la photogénération d'acides forts sous irradiation UV, à partir des sels d'onium (iodonium, sulfonium) [4] [7]. La réaction d'amorçage est assurée grâce à l'acide photogénéré, ce processus a été proposé depuis 1978 [8].

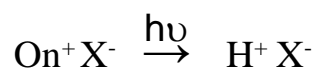


Schéma 2. Réaction de photodécomposition du sel d'onium.

2.2. La propagation

La propagation de la polymérisation se fait grâce à l'acide de Brønsted généré. Ce dernier agit sur une première unité monomère par ouverture de cycle pour former un polyéther en croissance (Schéma 3).

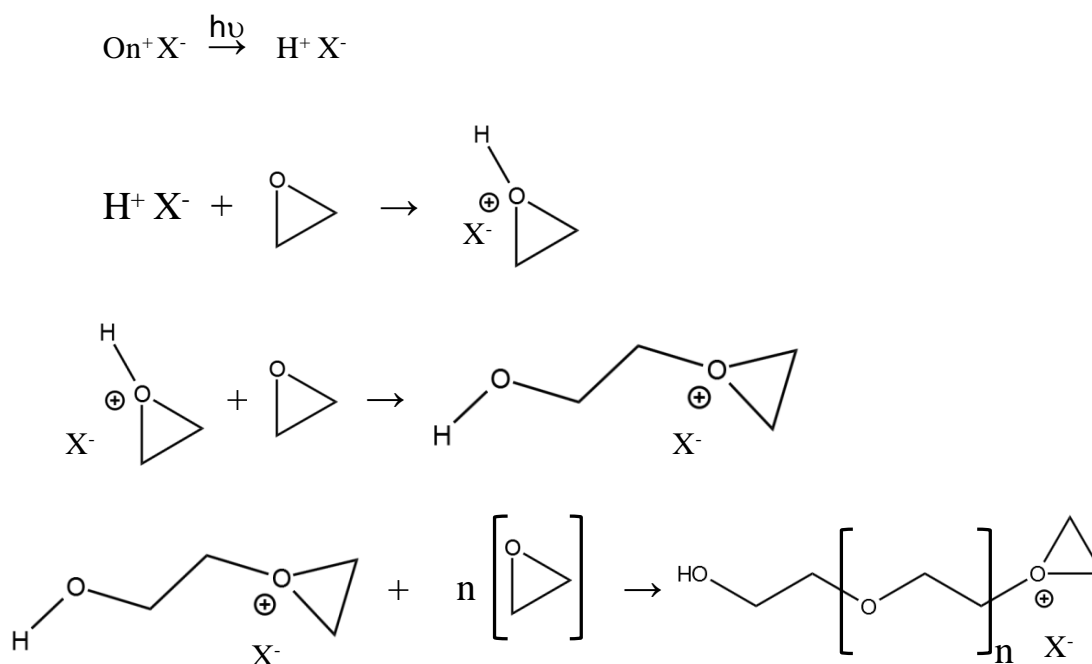


Schéma 3. Mécanisme de propagation d'une réaction de polymérisation cationique.

La cinétique de l'étape de propagation est étroitement liée à la structure du monomère et peut être plus ou moins lente. Par exemple, les éthers vinyliques se caractérisent par une meilleure réactivité que les époxydes [5].

2.3. La terminaison

La réaction de terminaison se produit par addition de la chaîne en croissance avec le contre-anion ou avec des espèces nucléophiles (impuretés) présentes dans le milieu ou par des réactions de transfert ^[9].

A l'inverse de la polymérisation radicalaire, l'oxygène ne présente aucun désagrément au bon déroulement de la réaction de polymérisation cationique. Cependant, la présence d'eau ^{[10] [11]}, de bases ou d'alcool ^{[12] [13]} dans le milieu peut engendrer une baisse dans la réactivité et retarder la polymérisation.

3. Les systèmes photoamorceurs conventionnels

L'amorçage de la réaction de polymérisation cationique peut s'effectuer généralement à l'aide de deux types d'amorceurs : les sels d'onium et les complexes organométalliques.

3.1. Les sels d'onium ^[14]

Les iodoniums et les sulfoniums ^{[15] [16]} sont les deux familles de sels d'onium les plus connues dans le domaine des photoamorceurs cationiques. Ils sont caractérisés par une bonne stabilité chimique et thermique ainsi qu'une bonne solubilité dans les résines époxydes ou éther vinyliques.

Ces sels sont composés de deux fragments: (i) une partie chargée positivement, l'iode (pour les sels d'iodonium) ou le soufre (pour les sels de sulfonium), reliée en général à un groupement aromatique et (ii) un contre anion (BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- ...). Des exemples de sels d'onium sont donnés au schéma 4.

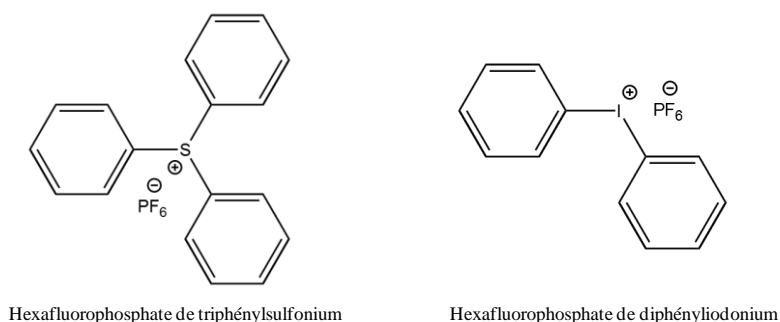


Schéma 4. Exemples de sels d'onium.

La partie cationique permet d'amorcer la polymérisation cationique. Cependant, le contre anion influence fortement la vitesse de propagation de la polymérisation ^[17]. En effet, la taille ainsi que la densité électronique de l'anion peut influencer l'efficacité de la polymérisation ^[18]. Plus l'anion est grand, moins il est nucléophile. Par conséquent, les anions faiblement nucléophiles

conduisent à des taux de conversion très élevés. En revanche, les sels avec des anions très nucléophiles (I^- , Cl^- ...) sont de loin les moins réactifs. La réactivité des contre-anions suit l'ordre ^[18]: $SbF_6^- > AsF_6^- > PF_6^- > BF_4^- \gg Cl^- > I^-$.

3.2. Les composés organométalliques ^[14]

Plusieurs études sur les complexes organométalliques ont prouvé la possibilité de les utiliser comme photoamorceurs pour la polymérisation cationique ^[19-22]. Parmi ces composés, on peut citer les sels de ferrocénium ^{[23] [24]}.

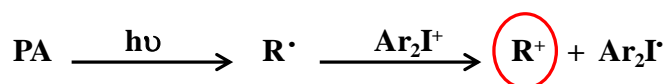
4. La photosensibilisation

L'utilisation des sels d'iodonium comme générateurs d'acides de Brønsted est limitée car leur sensibilité spectrale est située uniquement dans la région de l'UV ^[17]. De ce fait, il n'existe désormais pas actuellement de sel d'iodonium ou sulfonium sensible dans le visible.

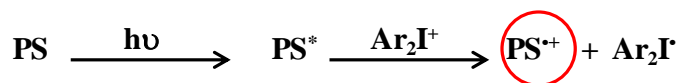
Plusieurs laboratoires ^{[1] [25] [26]} se sont penchés sur le développement de nouveaux sels d'iodonium sensibles dans la région du visible. Pour cela, deux approches ont été adoptées: soit en combinant le sel d'iodonium avec un photosensibilisateur (PS), soit en rajoutant des chromophores sur la structure du sel d'iodonium de telle manière que l'absorption du sel soit étendue vers le visible.

L'introduction de photosensibilisateurs permet la décomposition du sel d'iodonium selon trois mécanismes distincts ^[9] (dans les réactions ci-dessous, les espèces amorçantes sont entourées en rouge):

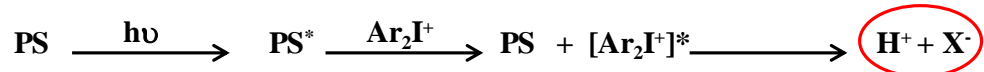
- i) En oxydant les radicaux libres en présence du sel d'iodonium ^{[27] [28] [29]} (ce processus est aussi appelé Polymérisation Cationique sensibilisée par les radicaux ou encore « Free-Radical-Promoted Cationic Polymerization » (FRPCP)).



- ii) Par transfert d'électron ^[30-36] entre l'état excité du photosensibilisateur et le sel d'iodonium.



- iii) Par transfert d'énergie ^{[37] [38]} entre le photosensibilisateur photoexcité et le sel d'iodonium.



5. La synthèse de nouveaux sels d'iodonium sensibles dans le visible

Greffer des groupements appropriés sur les sels d'iodonium peut être à l'origine du décalage de l'absorption de ces structures dans le visible ^[39]. Cette approche peut également être adoptée dans le développement de nouveaux sels d'iodonium absorbant dans la région du visible. Cette stratégie ainsi que les principaux résultats obtenus sont décrits en détails dans le chapitre suivant.

Références:

- [1] Y. Yagci, I. Reetz. *Prog. Polym. Sci.*, **1998**, 23, 1485-1495.
- [2] Y. Bi, D.C. Neckers, *Macromolecules*, **1994**, 27, 3683-1693.
- [3] P. Dufour. In *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, Eds., J.P. Fouassier, J.F. Rabek, Elsevier, London, **1993**, 1, 1.
- [4] M. Sangermano. *Pure Appl. Chem.*, **2012**, 84, 2089-2101.
- [5] J.V. Crivello, M. Sangermano. *J. Polym. Sci., Part A: Chem.*, **2001**, 39, 343-356.
- [6] C.C. Chappelow, C.S. Pinzino, M.D. Power, A.J. Holder, J.A. Morill, L. Jeang, J.D. Eick. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 86, 314-326.
- [7] J.V. Crivello. *Adv. Polym. Sci.*, **1984**, 62, 1.
- [8] J.V. Crivello, J. H. W. Lam. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **1978**, 16, 2441-2451.
- [9] H. Mokbel. *Thèse de doctorat*, Université de Haute Alsace, **2015**.
- [10] R. Huang, B.A. Ficek, S.O. Glover, A.B. Scranton. *RadTech Rep.*, **2007**, 21, 32-35.
- [11] D. Kim, J.L.P. Jessop. *Proceedings of the RadTech USA*, **2006**.
- [12] Y. Yagci, W. Schnabel. *Angew. Makromol. Chem.*, **1999**, 270, 38-41.
- [13] J.V. Crivello, R.A. Ortiz. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2002**, 40, 2298-2309.
- [14] J.P. Fouassier, J. Lalevée. Photosensitive systems in *Photoinitiators for Polymer Synthesis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**, 289-290.
- [15] J.V. Crivello, J.H. Lam. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1979**, 17, 977-982.
- [16] J.V. Crivello. *Adv. Polym. Sci.*, **1984**, 62, 1-48.
- [17] J.P. Fouassier. *Photoinitiation Photopolymerization and photocuring: Fundamental and Applications*, Hanser Publishers, Munich, **1995**.
- [18] J. V. Crivello, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **1999**, 37, 4241-4254.
- [19] F. Lohse, H. Zweifel. *Adv. Polym. Sci.*, **1986**, 78, 62-69.
- [20] B. Klingert, M. Riediker, A. Roloff. *Comments Inorg. Chem.*, **1988**, 7, 109-115.
- [21] E.P. Kunding, L.H. Xu, M. Kondratenko, A.F.Jr. Cunningham, M. Kuntz. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 2934-2943.
- [22] A.F. Cunningham, V. Desbory. *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, Eds., J.P. Fouassier and J.F. Rabek, Elsevier, Barking, **1993**, 2, 323-374.
- [23] N.S. Allen. *J. Photochem. Photobiol A: Chem.*, **1996**, 100, 101-107.
- [24] T. Wang, L.J. Ma, P.Y. Wan, J.P. Liu, F. Wang. *J. Photochem. Photobiol A: Chem.*, **2004**, 163, 77-86.
- [25] J. Ortyl, R. Popielarz. *Polymer*, **2012**, 57, 510-517.

- [26] H. Mokbel, J. Toufaily, T. Hamieh, F. Dumur, D. Campolo, D. Gigmes, J.P. Fouassier, J. Ortyl, J. Lalevée. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2015**, 132, 42759.
- [27] F.A.M. Abdoulrasoul, A. Ledwith, Y.Yagci. *Polymer*, **1978**, 19, 1219-1222.
- [28] Y. Yagci, W. Schnabel. *Macromol. Symp*, **1992**, 60, 133-143.
- [29] C. Dursun, M. Degirmenci, Y. Yagci, S. Jockusch, N.J. Turro. *Polymer*, **2003**, 44, 7389-7396.
- [30] J.V. Crivello, U. Bulut. *J. Polymer, Sci., Part A : Polym. Chem.*, **2005**, 43, 5217-5231.
- [31] D. Dossow, Q.Q. Zhu, G. Hizal, Y. Yagci, W. Schnabel. *Polymer*, **1996**, 37, 2821-2826.
- [32] Y.H. Chen, T. Yamamura, K. Igarashi. *J. Polymer. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **2000**, 38, 90-100.
- [33] E.W. Nelson, T.P. Carter, A.B. Scranton. *J. Polymer. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **1995**, 33, 247-256.
- [34] E.W. Nelson, T.P. Carter, A.B. Scranton. *Macromolecules*, **1994**, 27, 1013-1019.
- [35] M.R. Rodrigues, M.G. Neumann. *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, 202, 2776-2782.
- [36] Y. Yagci, W. Schnabel, A. Wilpert, J. Bendig. *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, **1994**, 90, 287-291.
- [37] G. Hizal, Y. Yagci, W. Schnabel. *Polymer*, **1994**, 35, 2428-2431.
- [38] G. Hizal, S.E. Emiroglu, Y. Yagci. *Polym. Int.*, **1998**, 47, 391-392.
- [39] J.P. Fouassier, D. Burr, J.V. Crivello. *Macromol. Sci, Pure and Appl. Chem.*, **1994**, 31, 677-701.

Chapitre 1:

**Un nouveau sel d'iodonium basé sur
une structure naphthalimide comme
système photoamorceur
monocomposant pour la
polymérisation cationique et
radicalaire**

Un nouveau sel d'iodonium basé sur une structure naphthalimide comme système photoamorceur monocomposant pour la polymérisation cationique et radicalaire

Cette étude a donné lieu à une publication dans *Polymer Chemistry* (2016, 7, 5873-5879). Un résumé présentera d'abord les principaux enjeux, objectifs et résultats obtenus. L'article complet sera ensuite donné pour une lecture détaillée.

1. Introduction

En raison des nombreux avantages qu'elle présente, la photopolymérisation cationique est largement rencontrée dans différents domaines industriels (composites, impression 3D ...). Cependant, l'utilisation des LED émettant dans le visible ou le proche UV représente un grand challenge.

Les sels de diaryliodonium et de triarylsulfonium^{[1] [2]} sont les familles de photoamorceurs les plus utilisées pour l'amorçage des réactions de polymérisation cationique par voie photochimique. Néanmoins, ces sels sont caractérisés par une absorption dans l'ultraviolet (230-300 nm)^[3-12]. Ainsi, ces composés ne présentent pas d'efficacité d'amorçage lors d'une irradiation avec des LED visible ou proche UV.

Trouver le bon compromis entre les spectres d'émission des LED et les spectres d'absorption des photoamorceurs utilisés est un point clé qui ne cesse de susciter de l'intérêt. Plusieurs approches ont été déployées afin de répondre à cette problématique. Parmi toutes ces solutions, l'une est de combiner le sel d'iodonium avec un photosensibilisateur afin de décaler l'absorption dans le visible. Cette stratégie a été largement utilisée^[3-30]. Elle nécessite toutefois la présence d'un sensibilisateur.

Une autre approche est de greffer un chromophore approprié sur le sel. En conséquence, une amélioration peut alors être amenée aux propriétés d'absorption du sel d'iodonium avec un décalage vers les longueurs d'onde du proche UV-visible grâce à une meilleure délocalisation des orbitales moléculaires. En outre, cela permettra d'accéder à des systèmes monocomposants efficaces pour l'amorçage photochimique des réactions de polymérisation cationique. Il en résultera une facilité pratique de mise en œuvre par rapport à toutes les autres approches multicomposants.

Dans ce chapitre, de manière originale, un chromophore naphthalimide a été greffé sur un iodonium. La réactivité de ce nouvel amorceur a été caractérisée en détail.

2. Les molécules étudiées

Le nouveau sel d'iodonium Napht-Iod a été synthétisé à l'institut de chimie radicalaire de Marseille (équipe CROPS) dans le cadre du projet ANR. Les performances de dérivé d'iodonium ont été comparées à celles du sel de thianthrénum (Thian) ainsi que le diphenyliodonium hexafluorophosphate (Iod). Ces deux derniers sels sont des amorceurs cationiques de référence. Les différents composés sont présentés dans le **Schéma 1**.

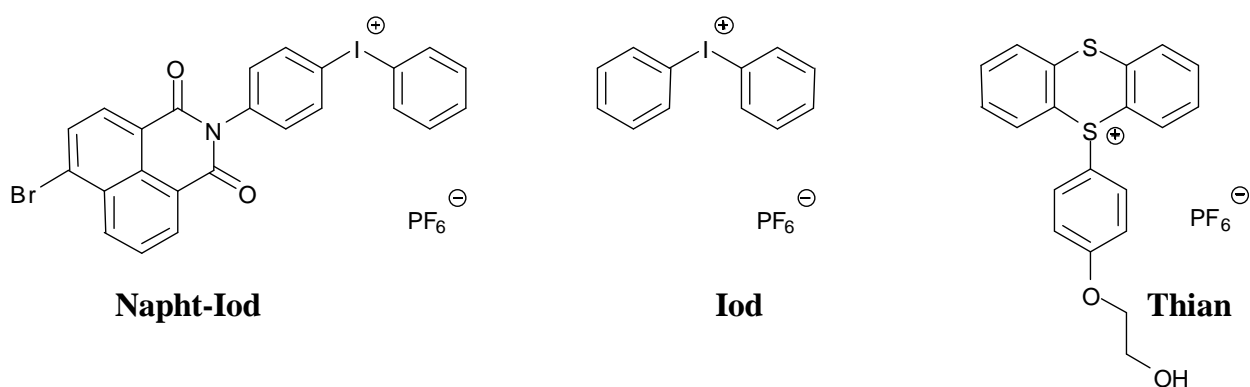


Schéma 1: Structures des sels d'onium étudiés.

Le **Schéma 2** regroupe les monomères utilisés dans les formulations. Les cinétiques de photopolymérisation ont été suivies par RT-FTIR comme dans les chapitres précédents. Un mélange de 2,2-bis-[4-(méthacryloxy-2-hydroxy-propyl)- phényl]-propane (BisGMA) et de triéthylène glycol diméthacrylate (TEGDMA) a été utilisé comme résine modèle pour l'étude de la polymérisation radicalaire. Le triéthylène glycol divinyl éther (DVE-3) ainsi que le (3,4-époxy cyclohexane)méthyl 3,4-époxy cyclohexylcarboxylate (EPOX) ont été utilisés comme monomères modèles pour la polymérisation cationique.

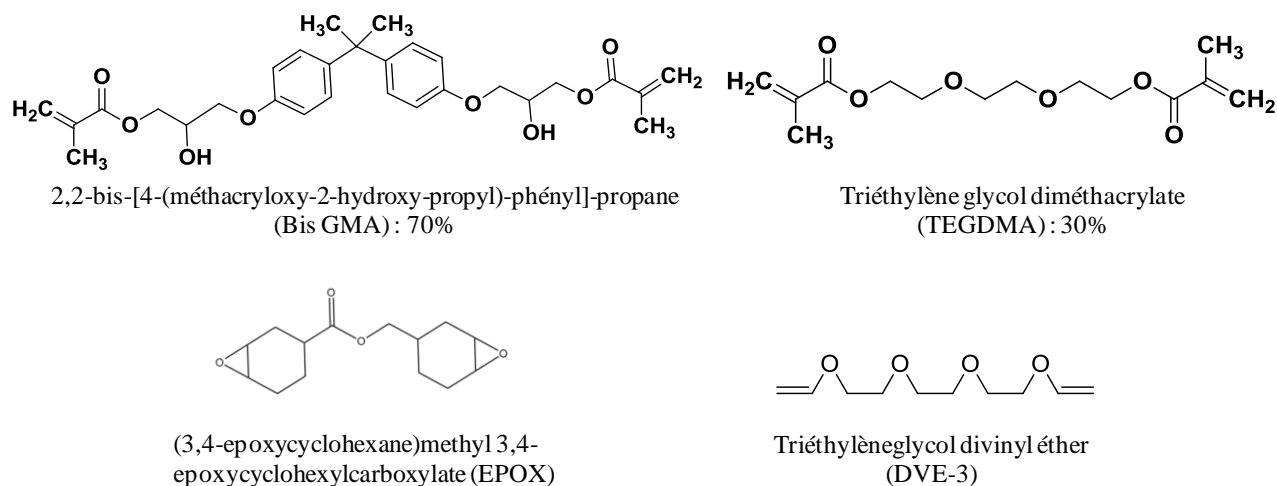


Schéma 2: Structures chimiques des monomères utilisés.

3. Propriétés d'absorption

Le spectre d'absorption du nouveau sel d'iodonium (**Figure 1**: courbe 3) présente un décalage bathochrome important par rapport à l'Iod et au Thian (**Figure 1**: courbes 1 et 2). Le greffage du chromophore naphthalimide a donc permis de déplacer l'absorption du sel d'iodonium de l'UV vers le visible en augmentant les coefficients d'extinction molaire ($\lambda_{\max} = 340 \text{ nm}$ ($\epsilon_{340 \text{ nm}} \sim 20000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) pour Napht-Iod vs $\lambda_{\max} = 240 \text{ nm}$ pour Iod).

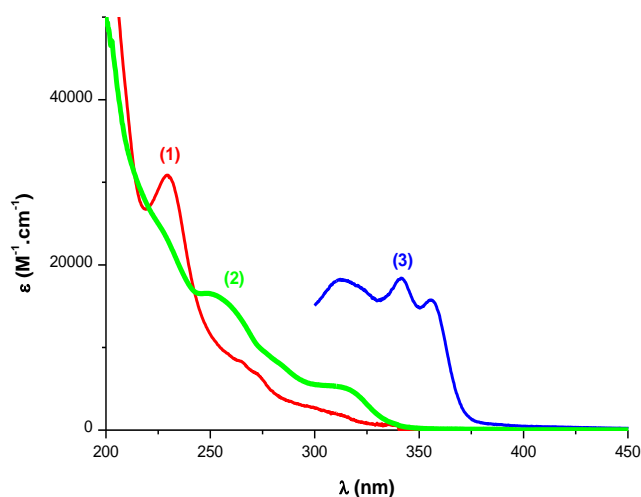


Figure 1: Spectres d'absorption UV-visible de (1) Iod (2) Thian (3) Napht-Iod, dans l'acétonitrile.

4. Efficacité en polymérisation cationique du Napht-Iod

Les profils de photopolymérisation d'une résine époxy (EPOX) sous air et lors d'une irradiation avec une LED émettant à 365 nm, sont présentés sur la **Figure 2**.

Sous irradiation, le Napht-Iod montre une efficacité exceptionnelle à amorcer la réaction de polymérisation cationique de la résine époxy (45 % de conversion finale (CF) en fonction époxy). La performance de ce photoamorceur peut désormais être améliorée en ajoutant un faible pourcentage d'eau (CF ~ 50%). En comparaison avec Napht-Iod, Thian a présenté une réactivité beaucoup moins intéressante (20% de CF). Pour l'Iod et en raison de sa faible absorption à 365 nm, aucune polymérisation n'a été observée (0% de CF).

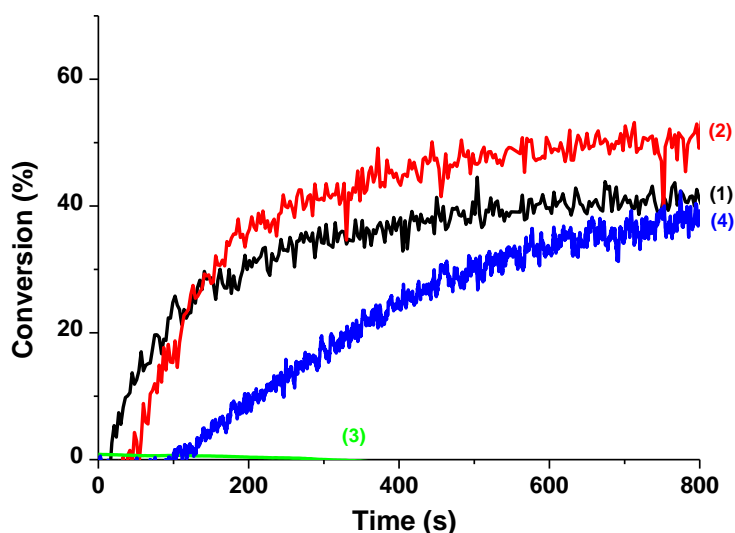


Figure 2: Profils de photopolymérisation des fonctions époxy, sous air, sous irradiation avec une LED à 365 nm (500 mW.cm^{-2}); en présence de (1) Napht-Iod (1% w); (2) Napht-Iod/eau (1/1 % w/w); (3) Iod (1% w); (4) Thian (1% w); l'irradiation démarre à $t=10\text{s}$.

D'excellentes performances ont pu également être enregistrées en présence de Napht-Iod pour la polymérisation du DVE-3 (**Figure 3**). Des CF de 80 % ont été obtenues lors d'irradiation avec des LED émettant à 365 nm et 385 nm. Le système a des performances plus faibles à 395 nm du fait de sa plus faible absorption à cette longueur d'onde.

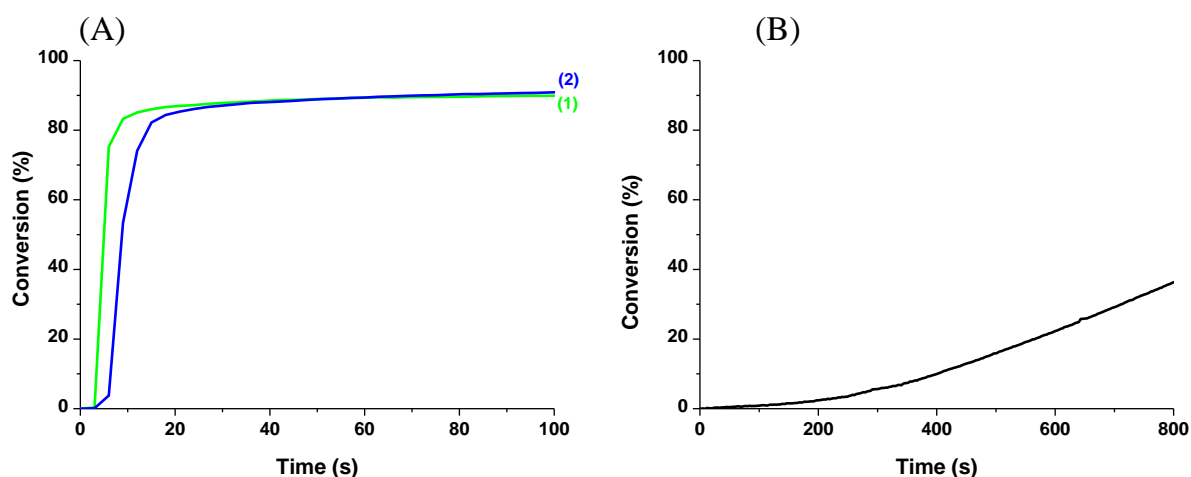


Figure 3: Profils de photopolymérisation des fonctions vinyl éther en laminé, en présence de Napht-Iod (1% w), sous irradiation avec une LED à (A) 1) 365 nm (500 mW.cm^{-2}); 2) 385 nm (500 mW.cm^{-2}); (B) 395 nm (40 mW.cm^{-2}); l'irradiation démarre à $t=10\text{s}$.

5. Efficacité en polymérisation radicalaire du Napht-Iod

Les cinétiques de polymérisation d'un monomère méthacrylique (BisGMA-TEGDMA) en laminé et sous air, ont été également suivies en présence du Napht-Iod sous irradiation avec une LED à 365 nm (**Figure 4**). Une CF de 95 % en laminé ainsi qu'une vitesse de polymérisation très rapide ont été obtenues. La polymérisation radicalaire des fonctions méthacrylates en présence de Napht-Iod est désormais possible sous air avec une CF de 40%.

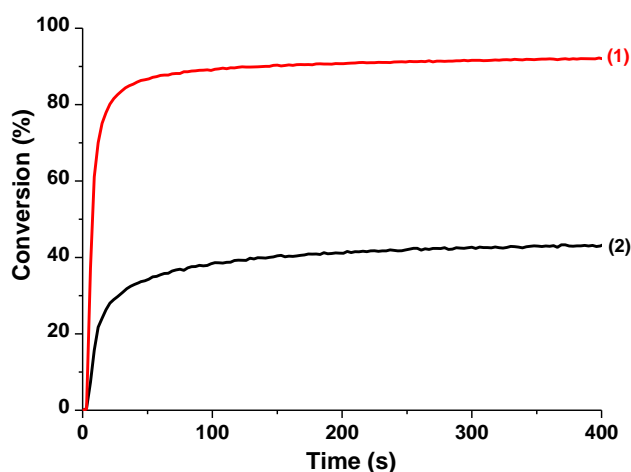


Figure 4: Profils de photopolymérisation des fonctions méthacrylates (1) en laminé (2) sous air, en présence de Napht-Iod (2% w), sous irradiation avec une LED à 365 nm (500 mW.cm^{-2}); l'irradiation démarre à $t=10\text{s}$.

6. Mécanismes réactionnels

L'étude des propriétés photochimiques du Napht-Iod a permis de proposer des mécanismes réactionnels relatifs à l'étape d'amorçage des réactions de polymérisation cationique et radicalaire (**Schéma 3**) (voir l'étude mécanistique détaillée dans l'article).

Sous une irradiation lumineuse, le Napht-Iod se coupe pour générer des radicaux phényles Ph^\bullet et le Naphtalimide- $\text{Ph-I}^{\bullet+}$.

Les radicaux aryles permettent d'amorcer efficacement la réaction de polymérisation radicalaire (**r1**) avec une constante d'addition quasi diffusionnelle sur la double liaison C=C des méthacrylates ($k_{\text{add}} \sim 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [19].

Le radical cation Naphtalimide- $\text{Ph-I}^{\bullet+}$, quant à lui permet la formation d'acide H^+ (**Schéma 3**). Ces derniers amorcent alors la polymérisation cationique des fonctions époxy (**r2**) comme dans le cas des sels d'iodonium classiques [4].

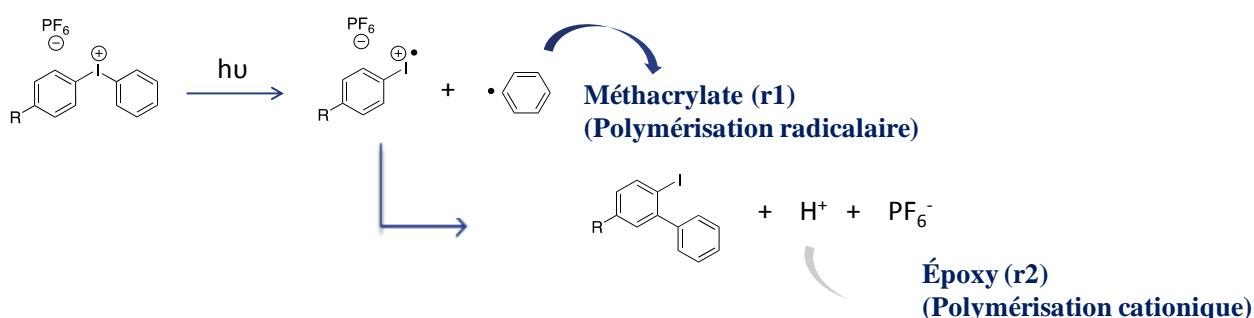


Schéma 3: Mécanisme d'amorçage photochimique en présence du Napht-Iod pour une polymérisation cationique et radicalaire.

7. Conclusion

Les résultats obtenus dans ce chapitre démontrent le grand intérêt porté au développement de nouveaux sels d'iodonium. En effet, le Napht-Iod a montré une excellente réactivité à amorcer les réactions de polymérisation cationique et radicalaire sous une irradiation avec des LED dans le proche visible (365 nm, 385 nm et 395 nm). Ces travaux de thèse sont présentés en détails dans l'article associé.

Références:

- [1] J.V. Crivello, J.H. Lam. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1979**, 17, 977-982.
- [2] J.V. Crivello. *Adv. Polym. Sci.*, **1984**, 62, 1-48.
- [3] S. P. Pappas, J. H. Jilek. *Photogr. Sci. Eng.*, **1979**, 23,140-143.
- [4] J. L. Dektar, N. P. Hacker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 6004-6015.
- [5] Y. Yagci, A. Kornowski, W. Schnabel, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1992**, 30, 1987-1991.
- [6] S. Denizligil, Y. Yagci, C. McArdle. *Polymer*, **1995**, 36, 3093-3098.
- [7] J. V. Crivello, S. Q. Kong. *Macromolecules*, **2000**, 33, 825-832.
- [8] Y.Y. Durmaz, N. Moszner. Y. Yagci, *Macromolecules*, **2008**, 41, 6714-6718.
- [9] J.V. Crivello. *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl Chem.*, **2009**, 46, 474-483.
- [10] U. Bulut, G.E. Gunbas, L. Toppare. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2010**, 48, 209-213.
- [11] G. Liu, X. Zhu, B. Xu, X. Qian, G. Song, J. Nie. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, 130, 3698-3703.
- [12] O. S. Taskin, I. Erel-Goktepe, M. Alyaan A. Khan, S. Pispas, Y. Yagci. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **2014**, 285, 30-36.
- [13] J.V. Crivello. *Photoinitiators for Free Radical, Cationic; Anionic Photopolymerization*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: Chichester, **1998**.
- [14] J.P. Fouassier. *Photoinitiator, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications*, Hanser Publishers, Munich Vienna: New York, **1995**.
- [15] S. Davidson. *Exploring the Science, Technology and Application of UV and EB Curing*, Sita Technology Ltd: London, **1999**.
- [16] J.G. Drobný. *Radiation Technology for Polymers*, CRC Press, Boca Raton, **2010**.
- [17] C.G. Roffey. *Photogeneration of Reactive Species for UV Curing*, Wiley, NY, **1997**.
- [18] R. Schwalm. *UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Applications*, Elsevier, Oxford, UK, **2007**.
- [19] J.P. Fouassier, J. Lalevée. *Photoinitiators for Polymer Synthesis-Scope, Reactivity, and Efficiency*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2012**.
- [20] C. Dietlin, S. Schweizer, P. Xiao, J. Zhang, F. Morlet-Savary, B. Graff, J.P. Fouassier, J. Lalevée. *Polym. Chem.*, **2015**, 6, 3895-3912.
- [21] P. Xiao, J. Zhang, F. Dumur, M. A. Tehfe, F. Morlet-Savary, B. Graff, D. Gignes, J. Fouassier, P. Lalevée. *J. Prog. Polym. Sci.*, **2015**, 41, 32-66.
- [22] K. Dietliker. *A Compilation of Photoinitiators Commercially Available for UV Today*, Sita Technology Ltd, London, **2002**.

- [23] Y. Yagci. *Macromol. Symp.*, **2006**, 240, 93-101.
- [24] M.U. Kahveci, A.G. Gilmaz, Y. Yagci. *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials*, N.S. Allen, Eds, Wiley, USA, **2010**, 421-478.
- [25] Y. Yagci, S. Jockusch, N. J. Turro. *Macromolecules*, **2010**, 43, 624-639.
- [26] J.V. Crivello. *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, J. Lalevée, J.P. Fouassier, Eds., ISTE Wiley, London, **2015**.
- [27] M. Sangermano, N. Razza, J.V. Crivello. *Macromolecular Materials and Engineering*, **2014**, 299, 775-793.
- [28] J.V. Crivello. *Ring-opening polymerization and special polymerization processes in Polymer Science: A Comprehensive Reference*, K. Matyjaszewski, M. Möller, Eds., Elsevier, **2012**, 4, 919-955.
- [29] G. Hizal, Y. Yagci, W. Schnabel. *Polymer*, **1994**, 35, 2428-2431.
- [30] G. Hizal, S.E. Emiroglu, Y. Yagci. *Polym. Int.*, **1998**, 47, 391-392.

Polymer Chemistry, 2016, 7, 5873-5879.

A Novel Naphthalimide Scaffold Based Iodonium salt as a One-Component Photoacid/Photoinitiator For Cationic and Radical Polymerization under LED Exposure.

N. Zivic,^b M. Bouzrati-Zerelli,^a S. Villotte,^b F. Morlet-Savary,^a C. Dietlin,^a F. Dumur,^b D. Gigmes,^b J.P. Fouassier, J. Lalevée*^a

^a Institut de Science des Matériaux de Mulhouse IS2M – UMR CNRS 7361 – UHA; 15, rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse Cedex – France

^b Aix Marseille Univ., CNRS, ICR, F-13397 Marseille – France
corresponding author: E-mail address: jacques.lalevee@uha.fr

Abstract:

A strong drawback of photoinitiators of cationic polymerization or photoacids is a photosensitivity for short and energetic wavelengths preventing a general use (specialized photochemical equipments with safety concerns must be used). In the present paper, a novel iodonium salt bearing a naphthalimide moiety (Naphthalimide-Ph-I⁺-Ph) is proposed as a one-component photoinitiator/photoacid operating under longer and safer wavelengths (i.e. violet Light Emitting Diodes at 365, 385 nm and 395 nm). It allows the polymerization of various formulations (methacrylates, epoxides, vinyl ethers). High reactive function conversion for multifunctional monomers can be reached: e.g. 50 % for a diepoxide under air, >90 % for a divinylether (with a very high rate of polymerization R_p), almost 100 % for an epoxide/vinyl ether blend (very high R_p) under air, 85 % for methacrylates (high R_p) in laminate (43 % under air). These results are above the ones obtained with a thianthrenium salt chosen as a reference e.g. a lower epoxy conversion ~25% and a clearly lower R_p for the diepoxide polymerization. ESR-spin trapping, laser flash photolysis, steady state photolysis and molecular orbitals calculations support the formation of Ph[•] and Naphthalimide-Ph-I^{+•} as well as the generation of H⁺, thereby explaining the photoinitiation step mechanism.

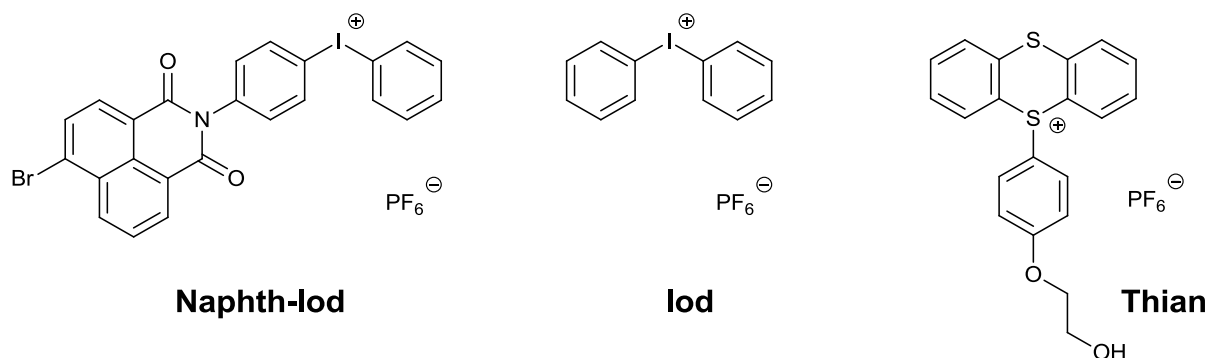
Keywords: Iodonium salt, photoacid, cationic polymerization, free radical polymerization photoinitiators, light emitting diode (LED).

Introduction:

The light induced cationic polymerization (CP) and free radical polymerization (FRP) reactions in the presence of a photoinitiator (PI) have been largely encountered for a long time in the radiation curing area (see e.g. in [1,2,3,4]). Today, due to their decisive advantages (low heat generation, low energy consumption, low operating costs, less maintenance, long life, portability, compact design, easy and safe handling, and possible incorporation in robots or 3D printers ...), many developments are related to the use of Light Emitting Diode (LED) arrangements as excitation sources instead of the traditional mercury lamps or even lasers. Particularly, applications in the violet spectral range require LEDs operating at 365, 385, 395 or 405 nm. One of the key points is still the matching between the PI absorption and the LED emission spectrum. This condition is easily fulfilled with a lot of radical PIs; but this is much more difficult with cationic PIs (see e.g. in [1,2]).

Diaryliodonium and triarylsulfonium salts [1,2,3,4,5] and others [1a,1b,2,3,4,6] have been extensively studied as PIs. However, the starting structures are characterized by an absorption in the UV region (230-300 nm) [6]. Some of onium salts can directly absorb at longer wavelengths such as thioxanthenium salts [7], thianthrenium salts [8], substituted or modified iodonium or sulfonium salts [5,9,10,11,12], ferrocenium salts [3,13], pyridinium salts [14]. Extending the spectral response to visible wavelengths can also be achieved using photosensitizers and/or free-radical sources [1,2,3,4,6]. The design of novel high-performance cationic PIs directly adapted to violet or visible LED irradiation is still challenging (see e.g. [2,15]).

Herein, we propose a novel photosensitive iodonium salt resulting from a coupling between both naphthalimide and diphenyl iodonium moieties (Naphth-Iod in Scheme 1) being able to work under LED exposure @365, 385 and 395 nm without any additive and to initiate the cationic polymerization of diepoxides, divinylethers as well as diepoxide/divinyether blends but also the FRP of methacrylates. Therefore, the attachment of the iodonium salt to the naphthalimide moiety intends to both simplify the resin formulations and increase their performance due to an intramolecular process instead of an intermolecular reaction to generate the initiating species. On top of that, the single naphthalimide/iodonium salt compound is designed to afford a perfect matching between its absorption spectrum with the LED @365, 385 and 395 emission spectra. The reaction is monitored by real time FTIR. The achieved performances are compared to that of a thianthrenium salt (Thian) or the reference diphenyliodonium salt (Iod) (Scheme 1). The photochemical processes are studied by laser flash photolysis, electron spin resonance spin trapping, steady state photolysis and molecular orbital (MO) calculations.

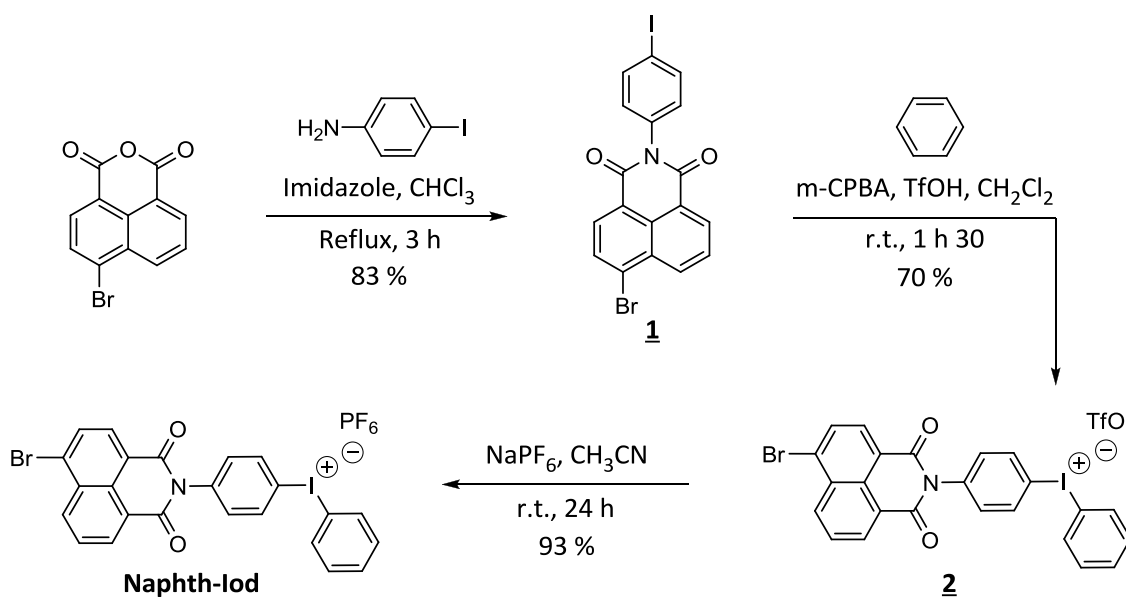


Scheme 1. Structures of Naphth-Iod and reference compounds (Iod and Thian).

Experimental Part:

1/ Synthesis of Naphth-Iod

The proposed compound has been synthesized in three steps starting from the commercial 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride (Scheme 2). The first step is a condensation reaction with 4-iodoaniline in presence of imidazole to give an iodophenyl **1** substituted in para by a naphthalimide group. Then the iodinated intermediate is oxidized with *meta*-chloroperbenzoic acid (m-CPBA) in the presence of triflic acid followed by a ligand exchange with benzene to give an iodonium salt naphthalimide derivative **2**. In order to have the hexafluorophosphate ion as anion, a last step of anion exchange (metathesis reaction) is realized using sodium hexafluorophosphate.



Scheme 2. Synthetic pathway of Naphth-Iod

General

All reagents and solvents were purchased from Aldrich or Alfa Aesar and used as received without further purification. Mass spectroscopy and NMR were recorded by the Spectropole of Aix-Marseille University. The HRMS mass spectral analysis were performed with a SYNAPT G2 HDMS (Waters) mass spectrometer. ^1H and ^{13}C NMR were determined at room temperature in 5 mm o.d. tubes on a Bruker AC 400 spectrometer of the Spectropole: ^1H (400 MHz) and ^{13}C (100 MHz). The ^1H chemical shifts were referenced to the solvent peak $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (2.05 ppm), CDCl_3 (7.26 ppm) and the ^{13}C chemical shifts, determinate by ^{13}C -APT experiment, were referenced to the solvent peak $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (29.8 ppm and 206.3 ppm), CDCl_3 (77 ppm). Chromatography on atmospheric pressure column was performed on silica gel 60 with particle size of 40-63 nm (Merck). Eluents were specified for each operation. All these products were prepared with analytical purity up to accepted standards for new organic compounds (> 98%), which were checked by high field NMR analysis.

4-bromo-N-(p-iodophenyl)-1,8-naphthalimide (1) . A mixture of 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride (0.6 g, 2.17 mmol, $M = 277.07$ g/mol), 4-iodoaniline (949 mg, 4.33 mmol, 2 eq., $M = 219.02$ g/mol) and imidazole (2.95 g, 43.31 mmol, 20 eq., $M = 68.08$ g/mol) in chloroform (18 mL) was refluxed for 3 h. After cooling, the solvent was removed using a rotary evaporator under vacuum. The crude product was taken up in absolute ethanol and the resulting suspension was sonicated for 15 min. The suspension was filtered and washed with ethanol to provide a pure product as a white solid, m.p. 291 °C (857 mg, 1.79 mmol, 83 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 7.08 (d, 1H, $J = 8.6$ Hz), 7.90 (m, 3H), 8.10 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz), 8.47 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz), 8.66 (dd, 1H, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz), 8.71 (dd, 1H, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 94.6 (C_q), 122.1 (C_q), 123.0 (C_q), 128.2 (CH), 129.3 (C_q), 130.6 (CH), 130.85 (C_q), 130.93 (C_q), 131.3 (CH), 131.7 (CH), 132.6 (CH), 133.8 (CH), 134.8 (C_q), 138.6 (CH), 163.50 (C=O), 163.54 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 477.8934 found: 477.8933 ($(\text{M}+\text{H})^+$ detected).

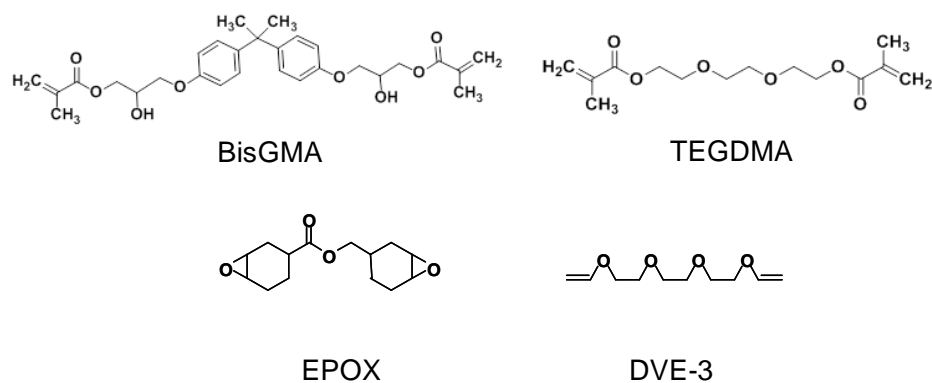
(4-(6-bromo-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-yl)phenyl)(phenyl)iodonium trifluoromethanesulfonate (2). 4-bromo-N-(p-iodophenyl)-1,8-naphthalimide (0.2 g, 0.42 mmol, $M = 478.08$ g/mol), m-CPBA (77 %) (103 mg, 0.46 mmol, 1.1 eq., $M = 172.57$ g/mol) and benzene (0.04 mL, 35.9 mg, 0.46 mmol, 1.1 eq., $M = 78.11$ g/mol, $d = 0.876$) was introduced in CH_2Cl_2 (5 mL). Trifluoromethanesulfonic acid (0.07 mL, 125.6 mg, 0.84 mmol, 2 eq., $M = 150.08$ g/mol, $d = 1.7$) was added dropwise then the mixture was stirred at room temperature for 1 h 30. Diethyl ether (10 mL) was introduced then resulting precipitate was filtered and washed with diethyl ether to provide a pure product as a grey solid, m.p. 251 °C (206 mg, 0.29 mmol, 70 % yield). $^1\text{H NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) $\delta(\text{ppm})$: 7.68 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 7.73 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 7.82 (t, 1H, $J = 7.5$ Hz), 8.06

(dd, 1H, $^3J = 8.4$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz), 8.26 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz), 8.43 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz), 8.47 (dd, 2H, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz), 8.53 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 8.65 (dd, 1H, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz), 8.69 (dd, 1H, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz); $^{19}\text{F NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) $\delta(\text{ppm})$: -78.84 (s, 3F); $^{13}\text{C NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) $\delta(\text{ppm})$: 114.1 (C_q), 115.2 (C_q), 123,8 (C_q), 124,6 (C_q), 129.6 (CH), 130.3 (C_q), 130,7 (C_q), 131,6 (C_q), 132.1 (CH), 132.5 (CH), 132.8 (CH), 133.4 (CH), 134.0 (CH), 134.2 (CH), 134.3 (CH), 136.9 (CH), 137.2 (CH), 141,5 (C_q), 164.08 (C=O), 164.14 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 553.9247 found: 553.9252 ((M-TfO) $^+$ detected).

(4-(6-bromo-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-yl)phenyl)(phenyl)iodonium hexafluorophosphate (Naphth-Iod). A mixture of (4-(6-bromo-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-yl)phenyl)(phenyl)iodonium trifluoromethanesulfonate (150 mg, 0.21 mmol, $M = 704.25$ g/mol) and NaPF_6 (214.6 mg, 1.28 mmol, 6 eq., $M = 167.95$ g/mol) in CH_3CN (3 mL) was stirred at room temperature for 24 h. The solvent was removed using a rotary evaporator under vacuum and the residue was poured in the water. The precipitate was collected by filtration and washed with water to afford a pure compound as a grey solid, m.p. 180 °C (138 mg, 0.20 mmol, 93 % yield). $^1\text{H NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) $\delta(\text{ppm})$: 7.69 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 7.75 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 7.84 (tt, 1H, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz), 8.05 (dd, 1H, $^3J = 8.5$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz), 8.25 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz), 8.42 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz), 8.48 (dd, 2H, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 8.54 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz), 8.65 (dd, 1H, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 8.69 (dd, 1H, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz); $^{19}\text{F NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) $\delta(\text{ppm})$: -72.46 (d, 6F, $J = 707.1$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) $\delta(\text{ppm})$: 113.9 (C_q), 115.0 (C_q), 123,8 (C_q), 124,5 (C_q), 129.6 (CH), 130.3 (C_q), 130,8 (C_q), 131,6 (C_q), 132.1 (CH), 132.5 (CH), 132.8 (CH), 133.6 (CH), 134.18 (CH), 134.24 (CH), 134.5 (CH), 136.9 (CH), 137.3 (CH), 141,6 (C_q), 164.08 (C=O), 164.13 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 553.9247 found: 553.9255 ((M-TfO) $^+$ detected).

2/ Other chemical compounds

DVE-3 was obtained from Sigma Aldrich with the highest purity available and (3,4-epoxycyclohexane)methyl 3,4-epoxycyclohexylcarboxylate (EPOX) was obtained from Allnex. They are used as benchmark monomers for cationic photopolymerization. A mixture of 2,2-bis-[4-(methacryloxy-2-hydroxy-propoxy)-phenyl]-propane (Bis-GMA) and triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA) obtained from Sigma Aldrich was used as benchmark monomers for radical photopolymerization (Scheme 3). The thianthrenium salt (Thian) and unsubstituted iodonium salt (Iod) were obtained from Lamberti Spa (Italy) and Sigma Aldrich, respectively.



Scheme 3. Chemical structures of the monomers.

3/ Irradiation sources

Different irradiation sources were used for the polymerization of the photocurable samples: violet LEDs centered at LED@365nm (500 mW/cm²) or LED@385nm (500 mW/cm²) from Hamamatsu and LED@395 nm (40 mW/cm²) from Thorlabs.

4/ Photopolymerization Experiments

The conditions of photopolymerization experiments are given in the figure captions. The photosensitive formulations were deposited on a BaF₂ pellet in laminate or under air (25 μm thick) for irradiation with the LEDs. The evolution of the epoxy group content of EPOX, the double bond content of BisGMA-TEGDMA, the vinyl ether content of DVE-3 were continuously followed by real time FTIR spectroscopy (JASCO FTIR 6600) [16] at about 790 cm⁻¹, 1630 cm⁻¹ and 1620 cm⁻¹, respectively.

For all the experiments, the irradiation starts for t = 5s. The final reactive function (methacrylate, epoxy or vinyl ether) conversions are noted FC (at time between 100s and 800s depending on the experiments).

5/ Computational Procedure

Molecular orbital calculations were carried out with the Gaussian 03 package. The electronic absorption spectrum for Naphth-Iod was calculated from the time-dependent density functional theory at the UB3LYP/LANL2DZ level of theory on the relaxed geometries calculated at the UB3LYP/LANL2DZ level of theory; the molecular orbitals involved in these electronic transitions can be extracted. [17]

6/ ESR spin-trapping (ESR-ST) experiments

The ESR-ST experiments were carried out using an X-Band spectrometer (MS 400 Magnettech). The radicals were produced at RT upon the LED@405 nm exposure under N₂ and

trapped by phenyl-*N-t*-butylnitron (PBN) according to the procedure described in detail in [16]. The ESR spectra simulations were carried out with the PEST WINSIM program.

7/ Electrochemical measurement

The reduction potential (E_{red} vs. SCE) of the studied Naphth-Iod was determined by cyclic voltammetry in acetonitrile solution containing tetrabutylammonium hexafluorophosphate as a supporting electrolyte. A platinum electrode was used as working electrode and a saturated calomel electrode (SCE) was used as reference one.[18]

8/ Laser Flash Photolysis

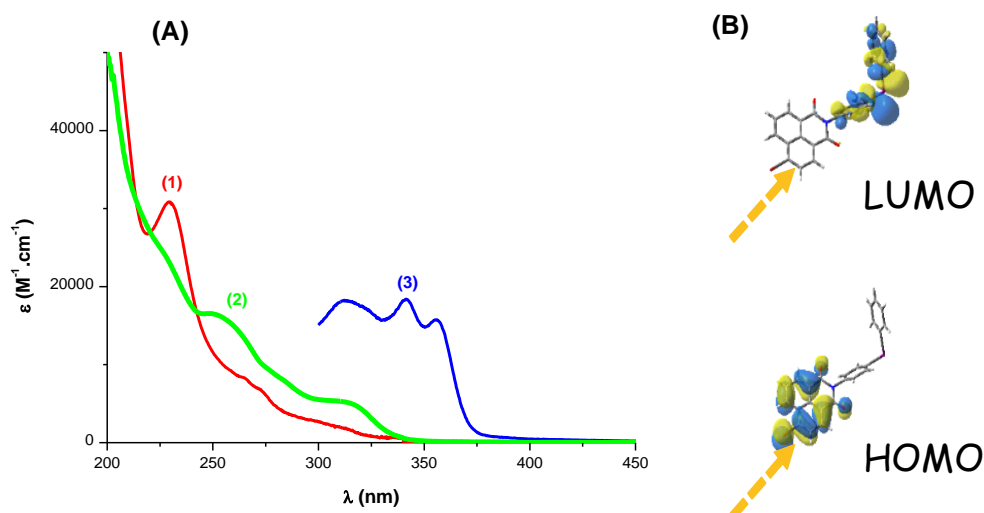
Nanosecond laser flash photolysis (LFP) experiments were carried out using Luzchem LFP 212 spectrometer. For the excitation, a Q-switched nanosecond Nd/YAG laser ($\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm, 6-9 ns pulses; energy reduced down to 10 mJ) from Continuum (Minilite) was used.[19]

Results and Discussion:

1/ Light absorption properties

Contrary to the reference compound (Iod), the new proposed iodonium salt exhibits a clear bathochromic shift of its light absorption (Figure 1) by about 110 nm (maximum absorption wavelengths: $\lambda_{\text{max}} = 340$ nm for Naphth-Iod vs. 230 nm for Iod) and is able to absorb the light until ~390 nm. This property is highly worthwhile for the use of violet LEDs. The molecular orbitals involved in the lowest energy transition (HOMO \rightarrow LUMO) are depicted in the Figure 1B. The Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) and the Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) are located on the naphthalimide and I-Ph moieties, respectively, suggesting a charge transfer transition in full agreement with the bathochromic shift observed above.

Figure 1. (A) UV-vis absorption spectra of Naphth-Iod (3) vs. Iod (1) and Thian (2) in acetonitrile; (B) HOMO and LUMO of Naphth-Iod (calculations at the UB3LYP/LANL2DZ level of theory); the naphthalimide moiety is indicated by an arrow.



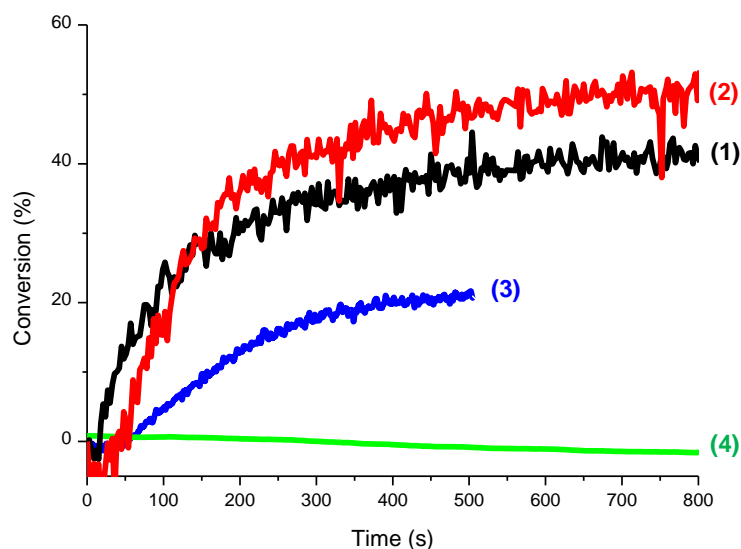
2/Photoinitiation ability of Naphth-Iod

Several kinds of polymerization reactions that outline the large possibilities of the Naphth-Iod as a photoinitiator were checked.

2a/ Cationic polymerization of epoxides and vinyl ethers

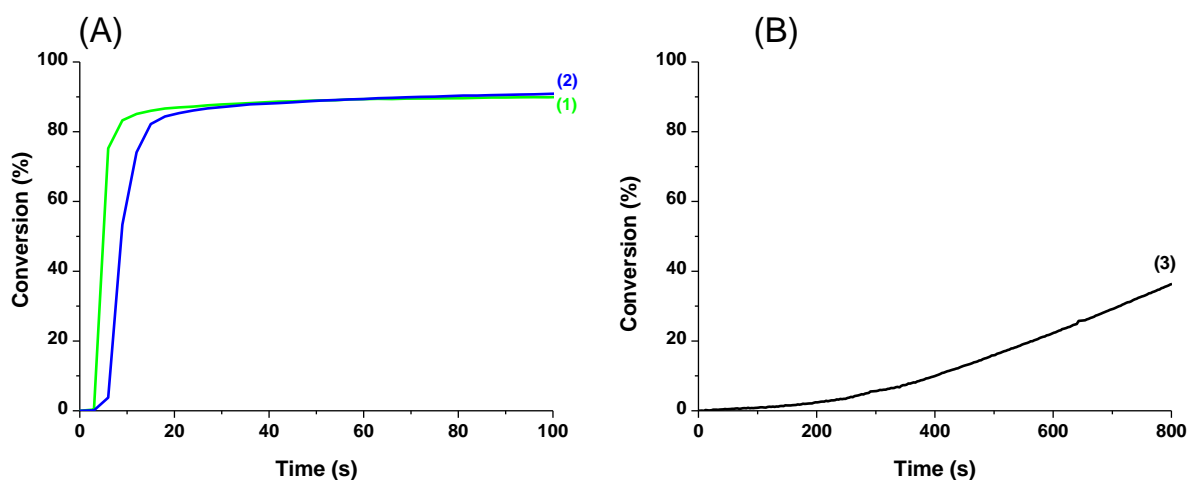
The cationic polymerization of a representative diepoxide (EPOX in Scheme 3) has been performed under exposure to the LED@365nm (500 mW/cm^2) at room temperature and under air (Figure 2). As expected when using Iod (it does not absorb light at 365 nm – see Figure 1), the final conversion in epoxy functions (FC@800s) $\sim 0\%$ (Figure 2, curves 1 vs. curve 4). The obtained final conversions FC at 800 s are 40% and 43 % with Naphth-Iod 1wt% and 2 wt%, respectively. Addition of water (1wt%) to Naphth-Iod 1wt% leads to a FC = 50% (no change in the case of Naphth-Iod 2wt%). For comparison, the thianthrenium (Thian) salt (absorption maximum $\sim 300\text{-}320\text{ nm}$ – see Figure 1) is less efficient than Naphth-Iod: lower FC@500s and clearly lower rate of polymerization (Figure 2, curves 1 vs. curve 3).

Figure 2. Photopolymerization profiles of EPOX under air (epoxy function conversion vs. irradiation time) in the presence of different cationic photoinitiators; LED@365nm; (1) Naphth-Iod (1% w); (2) Naphth-Iod/water (1/1 % w/w); (3) Thian (1% w/w); (4) Iod (1% w/w).



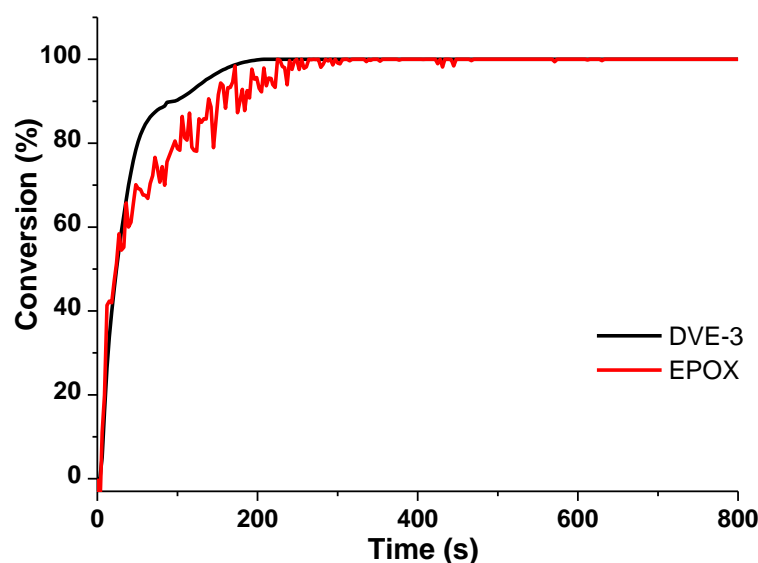
The cationic polymerization of triethyleneglycol divinyl ether (DVE-3) is also easily achieved with high final vinyl ether function conversions: FC = 90% at $t = 100$ s (Figure 3A; Naphth-Iod 1 wt%; LED@365 nm or LED@385 nm; room temperature; in laminate). The conversion is lower under the LED@395 nm (FC = 38% at 800 s) as a result of a lower excitation energy (40 vs. 500 mW/cm²) and a lower absorption ability of Naphth-Iod at this wavelength (see Figure 1).

Figure 3. Photopolymerization profiles of DVE-3 in laminate (vinylether function conversion vs. irradiation time) in the presence of Naphth-Iod (1% w/w) under irradiation with LED at (A) 1) 365 nm; 2) 385nm; (B) 3) 395 nm.



An epoxide/vinyl ether blend (EPOX/DVE-3 1/1) is also remarkably polymerized at room temperature, under air, with the LED@365 nm, using 2 wt% of Naphth-Iod. The presence of 2 wt% of Naphth-Iod is able to initiate the polymerization with an almost full conversion of both the epoxide and vinyl ether functionalities after 200 s of irradiation (Figure 4).

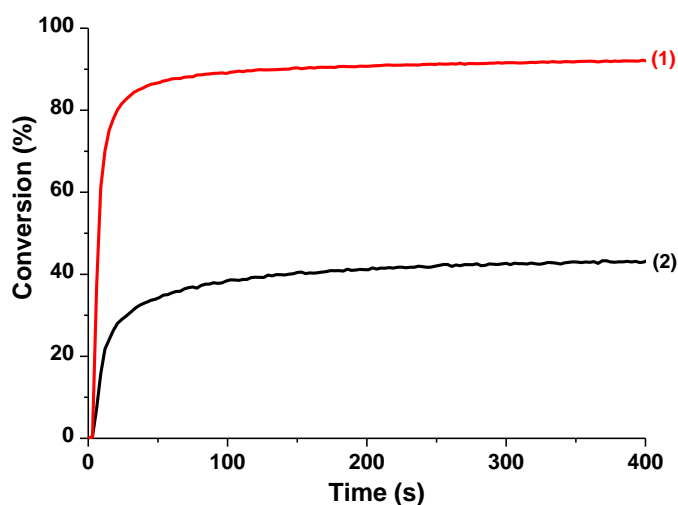
Figure 4. Photopolymerization profiles of EPOX/DVE-3 (1:1) (epoxide (red) and vinyl ether (black) function conversion vs. irradiation time). Naphth-Iod (2% w/w); under air; LED@365 nm.



2b/ Free radical polymerization of methacrylates

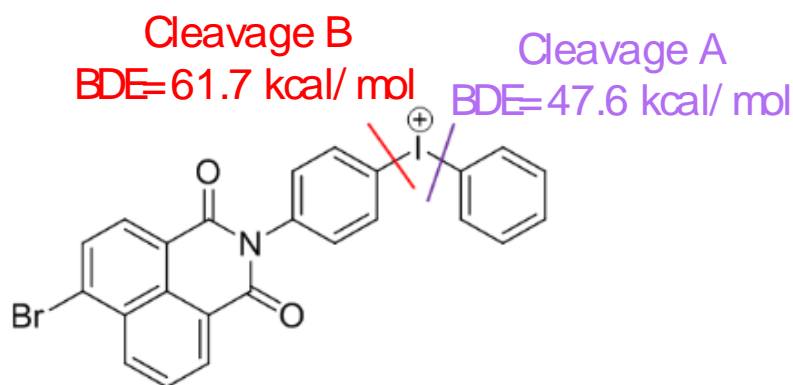
Remarkably, Naphth-Iod 2 wt% can also be used as radical photoinitiator i.e. to initiate the polymerization of a BisGMA/TEGDMA blend (70/30) at room temperature. Under the LED@365 nm, excellent monomer conversions (at $t = 400$ s) are obtained: 93 % in laminate (Figure 5, curve 1; FC = 85% after 25 s) and 43% under air (Figure 5, curve 2). No polymerization is observed using Iod or Thian in similar conditions showing the high efficiency of Naphth-Iod as well as its versatility (to initiate both radical and cationic polymerizations).

Figure 5. Photopolymerization profiles of BisGMA/TEGDMA (methacrylate function conversion vs. irradiation time). Naphth-Iod 2% w/w; LED@365 nm; (1) in laminate and (2) under air.



3/ Chemical mechanisms for Naphth-Iod

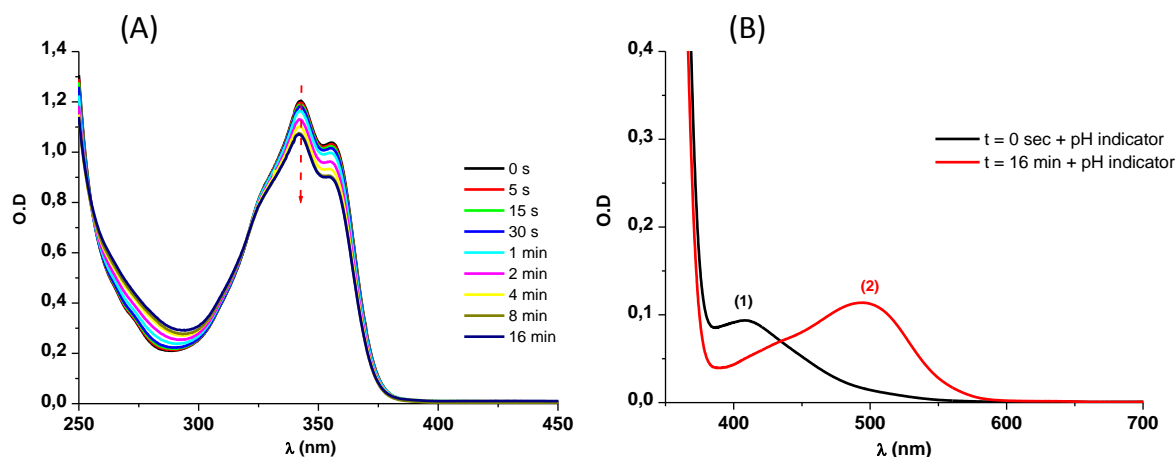
The diphenyliodonium salt (Iod) is well known to undergo fast homolytic and heterolytic cleavages of the C-I bond under light exposure [1a, 6b]. In Naphth-Iod, two cleavable sites are possible (Scheme 4). MO calculations show that the phenyl-I bond is likely preferentially cleaved as it possesses the lower Bond Dissociation Energy (BDE) (Cleavage A in Scheme 4).



Scheme 4. The two possible cleavage processes in Naphth-Iod with the associated C-I Bond Dissociation Energy (BDE) calculated at the B3LYP/LANL2DZ level of theory.

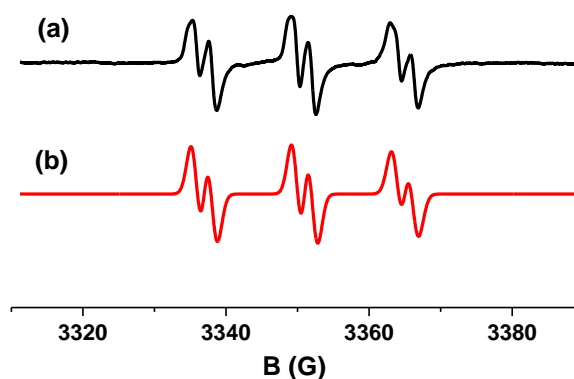
In steady state photolysis, the decrease of the Naphth-Iod absorption at 340 nm upon irradiation is in line with the fast cleavage process (Figure 6A; in MeOH; LED@365 nm; [Naphth-Iod] = $5 \cdot 10^{-5}$ M). If Methyl Red is added, the protonated form of this pH-indicator is clearly observed (Figure 6B) [20]: this supports the release of H^+ in the medium for the irradiation of Naphth-Iod.

Figure 6. (A) Photolysis of Naphth-Iod in MeOH upon LED@365 nm: UV-vis spectra for different irradiation times; (B) Photolysis of Naphth-Iod in the presence of an acid pH indicator in MeOH; UV-vis spectra: before irradiation (1) and after irradiation (2).



The ESR-ST spectrum obtained upon irradiation of Naphth-Iod in presence of PBN as a spin-trap agent in *tert*-butylbenzene shows the formation of a phenyl (Ph^{\bullet})/PBN radical adduct (Figure 7; hyperfine coupling constants hfcs: $a_{\text{N}} = 14.2$ G and $a_{\text{H}} = 2.2$ G; reference values in [16]).

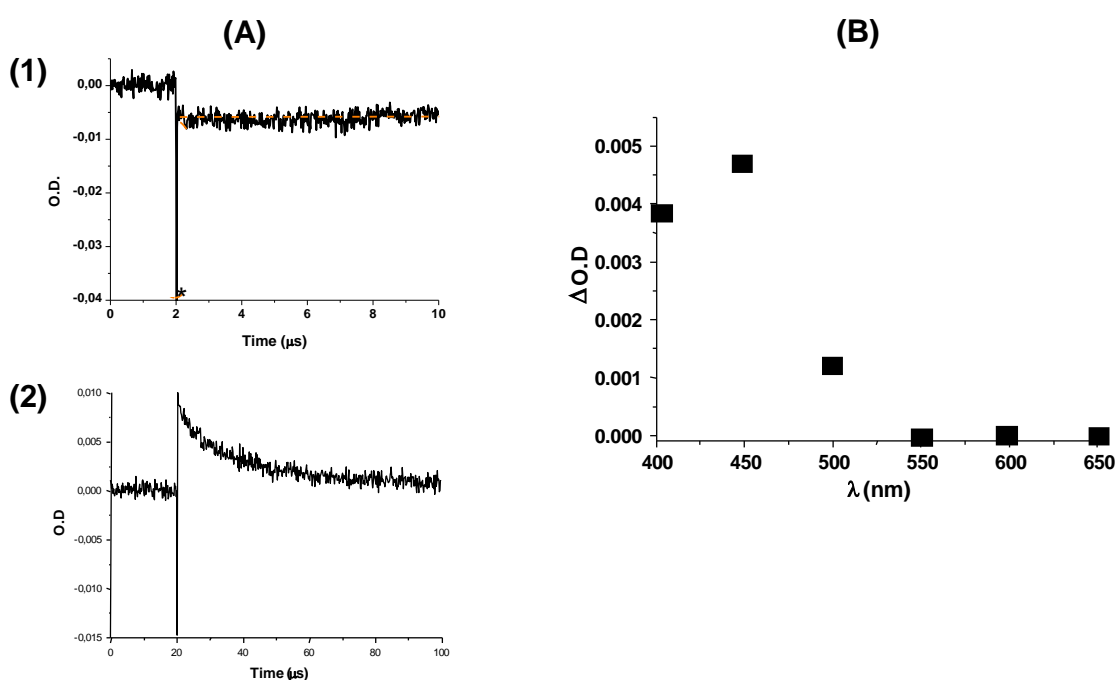
Figure 7. ESR spin trapping spectra obtained upon irradiation of Naphth-Iod in the presence of PBN in *tert*-butylbenzene; under N_2 ; irradiation upon LED@365nm. (a) experimental, (b) simulated spectra.



In Laser Flash Photolysis (LFP) experiments in acetonitrile (excitation@355 nm), a fast bleaching of Naphth-Iod, followed at the maximum absorption wavelength (340 nm) as seen in Figure 8A curve 1, is clearly noted. It likely results from the cleavage of the phenyl-I bond (see above) and occurs in < 10 ns (temporal resolution limit of LFP device ~ 10 ns). A transient is observed at 450 nm (see the decay in Figure 8A curve 2; lifetime: 10-15 μ s). The transient absorption spectrum displayed in Figure 8B does not correspond to that of the phenyl iodinium radical cation ($\text{Ph-I}^{\bullet+}$) which absorbs at 660 nm [21]. Therefore, this transient is assigned to the Naphthalimide- $\text{Ph-I}^{\bullet+}$ iodinium radical cation generated after the cleavage process as expected from the MO calculations (Cleavage A in Scheme 4).

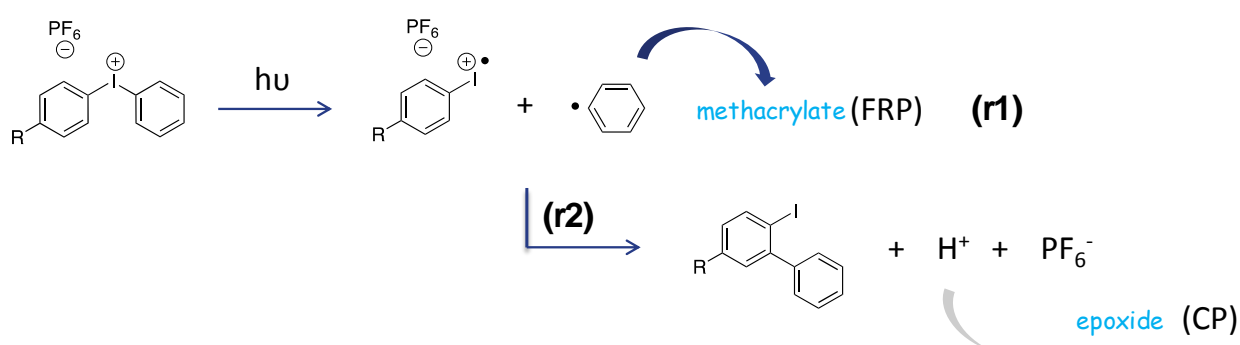
Due to the presence of the naphthalimide chromophore, Naphth-Iod exhibits some fluorescence properties with a maximum emission wavelength @396 nm in acetonitrile. From the crossing point of absorption and emission spectra, the excited singlet state energy level (E_{S1}) is determined 3.38 eV (78.1 kcal/mol). From molecular orbital calculations at UB3LYP/LANL2DZ level of theory, the relaxed triplet state energy level (E_{T1}) is 50 kcal/mol. From these data, both excited states (S1 and T1) are higher in energy than the BDE(C-I) in agreement with an exothermic and favorable cleavage process.

Figure 8. (A) Decay traces recorded after laser excitation @355 nm of Naphth-Iod in acetonitrile at (1) 340 nm; laser pulse for $t = 2$ μ s indicated by a star:"*" (2) 450 nm; laser pulse for $t = 20$ μ s; (B) absorption spectrum recorded 10 μ s after the laser pulse (Δ OD: change of optical density).



The overall mechanism is depicted in Scheme 5 with: i) formation of Ph[•] and Naphthalimide-Ph-I⁺ upon light exposure (r1), ii) FRP initiation by Ph[•] which is a very reactive species towards the addition to a (meth)acrylate double bond ($k_{\text{add}} \sim 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [2a] (r1), iii) generation of H⁺ through an in-cage process similar to that well established in the case of Iod (r2) [6b] and iv) CP initiation by the Brønsted acid (r2).

The reduction potential of Naphth-Iod has been evaluated by cyclic voltammetry to -0.35 V; this value is very close to that of Iod (-0.2 V) [2a]. This latter result suggests that the sensitization of Naphth-Iod by electron transfer using a photosensitizer is also possible like for Iod.



Scheme 5. Proposed chemical mechanisms for the photochemical reactivity of Naphth-Iod.

Conclusion:

In the present paper, a novel iodonium salt bearing a naphthalimide moiety has been proposed. It operates as a one-component photoinitiator/photoacid for the cationic polymerization of a diepoxide, a divinyl ether, a diepoxide/divinyl ether blend but also for the radical polymerization of methacrylates under violet LEDs. Excellent polymerization profiles are obtained using 365 and 385 nm light and, even under a 395 nm light but to a lesser extent. They are clearly better than those recorded in the presence of a diphenyliodonium or a thianthrenium salt. This shows that careful modification of existing starting structures still allows today - even forty years after the discovery of the iodonium salts as photoinitiators - the design of compounds which exhibit good performance. Other works are in progress for LED exposure.

References:

- [1] a) J.V. Crivello, *Photoinitiators for Free Radical, Cationic; Anionic Photopolymerization*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 1998; b) *Photoinitiated Polymerization*, K.D. Belfied, J.V. Crivello, Eds., ACS Symp. Ser. 847, Washington DC, 2003; c) J. P. Fouassier, *Photoinitiator, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications*; Hanser Publishers, Munich Vienna: New York, 1995; d) S. Davidson, *Exploring the Science, Technology and Application of UV and EB Curing*; Sita Technology Ltd: London, 1999; e) *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials*, N. S. Allen Ed., Wiley: New York, 2010; f) J.G. Drobný, *Radiation Technology for Polymers*, CRC Press, Boca Raton, 2010; g) C.G. Roffey, *Photogeneration of Reactive Species for UV Curing*, Wiley, NY, 1997; h) R. Schwalm, *UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Applications*, Elsevier, Oxford, UK, 2007.
- [2] a) J.P. Fouassier, J. Lalevée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis-Scope, Reactivity, and Efficiency*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2012; b) C. Dietlin, S. Schweizer, P. Xiao, J. Zhang, F. Morlet-Savary, B. Graff, J.P. Fouassier, J. Lalevée, *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 3895-3912; c) P. Xiao, J. Zhang, F. Dumur, M. A. Tehfe, F. Morlet-Savary, B. Graff, D. Gigmes, J. Fouassier, P. Lalevée, *J. Prog. Polym. Sci.*, 2015, **41**, 32-66; d) K. Dietliker, *A Compilation of Photoinitiators Commercially Available for UV Today*, Sita Technology Ltd, London, 2002.
- [3] a) Y. Yagci, *Macromol. Symp.* 2006, **240**, 93-101; b) M.U. Kahveci, A.G. Gilmaz, Y. Yagci, in *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials*, N.S. Allen, Eds, Wiley, USA, 421-478, 2010; c) Y. Yagci, S. Jockusch, N. J. Turro, *Macromolecules* 2010, **43**, 624-639.
- [4] a) J.V. Crivello, in *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, J. Lalevée, J.P. Fouassier, Eds., ISTE Wiley, London, 2015; b) M. Sangermano, N. Razza, J.V. Crivello, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2014, **299**, 775-793; c) J.V. Crivello, *Ring-opening polymerization and special polymerization processes in Polymer Science: A Comprehensive Reference*, K. Matyjaszewski, M. Möller, Eds., Elsevier, Vol. 4, 919-955, 2012.
- [5] a) J.V. Crivello, J.H.W. Lam *Macromolecules*, 1977, **10**, 1307-1315; b) J.V. Crivello, J.H.W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1978, **16**, 2441-2451; c) J.V. Crivello, J.H.W. Lam *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1979, **17**, 977-999; d) A. Hartwing, A. Harder, A. Lühring, H. Schroder, *European Polymer Journal*, 2001, **37**, 1449-1455.
- [6] a) S. P. Pappas, J. H. Jilek, *Photogr. Sci. Eng.* 1979, **23**, 140-143; b) J. L. Dektar, N. P. Hacker, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, **112**, 6004-6015; c) Y. Yagci, A. Kornowski, W. Schnabel, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1992, **30**, 1987-1991; d) S. Denizligil, Y. Yagci, C. McArdle, *Polymer* 1995, **36**, 3093-3098; e) J. V. Crivello, S. Q. Kong, *Macromolecules* 2000, **33**, 825-832; f) Y.Y. Durmaz,

- N. Moszner, Y. Yagci, *Macromolecules* 2008, **41**, 6714-6718; g) J.V. Crivello *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl Chem.* 2009, **46**, 474-483; h) U. Bulut, G.E. Gunbas, L. Toppare *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2010, **48**, 209-213; i) G. Liu, X. Zhu, B. Xu, X. Qian, G. Song, J. Nie, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, **130**, 3698–3703; j) O. S. Taskin, I. Erel-Goktepe, M. Alyaan A. Khan, S. Pispas, Y. Yagci, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 2014, **285**, 30-36.
- [7] G. Norcini, A. Casiraghi, M. Visconti, G. Li Bassi, PCT Int. Appl. WO 03 8,404, 2003.
- [8] a) J.V. Crivello, J. Ma, F. Jiang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2002, **40**, 3465-3480; b) Angelo Casiraghi, Massimo Cattaneo, Gabriele Norcini, Marco Visconti, Proc. Radtech Europe, 2004.
- [9] H. Mokbel, P. Xiao, C. Simonnet-Jégat, F. Dumur, D. Gigmes, J. Toufaily, T. Hamieh, J-P. Fouassier, J. Lalevée, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2015, **53**, 981–989.
- [10] J.V. Crivello, J.P. Fouassier, D. Burr, *Macromol. Sci., Pure and Appl. Chem.*, 1994, **A31**, 677-685.
- [11] a) J. Ortyl, R. Popielarz, *Polymery*, 2012, **57**, 7-8; b) Polish Pat. Appl. P-393 501, 2010; c) Polish Pat. Appl. P-395 515, 2011.
- [12] H. Mokbel, J. Toufaily, T. Hamieh, F. Dumur, D. Campolo, D. Gigmes, J.P. Fouassier, J. Ortyl, J. Lalevée, *J. Appli. Polym. Sci.*, DOI: 10.1002/app.42759, 2015.
- [13] a) F. Lohse, H. Zweifel, *Adv. Polym. Sci.*, 1986, **78**, 62-69; b) T. Wang, Z. Li, Y. Zhang, K. Hassan, X. Wang, *Polym. Eng. Sci.* , 2009, **49**, 613-618; c) T. Wang, B. S. Li and L. X. Zhang, *Polym. Int.*, 2005, **54**, 1251-1255; d) M. Li, Y. Chen, H. Zhang, T. Wang, *Prog. Org. Coat.*, 2010, **68**, 234-239; e) T. Wang, J. W. Chen, Z. Q. Li, P. Y. Wan, *J. Photochem. Photobiol., A; Chemistry* 2007, **187**, 389-394.
- [14] Y.Y. Durmaz, O. Zaim, Y. Yagci, *Macromolecular Rapid Comm.* 2008, **29**, 892-896.
- [15] a) C. Fu, J. Xu, C. Boyer, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 7126-7129; b) M. A. Tasdelen, M. Ciftci, Y. Yagci, *Macromol. Chem. Phys.* 2012, **213**, 1391–1399; c) M. A. Tasdelen, M. Uygun, Y. Yagci, *Macromol. Chem. Phys.* 2011, **212**, 2036–2042; d) S. Banerjee, E. B. Veale, C. M. Phelan, S. A. Murphy, G. M. Tocci, L. J. Gillespie, D. O. Frimannsson, J. M. Kelly, T. Gunnlaugsson, *Chem. Soc. Rev.* 2013, **42**, 1601–1618; e) V. B. Bojinov, D. B.; Simeonov, *Polym. Degrad. Stab.* 2010, **95**, 43–52; f) S. Noppakundilograt, S. Suzuki, T. Urano, M. Miyagawa, S. Takahara, T. Yamaoka, *Polym. Adv. Technol.* 2002, **13**, 527–533; g) C. Coenjarts, O. Garcia, L. Llauger, J. Palfreyman, A. L. Vinette, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 620–621; h) V. Bojinov, I. Grabchev, *Dyes Pigm.* 2003, **59**, 277–283; i) I. Grabchev, T. Philipova, *Design Monomers Polym.* 2000, **3**, 479–488; j) S. Sharifi, H. Mirzadeh, M. Imani, F. Ziaee, M. Tajabadi, A. Jamshidi, M. Atai, *Polym. Adv. Technol.* 2008, **19**, 1828–1838.

- [16] M.A. Tehfe, J. Lalevée, F. Morlet-Savary, B. Graff, N. Blanchard, J.P. Fouassier, *Macromolecules* 2012, **45**, 1746-1752.
- [17] a) J.B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Second ed.; Gaussian. Inc.: 1996; b) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, J. R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A., *Gaussian 03, Revision B-2*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA: 2003.
- [18] J. Zhang, M. Frigoli, F. Dumur, P. Xiao, L. Ronchi, B. Graff, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, *Macromolecules* 2014, **47**, 2811-2819.
- [19] J. Lalevée, N. Blanchard, M.A. Tehfe, M. Peter, F. Morlet-Savary, D. Gigmes, J.P. Fouassier, *Polym. Chem.* 2011, **2**, 1986-1991.
- [20] J.H. Zhang, Q.C. Liu, Y-M. Chen, Z-Q. Liu, C.W. Xu, *Acta Phys.-Chim. Sin.* 2012, **28**, 1030-1036.
- [21] S.P. Pappas, *Progr. Org. Coatings*, 1985, **13**, 35-64.

Chapitre 2:

Des systèmes photorédox avec des propriétés de fluorescence retardée pour la polymérisation cationique et radicalaire dans le visible

Des systèmes photorédox avec des propriétés de fluorescence retardée pour la polymérisation cationique et radicalaire dans le visible

Ce travail a été valorisé par un article soumis. Un résumé des objectifs et des principaux résultats est donné avant l'article complet.

1. Introduction

Le développement de systèmes photoamorceurs (PA) efficaces pour l'amorçage des réactions de polymérisation cationique et radicalaire sous irradiation visible a longtemps été au centre de nombreuses études scientifiques ^[1-12]. Plusieurs paramètres sont indispensables pour avoir une efficacité optimale des systèmes photoamorceurs. L'un des paramètres clés est la durée de vie de l'état excité du photoamorceur. Pour la majorité des composés étudiés, les états excités ont montré des durées de vie de l'ordre de la nanoseconde. La conception et la caractérisation de molécules photosensibles avec des durées de vie des états excités plus longues représentent ainsi une clé de voute afin d'améliorer notablement l'efficacité des systèmes développés. En effet, les molécules à l'état excité ont, de ce fait, le temps suffisant pour réagir de manière efficace avec les additifs et générer ainsi plus d'espèces amorçantes.

Pour cette finalité, l'une des stratégies consiste à étudier des composés caractérisés par une désactivation radiative aboutissant à un phénomène de fluorescence dite retardée ou «Thermally Activated Delayed Fluorescence» (TADF). Ce concept a été déjà déployé dans plusieurs domaines industriels tels que le secteur des diodes organiques électroluminescentes (OLED) ou « Organic Light Emitting Devices » ^[13-16].

En outre, les catalyseurs photorédox suscitent un intérêt grandissant dans le développement de nouveaux systèmes PA. En effet, les catalyseurs photorédox ont l'avantage d'être régénérés et par conséquent, de plus petites quantités de PA peuvent être utilisées tout en ayant une bonne efficacité en polymérisation.

Différentes structures basées sur des métaux de transition ont été reportées dans la littérature en tant que catalyseurs photorédox ^[17-23]. Les complexes de cuivre ont notamment retenu l'attention particulière de part leurs bas prix, leurs abondances ainsi que leurs rendements de fluorescence élevés ^[24-31]. Des molécules organiques ont également montré des propriétés de fluorescence

retardée ^{[16] [32-33]} et peuvent ainsi se démarquer par une meilleure réactivité comparés aux composés organiques non TADF.

Dans ce chapitre, des complexes de cuivre ainsi que des molécules purement organiques ont été caractérisés afin d'étudier la présence ou pas de cette propriété TADF recherchée et son influence sur l'efficacité de la réaction d'amorçage.

2. Les molécules étudiées

Les complexes de cuivre étudiés sont les suivants: $[(\text{Cu}(\text{I})(\text{POP})(\text{dmbpy}))][\text{BF}_4^-]$ (none-TADF CuC1), $[(\text{Cu}(\text{I})(\text{POP})(\text{dmbpy}))][\text{PF}_6^-]$ (none-TADF CuC2), $[(\text{Cu}(\text{I})(\text{POP})(\text{tmbpy}))][\text{BF}_4^-]$ (TADF CuC1) et $[(\text{Cu}(\text{I})(\text{POP})(\text{tmbpy}))][\text{PF}_6^-]$ (TADF CuC2) où dmbpy est le 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridyl, tmbpy est le 4,4',6,6'-tetraméthyl-2,2'-bipyridyl) et POP est l'éther du *bis*[2-(diphénylphosphino)phényl].

Les molécules organiques présentées dans ce chapitre sont le (di(4-(4-(carbazole-9-yl)phényl)sulfone) (org 1), le di(4-(4-(9-phénylcarbazol-3-yl)phényl)sulfone) (org 2), le 9,9'-(sulfonylbis(4,1-phénylène))bis(9H-carbazole) (org 3) et le 9,9'-(sulfonylbis(4,1-phénylène))bis(3,6-di-*tert*-butyl-9H-carbazole) (org 4). Les différentes structures sont présentées sur le **Schéma 1**. Elles ont été synthétisées à l'Institut de Chimie Radicalaire de Marseille suivant les procédures de la littérature ^[34-37].

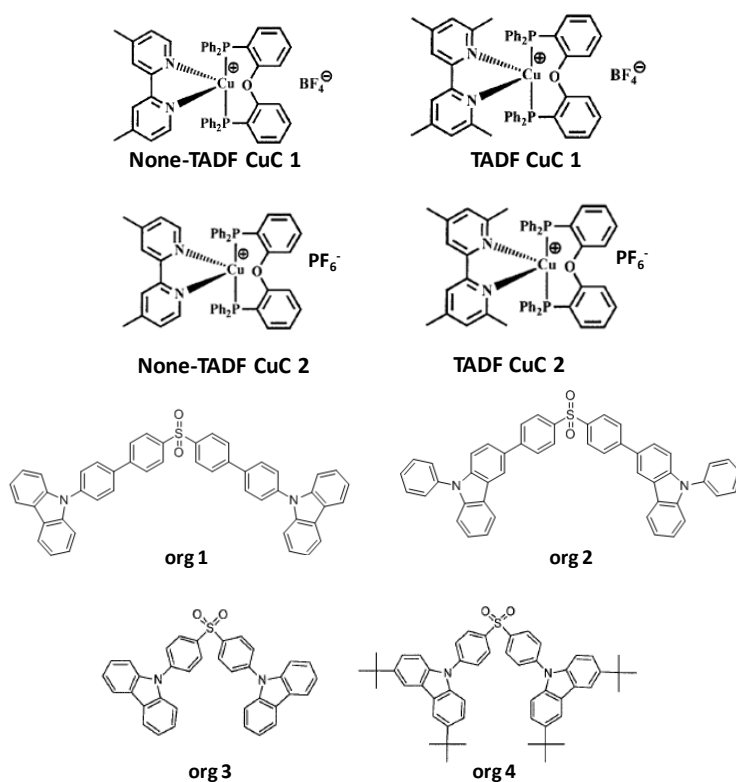


Schéma 1: Structures des molécules étudiées.

Le **Schéma 2** regroupe les monomères et additifs utilisés dans les formulations. Les cinétiques de photopolymérisation ont été suivies par RT-FTIR comme dans les chapitres précédents. Le bis-(4-tert-butylphényl)-iodonium hexafluorophosphate (Iod), l'éthyldiméthylaminobenzoate (EDB), le N-vinylcarbazole (NVK) et le 9H-Carbazole-9-ethanol (CARET) ont été obtenus par Sigma Aldrich. Un mélange de 2,2-bis-[4-(méthacryloxy-2-hydroxypropyl)-phényl]-propane (BisGMA) et de triéthylène glycol diméthacrylate (TEGDMA) ainsi que le triméthylolpropane triacrylate (TMPTA) ont été utilisés comme résines modèles pour l'étude de la polymérisation radicalaire. Le (3,4-époxy cyclohexane) méthyl 3,4-époxy cyclohexylcarboxylate (EPOX) a été utilisé comme monomère de référence pour la polymérisation cationique.

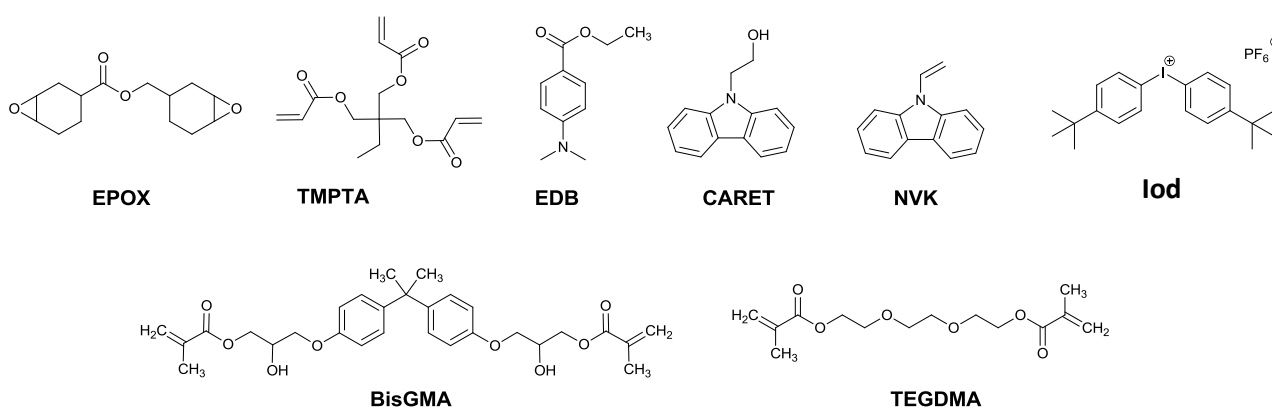


Schéma 2: Structures chimiques des monomères et additifs utilisés.

3. Les complexes de cuivre

3.1. Propriétés d'absorption

Les spectres d'absorption des complexes de cuivre étudiés sont présentés sur la **Figure 1**. Les composés none-TADF CuC1 et TADF CuC1 sont caractérisés par des maxima d'absorption à 380 nm ($\epsilon_{380 \text{ nm}} \sim 3600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et 370 nm ($\epsilon_{370 \text{ nm}} \sim 3600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) respectivement. Les mêmes propriétés d'absorption sont attendues pour none-TADF CuC2 et TADF CuC2. En effet, la seule différence entre les structures CuC1 et CuC2 réside dans le contre anion BF_4^- (pour none-TADF CuC1 et TADF CuC1) vs. PF_6^- (pour none-TADF CuC2 et TADF CuC2).

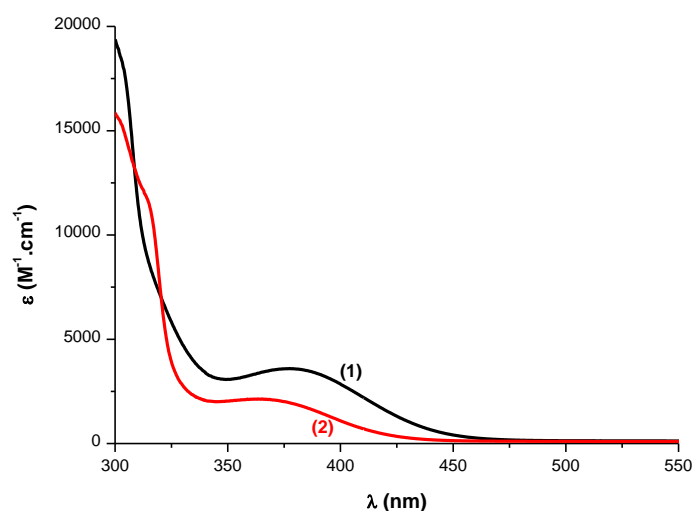


Figure 1: Spectres d'absorption UV-visible de (1) none-TADF CuC1 (2) TADF CuC1, dans le dichlorométhane.

3.2. Efficacité en polymérisation radicalaire

Le système TADF CuC/Iod montre une meilleure efficacité en polymérisation que le none-TADF/Iod. En ajoutant une amine au système photoamorceur, le système TADF/Iod/EDB présente toujours une cinétique de polymérisation plus intéressante que le none-TADF/Iod/EDB (**Figure 2**). La même tendance de résultats est observée pour les deux séries de complexes de cuivres (CuC1 et CuC2) indépendamment du contre anion.

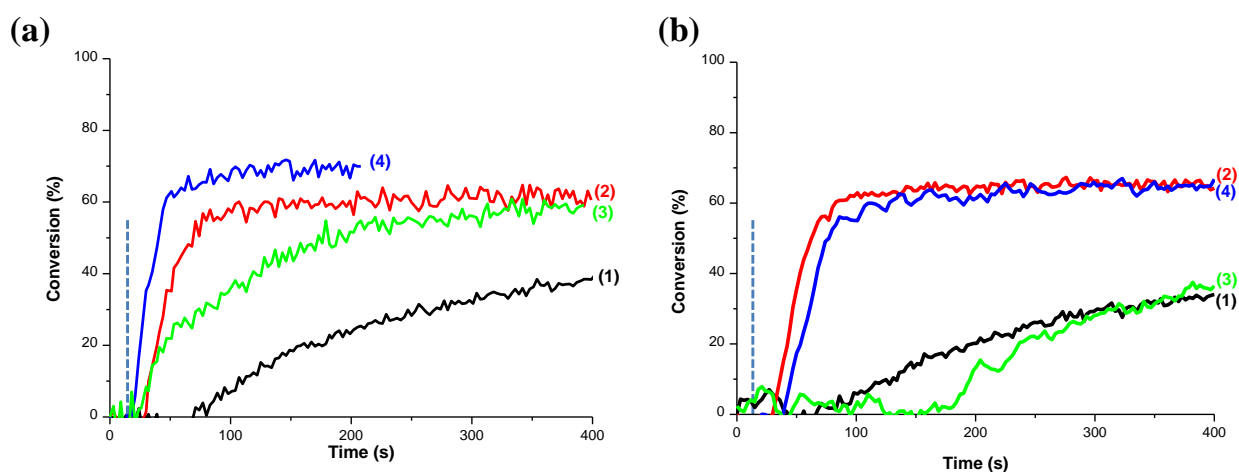


Figure 2: Profils de polymérisation des fonctions méthacrylates du BisGMA-TEGDMA en présence de (1) none-TADF CuC/Iod (0.5%/1% w/w) (2) TADF CuC/Iod (0.5%/1% w/w) (3) none-TADF CuC/Iod/EDB (0.5%/1%/1% w/w) (4) TADF CuC/Iod/EDB (0.5%/1%/1% w/w) sous irradiation avec une LED @ 405 nm; épaisseur du film = 1.4 mm; (a) CuC1 (b) CuC2.

3.3. Efficacité en polymérisation cationique

Le système trois composants TADF CuC/Iod/NVK montre une meilleure cinétique de polymérisation que le système none-TADF CuC/Iod/NVK sous une irradiation avec une LED à 405 nm (une conversion finale (CF) en fonction époxy de 30% et une vitesse de polymérisation rapide sont observées pour le système TADF CuC/Iod/NVK par rapport à une CF de 10% et une très faible vitesse de polymérisation pour le système none-TADF CuC/Iod/NVK) (**Figure 3**).

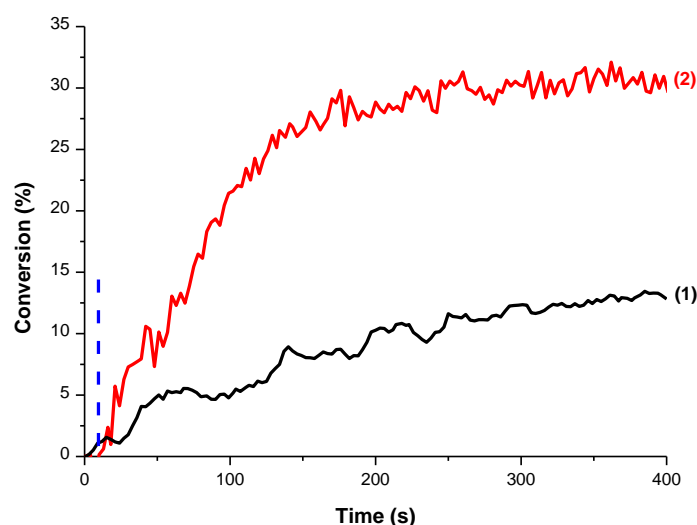


Figure 3: Profils de polymérisation des fonctions époxy de l'EPOX en présence de (1) None-TADF CuC/Iod/NVK (0.5%/1%/1% w/w) (2) TADF CuC/Iod/NVK (0.5%/1%/1% w/w) sous air et sous irradiation avec une LED @ 405 nm (110 mW.cm⁻²); épaisseur du film = 1.4 mm.

3.4. Efficacité en photopolymérisation hybride (radicalaire/cationique)

En raison de la forte réactivité du système basé sur TADF CuC dans la polymérisation radicalaire et cationique, sa performance dans la formation de réseaux interpénétrés de polymère (RIP) est intéressante pour notre étude.

Les profils de polymérisation simultanée du mélange TMPTA/EPOX (50/50 % w/w) sous air et sous irradiation avec une LED à 405 nm sont présentés sur la **Figure 4**.

Une CF de 80% et 20% en fonctions acrylates et époxy respectivement ainsi qu'un film sec de polymère ont été obtenus.

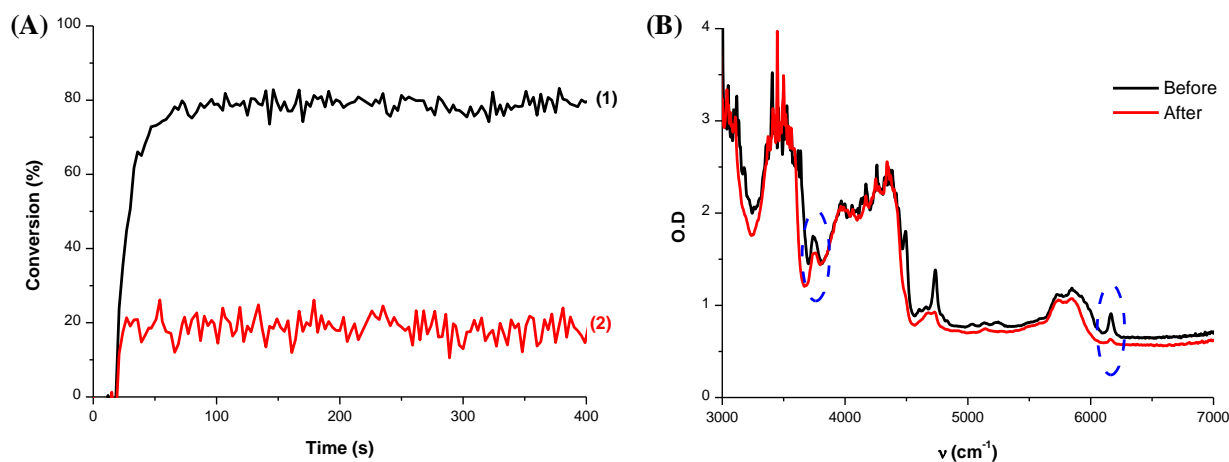


Figure 4: Profils de polymérisation des (1) fonctions acrylates du TMPTA (2) fonctions époxy de l'EPOX en présence de TADF CuC 2/Iod/NVK (0.5%/1%/1% w/w) sous air et sous irradiation avec une LED @ 405 nm (110 mW.cm⁻²); épaisseur du film = 1.4 mm.

4. Les composés purement organiques avec des propriétés TADF

Les profils de polymérisation des fonctions méthacrylates en présence des systèmes bi ou trois composants Org/Iod ou Org/Iod/EDB pour les différentes structures (org1, org2, org3, org4) sont regroupées dans la **Figure 5**.

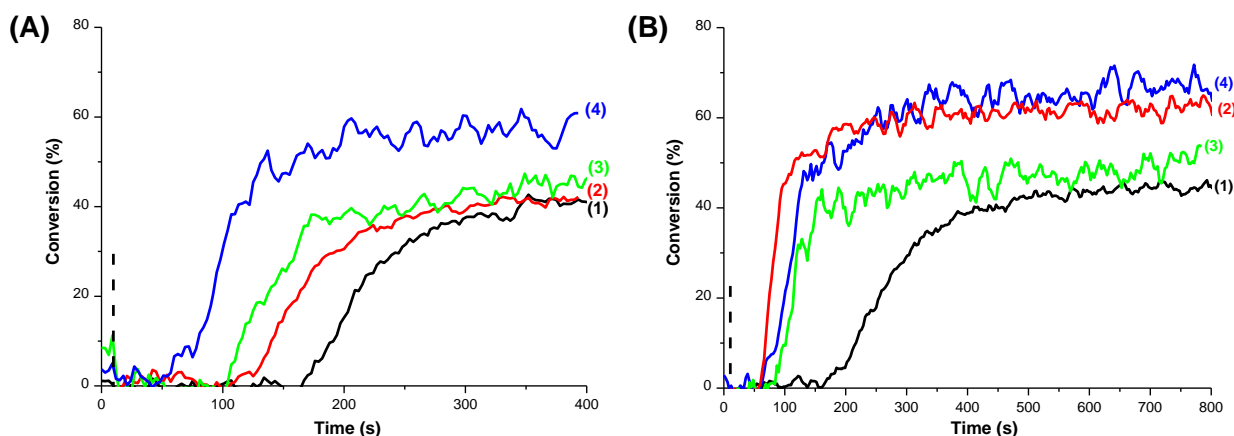


Figure 5: Profils de polymérisation des fonctions méthacrylates du BisGMA-TEGDMA en présence de (A)(1) Org1/Iod (0.5%/1% w/w) (2) Org2/Iod (0.5%/1% w/w) (3) Org1/Iod/EDB (0.5%/1%/1% w/w) (4) Org2/Iod/EDB (0.5%/1%/1% w/w) (B)(1) Org3/Iod (0.5%/1% w/w) (2) Org4/Iod (0.5%/1% w/w) (3) Org3/Iod/EDB (0.5%/1%/1% w/w) (4) Org4/Iod/EDB (0.5%/1%/1% w/w) sous irradiation avec une LED @ 405 nm; épaisseur du film = 1.4 mm.

Le système Org2/Iod présente une meilleure efficacité de polymérisation comparé à Org1/Iod (meilleure CF et moins de temps d'inhibition). En ajoutant une amine (EDB), une nette amélioration est observée pour les deux systèmes Org1/Iod/EDB et Org2/Iod/EDB sous irradiation avec une LED à 405 nm.

La même tendance des résultats a été obtenue pour les systèmes Org3/Iod et Org4/Iod dans les mêmes conditions d'irradiation. Le système basé sur Org4 présente la meilleure efficacité comparée à Org3 (bi composant et trois composants).

Org4 est le meilleur composé des différentes structures organiques. Ce comportement est remarquable car seul org4 est caractérisé par des propriétés TADF. En effet, org1, org2, et org3 ont des durées de vie excitées courtes à l'inverse de org4 ^[35-37]. Ce résultat montre bien l'intérêt des composés TADF: avec des durées de vie plus longues, des interactions plus favorables sont observées avec des additifs (EDB, Iod, NVK). On a alors plus de structures amorçantes formées et ainsi de meilleures cinétiques de polymérisation.

Malgré les bonnes performances observées en présence de org4, ce dernier montre des temps d'inhibition beaucoup plus longs que les complexes de cuivre. Il sera donc moins intéressant en pratique que les complexes de cuivre TADF.

5. Conclusion

Des complexes de cuivres ainsi que des molécules purement organiques avec des propriétés de fluorescence retardées ont été étudiés comme des catalyseurs photorédox. De bonnes cinétiques de polymérisation des fonctions acryliques et époxy ont été obtenues en présence des différents systèmes photoamorçeurs et sous irradiation avec une LED visible.

Les performances des composés étudiés peuvent être améliorées grâce à la modification structurale de ces molécules afin d'exalter plus encore le phénomène de fluorescence retardée.

Références:

- [1] J. P. Fouassier, J. Lalevée. *Photoinitiators for Polymer Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**, 367-397.
- [2] W.A. Green. *Industrial Photoinitiators: A Technical Guide*, CRC Press, **2010**.
- [3] J. Lalevée, J.P. Fouassier. *Photochemistry*, A. Albini, E. Fasani, Eds, **2014**, 42, 215-232.
- [4] Y. Yagci, S. Jockusch, N.J. Turro. *Macromolecules*, **2010**, 43, 6245-6260
- [5] S. Dadashi-Silab, S. Doran, Y. Yagci. *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 10212-10275.
- [6] J.V. Crivello. *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, J. Lalevée, J.P. Fouassier, Eds., ISTE Wiley: London, **2015**.
- [7] M.U. Kahveci, A.G. Yilmaz, Y. Yagci. *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials*, Eds. N.S. Allen, John Wiley & Sons, Inc., **2010**, 421-478.
- [8] B. Strehmel, T. Brömme, C. Schmitz, K. Reiner, S. Ernst, D. Keil. *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, Eds. J. Lalevée, J.P. Fouassier, John Wiley & Sons, Inc., **2015**, 213-249.
- [9] J.E. Klee, M.Maier, C.P. Fik. *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, J. Lalevée, J.P. Fouassier, Eds., ISTE Wiley: London, **2015**.
- [10] M.A. Tasdelen, M. Çiftci, M. Uygun, Y. Yagci. *American Chemical Society symposium series*, **2012**, 1100, 59-72.
- [11] S. Doran, O.S. Taskin, M.E. Tasleden, Y. Yagci. *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, J. Lalevée, J.P. Fouassier, Eds., ISTE Wiley: London, **2015**.
- [12] N. Zivic, M. Bouzrati-Zerelli, N. Kermagoret, F. Dumur, J.P. Fouassier, D. Gignes, J. Lalevée, *ChemCatChem*, **2016**, 8, 1617-1631.
- [13] Q. Zhang, Q. Zhou, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing, F. Wang. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, 16, 1203-1208.
- [14] N. Armaroli, G. Accorsi, M. Holler, O. Moudam, J.F. Nierengarten, Z. Zhou, R. T. Wegh, R. Welter. *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 1313-1316.
- [15] F. Dumur. *Org. Electron.*, **2015**, 21, 27-39.
- [16] M.Y. Wong, E. Zysman-Colman. *Adv. Mater.*, **2017**, 1605444.
- [17] a) J. Lalevée, N. Blanchard, M.A. Tehfe, F. Morlet-Savary, J. P. Fouassier. *Macromolecules*, **2010**, 43, 10191-10195. b) D.A. Nicewicz, D.W.C. MacMillan. *Science*, **2008**, 322, 77-80.
- [18] D.A. Nagib, M.E. Scott, D.W.C. MacMillan. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 10875-10877.
- [19] H.W. Shih, M.N. Vander Wal, R.L. Grange, D.W.C. MacMillan. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 13600-13603.
- [20] T.P. Yoon, M.A. Ischay. *Nat. Chem.*, **2010**, 2, 527-532.

- [21] K. Zeitler. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 9785-9789.
- [22] L. Furst, B.S. Matsuura, J.M.R. Narayanam, J.W. Tucker, C.R.J. Stephenson. *Org. Lett.*, **2010**, 12, 3104-3107.
- [23] J.W. Tucker, J.D. Nguyen, J.M.R. Narayanam, S.W. Krabbe, C.R.J. Stephenson. *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 4985-4987.
- [24] M.J. Leidl, F.R. Kuchle, H.A. Mayer, L. Wesemann, H. Yersin. *J. Phys. Chem. A*, **2013**, 117, 11823-11836.
- [25] R. Czerwieniec, J. Yu, H. Yersin. *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 8293-8301.
- [26] D.M. Zink, M. Bächle, T. Baumann, M. Nieger, M. Kühn, C. Wang, W. Kloppe, U. Monkowius, T. Hofbeck, H. Yersin, S. Bräse. *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 2292-2305.
- [27] R. Czerwieniec, K. Kowalski, H. Yersin. *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 9826-9830.
- [28] V.A. Krylova, P.I. Djurovich, B.L. Conley, R. Haiges, M.T. Whited, T.J. Williams, M.E. Thompson. *Chem Commun (Camb)*, **2014**, 50, 7176-7179.
- [29] V.A. Krylova, P.I. Djurovich, J.W. Aronson, R. Haiges, M.T. Whited, M.E. Thompson. *Organometallics*, **2012**, 31, 7983-7993.
- [30] Z. Liu, P.I. Djurovich, M.T. Whited, M.E. Thompson. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 230-236.
- [31] V.A. Krylova, P.I. Djurovich, M.T. Whited, M.E. Thompson. *Chem Commun (Camb)*, **2010**, 46, 6696-6698.
- [32] C. Adachi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2014**, 53, 060101.
- [33] A. Al Moussawi, D.M. Lara, G. Noirbent, F. Dumur, J. Toufaily, T. Hamieh, T.T. Bui, F. Goubard, B. Graff, D. Gigmes, J.P. Fouassier, J. Lalevée. *Chemical Science* (Submitted paper).
- [34] C.L. Linfoot, M.J. Leidl, P. Richardson, A.F. Rausch, O. Chepelin, F.J. White, H. Yersin, N. Robertson. *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 10854-10861.
- [35] Q. Zhang, J. Li, K. Shizu, S. Huang, S. Hirata, H. Miyazaki, C. Adachi. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 14706-14709.
- [36] J. Ye, Z. Chen, M.K. Fung, C. Zheng, X. Ou, X. Zhang, Y. Yuan, C.S. Lee. *Chem. Mater.*, **2013**, 25, 2630-2637.
- [37] S. Xu, T. Liu, Y. Mu, Y.F. Wang, Z. Chi, C.C. Lo, S. Liu, Y. Zhang, A. Lien, J. Xu. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, **2015**, 54, 874-878.

Submitted paper

A novel class of photoinitiators for polymerization reactions: Organometallic and Organic Photoredox Catalysts with a Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) property

Mariem Bouzrati-Zerelli,^a Guillaume Noirbent,^b Fabrice Goubard,^b Thanh-Tuan Bui,^b Ségolène Villotte,^c Céline Dietlin,^a Fabrice Morlet-Savary,^a Frédéric Dumur,^c Didier Gimes,^c Jean Pierre Fouassier^a and Jacques Lalevée^{*a}

^aInstitut de Science des Matériaux de Mulhouse IS2M, UMR CNRS 7361, UHA, 15, rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse Cedex, France.

^bLaboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces LPPI, Université de Cergy-Pontoise, 5 mail Gay Lussac, Neuville-sur-Oise, 95031 Cergy-Pontoise Cedex, France

^cAix Marseille Univ, CNRS, ICR, UMR 7273, 13397 Marseille, France.

Corresponding Author: jacques.lalevee@uha.fr

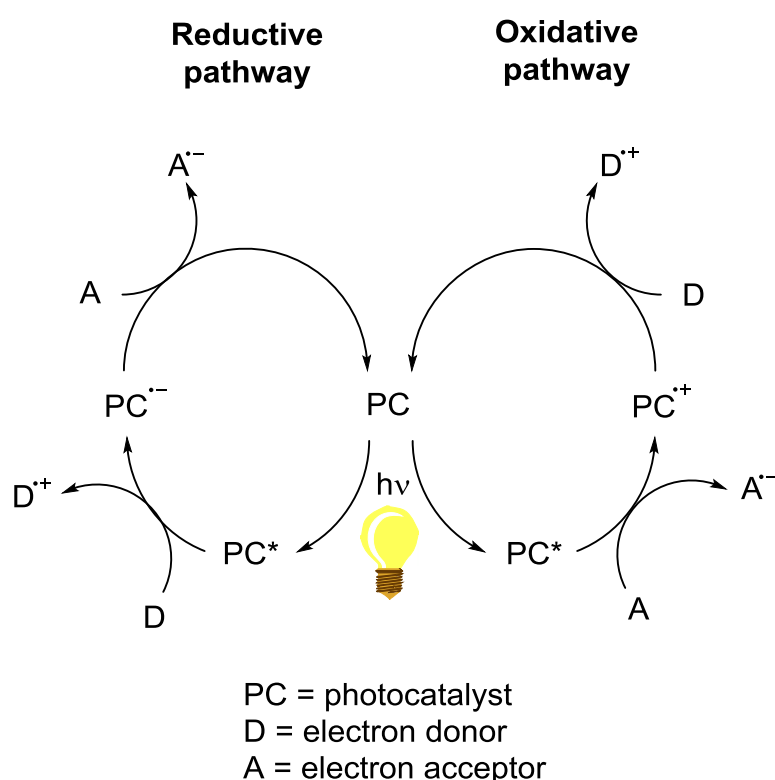
Abstract:

Photoinitiators exhibiting an efficient thermally activated delayed fluorescence (TADF) are investigated. Known TADF metal complexes (copper-based structures) and purely organic molecules (carbazole/sulfone based organic structures) are used, for the first time, in the FRP of methacrylates, the CP of diepoxides and the synthesis of acrylate/diepoxide Interpenetrated Polymer Networks, in thick films (1.4 mm), under air, under soft conditions using a violet light delivered by a LED emitting at 405 nm. They are incorporated into two-component systems in combination with an iodonium salt and/or in three-component systems with iodonium salt/amine or *N*-vinylcarbazole or 9*H*-carbazole-9-ethanol (CARET) systems. A comparison with none-TADF analogues highlights the benefits of the TADF process. Using the copper complexes, the performances are better than those achieved with a conventional reference photoinitiator (*bis* acylphosphineoxide); the organic structures are noticeably less efficient. These systems exhibit a photoredox catalyst behavior. The involved chemical mechanism has been investigated by steady state photolysis, cyclic voltammetry, fluorescence spectroscopy, laser flash photolysis and electron spin resonance spin trapping techniques.

Keywords: Radical photopolymerization, Cationic photopolymerization, IPN, LED, visible light, photoredox catalyst, photoinitiator.

Introduction:

Within the last decades, a large set of photoinitiators (PI) and photoinitiating systems (PIS) have been used to initiate free radical polymerization (FRP) and cationic polymerization (CP) upon light irradiation. ^[1-11] The development of new PISs being able to promote FRP and CP under soft visible lights especially LEDs is still nowadays a huge challenge. Among the innovative photoinitiators that have been developed recently, the photoredox catalysts (PC) have increasing interests. In fact, due to the regeneration of the starting compound, few PC amounts could be enough to efficiently promote the polymerization process under low light intensities. The chemical mechanisms involving PCs are based on oxidation and reduction cycles (Scheme 1).



Scheme 1. Reductive and oxidative photoredox catalytic cycles extracted from ^[12].

To be efficient, a PC, as any usual Type II PI, must fulfill three key conditions. First, its absorption spectrum should have the best matching with the emission spectrum of the light source together with high molar extinction coefficients. Second, it requires long lived excited states that can be easily quenched by the oxidation of reduction agents ensuring high quantum yields of reactive species ^[12]. Third, the values of the redox potentials are important for a good reactivity. However, to become a PC, the photoinitiator must be regenerated and a good reversibility to minimize the side reactions must be observed (the redox properties are now decisive).

Many interesting and promising PIs developed in recent years operate in their first excited singlet state. The lifetimes of such states usually lie in the nanosecond timescale. The design of chemical structures having long lived states deserves to be deeply investigated. To match this condition, one way might consist in using of compounds exhibiting a radiative decay via a Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) process. This concept was recently introduced in several different industrial sectors such as the fields of lighting and signage systems with the development of the organic light emitting devices technology (OLED) ^[13-16]. Many various TADF molecules have already been synthesized.

Having this TADF property requires the design of molecular structures characterized by a small S_1-T_1 energy splitting, the small $\Delta (S_1-T_1)$ energy barrier being easily overcome by the absorption of heat and the up-conversion of the electrons ^[17]. Such compounds present a spatial separation of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) that can be achieved in rigid and highly twisted structures avoiding a conjugation between electron withdrawing and releasing units and an excessive electron density delocalization. This TADF emission occurs on a long time scale (μs range). This property should improve the reactivity in suitable and well adapted photoredox catalysts/photoinitiators. The present paper will intend to compare the polymerization ability of TADF vs. none-TADF compounds.

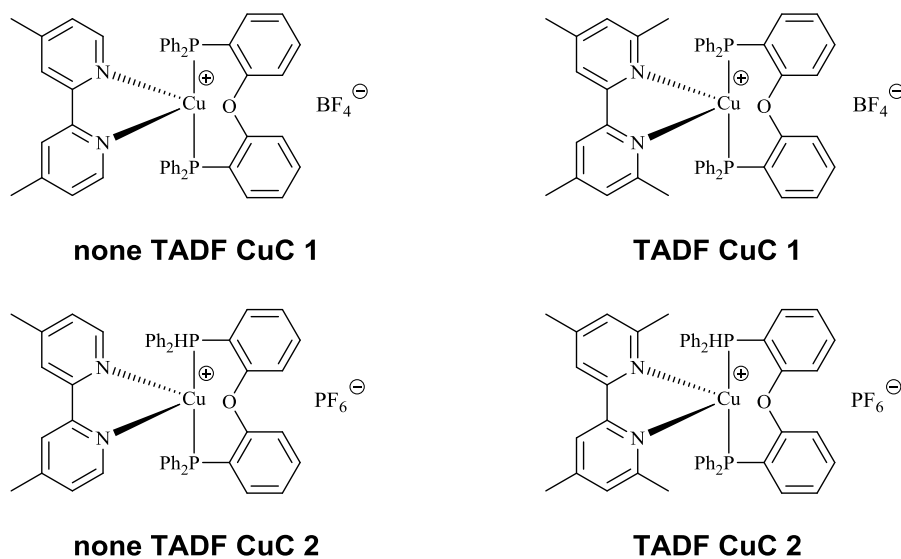
Transition metal based complexes are known for a long time and have notably been reported in recent studies. ^[18-25] Among them, copper complexes are receiving a sustained interest due to their low price, low toxicity, abundance and their high emission quantum yields ^[25-29]. Interesting phosphorescence, fluorescence and delayed fluorescence properties can be realized with copper complexes as recently reported by Yersin ^[26-29] and Thompson ^[30-33]. As pointed out previously ^[34], the use of copper based compounds could have an important impact thanks to the increase of the radiative decay channels through a TADF emission ^[26-29]. The recent focus of numerous researches is highlighted in a review devoted to copper complexes ^[15]. In carefully designed copper complexes ^[26-29], the light emission, at low temperature, arises from the lowest triplet state T_1 assigned to a metal-to-ligand charge-transfer state (3MLCT) involving a Cu-3d and a ligand- π^* orbitals; it decays in the hundred μs time range. At room temperature, the decay occurs in the μs range (longer than that of the prompt fluorescence) and the TADF emission is attributed to a thermally populated singlet state S_1 (1MLCT) in thermal equilibrium with the lowest triplet state.

Particular purely organic molecules also display a TADF behavior at ambient temperature as shown by C. Adachi ^[35] and reviewed by M.Y. Wong ^[16]. Compared to luminescent Cu(I) complexes, they exhibit a better chemical and thermal stability which make them more convenient

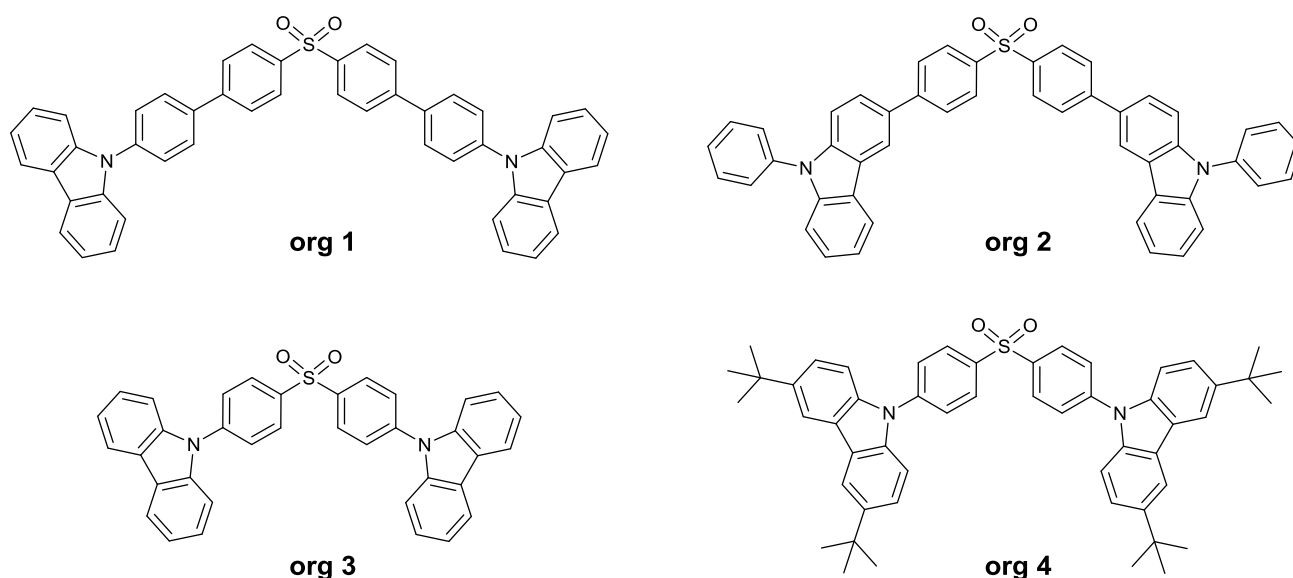
in the OLED technology. In donor- π -acceptor structures, the TADF emission occurs through a reverse internal conversion (IC) from the donor $^3\pi\pi^*$ state to the triplet charge transfer state 3CT state and a successive reverse intersystem crossing from the 3CT state to the 1CT state, the reversible $^3\pi\pi^* - ^3CT$ energy transfer between the states being a rapid intramolecular electron exchange process.

In the context of photopolymerization reactions, only one preliminary paper has considered the first use of organic TADF PCs (carbazole based compounds such as 2,3,5,6-Tetra(9*H*-carbazol-9-yl) terephthalonitrile, 2,3,5,6-tetrakis (3,6-dibromo-9*H*-carbazol-9-yl) benzonitrile, 2,3,5,6-tetrakis (*N*-carbazolyl) benzonitrile, 2,3,5,6-tetrakis (3,6-dibromo-*N* carbazolyl)terephthalonitrile^[36]). TADF copper complexes have never been used in this area. In the past, the use of iridium complexes as PCs exhibiting excited state lifetimes in the microsecond range was shown in FRP and CP^[37]. Therefore, we report here on the first use, in photopolymerization reactions, of known and well established^[38] TADF and none-TADF copper-based complexes ([Cu(I)(POP)(dmbpy)][BF₄]⁻ (none-TADF CuC1), [Cu(I)(POP)(dmbpy)][PF₆]⁻ (none-TADF CuC2), [(Cu(I)(POP)(tmbpy)[BF₄]⁻) (TADF CuC1) and [(Cu(I)(POP)(tmbpy)[PF₆]⁻) (TADF CuC2) where dmbpy is 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridyl, tmbpy is 4,4',6,6'-tetramethyl-2,2'-bipyridyl) and POP is *bis*[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether). These compounds shown in Schemes 2 are employed as PIs and incorporated in two-component PISs (with an iodonium salt) and three-component PISs (with an iodonium salt and an amine or *N*-vinylcarbazole or 9*H*-carbazole-9-ethanol CARET). The efficiency of these PISs is checked in the FRP of methacrylates, the CP of epoxides and the synthesis of acrylate/epoxide Interpenetrated Polymer Networks, in thick films, under soft conditions, using a violet light delivered by a LED at 405 nm. The polymerization profiles will be compared to those recorded with other conventional PISs. An interesting feature of this paper will concern a comparison of the relative reactivity/polymerization efficiency of TADF/none-TADF process based compounds.

Due to the common interest for purely organic molecules, several compounds (Scheme 3) exhibiting a more or less TADF property^[39] (di(4-(4-(carbazole-9-yl)phenyl)sulfone (org 1), di(4-(4-(9-phenylcarbazol-3-yl)phenyl)sulfone (org 2), 9,9'-(sulfonyl*bis*(4,1-phenylene))*bis*(9*H*-carbazole) (org 3) and 9,9'-(sulfonyl*bis*(4,1-phenylene))*bis*(3,6-di-*tert*-butyl-9*H*-carbazole) (org 4) will also be studied. The limits of this approach are also discussed. The (photo) chemical mechanisms are investigated by steady state photolysis, fluorescence and laser flash photolysis.



Scheme 2. Chemical structures of the investigated copper complexes.



Scheme 3. Chemical structures of the investigated compounds.

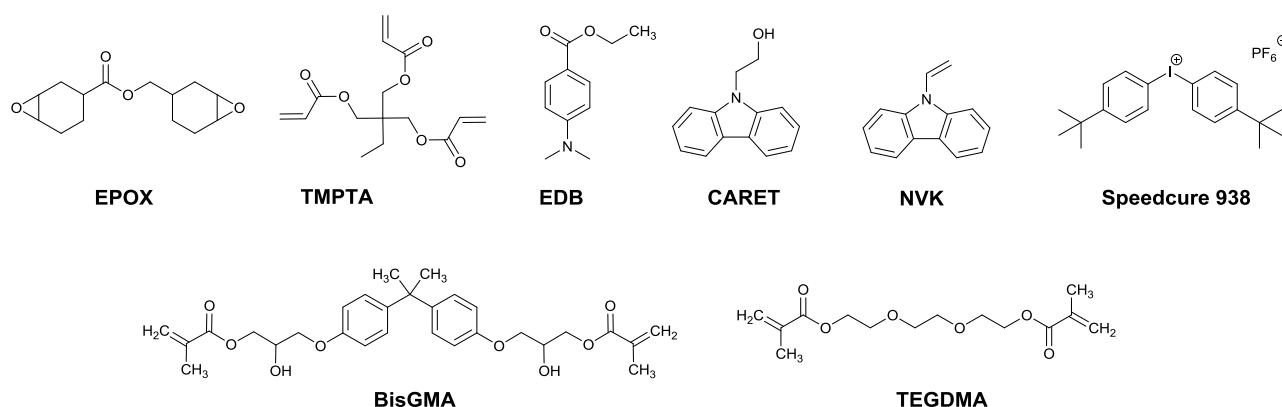
Experimental section:

Materials:

The investigated compounds (none-TADF CuC1^[38], TADF CuC1^[38], none-TADF CuC2, TADF CuC2, org 1^[40], org 2^[40], org 3^[41], org 4^[39]) are shown in Schemes 2 and 3. All compounds were prepared according to the procedures previously reported in the literature, without modifications and in similar yields.

Bis-(4-*tert*-butylphenyl)iodonium hexafluorophosphate (Iod or Ar₂I⁺) was obtained from Lambson. Ethyl 4-(dimethylamino)benzoate (EDB), *N*-vinylcarbazole (NVK), 9*H*-Carbazole-9-

ethanol (CARET) and solvents were purchased from Sigma-Aldrich and used as received without further purification. 2, 2-Bis-[4-(methacryloxy-2-hydroxy-propoxy)-phenyl]-propane (Bis-GMA); triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA), trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) and (3,4-epoxycyclohexane)methyl 3,4 epoxycyclohexylcarboxylate (EPOX) were obtained from Sigma Aldrich and Allnex used as benchmark monomers for FRP and cationic polymerization respectively (Scheme 4). BAPO photoinitiator (*bis*(2,4,6-trimethylbenzoyl) phenylphosphine oxide) was obtained from Lambson UK.



Scheme 4. Chemical structures of additives and monomers

Irradiation source:

LED at 405 nm (ThorLabs; $\sim 110 \text{ mW cm}^{-2}$) was used for the irradiation of the photocurable samples.

Absorption and Fluorescence Experiments:

The UV-vis spectra were recorded using a JASCO V-730 UV/Vis spectrophotometer. The fluorescence properties were studied using a JASCO FP-750 Spectrofluorimeter. The interaction rate constants k_q between the TADF CuC or the TADF org compounds and an additive were extracted from classical Stern-Volmer treatments ($I_0/I = 1 + k_q\tau_0[\text{additive}]$, where I_0 and I stand for the fluorescence intensity of TADF CuC or TADF org in the absence and the presence of the additive, respectively; τ_0 stands for the lifetime of the excited TADF CuC in the absence of the additive).

Laser Flash Photolysis:

Nanosecond laser flash photolysis (LFP) experiments were carried out using a Q-switched nanosecond Nd/YAG laser ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$, 9 ns pulses; energy reduced down to 10 mJ) from

Continuum (Minilite) and an analyzing system consisted of a ceramic Xenon lamp, a monochromator, a fast photomultiplier, and a transient digitizer (Luzchem LFP 212).

Photopolymerization Experiments:

The experimental conditions for the photopolymerization reaction are given in the figure captions. The photocurable formulations were deposited on a BaF₂ pellet under air (thickness = 1.4 mm) for irradiation with different lights. The evolution of the methacrylate double-bond content of BisGMA/TEGDMA and the epoxy group content of EPOX was continuously followed by real-time FTIR spectroscopy (JASCO FTIR 6600) at about 6165 and 3700 cm⁻¹, respectively.

Results and discussion

A) Copper based TADF and none-TADF structures:

A.1. Light absorption and emission properties of the studied copper complexes

Typical absorption spectra of the investigated copper complexes are presented in Figure 1 (none-TADF CuC1 and TADF CuC1 in dichloromethane; absorption maxima at 380 nm ($\epsilon_{380 \text{ nm}} \sim 3600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) and 370 nm ($\epsilon_{370 \text{ nm}} \sim 3600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) for none-TADF CuC1 and TADF CuC1 respectively). This corresponds to a metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) transition [36]. None-TADF CuC2 and TADF CuC2 are supposed to have the same absorption properties than none-TADF CuC1 and TADF CuC1 owing the same chromophore respectively, only the counter anion is different. The emission spectrum of the LED at 405 nm exhibits an excellent covering with the light absorption of the investigated copper complexes.

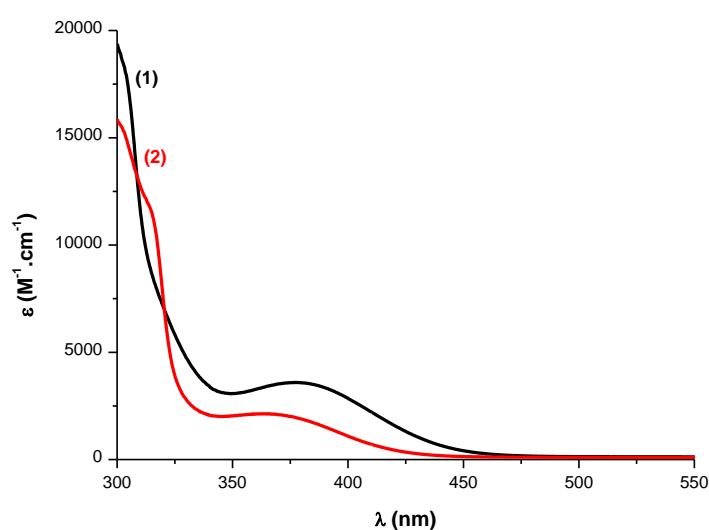


Figure 1: UV-visible spectra of (1) none-TADF CuC1 (2) TADF CuC1 in dichloromethane (10⁻⁴ M).

The luminescence emission of TADF CuC1 is centered at 550 nm (Figure 2). From the absorption and emission spectra, the first excited triplet state S_1 energy is estimated to 2.8 eV. The fluorescence lifetime of the none-TADF CuC1 is equal to 0.02 μs vs. 2.5 μs for TADF CuC1 [38]. The S_1 state is highly quenched by O_2 [38].

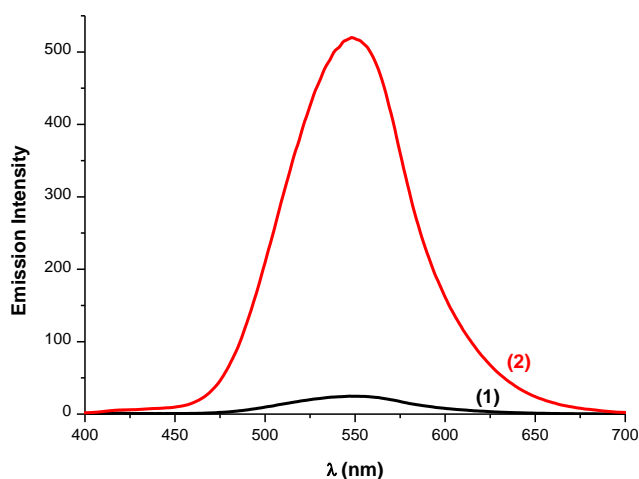


Figure 2: Fluorescence spectra of TADF CuC1 in dichloromethane (1) under air (2) under N_2 saturated medium; $[\text{TADF CuC1}] = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$.

A.2. Photochemical properties of the studied Copper complexes

A.2.1. Steady state photolysis

The steady state photolysis of none-TADF CuC1 and TADF CuC1 in dichloromethane, under air, upon exposure to the LED at 405 nm is shown in Figure 3. A slow photolysis was observed for the TADF CuC1 albeit none-TADF CuC1 was rather stable.

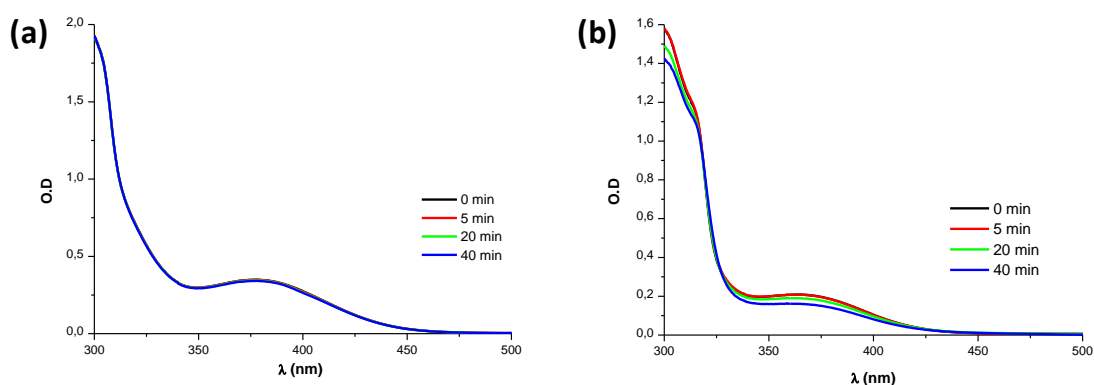


Figure 3: Steady state photolysis of (a) none-TADF CuC1 (10^{-4} M) (b) TADF CuC1 (10^{-4} M) in dichloromethane; UV-vis spectra at different irradiation times upon LED at 405nm.

The bleaching is faster when a iodonium salt (Iod) is added. TADF CuC1 is consumed more rapidly than non-TADF CuC1 (Figure 4) in full agreement with a higher interaction with the TADF compound (see below for the rate constant of interaction).

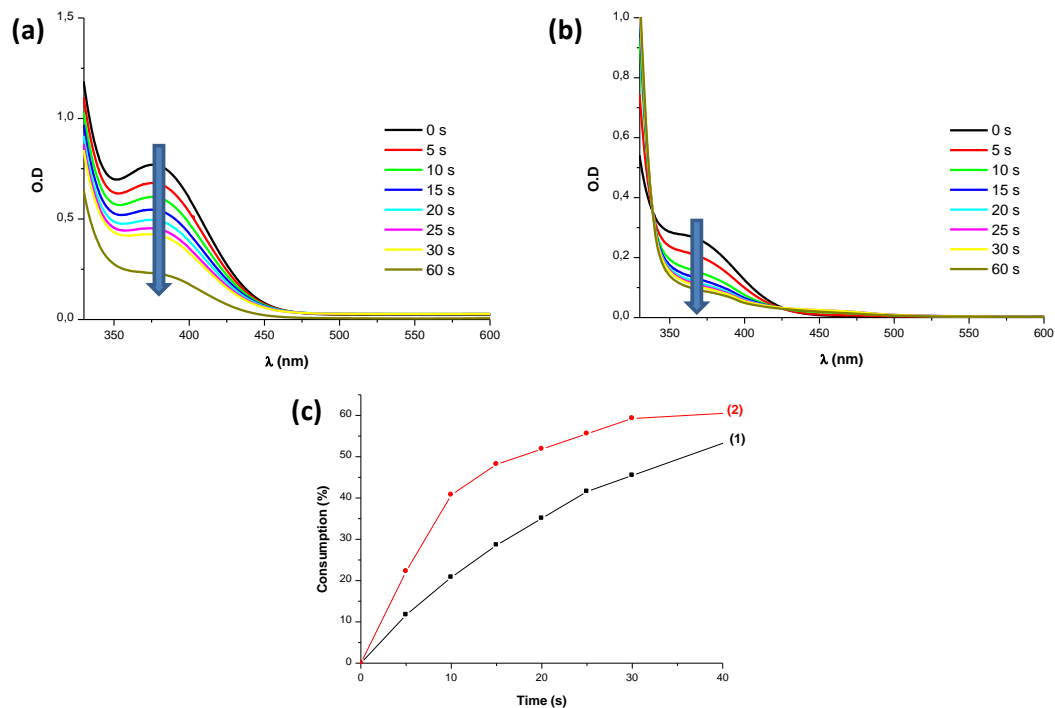


Figure 4: Steady state photolysis of (a) non-TADF CuC1/Iod (b) TADF CuC1/Iod in dichloromethane (c) non-TADF CuC1 (curve1) vs TADF CuC1 (curve2) consumption in dichloromethane; ($[\text{non-TADF CuC1}] = [\text{TADF CuC1}] = 2.10^{-4} \text{ M}$; $[\text{Iod}] = 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$). UV-vis spectra at different irradiation times upon LED at 405nm.

In the presence of Iod and EDB, a bleaching also occurs (Figure 5). It remains, however, less important in TADF CuC1/Iod/EDB than in TADF CuC1/Iod and a photoproduct absorbing around 450 nm appeared. TADF CuC1 is partly regenerated in line with the catalytic cycle.

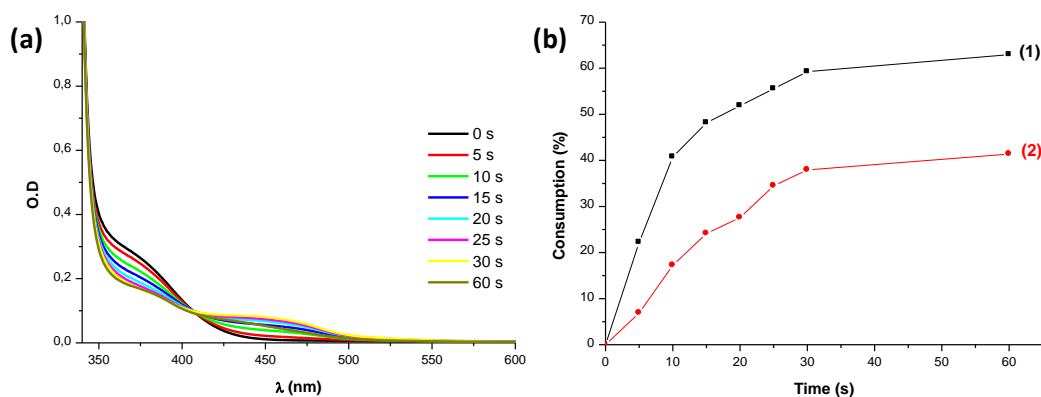


Figure 5: Steady state photolysis of TADF CuC2/Iod/EDB in dichloromethane: (a) UV vis spectra at different irradiation time upon LED at 405nm; (b) TADF CuC1/Iod (curve 1) vs. TADF CuC1/Iod/EDB (curve 2) consumption. [TADF CuC] = 2×10^{-4} M; [Iod] = 1.5×10^{-3} M; [EDB] = 3.3×10^{-3} M.

A.2.2. Laser Flash photolysis (LFP) experiments

Laser flash photolysis experiments (LFP) at 355 nm were also carried out on the different copper complexes and decay traces of the S_1 state are shown in Figure 6 (see also Table 1). In saturated N_2 dichloromethane, a very long-lived S_1 state absorption ($\sim 3.5 \mu s$) was observed at 370 nm and 400 nm for TADF CuC1 and TADF CuC2, respectively: this corresponds to the TADF lifetime. The short lifetimes observed under air (162 ns and 288 ns for TADF CuC1 and TADF CuC2, respectively) support a strong quenching by oxygen in line with Figure 2. The transient absorption ($\Delta OD > 0$; ΔOD : change of optical density) is displayed in Figure 7 (the $\Delta OD < 0$ range corresponds to the TADF emission). For None-TADF1 and none-TADF2, the lifetime is expected very short (within the resolution time of our LFP spectrometer) in agreement with the lack of fluorescence of these compounds (see above).

Table 1: Emission lifetime for the different studied copper complexes

	None-TADF1	TADF CuC1	None-TADF2	TADF CuC2
τ (μs)	$<0.02^a$	3.5^a	$<0.02^a$	3.5^a

^a: from this work.

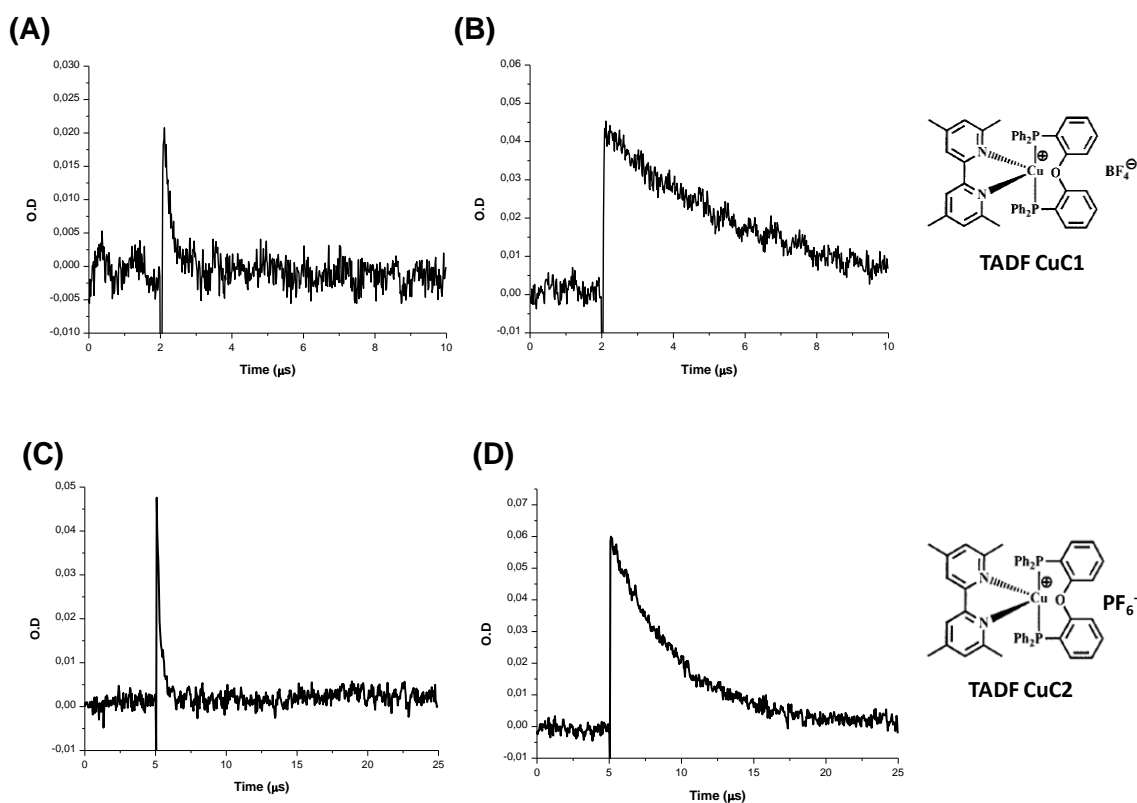


Figure 6: Decay traces recorded at 370 nm and 400 nm after laser excitation @355 nm of TADF CuC1 and TADF CuC2 in dichloromethane. (A), (C): under air. (B), (D): under nitrogen.

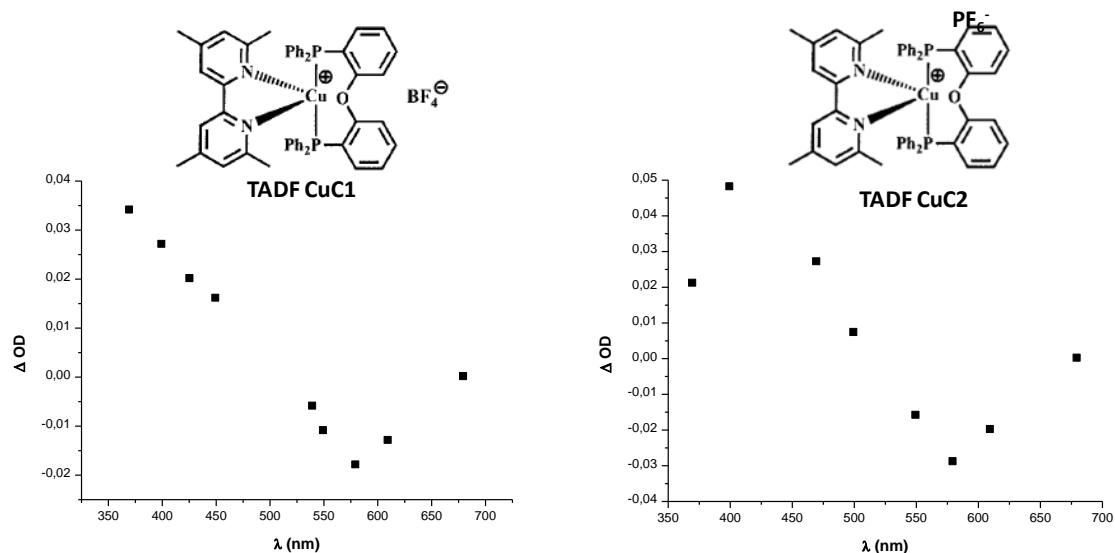


Figure 7: Transient absorption spectrum ($\Delta\text{OD} > 0$) of the copper complexes recorded 1 μs after the laser pulse. The $\Delta\text{OD} < 0$ range corresponds to the TADF emission.

A.2. 3. Interaction of TADF CuC1 with a Iodonium salt

The TADF intensity decreases upon addition of Iod (Figure 8A); the interaction rate constant k_q (Figure 8B) is almost diffusion controlled: $3.10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for TADF CuC1/Iod. From the determined oxidation potential of CuC1 (1.3V by cyclic voltammetry), a negative value of the free energy change ($\Delta G_{\text{ox(TADF CuC/Iod)}} = -1.3 \text{ eV}$) has been calculated according to eq.1 where E_{ox} , E_{red} , E^* and C are the oxidation potential of the electron donor, the reduction potential of the electron acceptor, the excited state energy level and the coulombic term for the initially formed ion pair, respectively. C is neglected as usually done in polar solvents. This result is in full agreement with a very favorable interaction between the copper complex and the iodonium salt. Accordingly, a high electron transfer quantum yield ($\phi_{\text{et(S1)}}$) of 0.67 was also calculated for (r1) for TADF-CuC1 (eq 2). For none-TADF compound, no fluorescence quenching is observed in agreement with the very short excited state lifetime showing that the TADF character is crucial for (r1) to occur.

$$\Delta G_{\text{et}} = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}} - E^* + C \quad (\text{eq. 1})$$

$$\phi_{\text{et(S1)}} = K_{\text{sv}} [\text{Iod}] / (1 + K_{\text{sv}} [\text{Iod}]) \quad (\text{eq.2})$$

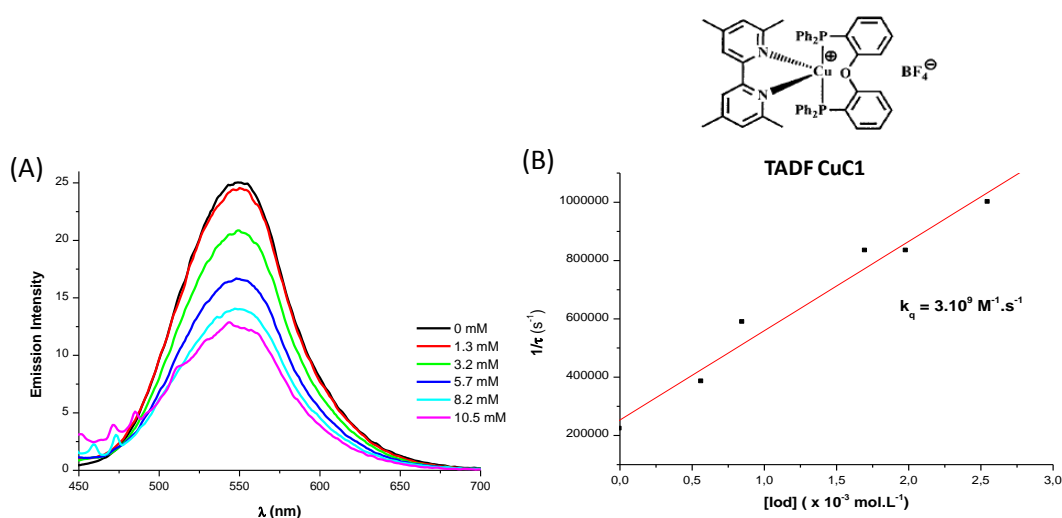
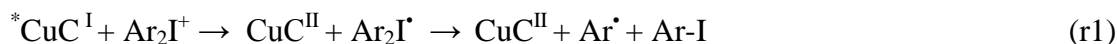


Figure 8: (A) Fluorescence spectra of TADF CuC1 in dichloromethane as a function of [Iod]. (B) Corresponding Stern-Volmer plot.

In spin trapping experiments on an irradiated TADF CuC2/Iod solution using phenyl-*N-tert*-butylnitrone (PBN), aryl radicals were detected ($a_N = 14.0$ G, $a_H = 2.1$ G for the Ar^\bullet /PBN adduct are in agreement with literature data ^[25] (Figure 9).

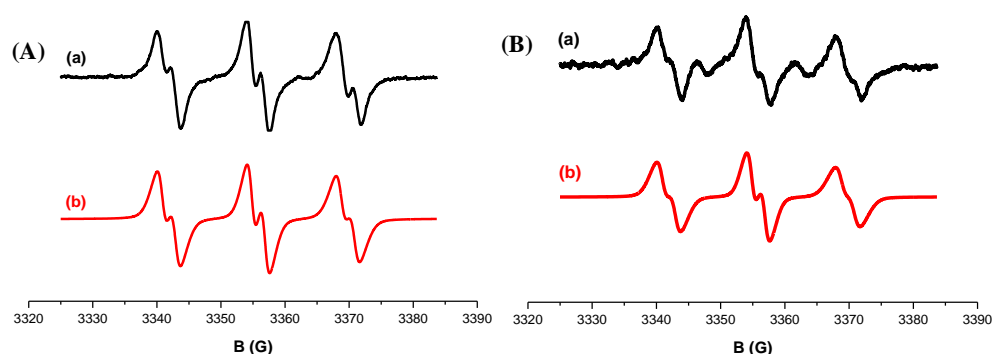


Figure 9: ESR spectra of the radicals generated in TADF CuC2/Iod and trapped by PBN in *tert*-butylbenzene upon the exposure to (A) UV lamp (B) LED at 477 nm; (a) experimental and (b) simulated spectra.

The **aryl** radical formation (r1) observed by ESR likely explains the better reactivity of TADF CuC in the presence of Iod compared to none-TADF CuC, the Ar^\bullet being very efficient to initiate the FRP of methacrylates. TADF CuC is also reduced by an amine (r2) ^[25].

In presence of *N*-vinyl carbazole NVK, according to similar processes in other PI/NVK couples ^[43], TADF CuC is expected to generate more reactive species ($Ar-NVK^\bullet$, $Ar-NVK^+$) that are very efficient to promote radical or cationic polymerization of methacrylates or epoxy resins.

The results of the different spectroscopic techniques show, for the TADF compounds, a longer excited state lifetime and a faster interaction with the iodonium salt and EDB. Therefore, a higher efficiency for the polymerization process is expected.

A.3. Photoinitiating ability of the investigated TADF and none-TADF copper complexes

A.3. 1. Free radical polymerization FRP of methacrylates

The free radical polymerization of BisGMA-TEGDMA blends (1.4 mm thick samples) under air upon LED irradiation at 405 nm in the presence of none-TADF and TADF CuC1 based PISs was evaluated (Figure 10a). Despite the higher molar extinction coefficients of none-TADF CuC1, a final methacrylate function conversion $FC = 60\%$ was recorded with TADF CuC1/Iod versus only 30% with none-TADF CuC1/Iod. The TADF (or none-TADF) CuC1/Iod/EDB are still better. The same trend in the polymerization efficiency is observed with TADF CuC2 vs. none-TADF CuC2

(Figure 10b) i.e. a better polymerization initiating ability is found for the derivative with a TADF character. The change of EDB for NVK has almost no effect on the improvement of the TADF (or none-TADF)/Iod couples (Figure 11).

These PISs are characterized by a good ability to initiate the FRP of methacrylates; indeed using BAPO as reference photoinitiator (BAPO is bis(2,4,6-trimethylbenzoyl) phenylphosphine oxide): FC = 61%.

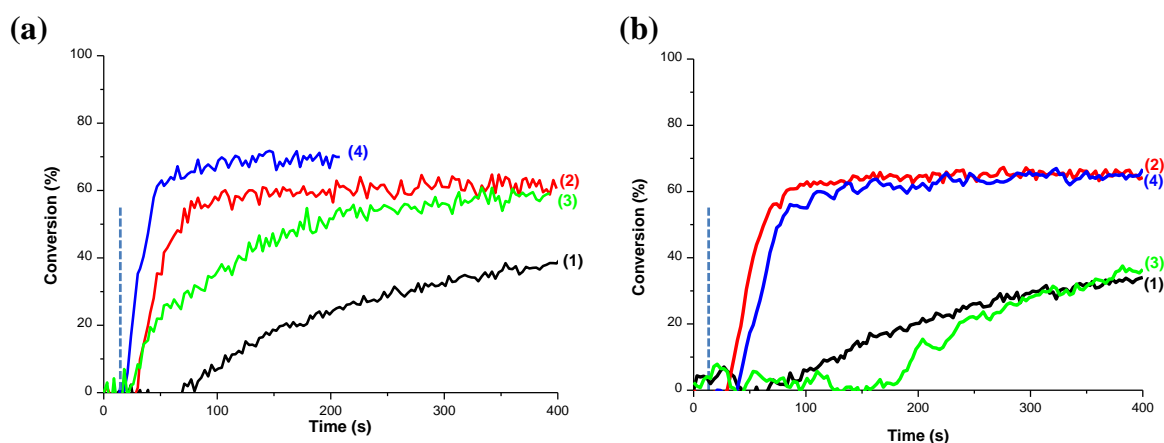


Figure 10: Polymerization profiles (methacrylate function conversion vs. irradiation time) for BisGMA-TEGDMA in the presence of (1)None-TADF CuC/Iod(0.5/1 %w/w) (2)TADF CuC/Iod(0.5/1 %w/w) (3)none-TADF CuC/Iod/EDB(0.5/1/1 %w/w) (4)TADF CuC/Iod/EDB(0.5/1/1 %w/w) upon irradiation with an LED @ 405 nm; sample thickness = 1.4 mm; (a) CuC1 (b) CuC2 (the irradiation starts at t=10s).

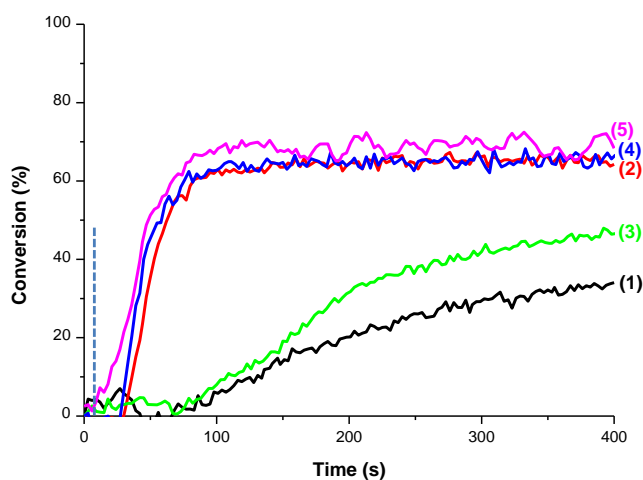


Figure 11: Photopolymerization profiles (methacrylate function conversion vs. irradiation time) for BisGMA-TEGDMA in the presence of (1)None-TADF CuC2/Iod (0.5/1 % w/w) (2)TADF CuC2/Iod (0.5/1 % w/w) (3)None-TADF CuC2/Iod/NVK (0.5/1/1% w/w) (4)TADF CuC

2/Iod/NVK (0.5/1/1 % w/w) (5)TADF CuC 2/Iod/NVK (0.5/1/3 % w/w) under exposure to LED at 405 nm (110 mW/cm²); Thickness = 1.4 mm; under air; the irradiation starts at t= 10s.

A.3.2. Cationic polymerization CP of Epoxy

The photoinitiating ability of the TADF (or none-TADF) CuC₂/Iod/NVK (0.5/1/1 %w/w) three-component systems in the cationic polymerization of thick EPOX samples (1.4 mm) under air upon LED irradiation at 405nm is shown in Figure 12. Again, the TADF CuC₂ is better than the none-TADF structure and leads to much higher polymerization rate and final epoxy function conversion (FC = 30% vs. 12% respectively). With BAPO/Iod reference system, FC remains low (~ 10%) showing the performance of the proposed TADF compounds.

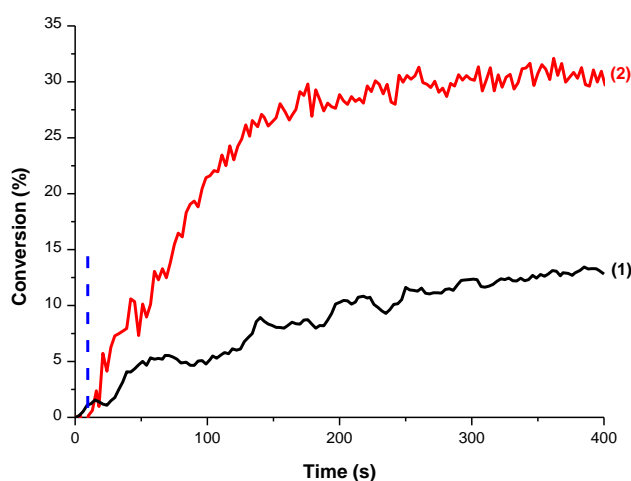


Figure 12: Photopolymerization profiles (epoxy function vs. irradiation time) for EPOX in the presence of (1) None-TADF CuC₂/Iod/NVK (0.5/1/1% w/w) (2) TADF CuC 2/Iod/NVK (0.5/1/1 % w/w) under exposure to LED at 405 nm (110 mW/cm²); Thickness = 1.4 mm; under air; the irradiation starts at t= 10s.

The role of the counter anion (BF_4^- or PF_6^-) is outlined in Figure 13. Having a less nucleophilic anion (PF_6^-) enhanced not only the polymerization rate but also the final epoxy function conversion (30% with TADF CuC₂ vs. 15% with TADF CuC₁). This is in full agreement with the well known effect of the counter anion nucleophilicity on the cationic polymerization efficiency^[42].

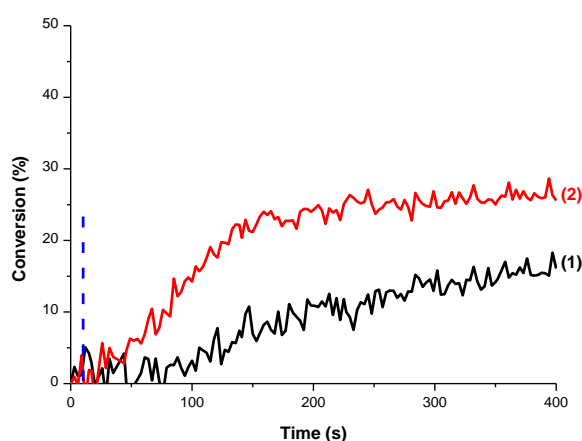


Figure 13: Polymerization profiles (epoxy function vs. irradiation time) for EPOX in the presence of (1) TADF CuC1/Iod (0.5/1 %w/w) (2) TADF CuC2/Iod (0.5/1 %w/w) upon irradiation with LED at 405 nm (110 mW/cm²); sample thickness = 1.4 mm; the irradiation starts at t= 10s.

Interestingly, the addition of NVK to TADF CuC2/Iod improved the initiating ability (Figure 14). Even more remarkable, the addition of CARET to TADF CuC2/Iod still increased the polymerization performances.

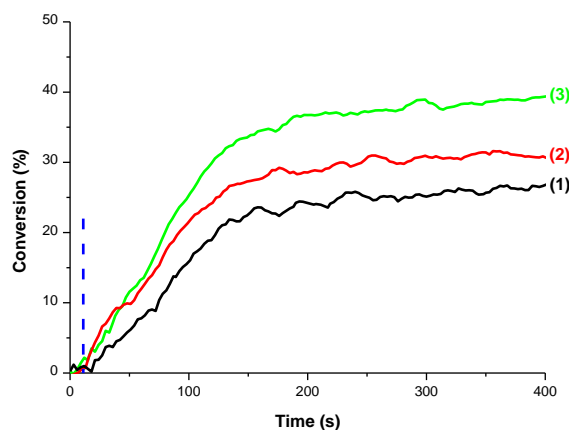


Figure 14: Photopolymerization profiles (epoxy function vs. irradiation time) for EPOX in the presence of (1) TADF CuC2/Iod (0.5/1% w/w) (2) TADF CuC 2/Iod/NVK (0.5/1/1 % w/w) (3) TADF CuC 2/Iod/Caret (0.5/1/1 % w/w) under exposure to LED at 405 nm (110 mW/cm²); Thickness = 1.4 mm; under air; the irradiation starts at t= 10s.

A.3. 3. Interpenetrated Polymer Networks Synthesis

The three-component system was also used to initiate simultaneously the radical and cationic polymerization of a TMPTA/EPOX blend upon LED irradiation at 405 nm to obtain a hybrid polymeric network. Using TADF CuC2/Iod/NVK, conversions of 80% and 20% were

obtained for the acrylate double bond and the epoxy group (Figure 15). A tack-free polymer was obtained.

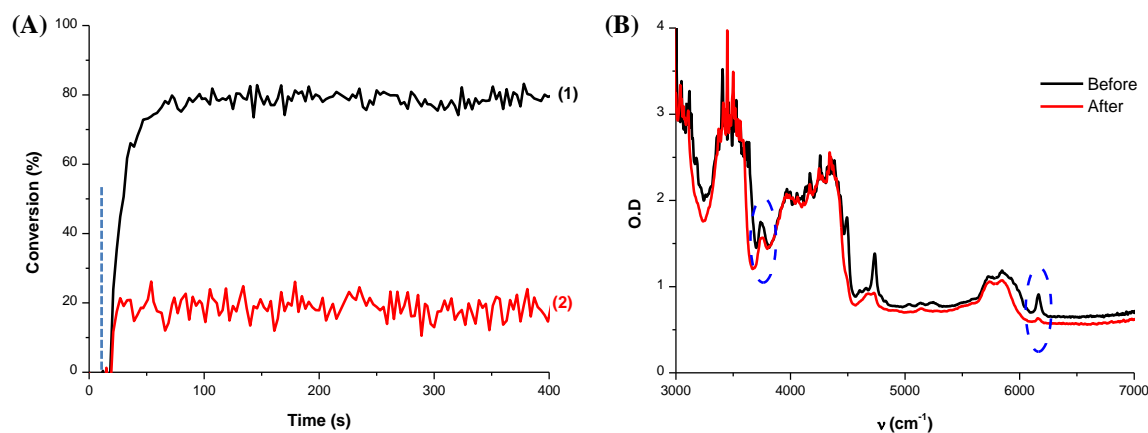
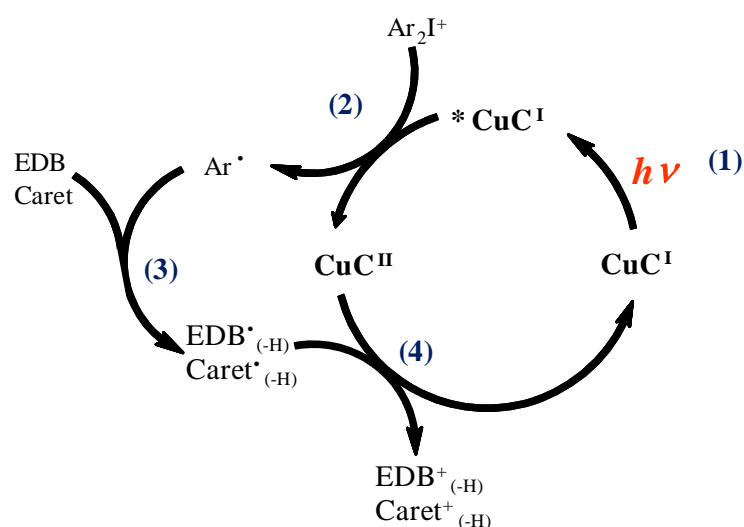


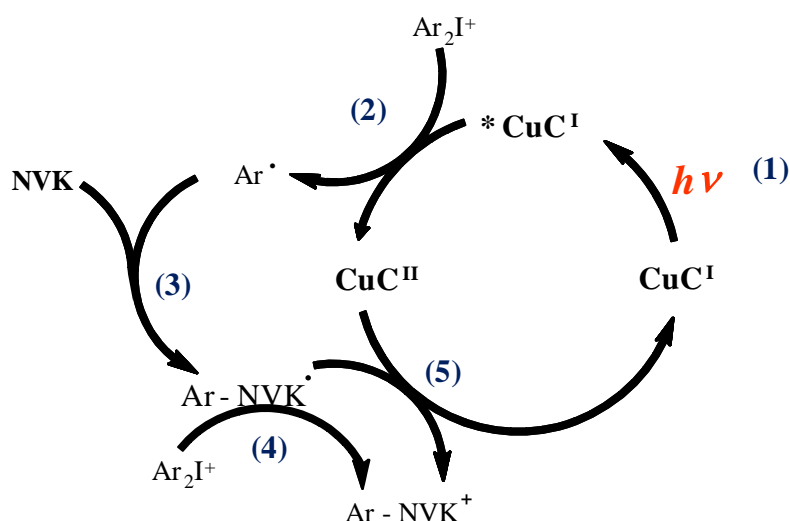
Figure 15: Synthesis of TMPTA/EPOX (50/50 %w/w) interpenetrated polymer networks (thickness = 1.4 mm) upon exposure to LED at 405 nm under air in the presence of TADF CuC2/Iod/NVK (0.5/1/1 % w/w). (A) Monomer conversions: (1) acrylates double bond and (2) epoxy functions. (B) IR spectra before and after polymerization; the methacrylate and epoxy peaks at $\sim 6160\text{ cm}^{-1}$ and $\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ are indicated. The irradiation starts at $t = 10\text{ s}$.

A.4. Chemical mechanisms

The overall reaction mechanisms involved in the three-component systems are displayed in Schemes 5, and 6 where the initiation step of the FRP of BisGMA/TEGDMA or TMPTA occurs through (1), (2), (3), (5) and the CP of EPOX through (1), (2), (3), (4), (5). In CuC/Iod/EDB, Ar^\bullet , $\text{EDB}^\bullet_{(-\text{H})}$, and EDB^+ are generated. In the presence of *N*-vinyl carbazole NVK or CARET, according to similar processes noted in other PI/Iod/NVK systems ^[43], TADF CuC is expected to generate more reactive species (Ar-NVK^\bullet , Ar-NVK^+ ; $\text{CARET}^\bullet_{(-\text{H})}$, CARET^+) that are very efficient to promote the radical or cationic polymerization of methacrylates or epoxy resins.



Scheme 5: Chemical mechanisms for the CuC/Iod/Caret or CuC/Iod/EDB photoredox systems.



Scheme 6: Chemical mechanisms for the CuC photoredox catalysts

B. organic structures as TADF compounds:

The radical polymerization profiles of BisGMA-TEGDMA obtained upon LED irradiation at 405 nm, under air, in the presence of the purely organic compounds are displayed in Figures 16 and 17. The inhibition times are rather long. The org 1/Iod couple is better than org 2/Iod. The addition of EDB improves the performance; but org 2/Iod/EDB remains better than org 1/Iod/EDB (Figure 16). The org 3/Iod couple and org 3/Iod/EDB are even better (Figure 17). The most remarkable result, however, concerns org 4 which leads to the best results (in terms of rate of polymerization and conversion) when used in org 4/Iod and org 4/Iod/EDB systems.

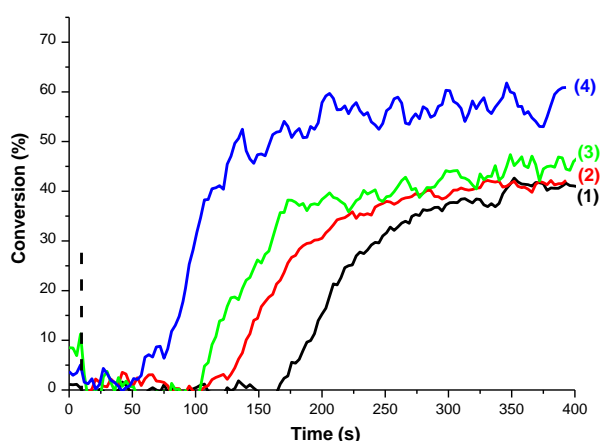


Figure 16: Photopolymerization profiles (methacrylate functions vs. irradiation time) for BisGMA/TEGDMA in presence of: (1) org 1/Iod (0.5/1 %w/w) (2) org 2/Iod (0.5/1 %w/w) (3) org 1/Iod/EDB (0.5/1/1% w/w/w) (4) org 2/Iod/EDB (0.5/1/1% w/w/w) under exposure to LED at 405 nm (110 mW/cm²); Thickness = 1.4 mm; under air; the irradiation starts at t= 10s.

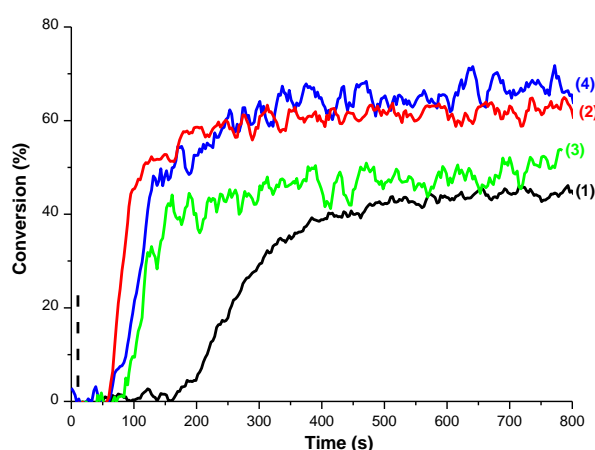


Figure 17: Photopolymerization profiles (methacrylate functions vs. irradiation time) for BisGMA/TEGDMA in presence of (1) org 3/Iod (0.5/1% w/w) (2) org 4/Iod (0.5/1% w/w) (3) org 3/Iod/EDB (0.5/1/1% w/w/w) (4) org 4/Iod/EDB (0.5/1/1% w/w/w) under exposure to LED at 405 nm ($I = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$); Thickness = 1.4 mm; under air; the irradiation starts at t= 10s.

The org 1/Iod and org 2/Iod couples exhibit a photostability (Figure 18), in contrast with the fast decomposition observed above for the copper complexes. The org 1 and org 2 have very short singlet state lifetimes in solvent (e.g. 2.55 ns and 1.55 ns, respectively ^[40]). No data are available on org 3: an absence of delayed emission in powder samples was just noted ^[31] and, in our experiments, the TADF emission in a solvent medium is very weak which prevented any lifetime measurements by LFP. These three structures have presumably a low TADF behaviour. On the opposite, org 4 has undoubtedly a TADF behaviour: the luminescence decay of org 4 in oxygen-free

toluene exhibits two components ^[39] (a short one in the ns range that corresponds to the prompt fluorescence and a long one in the 100 μ s range assigned to the TADF emission), the photoluminescence quantum yield is 0.69. This org 4 compound led to the best polymerization results in agreement with its TADF character.

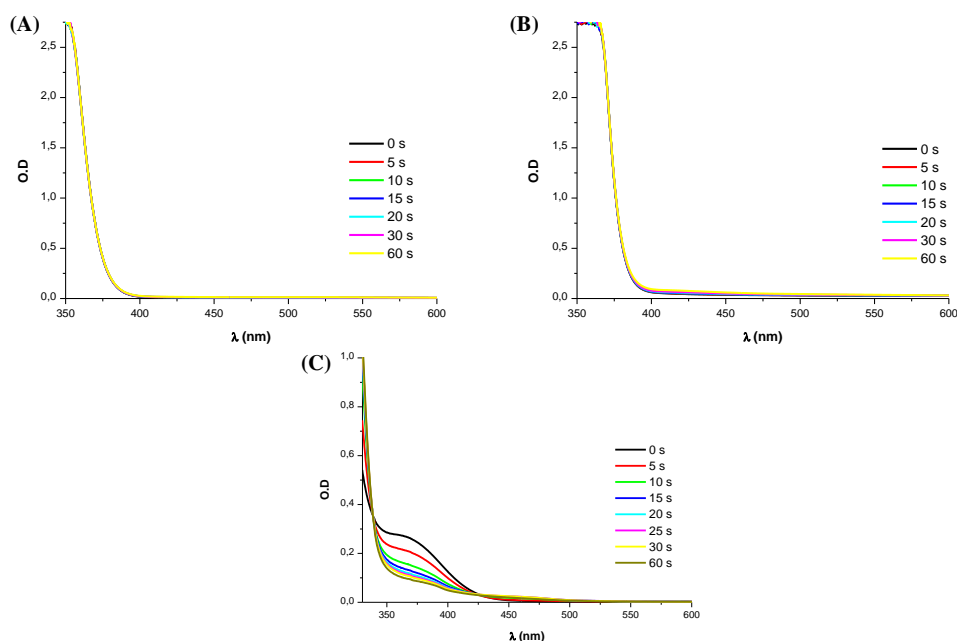


Figure 18: Steady state photolysis of (A) org 1/Iod (B) org 2/Iod in ACN/Dichloromethane (50:50) (C) TADF CuC1/Iod in Dichloromethane ;([org 1] = [org 2] = 3×10^{-4} M; [TADF CuC] = 2×10^{-4} M; [Iod] = 1.5×10^{-3} M). UV vis spectra at different irradiation time upon LED at 405nm (110 mW/cm²).

Conclusion

In the present paper, metal-based and metal-free structures exhibiting a thermally activated delayed fluorescence behavior have been studied in details as potential photoinitiators/photoredox catalysts. The reactivity/efficiency of TADF vs. none TADF copper complexes in the FRP of methacrylates or the CP of epoxides, in thick samples (1.4 mm), upon LED exposure at 405 nm, under air, was compared. A clear enhancement of the final conversions was evidenced when using both TADF copper complexes and TADF organic molecules. Therefore, the role of this specific TADF property is clearly outlined. Moreover, the performances are similar or better than those achieved with a conventional reference photoinitiator (BAPO). The design of other organic structures or copper complexes will be presented in forthcoming papers.

References

- [1] J.P. Fouassier and J. Lalevée, in *Photoinitiators for Polymer Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, 367-397.
- [2] W.A. Green, *Industrial Photoinitiators: A Technical Guide*, CRC Press, 2010.
- [3] J. Lalevée and J.P. Fouassier, *Photochemistry*, A. Albini, E. Fasani, Eds, 2014, 42, 215-232.
- [4] Y. Yagci, S. Jockusch and N. J. Turro, *Macromolecules*, 2010, 43, 6245-6260
- [5] S. Dadashi-Silab, S. Doran and Y. Yagci, *Chem. Rev.*, 2016, 116, 10212-10275.
- [6] J.V. Crivello, in *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, J. Lalevée, J.P. Fouassier, Eds., ISTE Wiley: London, 2015.
- [7] M.U. Kahveci, A. G. Yilmaz and Y. Yagci, in *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials*, ed. N. S. Allen, John Wiley & Sons, Inc., 2010, 421-478.
- [8] B. Strehmel, T. Brömme, C. Schmitz, K. Reiner, S. Ernst and D. Keil, in *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, eds. J. Lalevée and J.P. Fouassier, John Wiley & Sons, Inc., 2015, 213-249.
- [9] J.E. Klee, M. Maier, C.P. Fik, in *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, J. Lalevée, J.P. Fouassier, Eds., ISTE Wiley: London, 2015.
- [10] M.A. Tasdelen, M. Çiftci, M. Uygün and Y. Yagci, in *Progress in Controlled Radical Polymerization: Mechanisms and Techniques*, American Chemical Society, 2012, 1100, 59-72.
- [11] S. Doran, O.S. Taskin, M.E. Tasdelen, Y. Yagci, in *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, J. Lalevée, J.P. Fouassier, Eds., ISTE Wiley: London, 2015.
- [12] N. Zivic, M. Bouzrati-Zerelli, N. Kermagoret, F. Dumur, J.P. Fouassier, D. Gimes, J. Lalevée, *ChemCatChem*, 2016, 8, 1617-1631.
- [13] Q. Zhang, Q. Zhou, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing and F. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, 16, 1203-1208.
- [14] N. Armaroli, G. Accorsi, M. Holler, O. Moudam, J.-F. Nierengarten, Z. Zhou, R.T. Wegh and R. Welter, *Adv. Mater.*, 2006, 18, 1313-1316.
- [15] F. Dumur, *Org. Electron.*, 2015, 21, 27-39.
- [16] M.Y. Wong, E. Zysman-Colman, *Adv. Mater.*, 2017, 29, 1605444.
- [17] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature*, 2012, 492, 234-238.
- [18] a) J. Lalevée, N. Blanchard, M.A. Tehfe, F. Morlet-Savary and J.P. Fouassier, *Macromolecules*, 2010, 43, 10191-10195. b) D.A. Nicewicz and D.W.C. MacMillan, *Science*, 2008, 322, 77-80.
- [19] D. A. Nagib, M.E. Scott and D.W.C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 10875-10877.
- [20] H.W. Shih, M. N. Vander Wal, R. L. Grange and D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 13600-13603.
- [21] T.P. Yoon, M. A. Ischay and J. Du, *Nat. Chem.*, 2010, 2, 527-532.
- [22] K. Zeitler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 9785-9789.
- [23] L. Furst, B. S. Matsuura, J. M. R. Narayanam, J. W. Tucker and C. R. J. Stephenson, *Org. Lett.*, 2010, 12, 3104-3107.
- [24] J.W. Tucker, J.D. Nguyen, J.M.R. Narayanam, S.W. Krabbe and C.R.J. Stephenson, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 4985-4987.
- [25] A. A. Mousawi, A. Kermagoret, D.L. Versace, J. Toufaily, T. Hamieh, B. Graff, F. Dumur, D. Gimes, J. Pierre Fouassier and J. Lalevée, *Polym. Chem.*, 2017, 8, 568-580.
- [26] M. J. Leitl, F.-R. Kühle, H. A. Mayer, L. Wesemann and H. Yersin, *J. Phys. Chem. A*, 2013, 117, 11823-11836.
- [27] R. Czerwieniec, J. Yu and H. Yersin, *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 8293-8301.
- [28] D. M. Zink, M. Bächle, T. Baumann, M. Nieger, M. Kühn, C. Wang, W. Klopfer, U. Monkowius, T. Hofbeck, H. Yersin and S. Bräse, *Inorg. Chem.*, 2013, 52, 2292-2305.
- [29] R. Czerwieniec, K. Kowalski and H. Yersin, *Dalton Trans.*, 2013, 42, 9826-9830.

- [30] V.A. Krylova, P.I. Djurovich, B.L. Conley, R. Haiges, M.T. Whited, T.J. Williams and M.E. Thompson, *Chem. Commun.*, 2014, 50, 7176-7179.
- [31] V.A. Krylova, P.I. Djurovich, J.W. Aronson, R. Haiges, M.T. Whited and M.E. Thompson, *Organometallics*, 2012, 31, 7983-7993.
- [32] Z. Liu, P.I. Djurovich, M.T. Whited and M.E. Thompson, *Inorg. Chem.*, 2012, 51, 230-236.
- [33] V.A. Krylova, P.I. Djurovich, M.T. Whited and M.E. Thompson, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 6696-6698.
- [34] C.L. Linfoot, M.J. Leidl, P. Richardson, A.F. Rausch, O. Chepelin, F.J. White, H. Yersin and N. Robertson, *Inorg. Chem.*, 2014, 53, 10854-10861.
- [35] C. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2014, 53, 060101.
- [36] A. Al Moussawi, D.M. Lara, G. Noirbent, F. Dumur, J. Toufaily, T. Hamieh, T.T. Bui, F. Goubard, B. Graff, D. Gimes, J.P. Fouassier, J. Lalevée. *Chemical Science* (Submitted paper).
- [37] So. Telitel, F. Dumur, Si.Telitel, O. Soppera, M. Lepeltier, Y. Guillaneuf, J. Poly, F. Morlet-Savary, P. Fioux, J.P. Fouassier, J. Lalevée. *Polym. Chem.*, 2015, 6, 613-624.
- [38] C. L. Linfoot, M. J. Leidl, P. Richardson, A. F. Rausch, O. Chepelin, F. J. White, H. Yersin and N. Robertson, *Inorg. Chem.*, 2014, 53, 10854-10861.
- [39] Q. Zhang, J. Li, K. Shizu, S. Huang, S. Hirata, H. Miyazaki and C. Adachi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 14706-14709.
- [40] J. Ye, Z. Chen, M.-K. Fung, C. Zheng, X. Ou, X. Zhang, Y. Yuan and C.S. Lee, *Chem. Mater.*, 2013, 25, 2630-2637.
- [41] S. Xu, T. Liu, Y. Mu, Y.F. Wang, Z. Chi, C.-C. Lo, S. Liu, Y. Zhang, A. Lien and J. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, 2015, 54, 874-878.
- [42] J. V. Crivello, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 1999, 37, 4241-4254.
- [43] P. Xiao, F. Dumur, J. Zhang, J.P. Fouassier, D. Gimes, J. Lalevée, *Macromolecules*, 2014, 47, 3837-3844.

Partie 3:

La photopolymérisation anionique

Généralités sur la Photopolymérisation Anionique

1. Introduction

La photopolymérisation cationique est actuellement au cœur de différentes applications de haute technologie telles que la photolithographie, l'impression 3D ^[1] ... Les processus d'amorçage sont déjà bien établis grâce aux différentes études menées sur ce sujet ^[2].

Cependant, cette voie de polymérisation reste limitée quant à la nature des résines polymérisables. Par conséquent, la polymérisation anionique trouve tout son intérêt dans l'élaboration de polymères difficilement accessibles par d'autres voies de synthèse. Tel est le cas des réactions de couplage thiol/époxy ou encore thiol/isocyanate, amorcées photochimiquement par l'anion thiolate. Ce dernier est une espèce nucléophile obtenue à l'aide de photogénérateurs de bases suite à une irradiation lumineuse (jusqu'à aujourd'hui restreinte à la lumière ultraviolette). Les espèces réactives libérées présentent l'avantage d'être stables sous air et inertes à la corrosion des métaux, contrairement aux radicaux ou acides respectivement ^{[3][4]}.

2. Les photogénérateurs de bases

Les photogénérateurs de bases ou «photobase generator» (PBG) sont des composés capables de générer une base forte sous l'effet d'une irradiation lumineuse. Les PBG sont composés essentiellement de deux parties : un groupement chromophore capable d'absorber la lumière et une base cachée.

Suite à une excitation lumineuse, le groupement chromophore absorbe un photon et passe à l'état excité. Cette énergie d'excitation permet de libérer une superbasse et d'amorcer ainsi le processus de polymérisation anionique.

L'efficacité de la PBG est étroitement reliée à la sensibilité du chromophore à la longueur d'onde d'excitation d'une part ainsi qu'au rendement de photolyse de la PBG. D'autre part, la force de la base, décrite par la valeur de constante d'acidité (pK_a) représente également un paramètre clé. Plus la valeur du pK_a est élevée et plus la base est réactive dans le processus d'amorçage anionique.

Jusqu'à présent, les photogénérateurs de bases sont généralement des composés organiques azotés. De ce fait, plusieurs facteurs peuvent influencer la basicité de ces derniers tels que les propriétés électroniques des substituants ou encore l'encombrement stérique de l'atome d'azote ^[3].

Parmi les grandes familles de PBGs ^[3] ^[5], on peut citer les O-acyloximes ^[6], les carbamates ^[7], les sels d'ammonium ^[8], les nifédipines ^[9], les métallocènes ^[10] ...

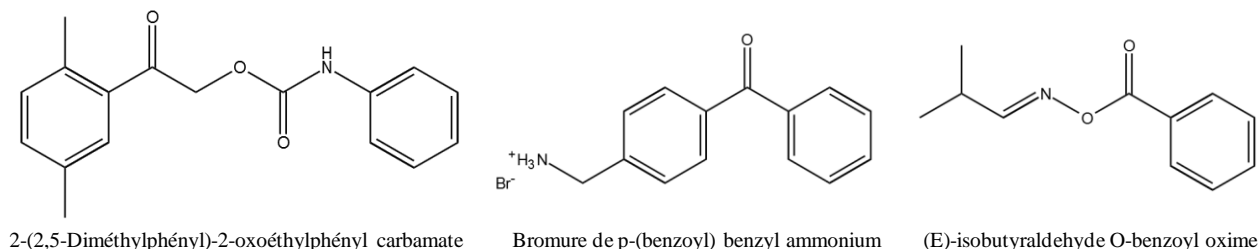


Schéma 1. Exemples de photogénérateurs de bases.

3. Les superbases ^[3]

Dans le but d'optimiser les rendements de génération de bases, l'introduction d'une fonction imine (=NH) sur le carbone en α a permis à une nouvelle classe de bases « les superbases » de voir le jour. Cette nouvelle famille appelée amidine présente la spécificité d'être plus basiques que les bases générées à partir des autres photogénérateurs de bases. A titre d'exemple, les guanidines, composés avec deux fonctions amines et une fonction imine, présentent la plus haute valeur de pK_a et ainsi la plus grande basicité.

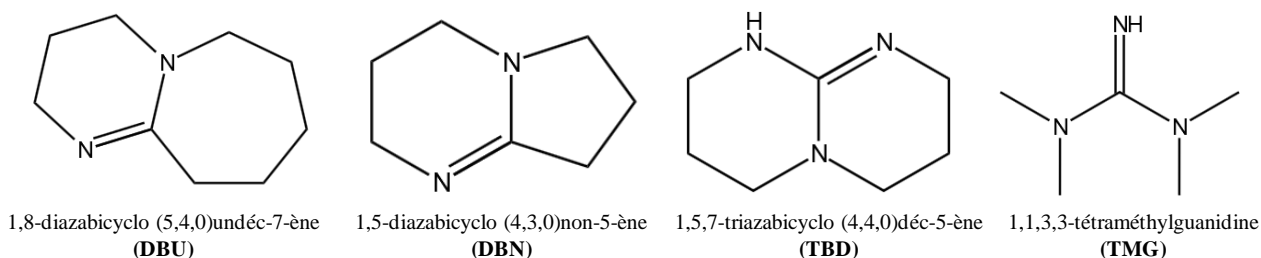


Schéma 2. Exemples de superbases.

Ces superbases ont longtemps suscité l'intérêt des chercheurs grâce à leur bonne solubilité dans les solvants organiques à température ambiante ^[11] ^[12]. De ce fait, ces composés sont des candidats potentiels pour l'amorçage des réactions de photopolymérisation anionique ^[13].

4. Les polymérisations amorcées par les superbases

Les réactions de polymérisations catalysées par les superbases libérées photochimiquement suivent en général l'un des deux mécanismes : soit par ouverture de cycle soit par une réaction Thiol-X ^[3].

4.1. Polymérisation par ouverture de cycle

Ce mécanisme de polymérisation concerne les monomères époxy ou encore les lactones. Sun et al. ^[14] ont montré l'efficacité d'une superbasse (TBD) (schéma 2) à amorcer la réaction de photopolymérisation par ouverture de cycle des lactones. Le mécanisme d'ouverture du cycle époxy en présence d'une amine ^[15] est décrit dans le schéma 3.

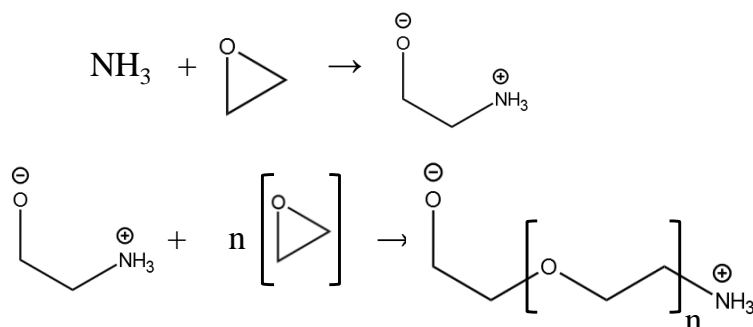


Schéma 3. Mécanisme de polymérisation par ouverture de cycle d'un monomère époxy par catalyse basique en présence d'une amine tertiaire ^[15].

4.2. Polymérisation par couplage Thiol-X

Les réactions de couplage Thiol-X sont parmi les réactions « Click » les plus intéressantes en raison de la possibilité d'activer les fonctions thiols sous irradiation lumineuse en présence de radicaux ou de bases ^[3].

4.2.1. Polymérisation par couplage Thiol-Epoxy

La première étape consiste à former l'anion thiolate en présence d'une base. L'anion thiolate va par la suite agir sur le cycle époxy par une attaque nucléophile. L'ouverture du cycle époxy est alors suivie d'une protonation de l'anion alcoolate à l'aide d'un donneur d'hydrogène soit par une amine soit par une fonction thiol ^[16] (Schéma 4). Ces deux réactions permettent de régénérer soit l'amine soit l'anion thiolate et ainsi de mettre en exergue le caractère catalytique de la réaction de couplage thiol-époxy ^[16].

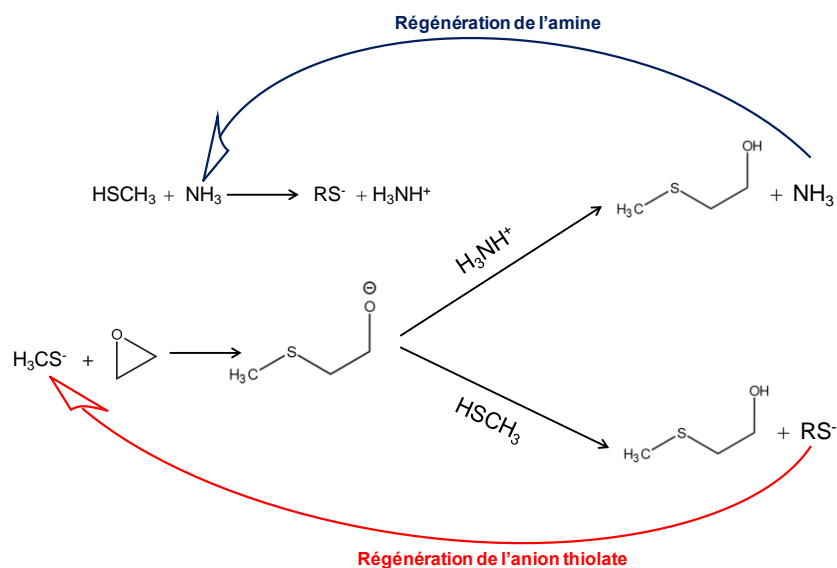


Schéma 4. Réaction de couplage thiol-époxy par ouverture de cycle catalysée par une amine comme base ^[16].

4.2.2. Polymérisation par couplage Thiol-Isocyanate

La réaction de couplage Thiol-Isocyanate peut également être catalysée par une amine. Cette réaction a été introduite depuis plus de 50 ans et conduit à la formation de composés thiouréthanes (schéma 5) ^{[17][18]}.

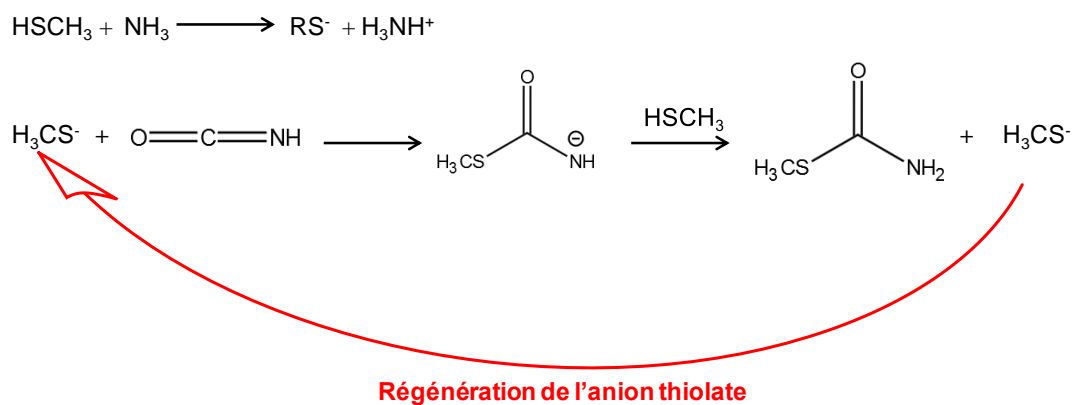


Schéma 5. Réaction de couplage thiol-isocyanate catalysée par une amine ^{[17][18]}.

Références:

- [1] M.G. Ivan, J.C. Scaiano. *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials*, N.S. Allen, Eds, Wiley, USA, **2010**, 479-508.
- [2] J.P. Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and Applications*, Hanser, Munich, **1995**.
- [3] N. Feillée. *Thèse de doctorat*, Université de Haute Alsace, **2016**.
- [4] M. Shirai, M. Tsunooka. *Prog. Polym. Sci.*, **1996**, 1, 1-45.
- [5] J.P. Fouassier, J. Lalevée. Photobase Generators Systems in *Photoinitiators for Polymer Synthesis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**, 351-352.
- [6] K.H. Song, M. Tsunooka, M. Tanaka. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem*, **1988**, 2, 197-208.
- [7] J.F. Cameron, J.M.J. Frechet. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 4303-4313.
- [8] A.M. Sarker, A. Lungu, A. Mejiritski, Y. Kaneko, D. C. Neckers, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, 2315-2322.
- [9] R. Leuschner, H. Ahne, U. Marquardt, U. Nickel, E. Schmidt, M. Sebal, R. Sezi. *Microelectron. Eng.*, **1993**, 1, 255-258.
- [10] Y. Yamaguchi, B.J. Palmer, C. Kutal, T. Wakamatsu, D.B. Yang. *Macromolecules*, **1998**, 15, 5155-5157.
- [11] X. Fu, C.H. Tan. *Chem. Commun.*, **2011**, 29, 8210-8222.
- [12] B. Maji, D.S. Stephenson, H. Mayr. *ChemCatChem*, **2012**, 7, 993-999.
- [13] T. Ishikawa. *Superbases for Organic Synthesis: Guanidines, Amidines, Phosphazenes and related Organocatalysts*, John Wiley & Sons, **2009**.
- [14] X. Sun, J.P. Gao, Z.Y. Wang. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 26, 8130-8131.
- [15] B.A. Rozenberg. *Secondary Kinetics, thermodynamics and mechanism of reactions of epoxy oligomers with amines*, K. Dušek, Ed. Springer, **1986**, 113-165.
- [16] J.A. Carioscia, J.W. Stansbury, C.N. Bowman. *Polym*, **2007**, 6, 1526-1532.
- [17] E. Dyer, J.F. Glenn. *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 2, 366-369.
- [18] E. Dyer, J.F. Glenn, E.G. Lendrat. *J. Org. Chem.*, **1961**, 8, 2919-2925.

**De nouvelles photobases pour
l'amorçage des réactions de
polymérisation anionique dans le
proche UV**

De nouvelles photobases pour l'amorçage des réactions de polymérisation anionique dans le proche UV

Pour cette partie, un article a été soumis au journal Polymer (révisions mineures). Il y aura donc un résumé en français des objectifs et résultats principaux suivi de l'article associé en anglais.

1. Introduction

L'utilisation de photoacides pour les réactions d'amorçage de polymérisation cationique a été largement reportée dans la littérature au travers du développement de différents systèmes photoamorceurs (sels d'iodonium, de sulfonium...) [1-5].

Cependant, l'amorçage photochimique de polymérisation anionique à l'aide des photogénérateurs de bases (PBG) peut avoir un grand potentiel pour de nombreuses réactions de polymérisation difficilement accessibles par d'autres voies de synthèse telle que la réticulation de réseaux thiol/époxy. Différentes familles de PBG ont déjà montré leurs efficacités [6-23]. Cependant, très peu d'entre elles présentaient une sensibilité spectrale dans la gamme des longueurs d'onde du proche UV ou du visible. Ce thème reste un challenge de choix et correspond dans le cadre de cette thèse à la déclinaison des trois modes de polymérisation dans le proche UV et le visible: radicalaire, cationique et anionique.

De ce fait, la génération de bases sous irradiation visible ou proche UV à l'aide de diodes électroluminescentes (LED) peut représenter de nos jours un axe de progrès important.

Dans ce contexte, deux nouveaux photogénérateurs de bases seront présentés: l'acide (*E*)-3-(2,2'-bithiophène-5-yl)-2-cyanoacrylique comme chromophore, associé à une base forte la 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène (DBU) pour PBG1 ou la 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène (TBD) pour PBG2.

De bonnes propriétés d'absorption dans la région du proche UV et du visible sont attendues. L'étude des réactions de polymérisation anionique amorcées par ces nouvelles PBG, sous irradiation avec des LED violettes (385 nm, 405 nm) fera l'objet de ce chapitre de thèse.

2. Les photobases étudiées

Les nouvelles structures PBG étudiées sont présentées dans le **Schéma 1**. Elles ont été synthétisées à l'Institut Lavoisier de Versailles dans le cadre d'une collaboration avec le Dr. Michel Frigoli.

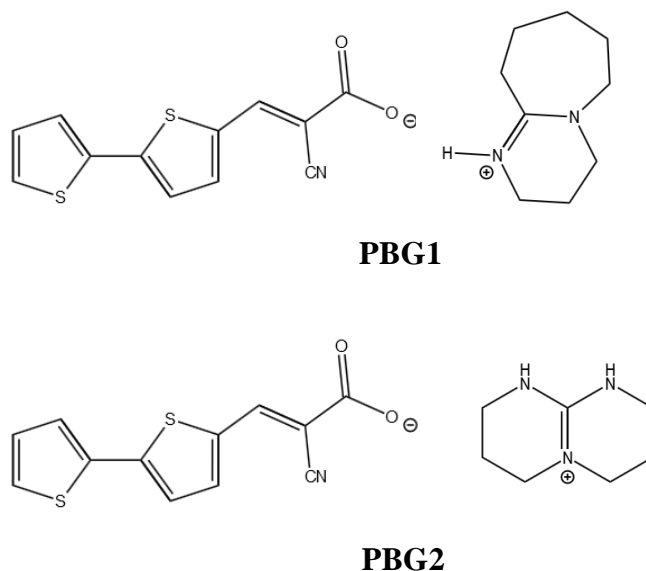


Schéma 1: Structures des PBG étudiées.

Les monomères utilisés sont: le (3,4-époxy-cyclohexane)méthyl 3,4-époxy-cyclohexyl-carboxylate (EPOX), la divinyl sulfone (DVS) et le triméthylolpropane tris(3-mercaptopropionate) (Trithiol) (**Schéma 2**). Ils ont été obtenus chez Sigma Aldrich avec la meilleure pureté disponible.

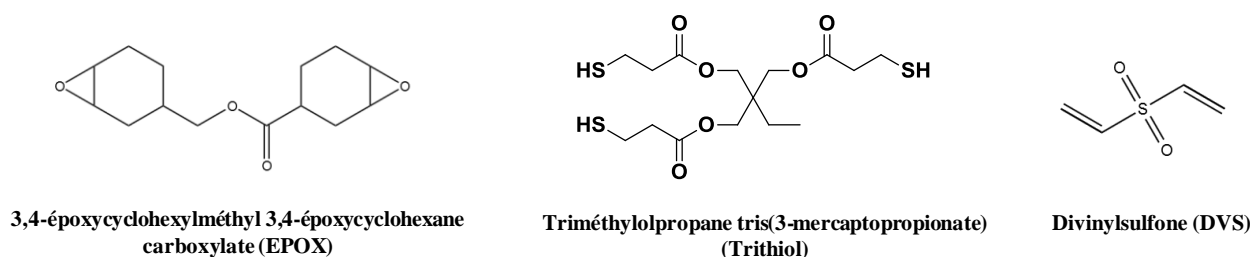


Schéma 2: Structures des monomères utilisés.

3. Propriétés photochimiques de PBG1 et PBG2

PBG1 et PBG2 sont caractérisées par de bonnes propriétés d'absorption entre 350 et 450 nm avec des coefficients d'extinction molaire élevés (38100 et 43100 $M^{-1}.cm^{-1}$ respectivement à 387 nm, la longueur d'onde d'absorption maximale pour les deux PBG). Leurs spectres d'absorption

(Figure 1) présentent un parfait recouvrement avec les spectres d'émissions de LED violettes (385 nm, 405 nm). Ce chromophore n'avait jamais été utilisé dans le design de PBG montrant l'intérêt de l'approche proposée ici.

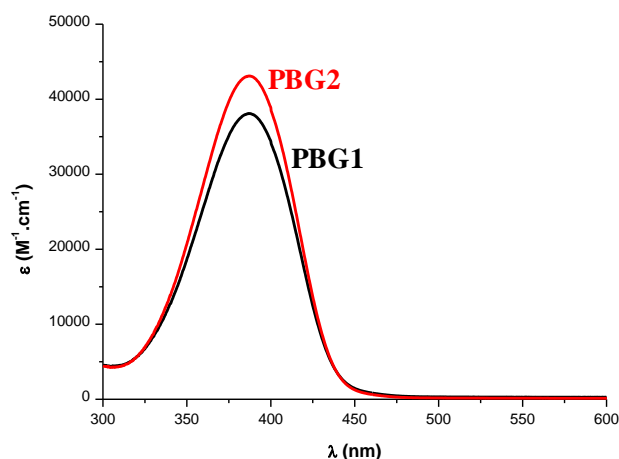


Figure 1: Propriétés d'absorption UV-visible des PBG étudiés dans le méthanol.

4. Efficacité des nouvelles PBG pour l'amorçage de la réaction de réticulation thiol/époxy ou thiol/vinylsulfone

Le principe de base est donné dans la Figure 2. Le mécanisme réactionnel a pu être établi (voir l'article associé).

Sous irradiation lumineuse, la PBG libère la base: DBU ou TBD notées B1 ou B2 respectivement (Figure2).

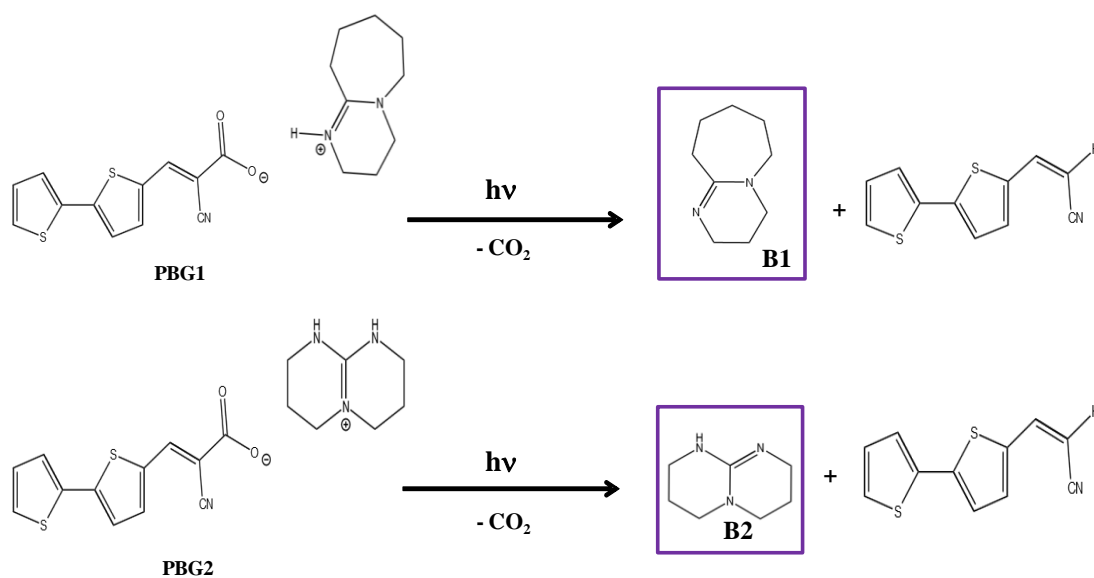


Figure 2: Mécanisme de la génération photochimique des bases à partir de PBG1 et PBG2.

Par la suite, la base générée réagit avec le thiol pour former l'anion thiolate. Ce dernier permet alors à son tour d'amorcer la réaction de polymérisation avec l'époxy par un mécanisme d'ouverture de cycle. Il peut également s'additionner sur la divinylsulfone et propager la polymérisation du réseau thiol/DVS (**Figure 3**).

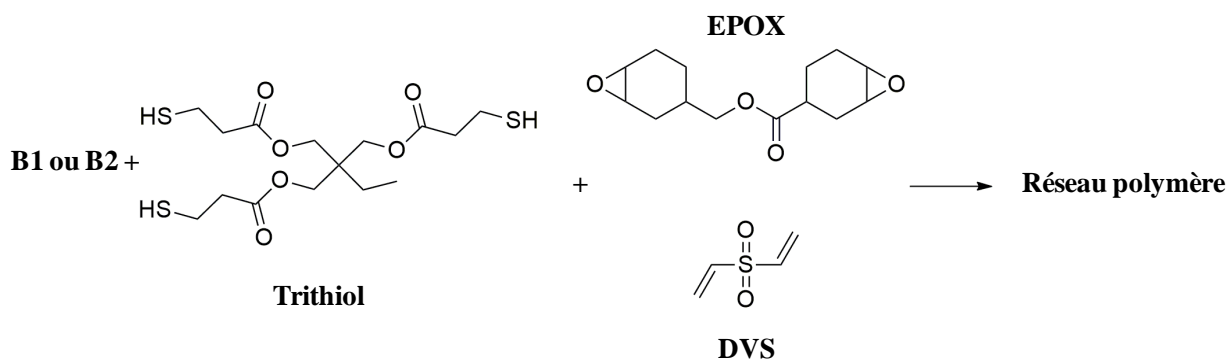


Figure 3: Principe de la réaction de polymérisation en présence de bases photogénérées.

D'excellentes performances ont été observées en présence de PBG1 et PBG2 lors d'une irradiation avec une LED à 385 nm ou 405 nm. PBG1 (6% w) a permis d'obtenir 67% et 65% de conversion en fonctions thiol et époxy respectivement après 90 minutes d'irradiation avec la LED à 385 nm. Pour PBG2 (6% w), 90% et 75% de conversions en fonctions thiol et époxy respectivement ont été notées après 49 minutes et dans les mêmes conditions d'irradiation.

5. Conclusion

Deux nouvelles structures ont été proposées dans ce chapitre en tant que photogénérateurs de bases. Caractérisées par de bonnes propriétés d'absorption dans la région du proche visible, PBG1 et PBG2 ont montré une bonne efficacité à générer des bases fortes sous irradiation avec une LED à 385 nm ou 405 nm et amorcer ainsi les réactions de polymérisation de réseaux thiol/époxy ou encore thiol/vinylsulfone. Il n'existait pas d'équivalent dans la littérature pour des PBG à ces longueurs d'onde. En effet, les PBG avaient été précédemment développés pour de l'UV.

Références:

- [1] J.P. Fouassier, J. Lalevée. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency*, John Wiley & Sons, Weinheim, **2013**.
- [2] J.P. Fouassier. *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and Applications*, Hanser, Munich, **1995**.
- [3] K. Dietliker. *A Compilation of Photoinitiators Commercially Available for UV Today*, SITA Technology Limited, London, **2002**.
- [4] R.S. Davidson. *Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing*, Sita Tecnology Limited, London, **1999**.
- [5] J.V. Crivello, K. Dietliker, G. Bradley. *Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerisation*, John Wiley & Sons, Chichester, **1999**.
- [6] T. Sasaki, S. Hashimoto, N. Nogami, Y. Sugiyama, M. Mori, Y. Naka, K.V. Le. *Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 5580-5585.
- [7] S.K. Lee, B.J. Jung, T. Ahn, I. Song, H.K. Shim. *Macromolecules*, **2003**, 36, 9252-9256.
- [8] H. Yaguchi, T. Sasaki. *Macromolecules*, **2007**, 40, 9332-9338.
- [9] K. Mizoguchi, T. Higashihara, M. Ueda. *Macromolecules*, **2009**, 42, 1024-1030.
- [10] X. Zhang, W. Xi, C. Wang, M. Podgórski, C.N. Bowman. *ACS Macro Lett*, **2016**, 5, 229-233.
- [11] K. Arimitsu, R. Endo. *Chem. Mater.*, **2013**, 25, 4461-4463.
- [12] S. Chatani, T. Gong, B.A. Earle, M. Podgórski, C.N. Bowman. *ACS Macro Lett.*, **2014**, 3, 315-318.
- [13] B. Cohen, D. Huppert. *J. Phys. Chem. A.*, **2002**, 106, 1946-1955.
- [14] K. Akulov, R. Simkovitch, Y. Erez, R. Gespshtein, T. Schwartz, D. Huppert. *J. Phys. Chem. A.*, **2014**, 118, 2470-2479.
- [15] Y. Xie, H. L. Luk, X. Yang, K. Glusac. *J. Phys. Chem. B.*, **2015**, 119, 2498-2506.
- [16] X. Sun, J. P. Gao, Z. Y. Wang. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 8130-8131.
- [17] K. Arimitsu, R. Endo. *J. Photopol. Sci. Tech.*, **2010**, 23, 135-136.
- [18] K. Dietliker, R. Hüsler, J.L. Birbaum, S. Ilg, S. Villeneuve, K. Studer, T. Jung, J. Benkhoff, H. Kura, A. Matsumoto, H. Oka. *Prog. Org. Coatings*, **2007**, 58, 146-157.
- [19] K. Dietliker, A. Braig, A. Ricci. *Photochemistry*, **2010**, 38, 344-368.
- [20] X. Dong, P. Hu, G. Zhu, Z. Li, R. Liu, X. Liu. *RSC Adv.*, **2015**, 5, 53342-53348.
- [21] H. Chen, J. Yang, D. Guo, L. Wang, J. Nie. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2012**, 232, 57-63.
- [22] G. Yilmaz, B. Iskin, F. Yilmaz, Y. Yagci. *ACS Macro Lett.*, **2012**, 10, 1212-1215.
- [23] H. Salmi, X. Allonas, C. Ley, A. Defoin, A. Ak. *Polym. Chem.*, **2014**, 5, 6577-6583.

Submitted paper to Polymer

Design of Novel Photobase Generators Upon Violet LEDs and Use in PhotoPolymerization Reactions

Mariem Bouzrati-Zerelli,^a Michel Frigoli,^{*b} Frédéric Dumur^c, Bernadette Graff,^a Jean Pierre Fouassier^a, Jacques Lalevée^{*a}

^aInstitut de Science des Matériaux de Mulhouse IS2M – UMR CNRS 7361 – UHA, 15, rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse Cedex, France.

^bUMR CNRS 8180, UVSQ, Institut Lavoisier de Versailles, Université Paris-Saclay, 45 avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles Cedex, France.

^c Aix Marseille Univ, CNRS, ICR UMR 7273, F-13397 Marseille, France.

Corresponding authors: jacques.lalevee@uha.fr; michel.frigoli@uvsq.fr

Abstract:

Two new near-UV and visible-light-sensitive photobase generators (PBGs) are synthesized and investigated. They are built on a near-UV and visible light sensitive (*E*)-3-(2,2'-bithiophen-5-yl)-2-cyanoacrylic acid chromophore and a latent strong base such as 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) and 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD). Upon irradiation, decarboxylation occurs and the base is released. The anionic curing of epoxy/thiol as well as thiol/divinylsulfone formulations in the presence of these PBGs under LEDs at 385 and 405 nm is studied. More than 60% of conversion of the thiol and epoxy functions is achieved within 90 mn under a LED@385 nm without any post baking.

Introduction:

In the field of photochemical processes and photopolymerization reactions, the use of acid catalyzed processes is already well known and established.[1] For example, different photoacids (e.g. iodonium salts, sulfonium salts, non salt compounds...) are already commercially available but also used in high tech applications (photolithography, 3D printing) [2]. The use of base catalyzed processes can also be beneficial and different photobase generators (PBGs) were already proposed.[3-20] These PBGs can be very suitable for the curing of resins that are not easily accessible by other processes (e.g. epoxy/thiol). However, many of them remain restricted to UV light and can hardly be used with near-UV or visible Light Emitting Diodes (LED).

In fact, the photochemical process of the base release under near-UV or visible LED and/or soft irradiation conditions is still up to now not completely controlled.[8] As pointed out in earlier studies, visible PBGs must have nowadays a progressing need to push the boundaries of UV-ones to longer excitation wavelengths. Indeed, near UV or visible PBG upon LED could be a useful tool to overcome the problems of UV lamp's toxicity, reduce the energy employed for the reaction and have a high curing depth. [9]

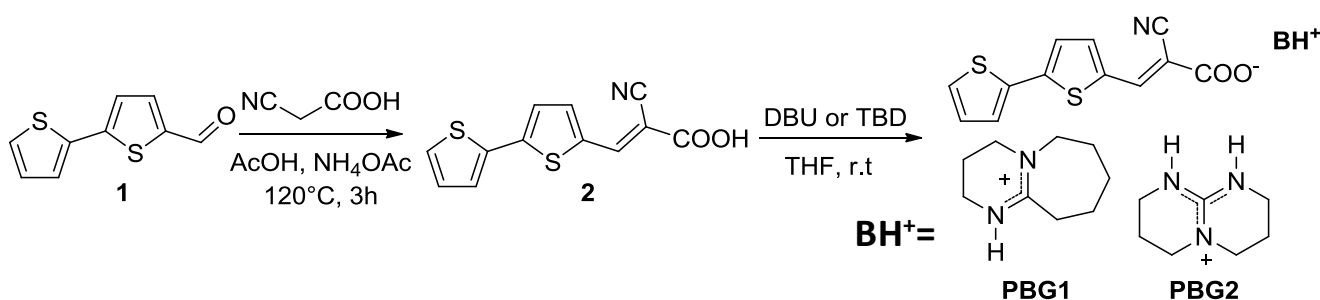
Different organic derivatives were already used as PBGs such as *o*-nitroaryl carbamate derivatives,[4] [(*o*-nitroaryl)oxy]carbonyl,[5] *N*-{[(4,5-dimethoxy-2-nitrobenzyl)oxy]carbonyl}-2,6-dimethylpiperidine,[6] 7-hydroxy-4-methyl coumarin,[10] curcumin,[11] xanthinol,[12], bicyclic guanidium tetraphenylborate where a strong 1,5,7,-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) base [7] is generated,[13] but also others [14-20].

In the present paper, we propose novel PBGs i.e (*E*)-3-(2,2'-bithiophen-5-yl)-2-cyanoacrylic acid as a chromophore associated with a latent strong base such as 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) or 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD). The resulting starting photobases PBG1 and PBG2 are shown in Scheme 1. A good to excellent near-UV or violet-blue light absorption is expected as well as a suitable initiation of the photopolymerization of epoxy/thiol or divinylsulfone/thiol resins upon exposure to violet LEDs (LED @ 385 nm or LED @ 405 nm).

Results and Discussion:**1) Synthesis of PBG1 and PBG2**

The photobases were obtained efficiently in two steps from 2,2'-bithiophene-5-carbaldehyde **1** as depicted in scheme 1. All the synthesis are fully described in supporting information. The first

step was a Knoevenagel condensation between compound **1** and 2-cyanoacetic acid to give (*E*)-3-(2,2'-bithiophen-5-yl)-2-cyanoacrylic acid **2**. Then, compound **2** was mixed with either DBU or TBD in THF to furnish PBG1 or PBG2 respectively. It should be noticed that these photobases are thermally stable in solution i.e. heating a solution of PBG2 in deuterated DMSO at 100°C for 2h didn't lead to any changes in the proton NMR spectra.



Scheme 1. Synthesis of **PBG1** and **PBG2**.

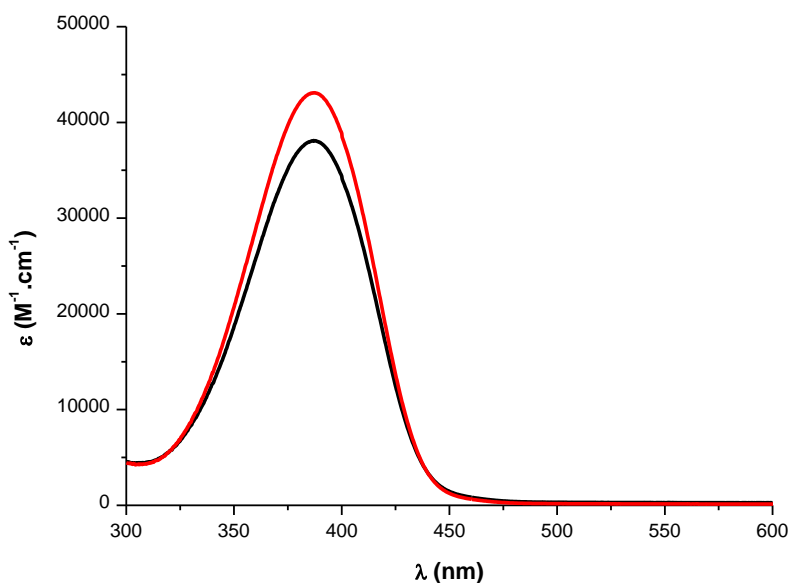
2) Photolysis and photochemical reactivity of **PBG1** and **PBG2**

PBG1 and **PBG2** strongly absorb in the 350-450 nm range (Figure 1). This property is very useful for the use of near-UV, violet or blue LEDs where a good matching of the absorption spectrum of the PBGs with the emission spectra of the source is therefore realized. Both **PBG1** and **PBG2** exhibit high molar extinction coefficients i.e. 38100 and 43100 M⁻¹ cm⁻¹ at their maximum absorption wavelength (387 nm for both of them).

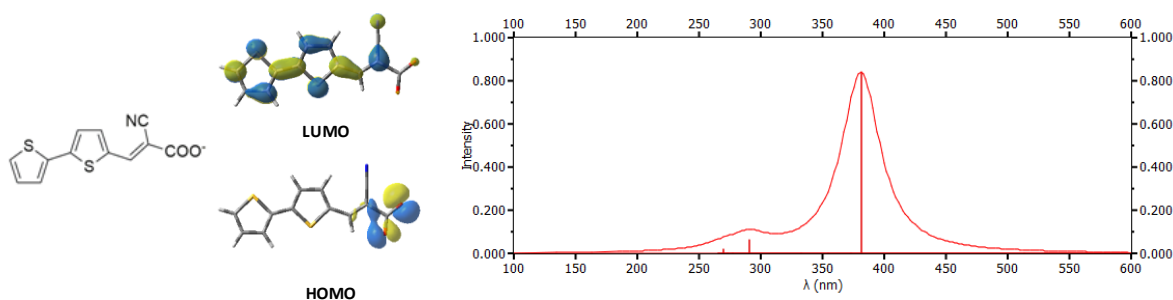
The frontier orbitals (Highest Occupied Molecular Orbital HOMO and Lowest Unoccupied Molecular Orbital LUMO) associated with the lowest energy transition were calculated at UB3LYP/6-31G* level (Figure 1B). A participation of the electron rich carboxylate moiety can clearly be observed for the HOMO while the LUMO is delocalized over the entire molecule. Accordingly, for the decarboxylated form (noted C2 in Scheme 2) a different UV-vis spectrum is expected (see below for the photolysis experiments). The calculated UV-vis absorption spectrum is in excellent agreement with the experimental one (Figure 1A vs. 1B).

Figure 1. (A) Comparison of the UV-visible spectra of (1) PBG1 and (2) PBG2 in methanol; (B) HOMO and LUMO for the deprotonated (*E*)-3-(2,2'-bithiophen-5-yl)-2-cyanoacrylic acid chromophore and theoretical UV-vis absorption spectrum at UB3LYP/6-31G* level.

(A)



(B)



Samples containing 2.4×10^{-6} M of PBG1 and 10^{-5} M of PBG2 were prepared in methanol and then irradiated with a LED@385nm (Intensity = $500 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) for 5, 20 and 60 min. The UV-vis spectra were taken after each irradiation time. Interestingly, a clear and significant photolysis is found for both PBG1 and PBG2 as shown in Figure 2A: the maximum absorption wavelength λ_{max} shifted from 390 nm (before irradiation) to 369 nm (after 60 min of irradiation). In Figure 2B, the UV visible absorption spectrum of the decarboxylated form of PGB1 or PBG2 (noted **C2** in Scheme 2) is very similar to those of the photoproduct generated after photolysis of PBG1 or PBG2 showing that a decarboxylation of the chromophore moiety occurs (see also the FTIR results below). This photoproduct cannot be ascribed to the *Z*-isomer generated after a photoisomerization process

(Scheme 3) i.e. the Z and E forms exhibiting very similar absorption spectra, no significant change of the maximum absorption wavelength would be expected in photolysis experiments if only photoisomerization occurs.

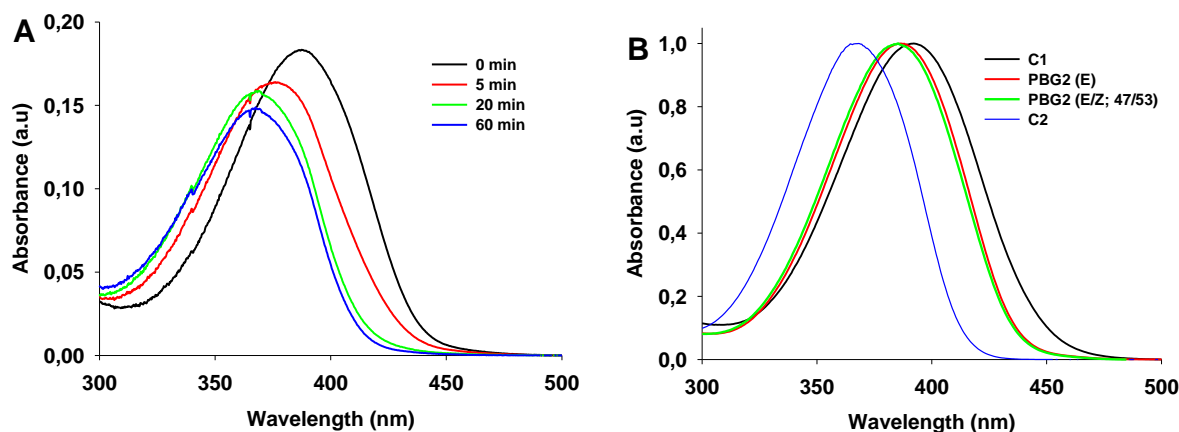
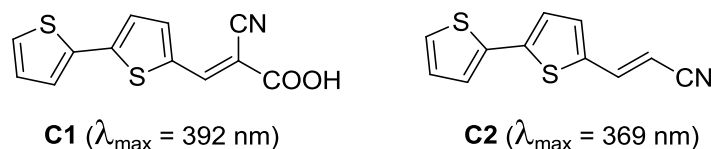
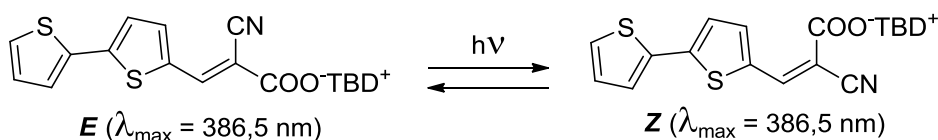


Figure 2. UV-visible spectra of (A) PBG1 (2.4×10^{-6} M) in methanol as a function of the irradiation times upon LED@385nm ($500 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) (B) PBG derivatives (See in Scheme 2).



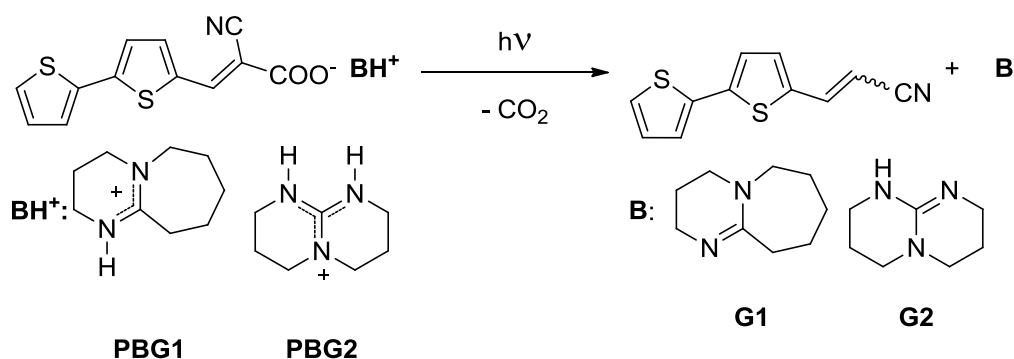
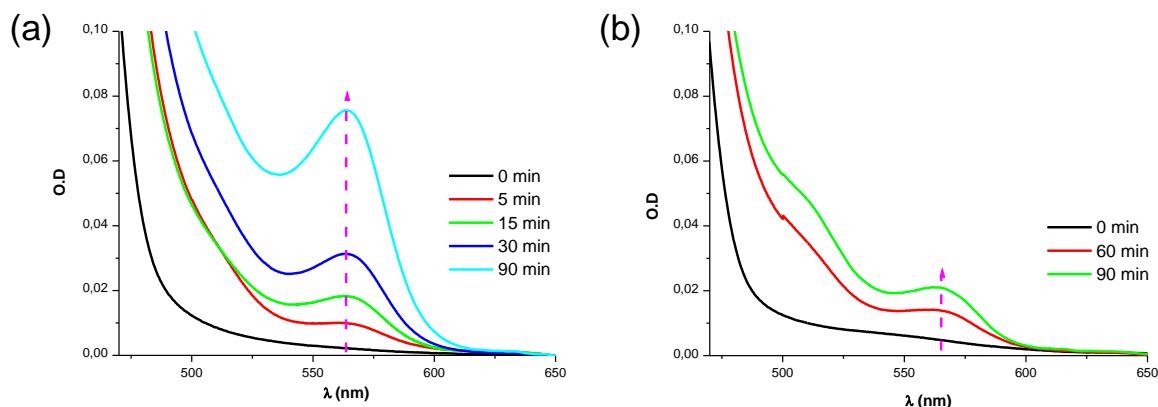
Scheme 2. Structures of the starting chromophore and the decarboxylated chromophore in the photobases.



Scheme 3. Chemical structures of PBG2 isomers E/Z.

Upon addition of Phenol Red as pH indicator in the irradiated solutions of PBG1 or PBG2, a new band appeared at 562 nm (Figure 3). The peak intensity increased with the irradiation time. According to literature data, this new band can be safely assigned to the Phenol Red deprotonated form. Without irradiation, this band does not obviously appear. These experiments clearly support the generation of the photobase under irradiation. The proposed mechanism is depicted in Scheme 4. As supported by the steady state photolysis (see above), the release of CO₂ observed at 2200 cm^{-1} by FTIR in photopolymerization experiments (see below) and the behavior of other families of photobase generators^{7, 13-20}, the decarboxylation is likely the primary photochemical process.

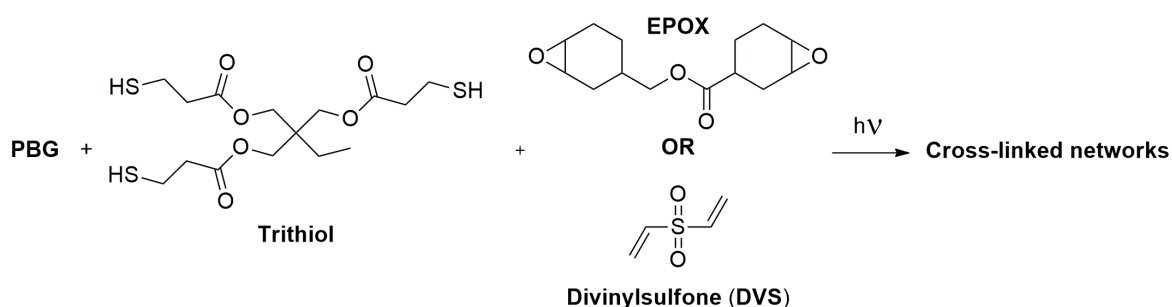
Figure 3. UV-visible spectra of (a) PBG1 (9.2×10^{-4} M) or (b) PBG2 (10^{-3} M) in methanol as a function of the irradiation times upon exposure to a LED@385nm (500 mW.cm^{-2}); a Phenol Red was added after the irradiation of each solution.



Scheme 4. Proposed photochemical mechanisms for the investigated Photobase Generators (PBG) upon LED irradiation.

3) Thiol/epoxy or thiol/vinylsulfone polymerization using PBG

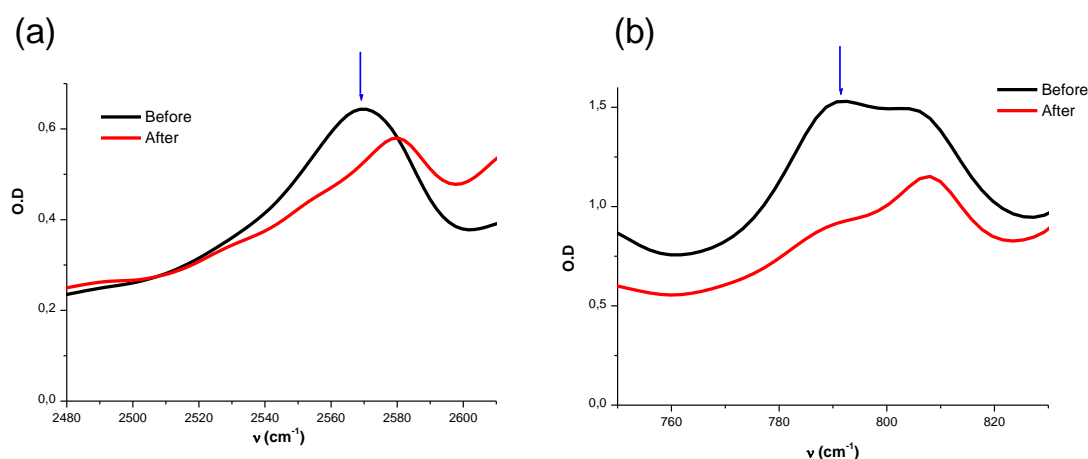
Due to the formation of a base, a thiol/epoxy mixture is expected to be cured in the presence PBG1 or PBG2 upon LED irradiation thanks to the ring-opening addition of thiolate anions to the epoxy groups (Scheme 5). Indeed, thiolate anions must be generated by the deprotonation reactions of thiols in the presence of a base.



Scheme 5. Use of Photobase Generator (PBG) for two different examples of base catalyzed polymerization processes (a) epoxy/thiol and (b) thiol/vinylsulfone upon LED irradiation.

As shown in Figure 4 and Table 1, high conversions of both the epoxy and thiol functions (followed at 790 and 2570 cm^{-1} respectively) in laminated 100 μm thick films are found in the presence of PBG1 or PBG2 (6% w/w) upon exposure to LED@385 nm or LED@405 nm. A new peak at 2200 cm^{-1} increased continuously during the irradiation in agreement with the decarboxylation reaction of the PBG (Scheme 4). Tack free polymer films were obtained. The performance of PBG2 is better as higher conversions are reached despite shorter irradiation times. This can be ascribed to the fact that TBD ($\text{pK}_a = 26.03$ in ACN [13]) is a base stronger than DBU ($\text{pK}_a = 24.3$ in CAN [13], thereby facilitating the polymerization.

Figure 4. Characteristic epoxy and thiol peaks before and after photopolymerization of a trithiol/Epox mixture (51/49 % w/w) in presence of PBG1 (6% wt) under LED@385nm (500 mW.cm⁻²) 90 min; (a) Thiol function (b) Epoxy function.



Another example of a base catalyzed process can be given for the reaction of thiol with vinyl group i.e. thiol/divinylsulfone (DVS) formulations (Scheme 5) were also cured here under LED irradiation (90 min using a LED@385 nm).

Table 1. Functional group conversions upon LED irradiation for thiol/epoxy polymerizations.

Polymerization	PBG1 (6 % wt)		PBG2 (6 % wt)	
	Thiol/epoxy		Thiol/Epoxy	
Function	Thiol	Epoxy	Thiol	Epoxy
Time (min) @385 nm	90		49	
Conversion (%) @385 nm	67	65	90	75
Time (min) @405 nm	90			
Conversion (%) @405 nm	70	43		

Conclusion:

In the present paper, two new photobase generators with good absorption properties in the 350-450 nm range were proposed. The release of the base was clearly observed after a photo-decarboxylation process. The proposed PBGs were efficient to catalyze the curing of epoxy/thiol or thiol/vinylsulfone formulations upon LED lights at 385 and 405 nm. Other PBGs are under investigation.

Experimental Part:**1) FTIR procedure:**

The conditions of photopolymerization experiments are given in the figure captions. The photosensitive formulations were deposited (100 μm thick) between two polypropylene films for irradiation with the LEDs. The evolution of the epoxy group content of EPOX, the thiol content of the Trithiol and the vinyl ether content of DVS were continuously followed by real time FTIR spectroscopy (JASCO FTIR 4100) at about 790 cm^{-1} [21], 2570 cm^{-1} [22] and 3100 cm^{-1} [9], respectively.

The final conversions can be evaluated from the area of these peaks according to:

$$\text{Conv}(\%) = (A_0 - A_t) / A_0 * 100$$

Where A_0 and A_t stand for the area of the peak before irradiation and at a given time t , respectively.

2) UV-vis spectroscopy:

UV-Vis experiments were performed using a UV-Vis spectrophotometer (JASCO V730). Sample solutions were analyzed in quartz cuvettes with 1 cm path lengths. Data was collected in absorbance mode with a bandwidth of 1 nm and a scan speed of 400 nm/min.

3) Other chemicals:

EPOX, Divinylsulfone and trithiol (Scheme 3) were obtained from Sigma-Aldrich and used with the best purity available.

References:

- [1] a) J. P. Fouassier, J. Lalevée and (Eds), *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency*, John Wiley & Sons, Weinheim, 2013; b) J.-P. Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and Applications*, Hanser, Munich, 1995; c) K. Dietliker, *A Compilation of Photoinitiators Commercially Available for UV Today*, SITA Technology Limited, London, 2002; d) R. S. Davidson, *Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing*, Sita Tecnology Limited, London, 1999; e) J. V. Crivello, K. Dietliker and G. Bradley, *Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerisation*, John Wiley & Sons, Chichester, 1999.
- [2] M.G. Ivan, J.C. Scaiano, in *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials*, N.S. Allen, Eds, Wiley, USA, 479-508, 2010.
- [3] T. Sasaki, S. Hashimoto, N. Nogami, Y. Sugiyama, M. Mori, Y. Naka, K.V. Le. *Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 5580-5585.
- [4] S. K. Lee, B. J. Jung, T. Ahn, I. Song, H. K. Shim. *Macromolecules*. 2003, 36, 9252-9256.
- [5] H. Yaguchi, T. Sasaki. *Macromolecules*. 2007, 40, 9332-9338.
- [6] K. Mizoguchi, T. Higashihara, M. Ueda. *Macromolecules*. 2009, 42, 1024-1030.
- [7] X. Zhang, W. Xi, C. Wang, M. Podgórski, C. N. Bowman. *ACS Macro Lett.* 2016, 5, 229-233.
- [8] K. Arimitsu, R. Endo. *Chem. Mater.* 2013, 25, 4461-4463.
- [9] S. Chatani, T. Gong, B.A. Earle, M. Podgórski, C.N. Bowman. *ACS Macro Lett.* 2014, 3, 315-318.
- [10] B. Cohen, D. Huppert. *J. Phys. Chem. A*. 2002, 106, 1946-1955.
- [11] K. Akulov, R. Simkovitch, Y. Erez, R. Gespshtein, T. Schwartz, D. Huppert. *J. Phys. Chem. A*. 2014, 118, 2470-2479.
- [12] Y. Xie, H. L. Luk, X. Yang, K. Glusac. *J. Phys. Chem. B*. 2015, 119, 2498-2506.
- [13] X. Sun, J. P. Gao, Z. Y. Wang. *J. Am. Chem. Soc.* 2008. 130, 8130-8131.
- [14] K. Arimitsu, R. Endo, *J. Photopol. Sci. Tech.*, 23, 135-136, 2010
- [15] K. Dietliker, R. Hüsler, J.L. Birbaum, S. Ilg, S. Villeneuve, K. Studer, T. Jung, J. Benkhoff, H. Kura, A. Matsumoto, H. Oka, *Prog. Org. Coatings*, 2007, 58, 146-157.
- [16] K. Dietliker, A. Braig, A. Ricci, *Photochemistry*, 2010, 38, 344-368.
- [17] Xiaoqing Dong, Peng Hu, Guigang Zhu, Zhiqian Li, Ren Liu and Xiaoya Liu, *RSC Adv.*, 2015, 5, 53342-53348.
- [18] Hua Chen, Jinliang Yang, Dongfang Guo, Liyuan Wang, Jun Nie, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2012, 232, 57-63
- [19] Gorkem Yilmaz, Birol Iskin, Faruk Yilmaz, Yusuf Yagci, *ACS Macro Lett.*, 2012, 10, 1212-1215
- [20] H. Salmi, X. Allonas, C. Ley, A. Defoin and A. Ak, *Polym. Chem.*, 2014, 5, 6577-6583.
- [21] N. Zivic, M. Bouzrati-Zerelli, S. Villotte, F. Morlet-Savary, C. Dietlin, F. Dumur, D. Gignes, J. P. Fouassier, J. Lalevée. *Polym. Chem.* 2016, 7, 5873-5879.
- [22] P. Xiao, F. Dumur, B. Graff, J. P. Fouassier, D. Gignes, J. Lalevée. *Macromolecules*. 2013. 46, 6744-6750.

Partie 4:

De nouveaux photoamorceurs pour le domaine dentaire

Les silylglyoxylates: une nouvelle classe de photoamorceurs pour la polymérisation radicalaire dans le domaine dentaire

Les silylglyoxylates: une nouvelle classe de photoamorceurs pour la polymérisation radicalaire dans le domaine dentaire

Pour ce chapitre, un article a été soumis au journal *Macromolecules*. Un résumé en français présentera les objectifs et résultats principaux et sera suivi de l'article en anglais.

1. Introduction

Les mécanismes de photopolymérisation radicalaire des résines méthacryliques ont été largement établis par le passé en présence de systèmes photoamorceurs (PA) mono, bi ou tri-composants ^[1].

Pour les systèmes à deux ou trois composants, de nombreuses avancées ont été réalisées dans le domaine du visible ^[2-4].

Cependant, pour les systèmes monocomposants (i.e. photoamorceur de Type I), très peu de systèmes ont présenté une efficacité à amorcer les réactions de polymérisation radicalaire sous lumière visible. Plusieurs PA ont été reportés dans la littérature ^[5-25] et ont montré un processus d'amorçage photochimique grâce à une coupure homolytique de la liaison C-C, C-O, C-Si ...

L'utilisation de PA capables de générer des radicaux germyles ^[26-31] ou silyles ^[32-40] est considérée parmi les avancées les plus prometteuses. En effet, ces derniers ont prouvé une forte réactivité à amorcer les réactions de polymérisation radicalaire des résines acryliques et méthacryliques ^[41-42]. Ceci est dû à la forte réactivité de ces radicaux à s'additionner sur les doubles liaisons C=C.

De nos jours, le développement de PA efficace sous irradiation avec des diodes électroluminescentes (LED) visibles est un enjeu important. En effet, les PA visibles peuvent être utiles dans différents domaines industriels telle que les revêtements, les adhésifs, la stéréolithographie, l'impression 3D, les colles chirurgicales ...

Plus particulièrement, l'utilisation de systèmes PA et de LED visibles dans le domaine dentaire est requise. De ce fait, ce domaine est en perpétuelle recherche de systèmes PA efficaces sous irradiation visible, de part la faible nocivité de l'insolation à cette région spectrale (il est à rappeler que l'UV est considéré comme cancérigène et ne pourra donc pas être utilisé in situ).

Dans ce chapitre, une nouvelle classe de PA (les silylglyoxylates) est proposée pour la première fois en tant que PA visible. Leurs performances ont été évaluées et comparées à celles d'un PA de référence dans le visible et plus particulièrement dans le domaine dentaire (la camphorquinone).

2. Les structures étudiées

Le méthyl benzoylformate (MBF) (**Schéma 1**) est un PA dont l'absorption est située en dessous de 350 nm (**Figure 1**). De part sa faible absorption dans le visible, le MBF ne pourra pas être utilisé dans le domaine dentaire.

Afin de décaler l'absorption dans le visible, des substituants appropriés ont été greffés sur une structure glyoxylate. Le *tert*-butyl(*tert*-butyldiméthylsilyl) glyoxylate (DKSi) (**Schéma 1**) sera étudié en détails dans ce chapitre. La relation structure/réactivité/efficacité sera établie. Les performances de ce nouveau PA (silylglyoxylate) seront comparées à celles de la camphorquinone (CQ) (**Schéma 1**).

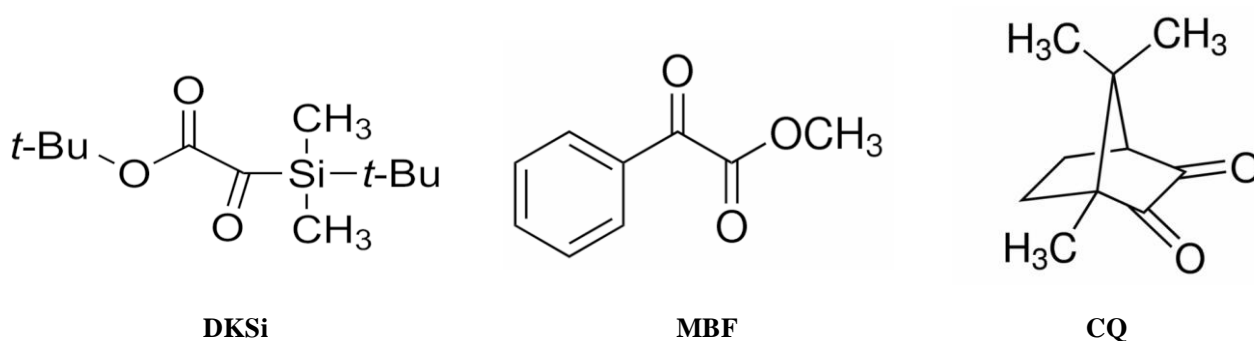
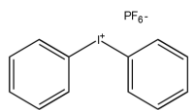
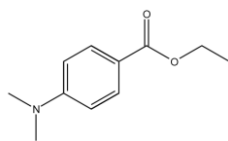
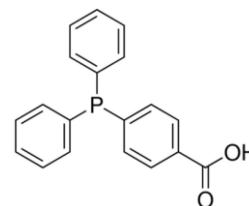


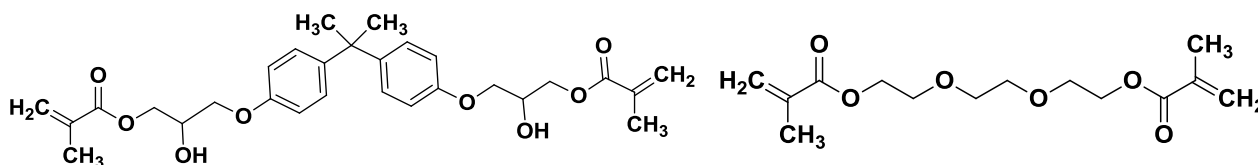
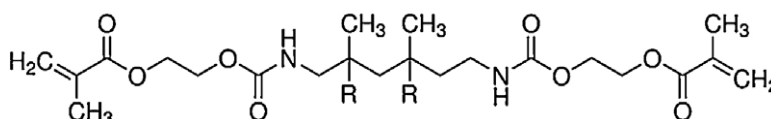
Schéma 1: Structures des composés étudiés.

Le **schéma 2** regroupe les monomères ainsi que les additifs utilisés dans les monomères pour lesquels les cinétiques de polymérisation radicalaire ont été suivies. Le diphenyliodonium hexafluorophosphate (Iod), l'éthyldiméthylaminobenzoate (EDB) et l'acide (4-diphényl phosphinobenzoïque) (4DPPBA) ont été fournis par Sigma Aldrich. Un mélange de 2,2-bis-[4-(méthacryloxy-2-hydroxy-propyl)-phényl]-propane (BisGMA) et de triéthylène glycol diméthacrylate (TEGDMA) ainsi qu'une résine uréthane diméthacrylate ont été utilisés comme monomères modèles pour l'étude de la polymérisation radicalaire.

Additifs

Diphényliodonium hexafluorophosphate
(Iod)Ethyl 4-(diméthylamino) benzoate
(EDB)Acide (4-diphényl phosphinobenzoïque)
(4DPPBA)

Monomères méthacryliques

2,2-bis-[4-(méthacryloxy-2-hydroxy-propyl)-phényl]-propane
(Bis GMA) : 70%Triéthylène glycol diméthacrylate
(TEGDMA) : 30%R = H or CH₃ (~1:1)

Uréthane diméthacrylate (UDMA)

Schéma 2: Structures chimiques des composés utilisés.

3. Les propriétés d'absorption

Les spectres d'absorption UV-visible du DKSi, MBF et CQ sont présentés dans la **Figure 1**. DKSi est caractérisé par un large spectre d'absorption dans le visible avec un coefficient d'extinction molaire maximum de $110 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 420 nm.

DKSi présente un coefficient d'extinction molaire de $80 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 470 nm vs $40 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour la camphorquinone à la même longueur d'onde (**Figure 1**). De plus, le spectre d'absorption du DKSi montre le meilleur recouvrement avec le spectre d'émission de la LED utilisée en dentisterie @ 477 nm (Smart Lite Focus).

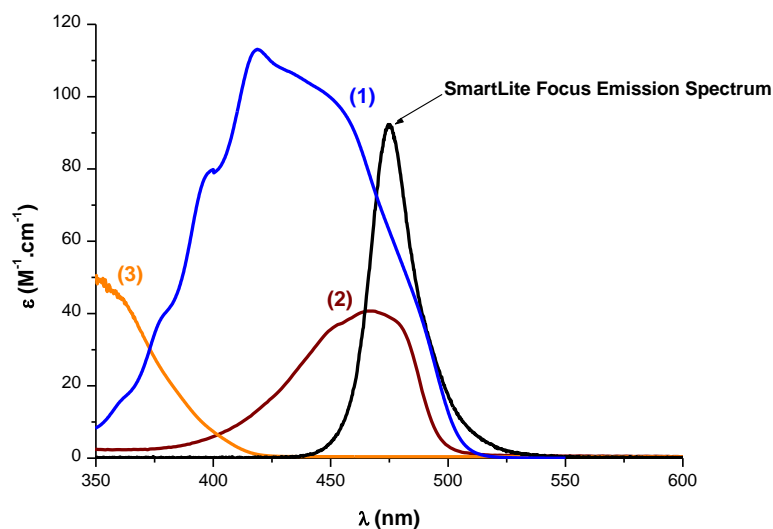


Figure 1: Spectres d'absorption UV-visible des structures étudiées ((1) DKSi; (2) CQ; (3) MBF) et recouvrement avec le spectre d'émission de la LED de dentisterie.

Afin de comprendre l'origine du déplacement bathochrome remarqué pour DKSi comparé à MBF, la simulation des orbitales moléculaires est d'une grande utilité. En effet, les résultats de la simulation montrent que l'introduction d'un atome de silicium en position alpha du carbonyle a pour effet de décaler l'absorption vers la région du visible. Ce résultat s'explique par la nouvelle bande $n \rightarrow \pi^*$ observée pour DKSi à $\lambda > 400$ nm (**Figure 2C**). L'atome de silicium (Si) influe sur la délocalisation de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée ou «Highest Occupied Molecular Orbital» (HOMO) ainsi que l'orbitale moléculaire la plus basse vacante ou «Lowest Unoccupied Molecular Orbital» (LUMO) (**Figure 2A**). La participation de l'atome de Si à la HOMO et LUMO réduit le gap entre ces deux orbitales et explique de ce fait le décalage vers les longueurs d'onde du visible constaté pour DKSi ($\Delta_{\text{HOMO-LUMO}} = 4.19$ eV).

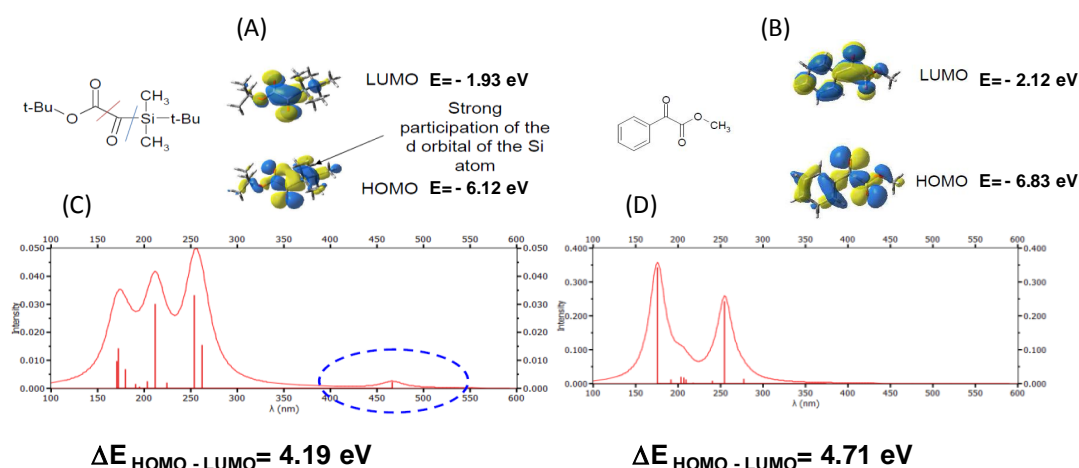


Figure 2: Les orbitales moléculaires impliquées (HOMO et LUMO) de (A) DKSi (B) MBF et les énergies minimales de transition pour (C) DKSi (D) MBF.

4. Efficacité en photopolymérisation radicalaire

4.1. Polymérisation d'échantillons minces (20 μm)

La cinétique de polymérisation des fonctions méthacrylates en présence du DKSi seul en formulation, en laminé et sous irradiation avec une LED à 477 nm présente une vitesse de polymérisation rapide et un taux de conversion (CF) en fonctions méthacrylates de 40% (**Figure 3.a**). Ce résultat est très intéressant vu que très peu de systèmes de Type I se caractérisent par une telle réactivité sous irradiation visible. En ajoutant une amine, l'efficacité du système est améliorée (CF de 60%) (**Figure 3a**).

Comme les systèmes DKSi et DKSi/EDB ont été efficaces pour amorcer les réactions de polymérisation radicalaire du BisGMA-TEGDMA en laminé, leurs performances ont été également évaluées sous air et sous irradiation avec une LED à 477 nm (**Figure 3b**).

En raison de la forte inhibition par l'oxygène, DKSi seul montre une faible réactivité à amorcer la réaction de polymérisation du BisGMA-TEGDMA sous air. Cependant, les systèmes DKSi/EDB et DKSi/EDB/Iod présentent une bonne efficacité d'amorçage sous air (CF de 25% et 35% respectivement).

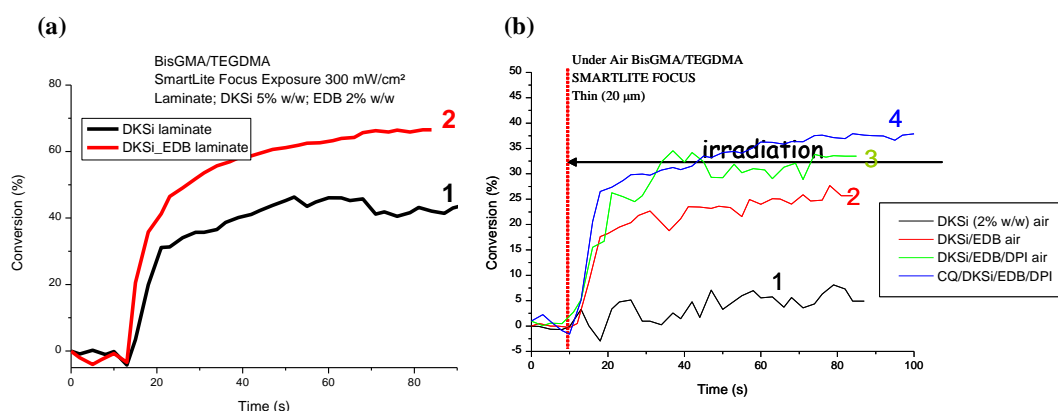


Figure 3: Profils de PhotoPolymérisation des fonctions méthacrylates (a) en laminé en présence de (1) DKS_i (5% w) (2) DKS_i/EDB (5%/2% w/w) (b) sous air en présence de (1) DKS_i (2% w) (2) DKS_i/EDB (2%/1.4% w/w) (3) DKS_i/EDB/Iod(2%/1.4%/1.6% w/w) (4) DKS_i/EDB/Iod/CQ (2%/1.4%/1.6%/1.8% w/w) sous irradiation avec une LED à 477 nm (300 mW.cm⁻²); épaisseur du film = 20 μm).

4.2. Polymérisation d'échantillons épais (1.4 mm)

Contrairement à CQ, DKS_i est un PA qui se caractérise par un comportement de Type I. La camphorquinone est en effet un photoamorceur de Type II qui nécessite la présence d'un co-amorceur (habituellement une amine). Seul en formulation, DKS_i est capable d'amorcer efficacement une réaction de polymérisation radicalaire sous irradiation avec une LED de dentisterie, sous air et en échantillon relativement épais (1.4 mm) (**Figure 4.B**) avec un taux de conversion final en fonction méthacrylate de 60%.

En outre, les systèmes deux composants DKS_i/EDB et CQ/EDB présentent des réactivités proches (**Figure 4.C**). Cependant, des propriétés de blanchiment plus intéressantes sont observées en présence de DKS_i/EDB comparé à CQ/EDB. Cet effet peut favoriser l'utilisation de ce système dans le domaine de la dentisterie.

Le système trois composants DKS_i/EDB/Iod reste le plus efficace dans les mêmes conditions opératoires avec une CF très élevée de 80% (**Figure 4.A**).

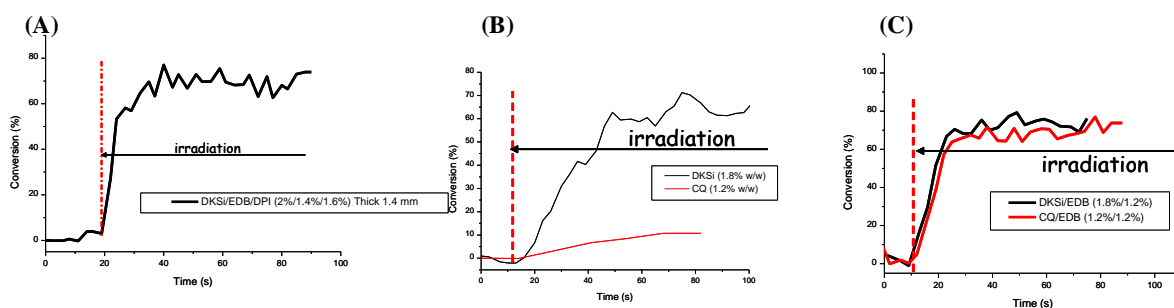


Figure 4: Profils de photopolymérisation sous air des fonctions méthacrylates en présence de (A) DKSi/EDB/Iod (2%/1.4%/1.6% w/w) (B) DKSi (1.8% w) et CQ (1.2% w) (C) DKSi/EDB (1.8%/1.2% w/w) et CQ/EDB (1.2%/1.2% w/w) sous irradiation avec une LED à 477 nm ($80 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$); épaisseur du film = 1.4 mm.

4.3. Polymérisation d'échantillons très épais (6 mm) en présence de phosphine

La pénétration faible de la lumière est souvent une limitation forte pour la photopolymérisation d'échantillons épais. Cependant, l'obtention de polymères plus épais (6 mm) sous irradiation avec une LED à 455 nm est désormais possible en présence des nouveaux systèmes PA proposés: CQ/4DPPBA et DKSi/4DPPBA.

Néanmoins, la réactivité de DKSi/4DPPBA est beaucoup plus intéressante que CQ/4DPPBA car la vitesse de polymérisation est plus élevée et la conversion finale est également meilleure (60% de CF après seulement 40 secondes d'irradiation pour DKSi/4DPPBA vs 50% pour CQ/4DPPBA pour 300 secondes d'irradiation) (**Figure 5**).

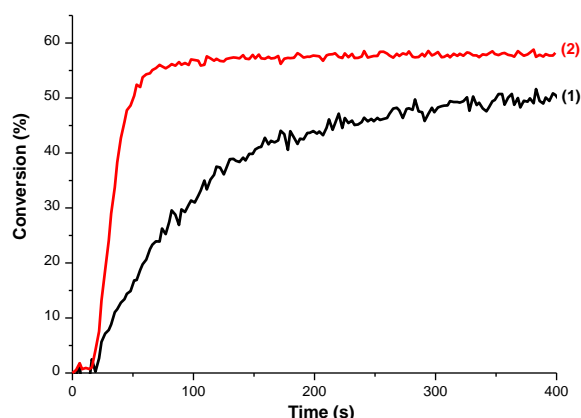


Figure 5: Profils de photopolymérisation sous air des fonctions méthacrylates (UDMA), en présence de (1) CQ/4DPPBA (0.5%/0.5% w/w) (2) DKSi/4DPPBA (0.5%/0.5% w/w) sous irradiation avec une LED à 455 nm (110 mW.cm^{-2}); épaisseur du film = 6 mm.

5. Conclusion

Une nouvelle classe d'amorceurs de Type I dans le visible est ici présentée dans ce chapitre en tant que PA efficace pour l'amorçage de réaction de polymérisation radicalaire. Avec le DKSi et sous une irradiation bleue (LED à 455 nm, 477 nm), la polymérisation d'échantillons minces (en laminé et sous air) et aussi épais (jusqu'à 6 mm) est possible.

DKSi a montré une réactivité excellente et un comportement de Type I rarement rencontré pour les PA efficaces sous irradiation visible. De plus, d'excellentes propriétés de blanchiment sont observées en présence de ce nouveau système PA.

Les propriétés photochimiques et de blanchiment de DKSi ainsi que les mécanismes réactionnels en présence de ce dernier ont été élucidés et sont présentés en détails dans l'article associé.

Références:

- [1] J.P. Fouassier, J. Lalevée. *Photoinitiators for Polymer Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**, 367-397.
- [2] M. Bouzrati-Zerelli, M. Maier, C.P. Fik, C. Dietlin, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, J.E. Klee, J. Lalevée. *Polym. Int*, **2016**, 66, 504-511.
- [3] H. Mokbel, F. Dumur, B. Graff, C.R. Mayer, D. Gigmes, J. Toufaily, T. Hamieh, J.P. Fouassier, J. Lalevée. *Macromol. Chem. Phys.*, **2014**, 215, 782-790.
- [4] M. Bouzrati-Zerelli, N. Zivic, F. Dumur, D. Gigmes, B. Graff, J.P. Fouassier, J. Lalevée. *Polym. Chem.*, **2017**, 8, 2028-2040.
- [5] K. Dietliker. *A Compilation of Photoinitiators: Commercially Available for UV Today*, SITA Technology Ltd.: Edinburgh, London, **2002**.
- [6] S.P. Pappas. *UV-Curing: Science and Technology*, Tech. Mark. Corp. Stamford, 1986, Plenum Press New-York, **1992**.
- [7] J.P. Fouassier, J.F. Rabek. *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, Eds., Chapman & Hall, London, **1993**.
- [8] J.P. Fouassier. Photoinitiation, *Photopolymerization and Photocuring*. Hanser Publishers, Munich, **1995**.
- [9] D.C. Neckers. *UV and EB at the Millennium*. Sita Technology Ltd, London, **1999**.
- [10] R.S. Davidson. *Exploring the Science, Technology and Application of UV and EB Curing*. Sita Technology Ltd, London, **1999**.
- [11] M.K. Mishra, Y. Yagci. *Handbook of Vinyl Polymers*, Eds., CRC Press, **2008**.
- [12] N.S. Allen. *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials*, Eds, Wiley, USA, **2010**.
- [13] W.A. Green. *Industrial photoinitiators*, CRC Press, Boca Raton, **2010**.
- [14] J.V. Crivello, K. Dietliker. *Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Photopolymerization*, G Bradley Ed., Wiley, vol III, **1999**.
- [15] W. Schnabel. *Polymer and Light*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [16] M.U. Kahveci, A.G. Gilmaz, Y. Yagci. Photoinitiated Cationic Polymerization: Reactivity and Mechanistic Aspects, in *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials*, Eds., Wiley, USA, **2010**.
- [17] Y. Yagci, S. Jockusch, N.J. Turro. *Macromolecules.*, **2010**, 43, 6245-6260.
- [18] T. Urano. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2003**, 16, 129-156.

- [19] W. Schnabel. Lasers in *Polymer Science and Technology*, Fouassier, J.P.; Rabek, J.F. Eds., CRC Press, Boca Raton, vol. II, 95-143, **1990**.
- [20] J. Lalevée, J.P. Fouassier. *Dye Photosensitized Polymerization Reactions: Novel Perspectives*, RSC Photochemistry Reports, Albin, A.; Fasani, E. Eds., Photochemistry: London, United Kingdom, **2015**, 42, 215-232.
- [21] J.E. Klee, M. Maier, C.P. FIK. *Applied Photochemistry in Dental Materials: From Beginnings to State of the Art, in Dyes and Chromophores in Polymer Science*, Lalevée, J.; Fouassier, J.P. Eds., ISTE Wiley, London, **2015**.
- [22] S. Doran, O.S. Taskin, M.A. Tasdelen, Y. Yagci. In *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, Lalevée, J.; Fouassier, J.P. Eds., ISTE Wiley, London, **2015**.
- [23] B. Strehmel, T. Brömme, C. Schmitz, K. Reiner, S. Ernst, D. Keil. NIR-Dyes for Photopolymers and Laser Drying in the Graphic Industry, in *Dyes and chromophores in Polymer Science*, Lalevée, J.; Fouassier, J.P. Eds., ISTE Wiley, London, **2015**.
- [24] J. Lalevée, J.P. Fouassier. Trends in Dye Photosensitized Radical Polymerization Reactions in *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, Lalevée, J.; Fouassier, J.P. Eds., chap. 1, ISTE Wiley, London, **2015**.
- [25] J. Crivello. Sensitization of Cationic Photopolymerizations, in *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, Lalevée, J.; Fouassier, J.P. Eds., ISTE Wiley, London, **2015**.
- [26] N. Moszner, U.K. Fischer, B. Ganster, R. Liska, V. Rheinberger. *Dent. Mater. Off. Publ. Acad. Dent. Mater.*, **2008**, 24, 901-907.
- [27] B. Ganster, U.K. Fischer, N. Moszner, R. Liska. *Macromol. Rapid Commun.*, **2008**, 29, 57-62.
- [28] J. Lalevée, X. Allonas, J.P. Fouassier. *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, 469, 298-303.
- [29] M.A. Tehfe, N. Blanchard, C. Fries, J. Lalevée, X. Allonas, J.P. Fouassier. *Macromol. Rapid Commun.*, **2010**, 31, 473-478.
- [30] Y.Y. Durmaz, M. Kukut, N. Moszner, Y. Yagci. *Macromolecules*, **2009**, 42, 2899-2902.
- [31] M. El-Roz, J. Lalevée, X. Allonas, J.P. Fouassier. *Macromolecules*, **2009**, 42, 8725-8732.
- [32] J. Lalevée, N. Blanchard, A.C. Chany, M. El-Roz, R. Souane, B. Graff, X. Allonas, J.P. Fouassier. *Macromolecules*, **2009**, 42, 6031-6037.
- [33] J. Lalevée, N. Blanchard, M. El-Roz, X. Allonas, J.P. Fouassier. *Macromolecules*, **2008**, 41, 2347-2352.
- [34] J. Lalevée, N. Blanchard, M.A. Tehfe, C. Fries, F. Morlet-Savary, D. Gignes, J.P. Fouassier. *Polym. Chem.*, **2011**, 2, 1077-1084.

- [35] N. Arsu, G. Hizai, Y. Yagci. *Macromol. Rev.*, **1995**, 1257-1259.
- [36] J. Lalevée, M. El-Roz, F. Morlet-Savary, B. Graff, X. Allonas, J.P. Fouassier. *Macromolecules*, **2007**, 40, 8527-8530.
- [37] J. Lalevée, A. Dirani, M. El-Roz, X. Allonas, J.P. *Macromolecules*, **2008**, 41, 2003-2010.
- [38] J. Ohshita, J. Matsukawa, M. Hara, A. Kunai, S. Kajiwara, Y. Ooyama, Y. Harima, M. Kakimoto. *Chem. Lett.*, **2008**, 37, 316-317.
- [39] D.L. Versace, M.A. Tehfe, J. Lalevée, J.P. Fouassier, V. Casarotto, N. Blanchard, F. Morlet-Savary. *J. Phys. Org. Chem.*, **2011**, 24, 342-350.
- [40] M. Yamaji, T. Mikoshiba, S. Masuda. *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 438, 229-233.
- [41] J. Lalevée, M. El roz, X. Allonas, J.P. Fouassier. On the silyl radical chemistry in photopolymerization reactions, in *Organosilanes: Properties, Performance and Applications*, Wyman, E. and Skief, M.C. Eds., Nova Science Publishers, Hauppauge (NY), chap. 6, **2009**.
- [42] J. Lalevée, J.P. Fouassier. Overview of radical initiation in *Handbook of Radical Chemistry & Biology*, Studer, A.; Chatgililoglou, C. Eds, vol. 1, chap. 2, Wiley, **2012**.

Submitted paper to Macromolecules

Silyl Glyoxylates as a new Class of high Performance Photoinitiators: blue LED induced Polymerization of Methacrylates in thin and thick Films

Mariem Bouzrati-Zerelli,^a Julie Kirschner,^a Christoph P. Fik,^b Maximilian Maier,^b Celine Dietlin,^a Fabrice Morlet-Savary,^a Jean Pierre Fouassier,^l Jean-Michel Becht,^a Joachim E. Klee,^{b*} and Jacques Lalevée^{a*}

a) Institut de Science des Matériaux de Mulhouse IS2M, UMR CNRS 7361, UHA, 15, rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse Cedex, France.

b) DENTSPLY DeTrey, *De-Trey-Straße 1*, Konstanz, Germany.

Corresponding authors: joachim.klee@dentsplysirona.com; jacques.lalevee@uha.fr

Abstract:

Silyl glyoxylates are proposed here as a new class of high performance Type I photoinitiators for free radical polymerization under air or in laminate (e.g. (meth) acrylates) upon exposure to different near-UV (@395; @405 nm) and blue (@477 nm) LEDs. The new proposed photoinitiators can also be used in the presence of additives that can enhance their initiating ability: an iodonium salt and an amine or a phosphine. Thin adhesives and thick composites can be obtained. The silyl glyoxylates based photoinitiating systems exhibit excellent polymerization performances upon blue LED light (@477 nm) and remarkably with exceptional bleaching properties compared to camphorquinone (CQ) based systems. Remarkably, silyl glyoxylate derivatives exhibit outstanding bleaching properties i.e. this can be highly worthwhile for the preparation of colorless polymers upon visible light. Real-time Fourier transform infrared spectroscopy (RT-FTIR) experiments are used to monitor the polymerization profiles. The involved chemical mechanisms are investigated by fluorescence, laser flash photolysis, Electron Spin Resonance (ESR) and steady state photolysis experiments. Molecular orbital calculations are also carried out. The overall excited state processes and the chemical mechanisms involved in the initiation step are detailed.

Keywords: Silyl glyoxylates, photoinitiator, radical photopolymerization, methacrylate.

Introduction:

As pointed out in early studies, the light induced free radical polymerization (FRP) of (meth)acrylates are conducted in the presence of a photoinitiating system PIS containing a photoinitiator PI alone (one-component PIS), a PI and a co-initiator e.g. an amine, a silane, an iodonium salt (two-component PIS) or a PI and 2-3 additives (three- or four-component PIS) ^[1]. The cleavable PIs working through a homolytic bond breaking are well known ^[1-17]. Such largely explored PIs involve a triplet state C-C bond breaking e.g. as in the benzoyl chromophore based compounds (α -cleavage). Later on, cleavable C-P bond containing PIs (e.g. in (bis) phosphine oxide derivatives) have been developed and have known a real success. Simultaneously and up to now, many attempts have been done to investigate other cleavable bonds and some significant success has been gained (see recent reviews in e.g. ^{[1] [9] [18-22]}): N-O, C-S, C-N, C-Cl, O-O, Si-Si, S-S, C-Ge, C-Si, C-O, S-Si, O-Si, Se-Se, etc. In many cases, the addition of a co-initiator to the PI is feasible and can enhance the initiation step efficiency ^{[1] [9] [18-22]}. The most recent and promising novel cleavable structures usable as PIs are those being able to release germyl radicals e.g. in ^[23-29] and silyl radicals e.g. in ^[30-38]. Indeed, both radicals efficiently promote FRP when added to (meth)acrylate bonds ^[39-40].

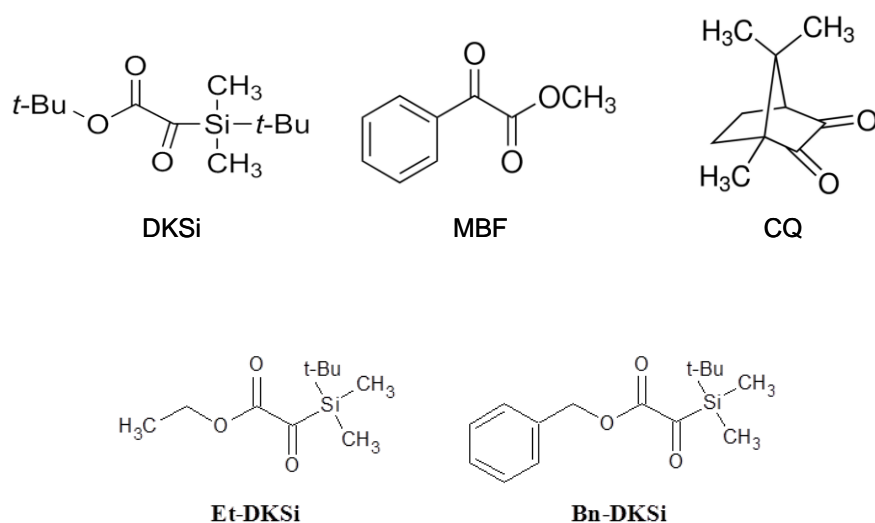
Industrial applications of photopolymerization are encountered in conventional areas such as coatings, inks, and adhesives and high-tech fields such as optoelectronics, laser imaging, stereolithography, 3D-printing and nanotechnology. Resource and energy conservation as well as environmental issues has stressed a move towards polymerization processes carried out under irradiation devices safer than UV lamps. Today, the use of low-power consumption LEDs as irradiation sources allows overcoming safety problems, cutting cost and operating with non-expensive photochemical equipments. As a consequence, the development of PIs strongly absorbing in the violet to red light range and well adapted to a LED exposure are actively searched. In particular, the photopolymerization of dental composites typically requires a PI or a PIS working under blue LED@477 nm. Therefore, there is still a need of efficient systems as discussed in recent papers e.g. ^{[18] [41-55]}.

Alkylphenylglyoxylates (APG) have been already disclosed and investigated as PIs (see e.g. in ^[2]). The photochemistry of these compounds and the chemical mechanisms involved in the acrylate polymerization are rather complex. According to the kind of APG, several pathways for the radical production were invoked ^[56-60]: minor direct Norrish I cleavage, formation of a 1,4 biradical through an intramolecular Norrish II process, intermolecular hydrogen abstraction on a H-donor or

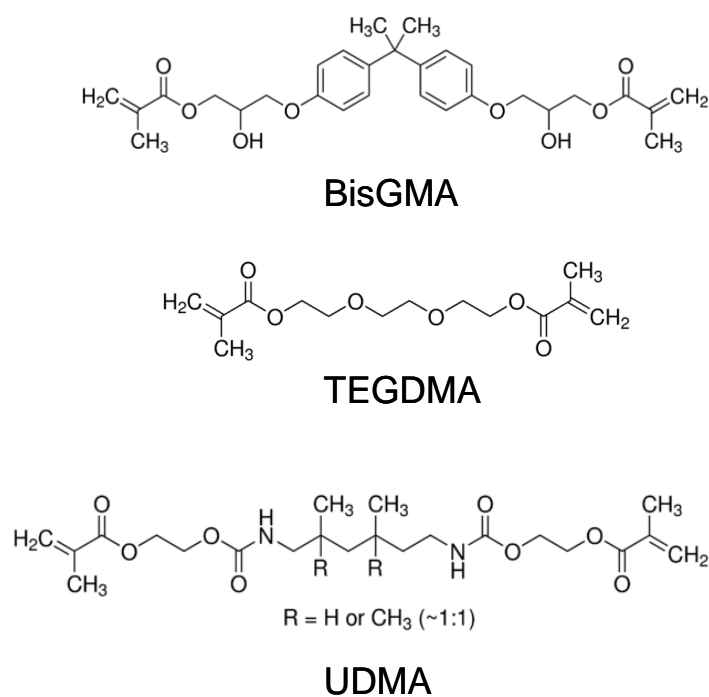
a labile hydrogen containing monomer, this last reaction being often considered as the key process in the initiation step ^[2]. One commercially available APG (Scheme 1) is the methylbenzoylformate (MBF) whose absorption is located below 350 nm. However, due to the lack of absorption in the visible range, APGs cannot be used for safer irradiation conditions requiring longer wavelength (e.g. dental materials).

The idea of this paper is to introduce an appropriate substituant (a silyl moiety) leading to novel photoinitiators exhibiting a strong bathochromic shift for blue light absorption but keeping a high photosensitivity (high dissociation quantum yield and high initiation quantum yield) for a high initiating performance under visible light exposure. Therefore, silyl glyoxylates are proposed for the first time as visible light PIs. The *tert*-butyl (*tert*-butyldimethylsilyl)glyoxylate (DKSi) shown in Scheme 1 where a silyl moiety replaces the phenyl into a APG scaffold is expected to change the light absorption properties. The involved photochemical mechanisms of DKS*i* will be investigated here in details. Then its efficiency as a novel cleavable PI is evaluated for the radical polymerization of methacrylates (bisphenol A-glycidyl methacrylate (Bis-GMA); triethyleneglycol dimethacrylate (TEGDMA) or urethane dimethacrylate (UDMA)) for both thin (20-30 μ m) and thick (1.4 mm) films under air or in laminate upon exposure to a blue LED@477nm. The addition of an iodonium salt and an amine will be tested. Comparison of the achieved performance with a reference camphorquinone (CQ) based photoinitiating system will be provided. The role of more complex PISs containing CQ, DKS*i* and additives will be outlined. The involved properties and chemical mechanisms will be studied using molecular orbital calculations, Electron Spin Resonance (ESR), UV-visible and fluorescence spectroscopies, electrochemistry, steady state experiments and laser flash photolysis.

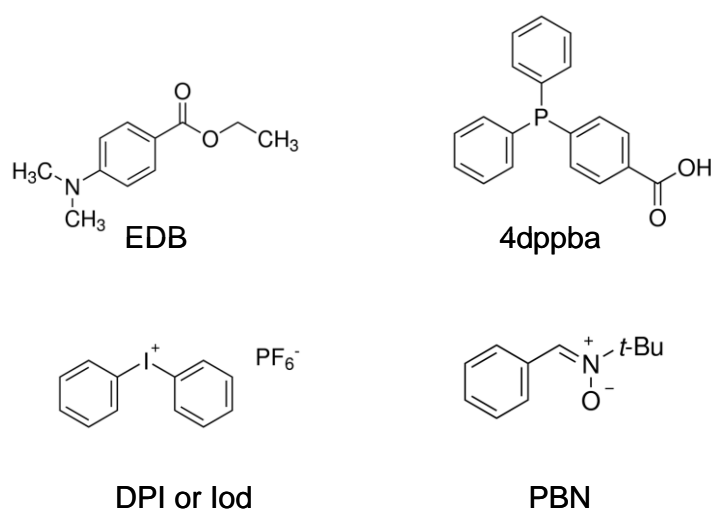
Two other silyl glyoxylate derivatives: the ethyl(*tert*-butyldimethyl)silyl glyoxylate (Et-DKS*i*) and the benzyl(*tert*-butyldimethyl)silyl glyoxylate (Bn-DKS*i*) (Scheme 1) will be also studied in this paper in order to study the associated structure/reactivity/efficiency relationship. The photopolymerization performances and the bleaching properties of these derivatives will also be characterized and compared to DKS*i*.



Scheme 1. Chemical structures of the photoinitiators: *Tert*-butyl(*tert*-butyldimethylsilyl) glyoxylate (DKSi); Methylbenzoylformate (MBF); Camphorquinone (CQ); Ethyl(*tert*-butyldimethyl)silyl glyoxylate (Et-DKSi); Benzyl(*tert*-butyldimethyl)silyl glyoxylate (Bn-DKSi).



Scheme 2A. Representative methacrylate monomers.



Scheme 2B. Other chemical compounds: EDB, DPI (or Iod), 4dppba as additives in photoinitiating systems and PBN as spin trap agent in ESR-spin trapping experiments.

Experimental

Materials:

DKSi has been prepared according to a synthetic procedure already published in the literature [61]. The synthesis of Bn-DKSi and Et-DKSi are described in the Supporting Information (SI). Camphorquinone was obtained from Aldrich and used as a representative Type II PI (Scheme 1). Ethyldimethylaminobenzoate (EDB), 4-(Diphenylphosphino)benzoic acid (4dppba) and diphenyliodonium hexafluorophosphate (DPI) were used as additives in multi-component systems (all obtained from Sigma Aldrich). Bisphenol A-glycidyl methacrylate (Bis-GMA), triethyleneglycol dimethacrylate (TEGDMA) and urethane dimethacrylate (UDMA) were obtained from Sigma-Aldrich and used with the highest purity available (Schemes 2A and 2B). The Bis-GMA/TEGDMA (70%/30% w/w) blend and UDMA resin were used as a benchmark matrix for methacrylates (e.g. representative of dental materials).

Irradiation Sources:

Several light sources were used for the irradiation of the photocurable samples: LED centered at 395 nm (M395L2–ThorLabs; ~40 mW.cm⁻²), 405 nm (M405L2–ThorLabs; ~110 mW.cm⁻²), 455 nm (M455L3–ThorLabs; ~80 mW.cm⁻²) and a blue LED@477 nm (SmartLite Focus from Dentsply Sirona ~80 mW.cm⁻² or 300 mW.cm⁻² in the selected conditions; see the emission spectrum in Figure 1) representative of dental materials usage.

Absorption and Fluorescence Experiments:

The UV-vis spectra were recorded using a JASCO V-730 UV/Vis spectrophotometer. The fluorescence properties were studied using a JASCO FP-750 Spectrofluorometer. The interaction rate constants k_q between DKSi and an additive were extracted from classical Stern-Volmer treatments ($I_0/I = 1 + k_q\tau_0[\text{additive}]$, where I_0 and I stand for the fluorescence intensity of DKSi in the absence and the presence of the additive, respectively; τ_0 stands for the lifetime of the excited DKSi in the absence of the additive; τ_0 was determined by laser flash photolysis).

Computational Procedure:

Molecular orbital calculations were carried out with the Gaussian 09 package. The electronic absorption spectra for DKSi and MBF were calculated from the time-dependent density functional theory at a B3LYP/6-31G* level of theory on the relaxed geometries calculated at a UB3LYP/6-31G* level of theory; the molecular orbitals involved in these transitions were extracted^[62-63]. The geometries were frequency checked.

ESR and ESR Spin Trapping (ESR-ST) Experiments:

ESR experiments were carried out using a Bruker EMX-plus spectrometer (X-band). The radicals were generated at room temperature upon the blue LED exposure (SmartLite Focus from Dentsply) under N₂ or air. In ESR spin trapping experiments, the radicals are trapped by phenyl-*N*-tert-butyl nitron (PBN) according to a procedure described in detail in^[64]. The ESR spectra simulations were carried out using the WINSIM software.

Redox Potentials:

The oxidation and reduction potentials (E_{ox} and E_{red} vs SCE) of DKSi were measured in acetonitrile by cyclic voltammetry with tetrabutylammonium hexafluorophosphate (0.1 M) as a supporting electrolyte (Voltalab 6 Radiometer). The free energy change ΔG for the electron transfer between DKSi and DPI was calculated from the classical eq. 1^[65]:

$$\Delta G = E_{ox} - E_{red} - E_S \text{ (or } E_T) + C \quad \text{eq.1}$$

where E_{ox} , E_{red} , E_S (or E_T), and C are the oxidation potential of DKSi, the reduction potential of DPI, the excited singlet state energy of DKSi, and the electrostatic interaction energy for the initially formed ion pair (this latter parameter is considered as negligible in polar solvents), respectively.

Laser flash photolysis:

Nanosecond laser flash photolysis (LFP) experiments were carried out using a Q-switched nanosecond Nd/YAG laser ($\lambda_{exc} = 355$ nm, 9 ns pulses; energy reduced down to 10 mJ) from Continuum (Minilite) and an analyzing system consisting in a ceramic xenon lamp, a monochromator, a fast photomultiplier and a transient digitizer (Luzchem LFP 212).^[66]

Photopolymerization Experiments:

The photosensitive formulations were deposited on a BaF₂ pellet under air (thickness ~20 μ m thin samples and 1.4 mm for thick samples) for irradiation with the different lights. The evolution of the double bond content of the methacrylate function was continuously followed by real time FTIR spectroscopy (JASCO FTIR 4100) as presented by us in^[67] at about 1630 cm^{-1} for thin samples (10-30 μ m) or 6165 cm^{-1} for thick ones (1-2 mm), respectively.

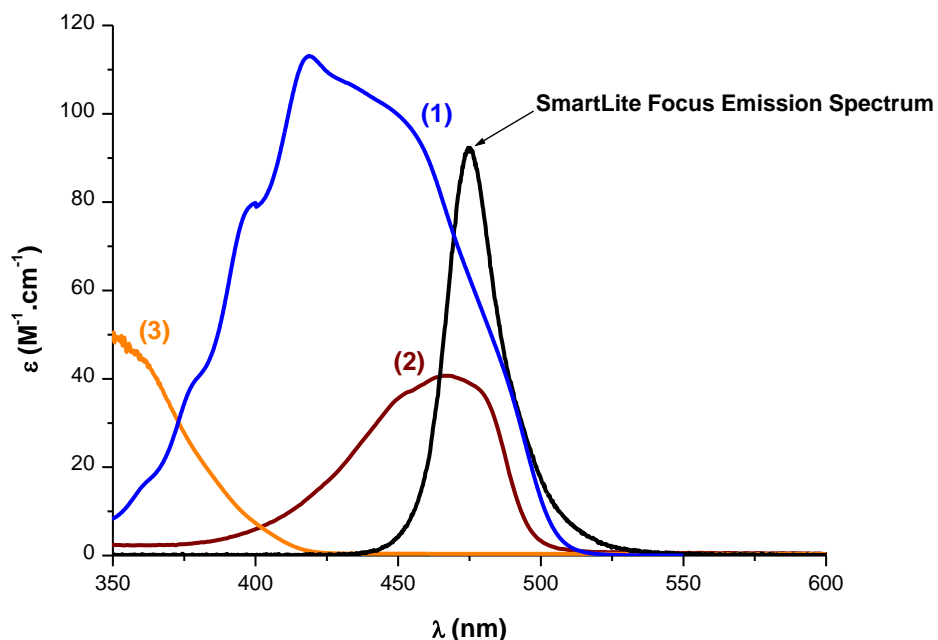
Results and discussion:

I – Photochemical mechanisms of DKSi

I-1. Light absorption properties: towards a new class of blue light photoinitiators

The UV-visible spectrum of the-DKSi shows a broad band in the visible wavelength range (Figure 1). Remarkably, contrary to MBF, DKSi absorbs significantly above 400 nm and its absorption spectrum is strongly shifted to longer wavelengths (λ_{max} at 425 nm, molar extinction coefficient ϵ : 120 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ in toluene and 100 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ in acetonitrile (ACN)) compared to that of MBF (λ_{max} at 350 nm, ϵ : 50 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ in ACN). DKSi can also be compared to camphorquinone (CQ) (λ_{max} at 465 nm, and $\epsilon \sim 40 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ in ACN) and quite well matches the emission spectrum of the blue LEDs (e.g. LED@477 nm). Also remarkably, DKSi absorbs much better than CQ i.e. its extinction coefficients being always higher than those of CQ in the 400-500 nm spectral range (Figure 1).

Figure 1. UV-Vis absorption spectra of (1) DKS_i in toluene, (2) CQ and (3) MBF in acetonitrile; emission spectrum of the SmartLite Focus (blue LED).



The calculated molecular orbitals (MOs) are useful to understand the bathochromic shift observed between MBF and DKS_i i.e. by introduction of a Si atom in alpha position of the carbonyl. In agreement with experimental findings, a new $n-\pi^*$ band is observed at $\lambda > 400$ nm for DKS_i (Figure 2A). Such a longer wavelength transition is not detected in MBF.

Figure 2A. Predicted light absorption properties of DKS_i vs. MBF (at a B3LYP/6-31G* level of theory).

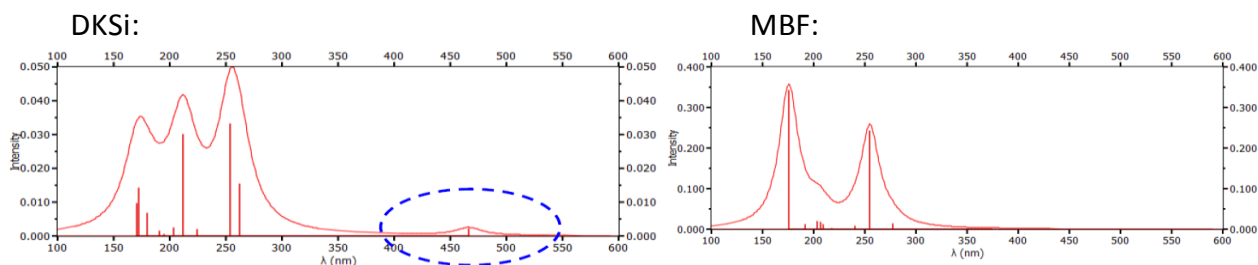
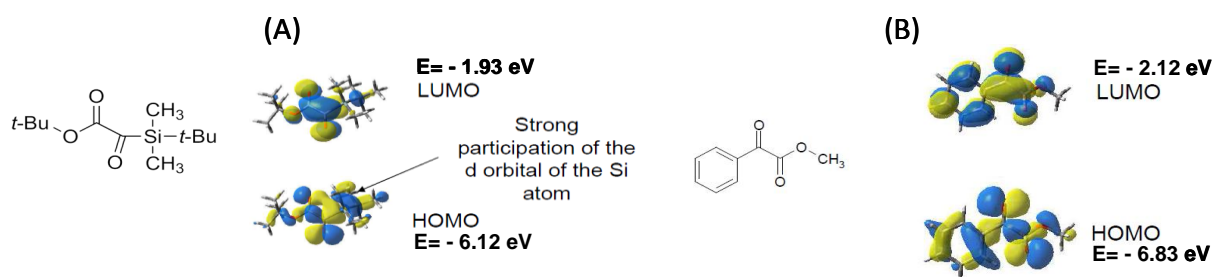


Figure 2B. Molecular orbitals involved (HOMO and LUMO) in the lowest energy transition for (A) DKSi and (B) MBF.

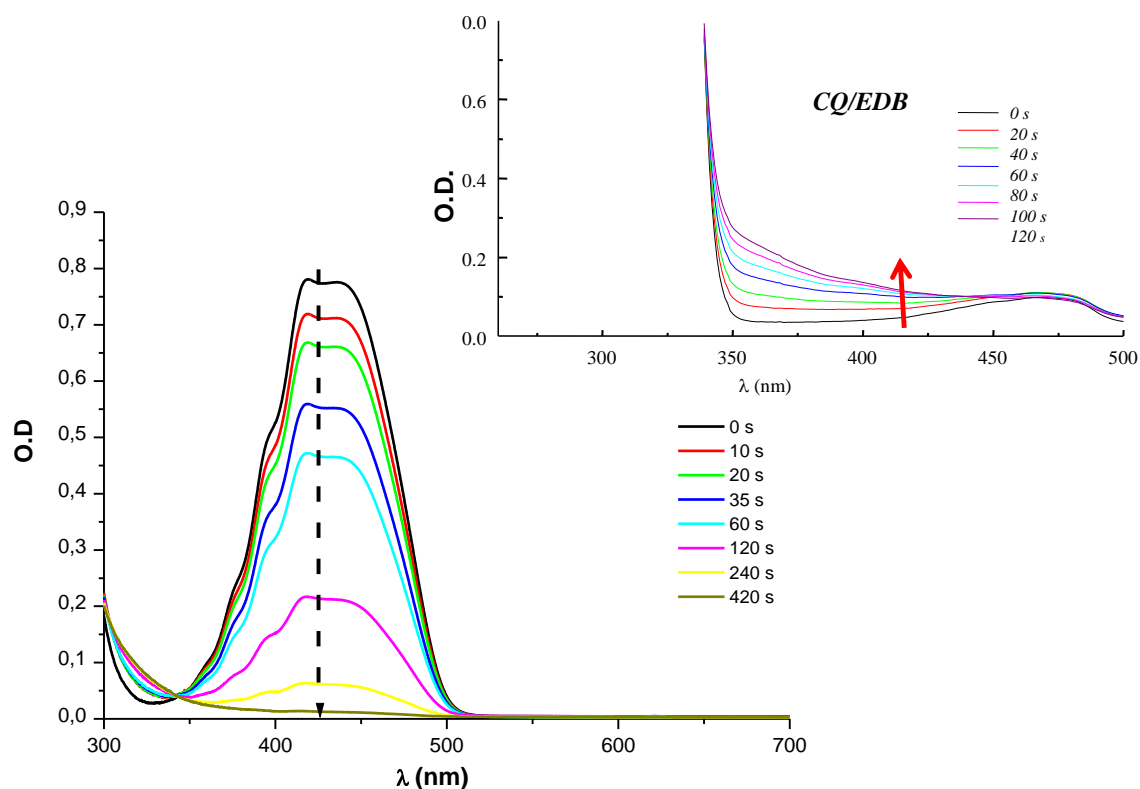


From MO calculations, it can be shown in Figure 2B that the Si substituent strongly impacts the delocalization of both the Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) and Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) involved in the lowest energy transition (longer wavelength). The presence of the Si atom strongly reduces the HOMO-LUMO energy gap ($\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$): 4.19 eV for DKSi vs. 4.71 eV for MBF in full agreement with the observed bathochromic shift for the lowest energy transition.

I-2. Photolysis of DKSi upon a blue light and photolysis quantum yield

The steady state photolysis of DKSi alone in acetonitrile under air upon exposure to a LED@455 nm is depicted in Figure 3. A fast and complete bleaching for DKSi alone was observed after exposure upon a LED at 455 nm without any residual color. This result shows the full direct decomposition of DKSi upon blue light suggesting a Type I photoinitiator behavior (homolytic cleavage). An isobestic point is found @345nm for the photolysis of DKSi suggesting a cleavage process without side reactions. The full bleaching of DKSi without formation of colored photoproducts is an important property for the formation of colorless polymers. Indeed, for the reference CQ/amine (EDB) initiating system an important yellowing is often observed with the formation of a photoproduct absorbing at $\lambda > 400 \text{ nm}$ (Figure 3). The full bleaching observed for DKSi compared to CQ/amine systems will also improve the light penetration that is a key parameter to improve the depth of cure.

Figure 3. Steady state photolysis of DKSi (8.10^{-3} M) alone in acetonitrile upon a LED@455 nm irradiation. Insert: Photolysis of a CQ/EDB solution.



The dissociation quantum yield (Φ_{diss}) stands for the number of cleaved molecules per photon absorbed; this is an important parameter characterizing the reactivity of a potential photoinitiator. To determine the dissociation quantum yield of DKSi in acetonitrile, bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphine oxide (BAPO or Irgacure 819) was used as a chemical actinometer. Indeed, the Φ_{diss} of BAPO is already known. Solutions of BAPO and DKSi in acetonitrile have been prepared with the same absorbance at 395 nm, the LED wavelength used to irradiate the two samples during the photolysis experiments. The photolysis quantum yield has been measured by following the bleaching of the UV-visible absorption of DKSi and BAPO as a function of the irradiation time. This procedure has been presented in detail in [68]. The photolysis quantum yields were then calculated from the curve: $\ln(\exp(2.3 \text{ OD}) - 1) = f(t)$ and using the following equation (eq.2):

$$\Phi_{\text{DKSi}} = (\Phi_{\text{BAPO}} \cdot S_{\text{DKSi}} \cdot \epsilon_{\text{DKSi}}) / (S_{\text{BAPO}} \cdot \epsilon_{\text{BAPO}}) \quad \text{eq.2}$$

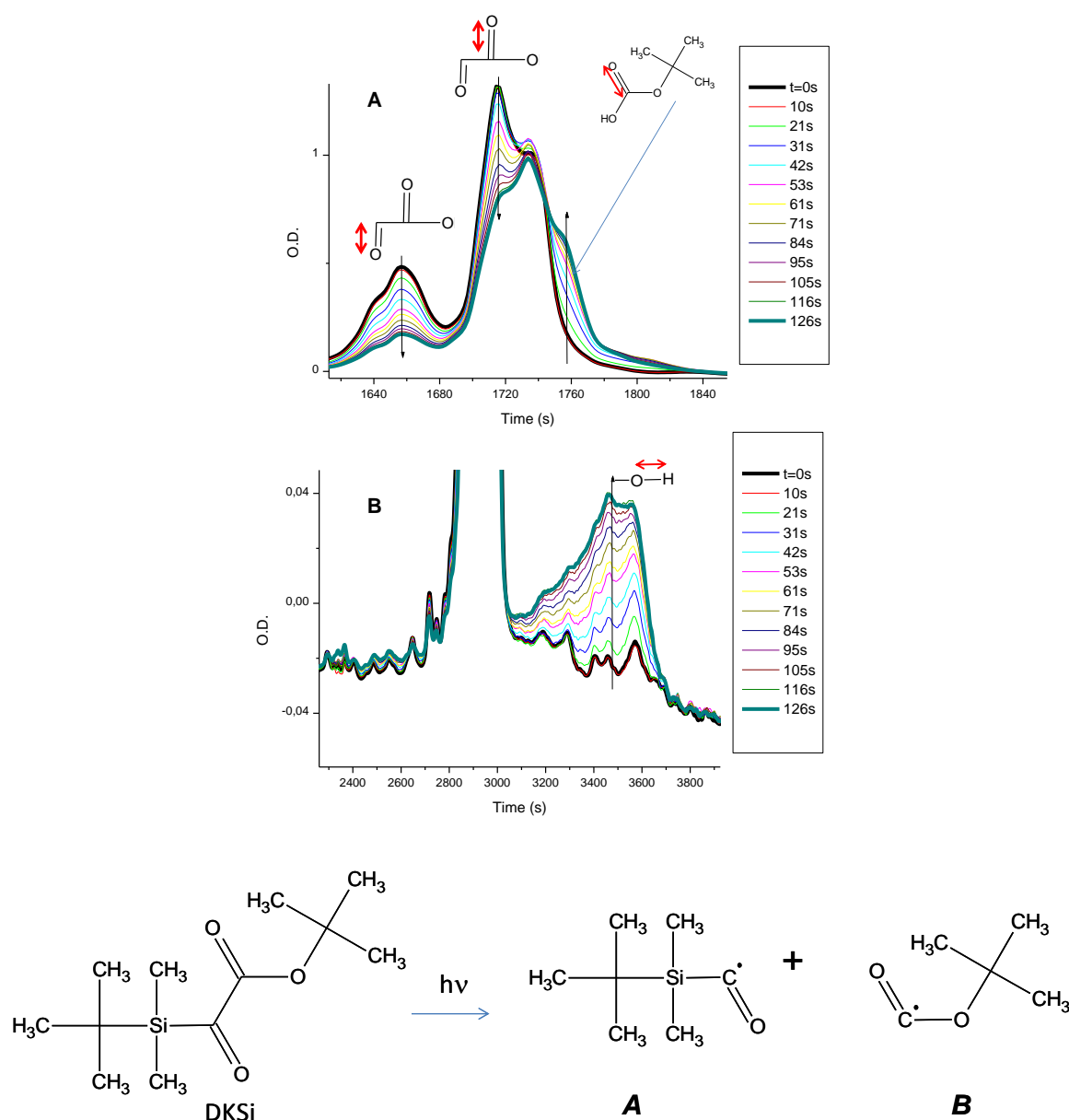
where Φ_{DKSi} and Φ_{BAPO} stand for the photolysis quantum yields of the DKSi and the BAPO used as actinometer, S_{DKSi} and S_{BAPO} are the slopes of the curves $\ln(\exp(2.3 \text{ OD}) - 1) = f(t)$ and ϵ is the extinction coefficient of the photoinitiator.

Using the photolysis quantum yield of BAPO already reported in the literature ^[2] ($\Phi_{\text{BAPO}} = 0.58$), Φ_{DKSi} is then determined: $\Phi_{\text{DKSi}} = 0.43$. A high quantum yield is obtained for DKSi, in the same range than BAPO or the 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide (TPO) ($\Phi_{\text{TPO}} = 0.6 - 0.7$). This quantum is especially high for a liquid photoinitiator compared to the well known liquid Type I PI in the UV range: ethyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenyl phosphinate (TPO-L; $\Phi_{\text{TPO-L}} = 0.3$) ^[69]. This suggests a high potential PI ability of DKSi (see below) and an easy incorporation in formulations.

I-3. Photolysis of DKSi monitored by RT-FTIR spectroscopy

The decomposition of pure DKSi under air, upon the SmartLite Focus irradiation (477nm) was also monitored by FTIR spectroscopy. The 1630-1730 cm^{-1} and 3200-3700 cm^{-1} range, part of the C-O and O-H stretching regions respectively, were more particularly analyzed (Figure 4). A huge decrease for the band 1630-1730 cm^{-1} (typical of glyoxylate functionality) and in the same time an increase for the one around 3200-3700 cm^{-1} were observed (Figure 4).

A new peak appears around 1760 cm^{-1} probably representative of the COOH functionalities. These data, in full agreement with the cleavage of the silyl glyoxylate chromophore observed above by UV-vis spectroscopy, suggest the decomposition pathway of DKSi proposed in Scheme 3.

Figure 4. Photolysis of DKSi. FTIR spectra at different irradiation times (SmartLite Focus LED).**Scheme 3.** Photodecomposition pathway of DKSi.**I-4. Cleavage process investigated by ESR and ESR spin trapping experiments****I-4.a/ Direct ESR experiments:**

Upon light irradiation of a DKSi solution in *tert*-butylbenzene under N₂ (LED@420 nm), an organic free radical can be directly observed by ESR spectroscopy (a singlet in Figure 5A). This shows that the photolysis pathway involves a free radical mechanism. Remarkably, satellite peaks

given by stars in Figure 5A are observed and correspond to ~5% of the central peak signal. As this latter intensity corresponds to the natural isotope abundance of ^{29}Si , the satellites can be safely ascribed to a hyperfine coupling constants involving ^{29}Si suggesting that the radical observed is in the vicinity of Si in agreement with the formation of radical **A** in Scheme 3 during the photolysis of DKSi.

During the irradiation of a DKSi solution under air (Figure 5B), radical **A** (Scheme 3) is not observed in agreement with the fast reaction of carbon centered radicals with O_2 but a broad singlet is observed. From its g value (2.015) and long lifetime when the irradiation is switched off ($>1\text{s}$), this species can be ascribed to tBuOO^\bullet . This latter species is generated from the decarboxylation of **B** (Scheme 3) followed by the reaction of the *tert*-butyl radical with O_2 (r1-r2):

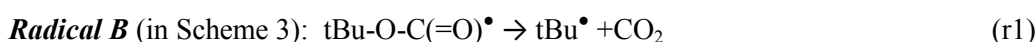
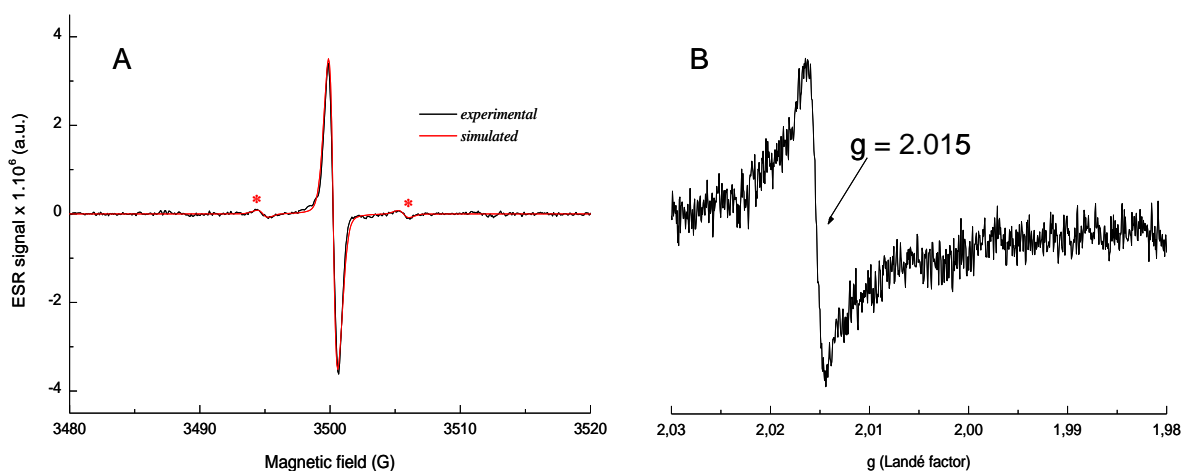


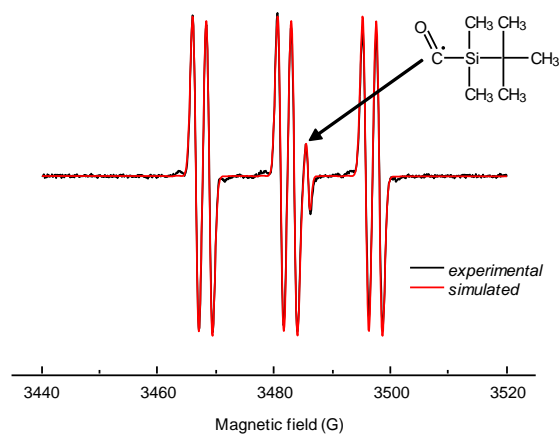
Figure 5. ESR spectra of the radicals generated in DKSi in *tert*-butylbenzene upon exposure to the LED@420 nm: (A) in N_2 saturated medium and (B) under Air.



I-4.b/ ESR-spin trapping experiments:

In presence of a spin trap agent (phenyl-*N*-*tert*butyl nitron – PBN) for the photolysis of DKSi under N_2 , the $\text{tBu}^\bullet/\text{PBN}$ radical adduct is clearly observed: characterized by hyperfine coupling constants $a_{\text{N}}=14.6\text{ G}$, $a_{\text{H}}=2.3\text{ G}$ (Figure 6) ^[70]. This observation is in full agreement with the observation of tBuOO^\bullet under air (r2) in direct ESR experiments (see part I.4.a), evidencing the formation of tBu^\bullet and tBuOO^\bullet radicals (r1, r2).

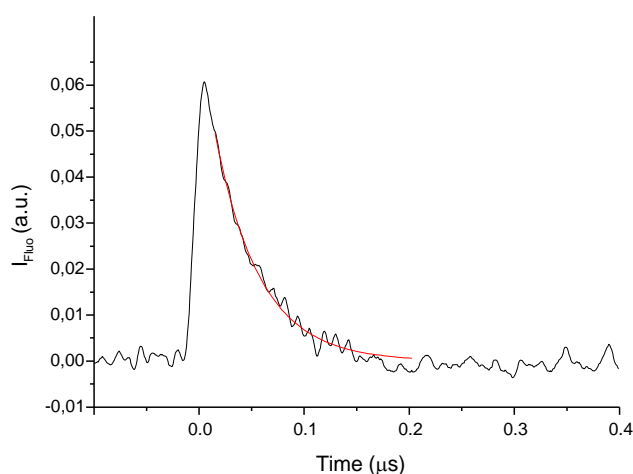
Figure 6. ESR spectra of the radicals generated in DKSi and trapped by PBN in *tert*-butylbenzene upon exposure to the LED@420 nm: N₂ saturated medium [•]C(CH₃)₃/PBN hyperfine coupling constants: (1) a_N=14.6 G, a_H=2.3 G.



I-5. Fluorescence of DKSi

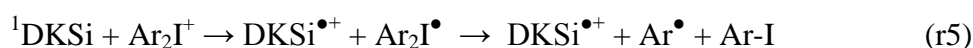
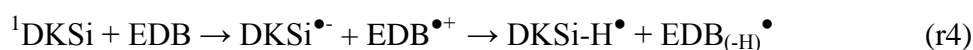
The fluorescence emission of DKSi is centered at 520 nm (Figure S1 in SI). From the crossing of absorption and emission spectra, the first excited singlet state S₁ energy is estimated to 2.56 eV. The fluorescence lifetime is 50 ns (Figure 7) in toluene under inert atmosphere. The fluorescence quantum yield Φ_f is very low: 0.025 (in toluene; relative to that of anthracene = 0.3 used as a reference). Contrary to other diketones (e.g. camphorquinone), no triplet state is observed for DKSi suggesting that the C-C cleavage (Scheme 3) occurs from the triplet state or a vibrationally excited triplet state generated in the S₁-T₁ intersystem crossing.

Figure 7. Fluorescence decay of DKSi recorded at 520 nm, excitation at 355nm; ns pulses; in degassed toluene.



I-6. Interaction of DKSi with an iodonium salt or an amine

The fluorescence intensity of DKSi decreases upon addition of increasing amounts of EDB (Figure S2 in SI; the quenching rate constants k_q in acetonitrile are $3.3 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ for $^1\text{DKSi/EDB}$). The fluorescence of DKSi is only weakly quenched by Iod ($k_q < 2.5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, Figure S2 in SI). This result suggests that, in a DKSi/EDB/DPI combination in a fluid medium, the DKSi/EDB process predominates. In a highly viscous medium, however, the rate constants are diffusion controlled and level off so that both the DKSi/EDB and DKSi/DPI processes can compete. The same k_q trend was also observed in CQ/EDB vs. CQ/DPI. All these processes are accounted for by the usual reactions (r3-r7), well established in other related dye based systems (see e.g. in [21]).



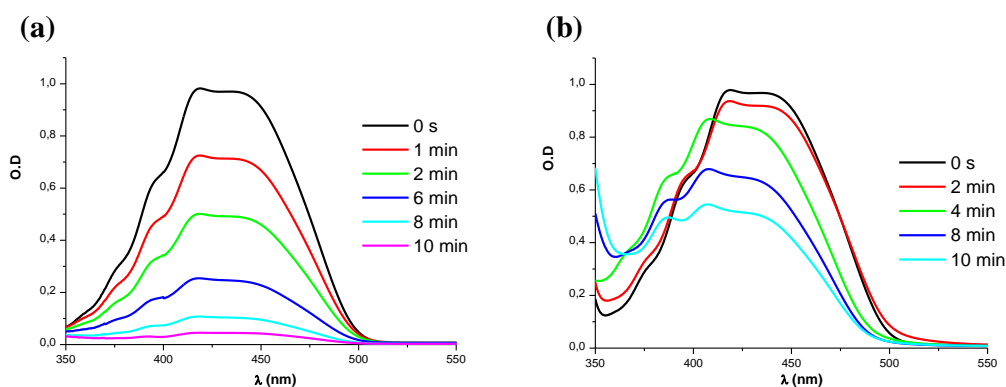
Interestingly, the fluorescence intensity of DKSi in *tert*-butylbenzene also decreases by addition of increasing amounts of UDMA monomer (M-H in r8) (Figure S3 in SI). This result clearly demonstrates that there is an interaction between $^1\text{DKSi}$ and UDMA. A quenching constant of $1.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ was determined. Therefore, to have an optimum reactivity, DKSi must be combined with a hydrogen donor (amine or even H-donating resin) (see r8 for the formation of initiating radicals).

The redox potentials of DKSi (as measured by cyclic voltammetry, Figure S4 in SI) are: $E_{\text{red}} = -1.56 \text{ V}$ and $E_{\text{ox}} > 1.75 \text{ V}$. The calculated free energy change ΔG in the singlet state is rather favorable for the $^1\text{DKSi/EDB}$ interaction using the Rehm-Weller equation $\Delta G = -0.1 \text{ eV}$; for $^1\text{DKSi/Iod}$ only a limit value can be given $\Delta G > -0.58 \text{ eV}$ (using: E_{red} for DPI = -0.2 V , $E_{\text{ox}} = 0.9 \text{ V}$ for EDB; in eq. 1). These data are in line with the occurrence of the primary electron transfer processes and the relative values of the rate constants (r4, r5).

I-7. Type I vs Type II behavior

The photolysis experiments for DKSi have shown a perfect bleaching for DKSi alone in acetonitrile upon LED irradiation at 395 nm (Figure 8). Whereas, in the presence of EDB a photoproduct appears upon irradiation for DKSi. A similar behavior is observed for CQ/EDB (Figure 3). These last results are also in line with the above data i.e. Type II behavior of DKSi associated with r4. Therefore, DKSi could have a dual Type I and Type II behavior. However, the bleaching properties are better in the absence of amine (Figure 8b vs. 8a) as a residual absorption for $\lambda > 400$ nm remains for the DKSi/EDB system contrary to DKSi alone. This unique property of DKSi makes it an excellent candidate to serve as a substitute for several visible photoinitiating systems for different industrial fields such as dental application where the final color of the polymer and the aesthetics are very important.

Figure 8. Steady state photolysis of (a) DKSi alone (b) DKSi/EDB in acetonitrile @ 395 nm for different irradiation times.



II - DKSi Photoinitiating ability

II-1. The initiation quantum yield

The initiation quantum yield (Φ_{ini}) corresponds to the number of polymer chains initiated per photon absorbed; therefore Φ_{ini} is an important key parameter to evaluate the efficiency of DKSi to promote the polymerization. The initiation quantum yield of DKSi was estimated using the MBF reference system as MBF is characterized by a rather close structure and interestingly, its initiation quantum yield is already known (0.26) ^[21]. The classical equation for the rate of polymerization (R_p) ^[21] is given by eq.3:

$$R_p = (k_p / k_t^{0.5}) \cdot [M] \cdot (\Phi_{ini} \cdot I_a)^{0.5} \quad \text{eq. 3}$$

where k_p and k_t are the propagation and termination rate coefficients, $[M]$ the concentration of the monomer functional groups, Φ_{ini} the initiation quantum yield, I_a the absorbed light intensity.

Applying the equation 3 to DKSi and MBF for similar light absorption properties i.e. the same absorbance for DKSi and MBF at 395 nm (the LED wavelength used for the study), the ratio of the polymerization rate determined experimentally gives a direct access to the ratio of the initiation quantum yield through eq.4:

$$\Phi_{DKSi} / \Phi_{MBF} = (R_{p,DKSi} / R_{p,MBF})^2 \quad \text{eq. 4}$$

In our work, $\Phi_{ini(DKSi)}$ was measured to be 0.2. This result means that 20% of photons lead to polymer chains through an initiation mechanism which constitutes a good performance. This is an interesting result: DKSi exhibits an initiation ability rather similar to that of MBF ($\Phi_{ini MBF} = 0.26$) but with a strongly shifted absorption to longer wavelengths.

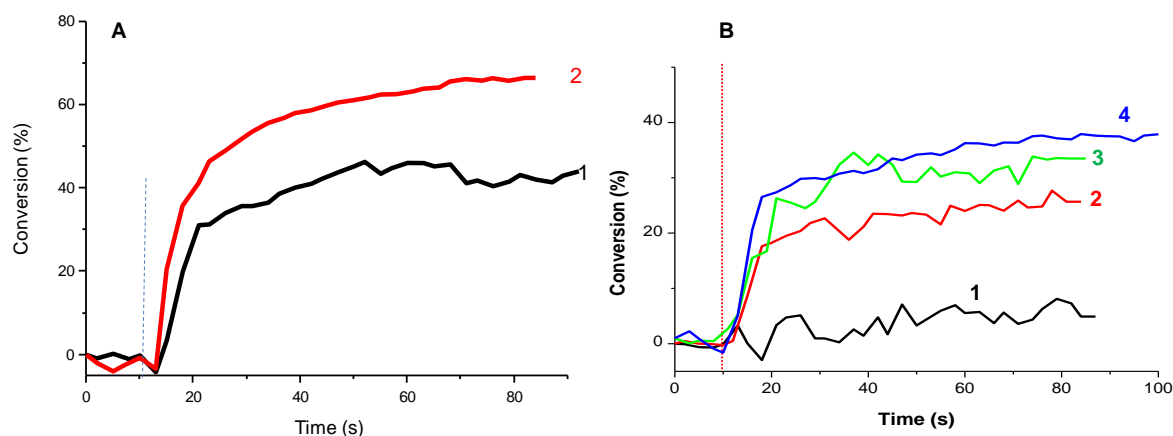
II-2. Free radical polymerization initiating ability of DKSi for a Bis-GMA/TEGDMA blend

The polymerization profiles of thin films (20 μm) of a Bis-GMA/TEGDMA blend (70%/30% w/w) upon exposure to the blue LED@477nm (SmartLite Focus) using different photoinitiating systems are displayed in Figure 9. In laminate, using a 300 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ light intensity, DKSi can operate alone but the addition of EDB enhances the final conversion (FC: defined as the value of conversion when the plate is reached) (65% vs. 40%) (Figure 9A).

Using lower concentrations of DKSi (Figure S5 in SI), a FC of 60% is achieved in laminate in presence of DKSi/EDB/DPI (2%/1.4%/1.6% w/w) and upon irradiation with the same LED as previously (SmartLite Focus; $I = 300 \text{ mW}/\text{cm}^2$).

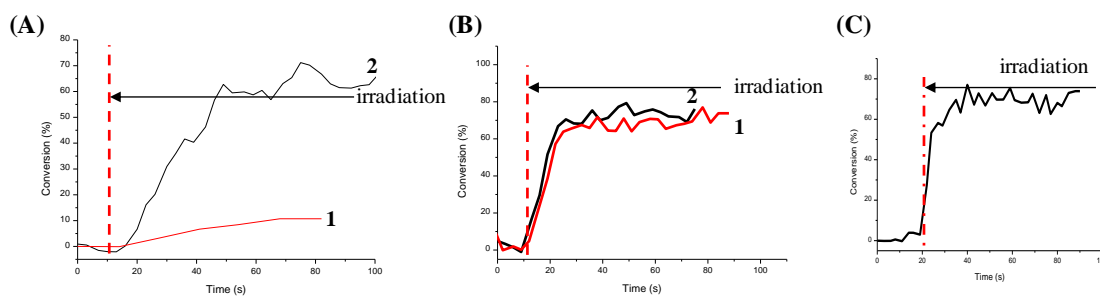
Under air, DKSi cannot work alone in very thin sample (Figure 9B) due to the strong oxygen inhibition. However, the DKSi/EDB/DPI system reached a conversion of 33% (vs. 24% with DKSi/EDB) after only 30 s of irradiation, with an improvement of the polymerization rate (R_p). The addition of CQ to this system still increases not only the conversion value after 30 s of irradiation (38% vs. 33%) but also the R_p . For comparison, in the same experimental conditions, the CQ based systems (CQ/EDB and CQ/EDB/DPI) only allow 23% and 29% of conversion, respectively, showing the excellent performance of DKSi vs. CQ.

Figure 9. Polymerization profiles (methacrylate function conversion vs irradiation time) for a Bis-GMA/TEGDMA blend (70%/30% w/w; 20 μm thick films) upon exposure to the LED@477 nm ($I_0 = 300 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) using different photoinitiating systems. **(A)** in laminate; (1) DKS_i (5% w/w); (2) DKS_i/EDB (5%/2% w/w); **(B)** under air ; (1) DKS_i (2% w/w); (2) DKS_i/EDB (2/1.4 % w/w); (3) DKS_i/EDB/DPI (2/1.4/1.6 % w/w); (4) DKS_i/EDB/DPI/CQ (2/1.4/1.6/1% w/w). The irradiation starts for $t = 10\text{s}$ (see the dotted line).



In the polymerization profiles of thick films (1.4 mm), under air and with a relatively low light intensity ($I_0 = 80 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$), DKS_i (1.8% w) can operate alone due to its Type I character (Figure 10A) contrary to the lack of reactivity of CQ (1.2% w) alone, but with a R_p not very high. In fact, 70% of FC has been observed for DKS_i vs less than 10% for CQ. After the addition of a co initiator, quite similar performances of DKS_i/EDB and CQ/EDB have been noted (Figure 10B). Almost 70% of FC has been reached for DKS_i/EDB and CQ/EDB with similar R_p . The same molar concentrations were used in these latter comparisons (Figures 10A and 10B) evidencing the great reactivity of DKS_i compared to CQ. But the three-component system DKS_i/EDB/DPI still exhibit the best performances with very high R_p and a FC of 70% achieved after only 20 s of irradiation.

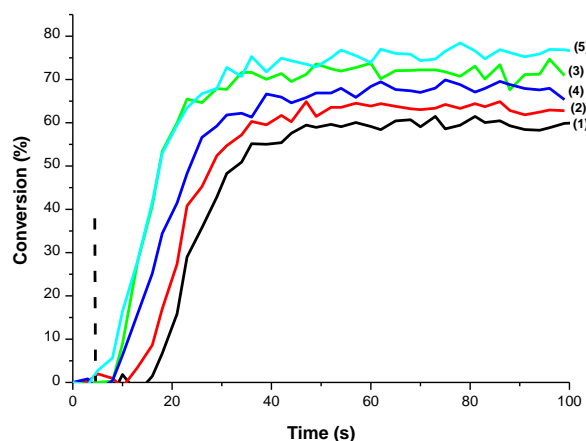
Figure 10. Polymerization profiles (methacrylate function conversion vs irradiation time) for 1.4 mm thick films of a Bis-GMA/TEGDMA blend (70%/30% w/w), under air, upon exposure to the SmartLite Focus ($I_0 = 80 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) in presence of **(A)** (1) CQ (1.2% w/w) (2) DKS_i (1.8% w/w) **(B)** (1) CQ/EDB (1.2%/1.2% w/w) and (2) DKS_i/EDB (1.8%/1.2% w/w) **(C)** DKS_i/EDB/DPI (2%/1.4%/1.6% w/w). The irradiation starts for $t = 10\text{s}$ or 20s (see the dotted line).



II-3. Free radical polymerization initiating ability of DKS*i* in a UDMA resin

Upon irradiation with the SmartLite Focus (LED@477 nm), DKS*i* alone in UDMA resin ensured a good polymerization initiating ability in thick samples (Figure 11). High polymerization rates R_p and final conversions (FC) are observed for different amounts of DKS*i*.

Figure 11. Polymerization profiles (methacrylate function conversion vs irradiation time) of 1.4 mm thick samples of UDMA resin upon exposure to the SmartLite Focus ($I = 80 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$); under air, in presence of (1) DKS*i* (0.5% w/w) (2) DKS*i* (1% w/w) (3) DKS*i* (2% w/w) (4) DKS*i* (3% w/w) (5) DKS*i* (5% w/w); The irradiation starts for $t = 5 \text{ s}$ (see the dotted line).

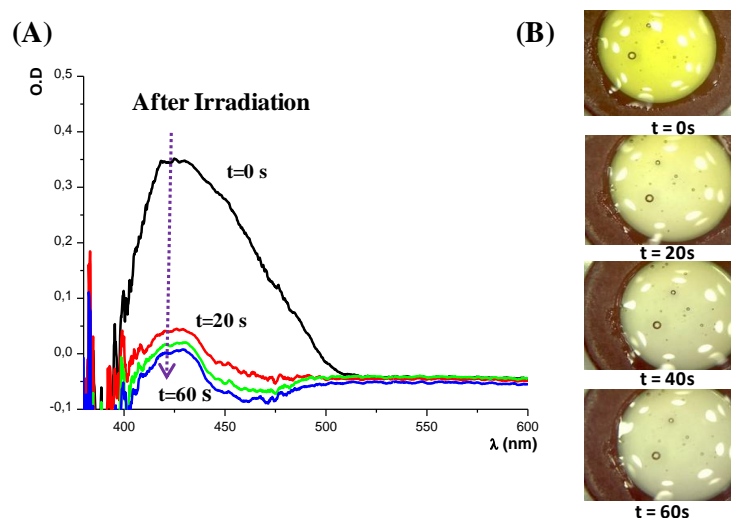


The amount of DKS*i* is an important parameter to have a good efficiency to promote the Free Radical Polymerization (FRP) of the UDMA resin (Figure 11) i.e. the efficiency increases with the DKS*i* content in the 0.5-2% range. However, the optimal properties are reached for 2% w/w i.e. a further increase from 2% to 5% of the DKS*i* content does not improve the initiating ability.

DKS*i* presents exceptional bleaching properties compared to CQ based PIS (see Figure 1 in solution and Figures 12-13 in films). Indeed, after 60s of SmartLite Focus irradiation, 1.4 mm thick

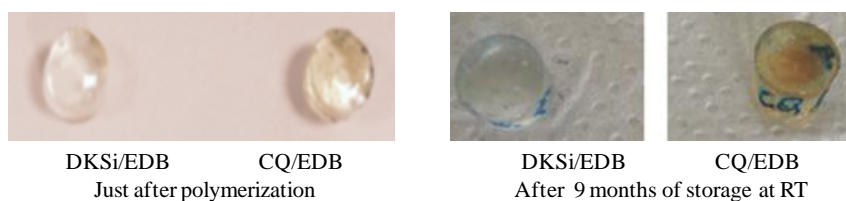
sample becomes completely transparent. This rare bleaching property is welcome in several fields. In fact, a colored formulation could be useful during the application where the user can see clearly where the formulation is applied and then a transparent polymer is obtained after irradiation.

Figure 12. (A) Steady state photolysis of a film of a UDMA resin in presence of DKSi (2% w) upon irradiation with a LED@477 nm (300 mW.cm^{-2}); (B) Photos of the samples in the mold and the color analysis for different irradiation times; sample thickness = 1.4 mm.



Using these good bleaching properties, very thick samples (6 mm) can also be easily polymerized using DKSi or DKSi/EDB (0.5/2% w/w) compared to CQ/EDB (0.5/2% w/w). More interestingly, the obtained polymer films in the presence of DKSi/EDB remain transparent after 9 months of storage at room temperature, contrary to the polymer based on CQ/EDB as PIS where a brown color appeared after storage in the same conditions (Figure 13).

Figure 13. Photos of different UDMA samples polymerized with different photoinitiating systems (just after irradiation with the LED@455nm and after 9 months of storage in the dark); DKSi/EDB(0.5/2% w/w) and CQ/EDB (0.5/2% w/w).

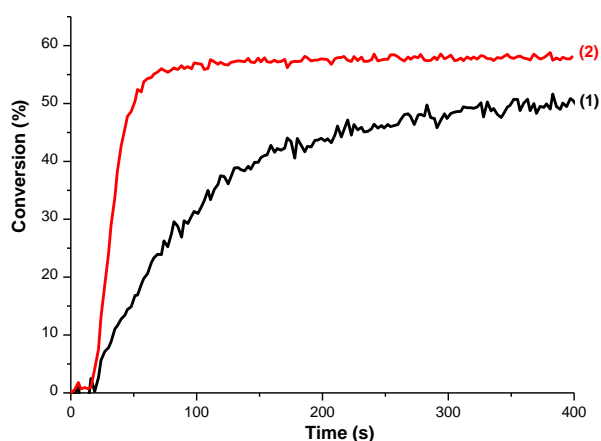


II-4. DKSi/phosphine: an efficient PIS for free radical polymerization

In previous works, we have shown that phosphine derivatives could improve the polymerization efficiency under air due to their ability to overcome the oxygen inhibition ^[71]. This approach is investigated here for DKSi based PIS. The 4dppba compound (Scheme 2B) is a phosphine functionalized with a carboxylic acid group which makes it stable in acidic conditions. It can be seen in Figure S7 in SI that DKSi/4dppba is a better PIS than DKSi alone for thin samples polymerization under air, showing the ability of 4dppba to work as an additive to overcome the oxygen inhibition.

The performances of CQ and DKSi were thus evaluated in the presence of 4dppba. CQ based PIS used as a reference exhibited in presence of 4dppba good performances but the efficiency was still much lower than DKSi/4dppba. In fact, in a UDMA resin and in the presence of DKSi/4dppba (0.5/0.5 % w/w), a higher polymerization rate was recorded and a FC of 60% is reached after just 40 s of irradiation under a LED@455 nm (Figure 14). The LED@455nm has been chosen in order to compare the reactivity of DKSi based PIS with CQ based PIS at a wavelength close to the one corresponding to the maximum absorption of CQ (465 nm). A 6 mm transparent polymer is obtained with DKSi/4dppba (Figure S8 in SI). In contrast, in the presence of CQ/4dppba (0.5/0.5% w/w), the final polymer still has some residual color (Figure S8 in SI).

Figure 14. Polymerization profiles (methacrylate function conversion vs irradiation time) of 6 mm thick samples of UDMA resin upon exposure to LED at 455 nm, under air. $I = 80 \text{ mW.cm}^{-2}$ in presence of (1) CQ/4dppba (0.5/0.5 % w/w); (2) DKSi/4dppba (0.5/0.5% w/w).

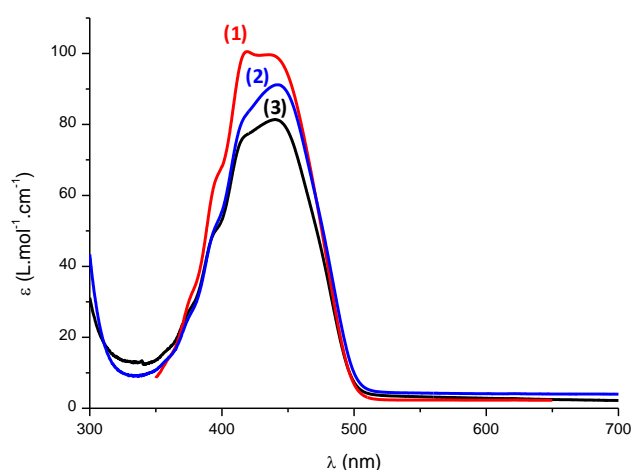


III. Examples of other Silylglyoxylates (Et-DKSi and Bn-DKSi)

Other silylglyoxylate derivatives have been synthesized (Et-DKSi and Bn-DKSi in Scheme 1) and checked as novel PIs for the radical polymerization (in urethane dimethacrylate (UDMA)) for thick (1.4 mm) films under air upon exposure to a blue LED@477nm. The two other synthesized silylglyoxylate derivatives are bearing an ethyl- (for Et-DKSi) and a benzyl group (for Bn-DKSi) in place of a tert-butyl group (DKSi). The modification of the tert-butyl substituent has been investigated to study the relationship between the nature of the substituent and the reactivity of the derivative. Due to their similarities to DKSi, we assume these derivatives follow the same photochemical mechanisms as DKSi.

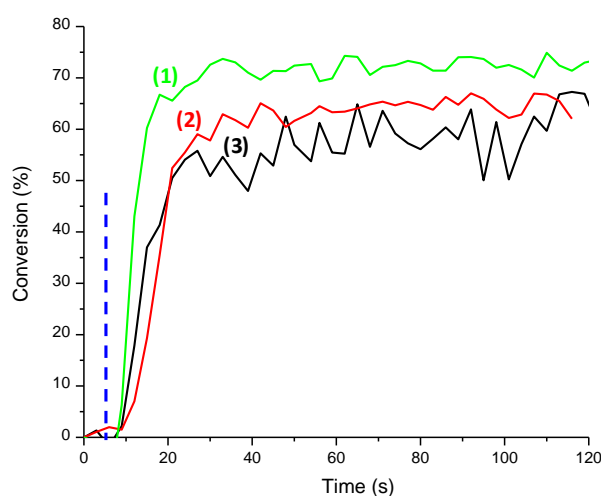
The light absorption properties of the different silylglyoxylate derivatives (DKSi, Et-DKSi and Bn-DKSi) are compared in Figure 15 i.e. rather similar absorption spectra are found with only a low effect of the substituent on the molar extinction coefficient (ϵ : $100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 440 nm for DKSi vs. ϵ : $82 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ for Et-DKSi or ϵ : $91 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ for Bn-DKSi). The bathochromic effect predicted for Et-DKSi and Bn-DKSi is in agreement with the experimental UV-visible absorption spectra i.e. the absorption maxima are shifted to longer wavelengths for Et-DKSi and Bn-DKSi compared to DKSi. Moreover, a hypochromic effect is also observed for Et-DKSi and Bn-DKSi i.e. the maximal absorption coefficients of Et-DKSi and Bn-DKSi are a little lower than for DKSi.

Figure 15. UV-Vis absorption spectra of (1) DKSi, (2) Bn-DKSi and (3) Et-DKSi in acetonitrile.



The polymerization profiles of thick films (1.4 mm) of UDMA under air upon exposure to the blue LED@477nm using the different silyl glyoxylate derivatives as photoinitiators are depicted in Figure 16.

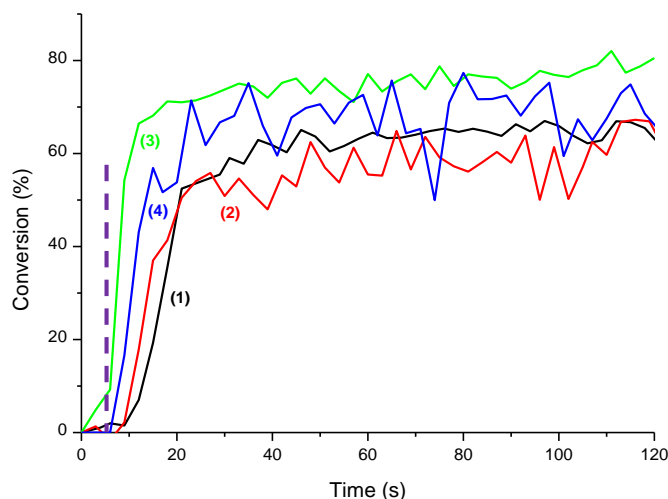
Figure 16. Polymerization profiles (methacrylate function conversion vs. irradiation time) for UDMA resin (1.4 mm thick films) under air upon exposure to the LED@477 nm ($I_0 = 300 \text{ mW.cm}^{-2}$) using different photoinitiating systems. (1) DKS_i (1% w/w); (2) Et-DKS_i (1% w/w); (3) Bn-DKS_i (1% w/w). The irradiation starts for $t = 5$ s (see the dotted line).



In thick films, using a 300 mW.cm^{-2} light intensity, DKS_i, Et-DKS_i and Bn-DKS_i can operate alone and high FCs (55 to 70 %) are reached after 120s of irradiation. Therefore, contrary to CQ, DKS_i derivatives can operate alone due to their Type I character. DKS_i leads to the highest final conversion which is in accordance with its highest molar absorption coefficient compared to Et-DKS_i and Bn-DKS_i.

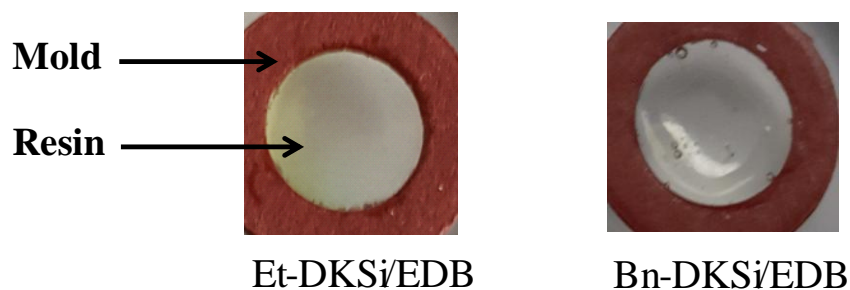
Upon irradiation with a LED@477 nm, silyl glyoxylate/amine based formulations in UDMA resin ensured good polymerization initiating ability for thick samples. High polymerization rates R_p and final conversions FCs are observed for these two other silyl glyoxylate derivatives (Figure 17). These results also show the Type II character of Et-DKS_i and Bn-DKS_i i.e. better polymerization profiles are found in presence of amine.

Figure 17. Polymerization profiles (methacrylate function conversion vs. irradiation time) for UDMA resin (1.4 mm thick films) upon exposure to the LED@477 nm ($I_0 = 300 \text{ mW.cm}^{-2}$) using different photoinitiating systems. (1) Et-DKSi (1.0 % w/w); (2) Bn-DKSi (1.0 % w/w); (3) Et-DKSi/EDB (1.0/1.0 % w/w); (4) Bn-DKSi/EDB (1.0/1.0 % w/w). The irradiation starts for $t = 5\text{s}$ (see the dotted line).



The new silyglyoxylate derivatives present exceptional bleaching properties with and without addition of EDB (Figure 18). Indeed, after 120s of irradiation, 1.4 mm thick films become completely transparent.

Figure 18. Photos of different UDMA samples polymerized with different initiating systems (just after photopolymerization).



The two other synthesized silyglyoxylate derivatives Et-DKSi and Bn-DKSi are novel efficient photoinitiators for the polymerization of methacrylates upon blue light irradiation. As

DKSi, Et-DKSi and Bn-DKSi are dual Type I and Type II photoinitiators for visible light but present enhanced performances in combination with an amine. DKS*i* presents the best performances as Type I photoinitiator compared to Et-DKSi and Bn-DKSi in agreement with the lower BDE value of the C-C central bond of the silyl glyoxylate moiety for DKS*i*. Therefore, the nature of the substituent that influences the performances of the derivative, can also affect other properties very important for a final application such as the water solubility (a better solubility is obtained for DKS*i* derivatives with less bulky substituents). For all these silyl glyoxylate derivatives, excellent bleaching properties in thick samples are observed.

Conclusion:

In the present paper, silyl glyoxylates (e.g. DKS*i*) are introduced as a new class of high performance photoinitiating systems for the polymerization of methacrylates upon blue light irradiation. Therefore, DKS*i* belongs to the rare Type I photoinitiators in the visible range. In combination with an amine or a phosphine, the performances are very well improved. DKS*i* based PIs outperformed the efficiency of the well known CQ to induce FRP under blue LED lights for thin (20 μm) and thick (1.4 mm and 6 mm) films. Clearly demonstrated, excellent bleaching properties in both thin and thick samples are noted. Other photoinitiating systems based on the silyl glyoxylate scaffold will be presented in following papers.

References:

- [1] Fouassier, J. P.; Lalevée, J. Reactivity and Efficiency of Radical Photoinitiators. In *Photoinitiators for Polymer Synthesis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**; pp 367–397.
- [2] Dietliker, K. *A Compilation of Photoinitiators: Commercially Available for UV Today*; SITA Technology Ltd.: Edinbergh, London, **2002**.
- [3] Pappas, S.P. *UV-Curing: Science and Technology*, Tech. Mark. Corp. Stamford, 1986, Plenum Press New-York, **1992**.
- [4] Fouassier, J. P.; Rabek, J.F. *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, Eds., Chapman & Hall, London, **1993**.
- [5] Fouassier, J. P. Photoinitiation, *Photopolymerization and Photocuring*. Hanser Publishers, Munich, **1995**.
- [6] Neckers, D. C. *UV and EB at the Millennium*. Sita Technology Ltd, London, **1999**.
- [7] Davidson, R. S. *Exploring the Science, Technology and Application of UV and EB Curing*. Sita Technology Ltd, London, **1999**.
- [8] Mishra, M.K.; Yagci, Y. *Handbook of Vinyl Polymers*, Eds., CRC Press, **2008**.
- [9] Allen, N.S. *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials*, Eds, Wiley, USA, **2010**.
- [10] Green, W.A. *Industrial photoinitiators*, CRC Press, Boca Raton, **2010**.
- [11] Crivello, J. V.; Dietliker, K. *Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Photopolymerization*, G Bradley Ed., Wiley, vol III, **1999**.
- [12] Schnabel, W. *Polymer and Light*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [13] Kahveci, M. U.; Gilmaz, A. G.; Yagci, Y. Photoinitiated Cationic Polymerization: Reactivity and Mechanistic Aspects, in *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials*, Eds., Wiley, USA, **2010**.
- [14] Yagci, Y.; Jockusch, S.; Turro, N. J. Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules*. **2010**, 43 (15), 6245–6260 DOI: 10.1021/ma1007545.
- [15] Urano, T. Photopolymerization Mechanisms and Methods of Investigation. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2003**, 16 (1), 129–156 DOI: 10.2494/photopolymer.16.129.
- [16] Schnabel, W. Lasers in *Polymer Science and Technology*, Fouassier, J.P.; Rabek, J.F. Eds., CRC Press, Boca Raton, vol. II, 95-143, **1990**.
- [17] Lalevée, J.; Fouassier, J.P. *Dye Photosensitized Polymerization Reactions: Novel Perspectives*, *RSC Photochemistry Reports*, Albini, A.; Fasani, E. Eds., Photochemistry: London, United Kingdom, **2015**, 42, 215–232.
- [18] Klee, J. E.; Maier, M.; FIK, C. P. *Applied Photochemistry in Dental Materials: From Beginnings to State of the Art, in Dyes and Chromophores in Polymer Science*, Lalevée, J.; Fouassier, J.-P. Eds., ISTE Wiley, London, **2015**.
- [19] Doran, S; Taskin, O. S.; Tasdelen, M. A.; Yagci, Y. In *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, Lalevée, J; Fouassier, J.P. Eds., ISTE Wiley, London, **2015**.
- [20] Strehmel, B.; Brömme, T.; Schmitz, C.; Reiner, K.; Ernst S.; Keil, D. NIR-Dyes for Photopolymers and Laser Drying in the Graphic Industry, in *Dyes and chromophores in Polymer Science*, Lalevée, J.; Fouassier, J.P. Eds., ISTE Wiley, London, **2015**.
- [21] Lalevée, J.; Fouassier, J.P. Trends in Dye Photosensitized Radical Polymerization Reactions in *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, Lalevée, J.; Fouassier, J.P. Eds., chap. 1, ISTE Wiley, London, **2015**.
- [22] Crivello, J. Sensitization of Cationic Photopolymerizations, in *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, Lalevée, J.; Fouassier, J.P. Eds., ISTE Wiley, London, **2015**.

- [23] Moszner, N.; Fischer, U. K.; Ganster, B.; Liska, R.; Rheinberger, V. Benzoyl Germanium Derivatives as Novel Visible Light Photoinitiators for Dental Materials. *Dent. Mater. Off. Publ. Acad. Dent. Mater.* **2008**, *24* (7), 901–907 DOI: 10.1016/j.dental.2007.11.004.
- [24] Ganster, B.; Fischer, U. K.; Moszner, N.; Liska, R. New Photocleavable Structures, 4 Acylgermane-Based Photoinitiator for Visible Light Curing. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29* (1), 57–62.
- [25] Lalevée, J.; Allonas, X.; Fouassier, J. P. Acylgermanes: Excited State Processes and Reactivity. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *469* (4–6), 298–303 DOI: 10.1016/j.cplett.2008.12.096.
- [26] Tehfe, M.-A.; Blanchard, N.; Fries, C.; Lalevée, J.; Allonas, X.; Fouassier, J. P. Bis(germyl)ketones: Toward a New Class of Type I Photoinitiating Systems Sensitive Above 500 Nm? *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31* (5), 473–478 DOI: 10.1002/marc.200900695.
- [27] Durmaz, Y. Y.; Kukut, M.; Moszner, N.; Yagci, Y. Photoinduced Decomposition of Dibenzoyldiethylgermane: A Photochemical Route to Polygermanes. *Macromolecules* **2009**, *42* (8), 2899–2902 DOI: 10.1021/ma900253v.
- [28] Durmaz, Y. Y.; Kukut, M.; Moszner, N.; Yagci, Y. Photoinduced Decomposition of Dibenzoyldiethylgermane: A Photochemical Route to Polygermanes. *Macromolecules* **2009**, *42* (8), 2899–2902 DOI: 10.1021/ma900253v.
- [29] El-Roz, M.; Lalevée, J.; Allonas, X.; Fouassier, J. P. Mechanistic Investigation of the Silane, Germane, and Stannane Behavior When Incorporated in Type I and Type II Photoinitiators of Polymerization in Aerated Media. *Macromolecules* **2009**, *42* (22), 8725–8732 DOI: 10.1021/ma9017313.
- [30] Lalevée, J.; Blanchard, N.; Chany, A. C.; El-Roz, M.; Souane, R.; Graff, B.; Allonas, X.; Fouassier, J. P. Silyl Radical Chemistry and Conventional Photoinitiators: A Route for the Design of Efficient Systems. *Macromolecules* **2009**, *42* (16), 6031–6037 DOI: 10.1021/ma901003h.
- [31] Lalevée, J.; Blanchard, N.; El-Roz, M.; Allonas, X.; Fouassier, J. P. New Photoiniferters: Respective Role of the Initiating and Persistent Radicals. *Macromolecules* **2008**, *41* (7), 2347–2352 DOI: 10.1021/ma702406b.
- [32] Lalevée, J.; Blanchard, N.; Tehfe, M. A.; Fries, C.; Morlet-Savary, F.; Gigmès, D.; Fouassier, J. P. New Thioxanthone and Xanthone Photoinitiators Based on Silyl Radical Chemistry. *Polym. Chem.* **2011**, *2* (5), 1077–1084 DOI: 10.1039/C0PY00392A.
- [33] Arsu, N.; Hizai, G.; Yagci, Y. *Macromol. Rev.* **1995**, 1257–1259.
- [34] Lalevée, J.; El-Roz, M.; Morlet-Savary, F.; Graff, B.; Allonas, X.; Fouassier, J. P. New Highly Efficient Radical Photoinitiators Based on Si–Si Bond Cleavage. *Macromolecules* **2007**, *40* (24), 8527–8530 DOI: 10.1021/ma071489k.
- [35] Lalevée, J.; Dirani, A.; El-Roz, M.; Allonas, X.; Fouassier, J. P. Silanes as New Highly Efficient Co-Initiators for Radical Polymerization in Aerated Media. *Macromolecules* **2008**, *41* (6), 2003–2010 DOI: 10.1021/ma702301x.
- [36] Ohshita, J.; Matsukawa, J.; Hara, M.; Kunai, A.; Kajiwara, S.; Ooyama, Y.; Harima, Y.; Kakimoto, M. Attachment of Disilanyl-oligothienylene Polymers on TiO₂ Surface by Photochemical Cleavage of the Si–Si Bonds. *Chem. Lett.* **2008**, *37* (3), 316–317.
- [37] Versace, D.L.; Tehfe, M.A.; Lalevée, J.; Fouassier, J.P.; Casarotto, V.; Blanchard, N.; Morlet-Savary, F. *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, *24*, 342–350.
- [38] Yamaji, M.; Mikoshiba, T.; Masuda, S. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *438*, 229–233.
- [39] Lalevée, J.; El roz, M.; Allonas, X.; Fouassier, J.P. On the silyl radical chemistry in photopolymerization reactions, in *Organosilanes: Properties, Performance and Applications*, Wyman, E. and Skief, M.C. Eds., Nova Science Publishers, Hauppauge (NY), chap. 6, **2009**.

- [40] Lalevée, J.; Fouassier, J.P. Overview of radical initiation in *Handbook of Radical Chemistry & Biology*, Studer, A.; Chatgililoglou, C. Eds, vol. 1, chap. 2, Wiley, **2012**.
- [41] Schneider, L. F. J.; Cavalcante, L. M.; Prah, S. A.; Pfeifer, C. S.; Ferracane, J. L. Curing Efficiency of Dental Resin Composites Formulated with Camphorquinone or Trimethylbenzoyl-Diphenyl-Phosphine Oxide. *Dent. Mater. Off. Publ. Acad. Dent. Mater.* **2012**, 28 (4), 392–397 DOI: 10.1016/j.dental.2011.11.014.
- [42] Ve, S.; Pp, A.; Lm, C.; Cs, P.; Rr, M.; Lf, S. Influence of Photoinitiator System and Nanofiller Size on the Optical Properties and Cure Efficiency of Model Composites. *Dent. Mater. Off. Publ. Acad. Dent. Mater.* **2014**, 30 (10), e264-71 DOI: 10.1016/j.dental.2014.05.019.
- [43] Neumann, M. G.; Schmitt, C. C.; Horn, M. A. The Effect of the Mixtures of Photoinitiators in Polymerization Efficiencies. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 112 (1), 129–134 DOI: 10.1002/app.28949.
- [44] Ikemura, K.; Ichizawa, K.; Jogetsu, Y.; Endo, T. Synthesis of a Novel Camphorquinone Derivative Having Acylphosphine Oxide Group, Characterization by UV-VIS Spectroscopy and Evaluation of Photopolymerization Performance. *Dent. Mater. J.* **2010**, 29 (2), 122–131.
- [45] Guimarães, T.; Schneider, L. F.; Braga, R. R.; Pfeifer, C. S. Mapping Camphorquinone Consumption, Conversion and Mechanical Properties in Methacrylates with Systematically Varied CQ/Amine Compositions. *Dent. Mater. Off. Publ. Acad. Dent. Mater.* **2014**, 30 (11), 1274–1279 DOI: 10.1016/j.dental.2014.08.379.
- [46] Jandt, K. D.; Mills, R. W. A Brief History of LED Photopolymerization. *Dent. Mater.* **2013**, 29 (6), 605–617 DOI: 10.1016/j.dental.2013.02.003.
- [47] Gonçalves, L. S.; Moraes, R. R.; Ogliari, F. A.; Boaro, L.; Braga, R. R.; Consani, S. Improved Polymerization Efficiency of Methacrylate-Based Cements Containing an Iodonium Salt. *Dent. Mater.* **2013**, 29 (12), 1251–1255 DOI: 10.1016/j.dental.2013.09.010.
- [48] Brömme, T.; Schmitz, C.; Moszner, N.; Burtscher, P.; Strehmel, N.; Strehmel, B. Photochemical Oxidation of NIR Photosensitizers in the Presence of Radical Initiators and Their Prospective Use in Dental Applications. *ChemistrySelect* **2016**, 1 (3), 524–532 DOI: 10.1002/slct.201600048.
- [49] Vitale, A.; Sangermano, M.; Bongiovanni, R.; Burtscher, P.; Moszner, N. Visible Light Curable Restorative Composites for Dental Applications Based on Epoxy Monomer. *Materials* **2014**, 7 (1), 554–562 DOI: 10.3390/ma7010554.
- [50] Moszner, N.; Lamparth, I.; Angermann, J.; Fischer, U. K.; Zeuner, F.; Bock, T.; Liska, R.; Rheinberger, V. Synthesis of bis(3-{[2-(Allyloxy)ethoxy]methyl}-2,4,6-Trimethylbenzoyl)(phenyl)phosphine Oxide - a Tailor-Made Photoinitiator for Dental Adhesives. *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, 6, 26 DOI: 10.3762/bjoc.6.26.
- [51] Radebner, J.; Eibel, A.; Leypold, M.; Gorsche, C.; Schuh, L.; Fischer, R.; Torvisco, A.; Neshchadin, D.; Geier, R.; Moszner, N.; Liska, R.; Gescheidt, G.; Haas, M.; Stueger, H. Tetraacylgermanes: Highly Efficient Photoinitiators for Visible-Light-Induced Free-Radical Polymerization. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2017** DOI: 10.1002/anie.201611686.
- [52] Neshchadin, D.; Rosspeintner, A.; Griesser, M.; Lang, B.; Mosquera-Vazquez, S.; Vauthey, E.; Gorelik, V.; Liska, R.; Hametner, C.; Ganster, B.; Saf, R.; Moszner, N.; Gescheidt, G. Acylgermanes: Photoinitiators and Sources for Ge-Centered Radicals. Insights into Their Reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (46), 17314–17321 DOI: 10.1021/ja404433u.
- [53] Ganster, B.; Fischer, U. K.; Moszner, N.; Liska, R. New Photocleavable Structures. Diacylgermane-Based Photoinitiators for Visible Light Curing. *Macromolecules* **2008**, 41 (7), 2394–2400 DOI: 10.1021/ma702418q.

- [54] Moszner, N.; Fischer, U. K.; Ganster, B.; Liska, R.; Rheinberger, V. Benzoyl Germanium Derivatives as Novel Visible Light Photoinitiators for Dental Materials. *Dent. Mater. Off. Publ. Acad. Dent. Mater.* **2008**, *24* (7), 901–907 DOI: 10.1016/j.dental.2007.11.004.
- [55] Moszner, N.; Zeuner, F.; Lamparth, I.; Fischer, U. K. Benzoylgermanium Derivatives as Novel Visible-Light Photoinitiators for Dental Composites. *Macromol. Mater. Eng.* **2009**, *294* (12), 877–886 DOI: 10.1002/mame.200900181.
- [56] Fedorov, A. V.; Danilov, E. O.; Rodgers, M. A. J.; Neckers, D. C. Time-Resolved Step-Scan Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Alkyl Phenylglyoxylates. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (21), 5136–5137 DOI: 10.1021/ja0059286.
- [57] Merzlikine, A. G.; Voskresensky, S. V.; Danilov, E. O.; Neckers, D. C.; Fedorov, A. V. Analysis of the Time-Resolved FTIR Spectra Produced by the Photolysis of Alkyl Phenylglyoxylates. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6* (6), 608–613 DOI: 10.1039/B614792E.
- [58] Kolano, C.; Bucher, G.; Wenk, H.H.; Jäger, M.; Schade, O.; Sander, W. *J. Phys. Org. Chem* **2004**, *17*, 207-214 DOI: 10.1002/poc.715.
- [59] Hu, S.; Popielarz, R.; Neckers, D. C. Fluorescence Probe Techniques (FPT) for Measuring the Relative Efficiencies of Free-Radical Photoinitiators. *Macromolecules* **1998**, *31* (13), 4107–4113 DOI: 10.1021/ma971390l.
- [60] Tsukida, T.; Yoshida, M.; Kurokawa, K.; Nakai, Y.; Achiha, T.; Kiyoi, T.; Kondo, H. A Highly Practical Synthesis of Sulfated Lewis X: One-Pot, Two-Step Glycosylation Using “Armed/Disarmed” Coupling and Selective Benzoylation and Sulfation. *J. Org. Chem.* **1997**, *62* (20), 6876–6881 DOI: 10.1021/jo970076m.
- [61] Nicewicz, D.A.; Brétéché, G.; Johnson J.S. *Tert*-butyl *tert*-butyldimethylsilyl glyoxylate: a useful conjunctive reagent. *Org. Synth.* **2008**, *85*, 278 DOI: 10.15227/orgsyn.085.0278.
- [62] Foresman, J.B.; Frisch, A. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 15106 USA, Second edn., **1996**.
- [63] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, J. R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 03, Revision B-2*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- [64] Tehfe, M.-A.; Lalevée, J.; Telitel, S.; Sun, J.; Zhao, J.; Graff, B.; Morlet-Savary, F.; Fouassier, J.-P. Iridium Complexes Incorporating Coumarin Moiety as Catalyst Photoinitiators: Towards Household Green LED Bulb and Halogen Lamp Irradiation. *Polymer* **2012**, *53* (14), 2803–2808 DOI: 10.1016/j.polymer.2012.05.009.
- [65] Rehm, D.; Weller, A. *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259-271.
- [66] Lalevée, J.; Blanchard, N.; Tehfe, M.-A.; Peter, M.; Morlet-Savary, F.; Gigmès, D.; Fouassier, J. P. Efficient Dual Radical/Cationic Photoinitiator under Visible Light: A New Concept. *Polym. Chem.* **2011**, *2* (9), 1986–1991 DOI: 10.1039/C1PY00140J.
- [67] Tehfe, M.-A.; Lalevée, J.; Morlet-Savary, F.; Graff, B.; Blanchard, N.; Fouassier, J.-P. Tunable Organophotocatalysts for Polymerization Reactions Under Visible Lights. *Macromolecules* **2012**, *45* (4), 1746–1752 DOI: 10.1021/ma300050n.

- [68] Dietlin, C.; Podgorska-Golubska, M.; Andrzejewska, E. The Efficiency of Photoinitiators in Ionic Liquids. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2014**, *281* DOI: 10.1016/j.jphotochem.2014.03.005.
- [69] Majima, T.; Schnabel, W.; Weber, W. Phenyl-2,4,6-Trimethylbenzoylphosphinates as Water-Soluble Photoinitiators. Generation and Reactivity of O=P(C₆H₅)(O⁻) Radical Anions. *Makromol. Chem.* **1991**, *192* (10), 2307–2315 DOI: 10.1002/macp.1991.021921010.
- [70] Lalevée, J.; Allonas, X.; Fouassier, J. P. Tris(trimethylsilyl)silane (TTMSS)-Derived Radical Reactivity toward Alkenes: A Combined Quantum Mechanical and Laser Flash Photolysis Study. *J. Org. Chem.* **2007**, *72* (17), 6434–6439 DOI: 10.1021/jo0706473.
- [71] Bouzrati-Zerelli, M.; Maier, M.; Fik, C. P.; Dietlin, C.; Morlet-Savary, F.; Fouassier, J. P.; Klee, J. E.; Lalevée, J. A Low Migration Phosphine to Overcome the Oxygen Inhibition in New High Performance Photoinitiating Systems for Photocurable Dental Type Resins. **2016** DOI: 10.1002/pi.5262.
- [72] Bolm, C.; Kasyan, A.; Heider, P.; Saladin, S.; Drauz, K.; Günther, K.; Wagner, C. Synthesis and Use of α -Silyl-Substituted α -Hydroxyacetic Acids. *Org. Lett.* **2002**, *4* (13), 2265–2267 DOI: 10.1021/ol025911n.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Le travail mené au cours de cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche sur l'étude des relations entre la structure, la réactivité et l'efficacité de nouveaux systèmes photoamorceurs (PA) pour une déclinaison dans les trois grands modes de polymérisation: **radicalaire, cationique et anionique.**

Dans la première partie de cette thèse, l'étude de la polymérisation radicalaire (FRP) de résines acryliques et méthacryliques sous irradiation visible avec des LED a fait l'objet de la plus grande partie des travaux. Des systèmes à deux et/ou trois composants ont pu être développés. Plus particulièrement, notre attention a été portée sur des chromophores absorbant dans le visible, permettant ainsi d'utiliser des lampes ou LED non nocives et peu consommatrices d'énergie. Différentes familles de molécules ont été analysées comme photoamorceurs de polymérisation radicalaire dans le visible : i) des dérivés de camphorquinone ii) des acylsilanes iii) des colorants dérivés de dicétopyrrolopyrrole iv) des dérivés de naphthalimide.

Le choix de ces familles de molécules n'était pas fortuit. Dans le chapitre 1, les travaux ont porté sur des dérivés de la camphorquinone. En effet, la camphorquinone est un photoamorceur de Type II nécessitant la présence d'un donneur d'hydrogène (généralement une amine) pour être efficace. Ce PA est largement utilisé comme référence dans le domaine visible. Cependant, la présence d'amine dans les formulations risque de faire apparaître une coloration résiduelle, nuisible au côté esthétique du polymère. De fait, la fonctionnalisation de la camphorquinone avec un co-amorceur nous est apparue d'un grand intérêt. Un système photoamorceur basé sur un dérivé de camphorquinone a été développé pour la polymérisation radicalaire sous LED @ 455 nm. En résultat remarquable, il se caractérise par une meilleure performance que la camphorquinone utilisée comme référence.

D'autre part, les acylsilanes, structures contenant des liaisons Si-C, sont susceptibles de générer des radicaux silyles par coupure homolytique sous irradiation lumineuse (chapitre 2). Ces derniers ont la particularité d'être très réactifs. Ainsi, l'utilisation du système acylsilane (BTMSi) combiné à une amine et un sel d'iodonium ou encore à un dérivé de triphényl germanium permet

d'amorcer les réactions de polymérisation radicalaire d'une résine méthacrylique sous une LED @ 405 nm et ceci de manière très efficace. Ces systèmes n'avaient pas été reportés précédemment.

En outre, dans le chapitre 3, la réduction des quantités de photoamorceur introduites dans les formulations (en augmentant leurs coefficients d'extinction molaire grâce à une fonctionnalisation adaptée de groupements chromophores) a l'avantage de décroître les risques de migration de composés organiques lors de l'utilisation du polymère final. De plus, cette fonctionnalisation permet de combiner le photoamorceur et le co-amorceur sur la même molécule. Dans ce cadre, des systèmes photoamorceurs mono et/ou multi composants à base d'un dérivé de naphthalimide ont montré une performance d'amorçage intéressante sous LED visible.

Pour finir cette partie sur la polymérisation radicalaire, dans le chapitre 4, les dicétopyrrolopyrroles se sont révélés une famille de chromophores caractérisée par d'excellentes propriétés d'absorption dans le visible. Cependant, ces dérivés présentent des problèmes de solubilité dans quelques monomères acryliques. Un nouveau dérivé de dicétopyrrolopyrrole (DKPP1) a donc été développé et a montré une excellente réactivité à amorcer la réaction de polymérisation radicalaire sous différentes LED visible avec des propriétés de blanchiment remarquables. Une bonne solubilité dans l'eau a été aussi notée en présence du système dicétopyrrolopyrrole/amine et une polymérisation radicalaire en milieu aqueux a été aussi accessible sous LED @ 405 nm.

La deuxième partie a été dévolue à la photopolymérisation cationique de résine époxyde. Dans le premier chapitre, l'objectif principal était de développer un nouveau système photoamorceur monocomposant absorbant dans le visible ou le proche UV sans avoir besoin d'y introduire un photosensibilisateur pour décaler l'absorption dans le visible. De manière très originale, un nouveau sel d'iodonium basé sur une structure naphthalimide a prouvé une excellente efficacité d'amorçage des réactions de polymérisation cationique sous irradiation avec une LED proche UV.

Dans un second chapitre, des complexes organométalliques avec une propriété de fluorescence retardée (TADF) ont été mis au point en tant que catalyseurs photoredox pour la polymérisation cationique et radicalaire ainsi que pour la synthèse de réseaux interpénétrés de polymères (IPN) sous lumière visible. Cette famille de PA a été introduite à la suite des deux premières parties consacrées respectivement à la polymérisation radicalaire et cationique. Cette

nouvelle famille de PA permet de combiner de manière très originale ces deux modes de polymérisation pour la synthèse d'IPN.

La troisième partie de la thèse est consacrée à la photopolymérisation anionique dans le visible ou le proche UV. En effet, ce type de photopolymérisation était jusqu'à présent restreint à l'UV. Deux nouveaux photogénérateurs de bases ont été développés avec une bonne réactivité à amorcer les réactions de polymérisation de réseaux thiol/époxy ou encore thiol/vinylsulfone sous une irradiation avec des LED @ 385 nm et @ 405 nm.

Dans le dernier volet de la thèse (partie 4), une étude spécifique a été associée à de nouveaux systèmes photoamorceurs pour le domaine dentaire. Un nouveau système PA basé sur une structure silylglyoxylate (DKSi) a été spécialement développé pour les adhésifs et composites dentaires. Doté d'une excellente réactivité et de propriétés de blanchiment remarquables, DKSi est une avancée intéressante dans le domaine de la dentisterie. Ayant fait l'objet d'un brevet européen et d'une publication en préparation, les travaux sur ce dérivé continuent encore. Tous les résultats ne sont pas présentés dans le manuscrit mais il est important de signaler que pour les adhésifs, des optimisations des taux de DKSi ont été menées. Les propriétés finales des adhésifs (étude de topographie, propriétés mécaniques, stabilité chimique ...) ont aussi été étudiées en détails.

Même si cela n'est pas décrit dans ce manuscrit de thèse, on s'est également intéressé à de nouveaux systèmes pour la photopolymérisation radicalaire basés sur les radicaux germyle. Un nouveau système PA sans amine a été proposé dans le but d'éviter les potentiels problèmes de jaunissement constatés lors du stockage de polymères contenant des amines. En effet, la combinaison de la camphorquinone avec un dérivé de germanium comme co-amorceur a permis de générer des radicaux germyle et d'accéder à de bonnes performances de polymérisation d'une résine dentaire. On s'est également préoccupé de minimiser l'influence de l'oxygène, largement rencontré comme inhibiteur dans les réactions de polymérisation radicalaire. De fait, une phosphine a été introduite comme additif permettant d'optimiser la réactivité du système PA. Les résultats des travaux mentionnés ci-dessus ont été valorisés par deux publications dans des journaux spécialisés.

D'autre part, l'élaboration de réseaux interpénétrés (IPN) (méthacrylates/époxydes ou méthacrylates/éther vinyliques) de polymères a été particulièrement intéressante pour notre étude. Elle permet de s'affranchir du problème de retrait largement rencontré pour les résines méthacryliques. La performance de cette polymérisation hybride a été caractérisée (taux de

conversion finale des fonctions caractéristiques, vitesses de polymérisation, les enthalpies de réaction, propriétés mécaniques du polymère final...). Des résultats préliminaires ont été obtenus concernant les adhésifs et les IPN. Une étude plus approfondie devra être réalisée dans le futur.

Les études conduites lors de cette thèse ont amené des avancées scientifiques intéressantes: la possibilité de s'affranchir des problèmes d'inhibition par l'oxygène pour les réactions de polymérisation radicalaire sous air en échantillons minces et épais, l'obtention de polymères épais par voie photochimique malgré la pénétration de la lumière restreinte ou encore les photopolymérisations radicalaires dans l'eau. Nous espérons que certains travaux soient transposables à différents domaines industriels.

Néanmoins, de multiples améliorations restent encore possibles. Tel est le cas de l'optimisation des processus de polymérisation dans l'eau.

Grâce à la meilleure pénétration de la lumière proche infrarouge (NIR) dans le matériau, la recherche de nouveaux chromophores absorbant dans cette région spectrale est aussi un projet d'envergure pour le futur afin de pouvoir accéder à des polymères épais. C'est également le cas pour l'obtention de matériaux composites.

Ce travail est l'aboutissement du projet ANR «PhotoRedox» sur le développement de nouveaux systèmes photosensibles dans des conditions douces d'irradiation, avec l'Institut de Chimie Radicalaire de Marseille (Dr. Didier Gigmes, Dr. Frédéric Dumur, Dr. Nicolas Zivic).

Le développement d'autres nouveaux systèmes appliqués au domaine dentaire a été effectué au travers d'une collaboration industrielle (Prof. Dr. Joachim Klee, Dr. Christoph Fik, Dr. Maximilian Maier).

Cette thèse a fait l'objet de 7 publications dans des journaux internationaux (ChemCatChem, Polymer Chemistry, Polymer International, Dental Materials ...), deux publications sont soumises et une autre est en préparation. Les résultats obtenus au cours de cette thèse ont été présentés dans des congrès nationaux et internationaux par des communications orales ou par affiches (4^{ème} colloque Franco-Chinois, Strasbourg, 2015; 44^{ème} colloque national du Groupe Français des Polymères, Luxembourg, 2015; 45^{ème} colloque national du Groupe Français des Polymères, Marseille, 2016; SCF Grand Est 8, Mulhouse, 2017; European Polymer Federation, Lyon, 2017).

Partie expérimentale

Partie Expérimentale

1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER:

1.1. Généralités:

La spectroscopie infrarouge (IR) permet de caractériser les groupements fonctionnels présents dans les molécules organiques. Le domaine de rayonnement infrarouge ou proche infrarouge correspond à la différence d'énergie entre deux états vibrationnels d'une molécule. La spectroscopie IR est bien adaptée à l'étude des réactions de polymérisation ou photopolymérisation, puisque l'on observe essentiellement des réactions sur des doubles liaisons, ouvertures de cycles.... Le spectre de vibration de la molécule se voit donc modifié (*Figure 1*).

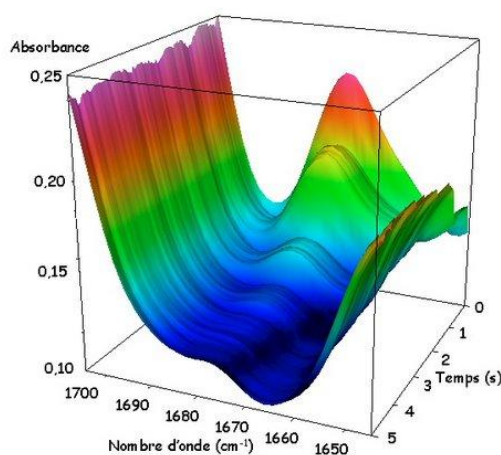


Figure 1 : Suivi par RT-FTIR de la disparition de la bande 1650-1700 cm^{-1} .

La spectroscopie à Transformée de Fourier repose sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson qui module le rayonnement IR d'analyse. Par démodulation du signal reçu, on obtient un spectre IR de l'échantillon en un temps très court, permettant de suivre une réaction avec une bonne résolution temporelle (< sec) particulièrement bien adaptée à la réaction de polymérisation.

1.2. Principe et dispositif expérimental:

Le principe de la **RT-FTIR** consiste à exposer l'échantillon simultanément à un rayonnement UV-Visible qui induit la polymérisation et à un faisceau d'analyse IR (*Figure 2*). La décroissance de l'absorption IR relative à la fonction acrylate réactive des monomères (qui traduit l'avancement de la polymérisation) peut ainsi être suivie en continu (*Figure 1*).

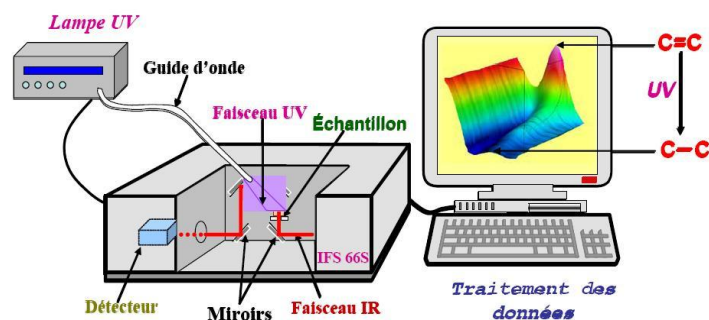


Figure 2 : Montage expérimental.

L'analyse par spectroscopie IR quantitative repose sur la loi de Beer-Lambert relative à l'absorption lumineuse.

Le dispositif expérimental utilisé est un spectromètre soit **JASCO FTIR 4100** soit **JASCO FTIR 6600**. Il est relié à différentes sources d'irradiation (notamment des LED) grâce à une fibre optique.

Les spectres d'émission des LED utilisées sont présentés sur la **Figure 3**. Ils sont extraits des sites internet des fournisseurs¹. Des mesures d'intensités et de spectres ont été réalisées au laboratoire pour vérifier ces données.

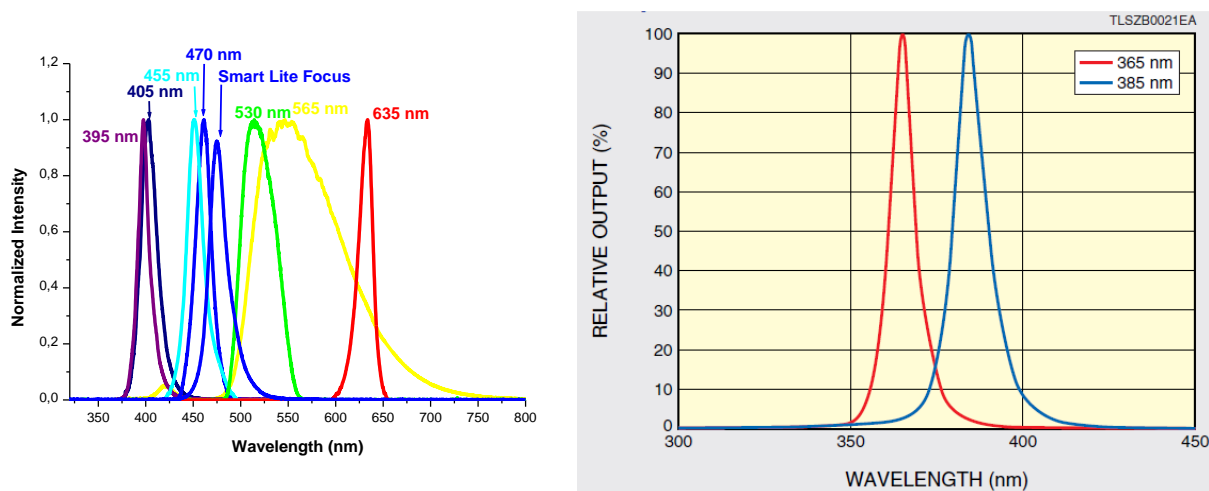


Figure 3 : Spectres d'émission des LED.

¹ www.Thorlabs.com
www.Hamamatsu.com

1.3. Préparation des formulations:

a. Polymérisation en laminé:

La résine est appliquée entre deux films de polypropylène espacés par un anneau de téflon de 25 μm d'épaisseur dans le cas de monomères fluides (**HDDA**, **MMA**...). Pour les monomères relativement ou peu visqueux (**Ebecryl 605**, **TMPTA**, **EPT.**), le contrôle de l'épaisseur entre les deux films est réalisé par la mesure de l'absorbance de la bande IR étudiée (selon la loi de Beer-Lambert, l'épaisseur de deux échantillons sera la même lorsque les densités optiques sont équivalentes).

On recouvre les deux films de polypropylène par deux pastilles en **BaF₂** (**Figure 4**). Ce montage diminue considérablement la diffusion de l'oxygène atmosphérique dans le monomère pendant la polymérisation. **En effet, l'oxygène initialement présent sera rapidement consommé par le système photoamorceur en donnant une petite période d'inhibition et n'entrera plus en compte par la suite lors de la cinétique de polymérisation.**

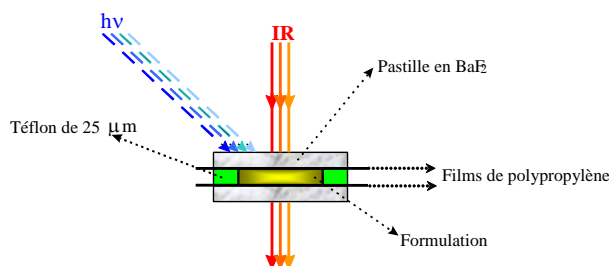


Figure 4: Montage en laminé.

b. Polymérisation sous air :

La résine a été appliquée directement sur une pastille en **BaF₂** comme le montre la **Figure 5**. Ce montage permet de voir si on a (ou non) un effet de l'oxygène sur le mécanisme de polymérisation en comparant les résultats avec ceux obtenus en laminé. Le réglage de l'épaisseur de la formulation a été réalisé par spectre IR.

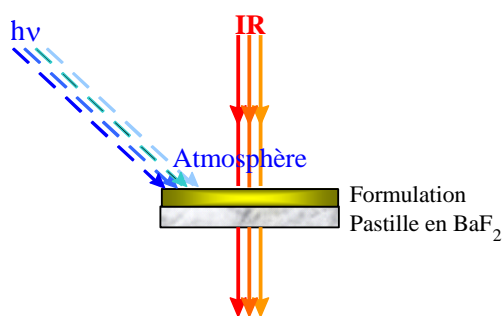


Figure 5: Montage sous air.

c. *Grandeurs caractéristiques :*

Le résultat de l'expérience est une surface 3D (*Figure 1*) représentant l'absorbance en fonction de deux paramètres, le nombre d'onde et le temps. On peut extraire, soit un spectre à un temps donné, soit l'évolution temporelle de l'absorbance pour un nombre d'onde donné.

Les systèmes à base de monomères acryliques présentent des bandes d'absorption caractéristiques dans l'IR, en particulier à 810 cm^{-1} et à 1635 cm^{-1} (pour l'**Ebecryl 605**) ou jusqu'à 1650 cm^{-1} pour le **TMPTA** et l'**EPT**. Dans cette étude, seuls les pics à 1635 cm^{-1} et à 1650 cm^{-1} ont été retenus. D'autres bandes caractéristiques sont observées en fonction du monomère utilisé.

Il est donc possible d'obtenir un profil de polymérisation de monomères acryliques en suivant l'évolution du taux de conversion au cours du temps (*Figure 6*).

Ce taux de conversion étant directement relié à la diminution des bandes d'absorption IR, il se calcule d'après l'équation suivante:

$$\Phi_c(t) = \frac{A_{1635}^o - A_{1635}^t}{A_{1635}^o} \times 100$$

A^o et A^t représentent l'aire des bandes d'absorption IR du pic des acrylates à 1635 cm^{-1} ou 1650 cm^{-1} (échantillon mince) ou encore à 6122 cm^{-1} (échantillon épais), avant et après irradiation au temps (t).

A partir de cette courbe de conversion, il est possible de déterminer les paramètres suivants :

- La période d'induction de la polymérisation due à la présence d'inhibiteurs (oxygène, stabilisants,...).
- La vitesse de polymérisation (R_p) que l'on égale à la tangente à la courbe donnant le taux de conversion en fonction du temps dans les premiers instants de la réaction (*Figure 6*).

$$R_p (\text{mol.l.s}^{-1}) = \frac{[M_0]}{t_2 - t_1} \times \frac{A_{1635}^{t_1} - A_{1635}^{t_2}}{A_{1635}^0} = [M_0] \times \frac{\Phi_c(t_2) - \Phi_c(t_1)}{(t_2 - t_1) * 100}$$

$[M_0]$ est la concentration initiale en doubles liaisons acryliques. Le R_p est calculé dans les premiers instants de la polymérisation.

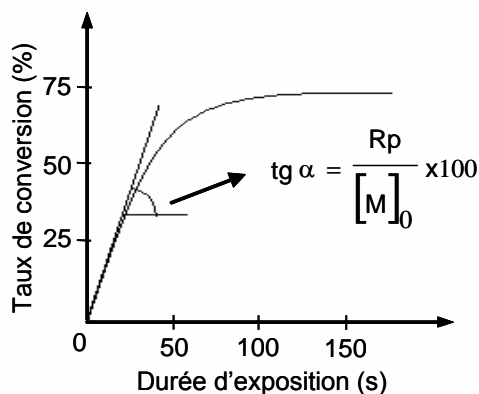


Figure 6: Méthode de détermination de la vitesse de polymérisation.

2. PHOTOLYSE LASER ÉCLAIR:

Le montage expérimental de photolyse laser éclair (**LFP** selon le terme anglo-saxon : Laser Flash Photolysis) ou encore spectrométrie d'absorption transitoire, représenté **Figure 7**, est constitué d'une source d'excitation laser impulsionnelle et d'un faisceau d'analyse se croisant à angle droit. Ce dispositif permet d'acquérir des informations spectrales et temporelles sur les intermédiaires réactionnels d'une réaction photochimique.

La source d'excitation est un laser Nd:Yag (Continuum Minilite II) ayant une durée d'impulsion autour de 7 ns et une énergie de 8 mJ par impulsion. La partie détection, ou spectromètre d'absorption transitoire, a été acquise auprès de la société Luzchem (Canada). Cet appareil (LFP-111) bénéficie du savoir faire dans le domaine de la LFP de Juan (Tito) C. Scaiano (Canada Research Chair in Applied Photochemistry, Université d'Ottawa).

Ce spectromètre est composé d'une lampe Xénon céramique comme lumière d'analyse, d'un monochromateur permettant de choisir la longueur d'onde d'observation des transitoires et d'un photomultiplicateur comme détecteur. Le signal est digitalisé au travers d'un oscilloscope numérique (Tektronix TDS 3000 – 300 MHz). L'ensemble du système est synchronisé par un

ordinateur PC servant aussi à traiter les courbes expérimentales à l'aide du logiciel fourni par le constructeur.

La réponse de l'appareil est autour de 7 ns. Les cellules utilisées sont en quartz avec un trajet optique de 1 cm. Le barbotage par de l'azote permet de diminuer la présence de l'oxygène (O_2) dans les solutions à analyser. Les solvants utilisés sont de qualité spectroscopique.

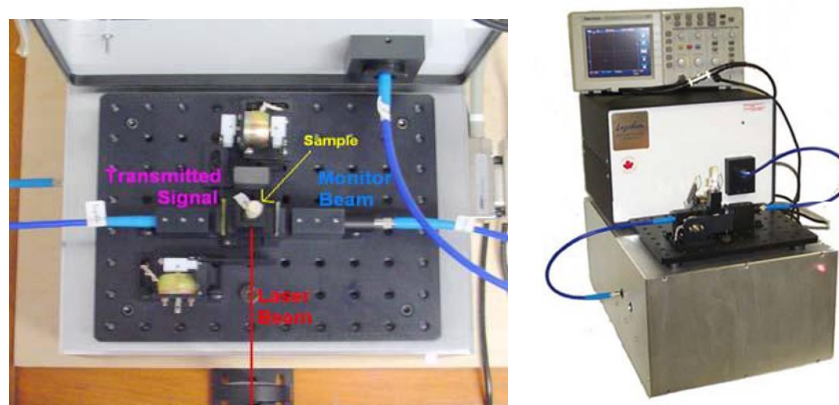


Figure 7: L'absorption transitoire nanoseconde.

3. RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE:

3.1. Principe:

La résonance de spin électronique (RSE) ou RPE (Résonance Paramagnétique Électronique), est une méthode de spectroscopie sous champ magnétique. Grâce à sa spécificité et sa grande sensibilité, elle permet une détection directe des espèces magnétiques (radicaux, éléments de transition, défauts de structure...) caractérisées par la présence d'un électron non apparié (appelé aussi électron célibataire) sur la couche de valence.

Son principe repose sur l'**effet Zeeman** : soumis à l'action d'un champ magnétique extérieur intense H , les niveaux d'énergie d'un spin S se séparent en $(2S + 1)$ états, chacun affecté d'un nombre quantique m_S ($m_S = -S, -S+1, -S+2, \dots, S$). Ainsi, pour le cas d'un ion magnétique ne présentant qu'un seul électron célibataire (donc pour lequel $S = 1/2$), la présence du champ magnétique extérieur donne lieu à $(2S + 1) = 2$ états, correspondant à $m_S = -1/2$ et $m_S = +1/2$. L'énergie magnétique associée à chacun de ces états est donnée par $m_S g \mu_B H$, où g est le facteur de

Landé lorsqu'il s'agit d'un électron libre mais qui est désigné, dans le cas général, par *le facteur g*, et μ_B (qui est parfois noté β) est le magnéton de Bohr. Puis, sous l'action de la composante magnétique d'un rayonnement électromagnétique d'amplitude beaucoup plus faible, ayant une fréquence ν (fréquence dans le domaine des micro-ondes, GHz), un photon d'énergie $h\nu$ peut être absorbé (ou émis) si la séparation énergétique entre les deux niveaux de spin, c'est-à-dire $g\mu_B H$, se trouve égale à $h\nu$. C'est à cette valeur particulière de H que le phénomène de résonance se produit. Ainsi, la condition de résonance se résume par :

$$h\nu = E_f - E_i = g \mu_B H$$

Avec

- g = facteur de Landé (dans le cas d'un électron libre) ou *facteur g* en général;
- μ_B (ou β) = magnéton de Bohr ($\mu_B = 9.2741 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$);
- H = valeur du champ magnétique à la condition de résonance;
- h = constante de Planck ($h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J.s}$);
- ν = fréquence du champ micro-onde;
- E_f = énergie de l'état final;
- E_i = énergie de l'état initial.

D'une façon plus générale, lorsqu'il y a plus que 2 états, les transitions permises sont celles pour lesquelles les états (initial et final) satisfont aux conditions $\Delta S = 0$ et $\Delta m_s = \pm 1$. Les autres transitions sont généralement interdites, sauf s'il y a un mélange entre les niveaux.

La RPE concerne toutes les molécules ou les ions possédant au moins un électron non apparié tels que les radicaux libres formés par rupture d'une liaison covalente, par arrachement ou addition d'un électron... La RPE a de nombreuses applications aussi bien en chimie qu'en biologie et en physique du solide.

La RPE est la méthode la plus spécifique de caractérisation des radicaux libres transitoires intervenant dans une multitude de réactions chimiques parmi lesquelles figurent l'oxydation, la combustion, la photolyse et la radiolyse, les réactions de polymérisation, la réticulation des polymères ou leur dégradation.

Une description plus détaillée des fondements de la spectroscopie de Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) est donnée dans la référence².

3.2. Dispositif expérimental :

Deux spectromètres sont disponibles au sein de l'équipe, le MS400 (Magnettech) de type « benchtop spectrometer » et l'EMX Plus (Bruker) de type instrument modulaire et évolutif.

Un spectromètre RPE doit pouvoir générer un champ magnétique stabilisé, une onde électromagnétique ainsi que de détecter l'énergie absorbée par l'échantillon (**Schéma 1** et **Figure 8**). Pour des raisons techniques, il est difficile de faire varier la fréquence d'un rayonnement micro-onde. C'est pourquoi en RPE, l'on travaille à fréquence fixe tout en faisant varier l'amplitude du champ magnétique (électro-aimant D).

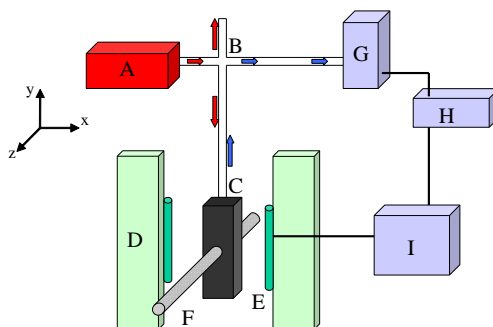


Schéma 1: Principe d'un spectromètre RPE.

Un spectrophotomètre RPE est tout d'abord composé d'une **source d'onde électromagnétique** ou **klystron** (A), émettant un rayonnement micro-ondes autour de 9 GHz (bande X). L'onde est ensuite envoyée dans un **pont micro-onde** (B) de type « T magique ». Il permet, avec une seule connexion, de relier le générateur, « l'absorbeur » et le détecteur de micro-ondes. Les micro-ondes sont alors envoyées dans la **cavité résonnante** ou **cavité RPE** (C) où est placé **le tube contenant l'échantillon** (F).

La cavité résonnante est constituée d'un matériau très conducteur permettant de stocker un maximum d'énergie issue de la source micro-onde. Les principales pertes d'énergie sont dues à l'absorption des micro-ondes par l'échantillon. C'est pourquoi on évitera l'utilisation d'un solvant polaire ayant une constante diélectrique élevée qui absorbera fortement les micro-ondes et empêchera la stabilisation de la cavité résonnante. Il est alors nécessaire de réduire fortement le

² Bertrand P., « Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique : Fondements », EDP Sciences - Collection : Grenoble Sciences, 2010.

volume de l'échantillon, notamment avec l'utilisation d'un capillaire. Il en est de même pour un échantillon polaire (conducteur). Le grand inconvénient de cette solution a pour effet de diminuer la quantité d'espèce paramagnétique, *de facto* l'amplitude du signal.

Le champ magnétique est généré par un **aimant (D)**, et peut atteindre une valeur maximale de 6000 Gauss.

L'onde électromagnétique ayant séjourné dans la cavité RPE, est analysée en sortie par le **détecteur (G)** et amplifiée par l'**amplificateur (H)**. Le **modulateur (I)** permet de faire le lien entre le signal de sortie et la modulation du champ en contrôlant les bobines (E).

La **Figure 10** est la photographie d'un des instruments utilisé pour les travaux de thèse, le MS 400 de Magnettech. Les spectres expérimentaux sont ensuite analysés et simulés à l'aide du logiciel WinSim (National Institute of Environmental Health Sciences).

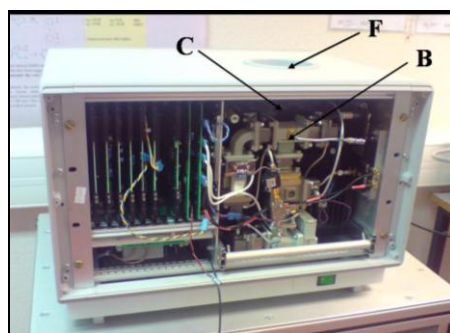


Figure 8: Photo de la RPE MS 400 (sans capot) au laboratoire.

3.3. Capture et détection de radicaux : le mode "Spin Trapping":

a. Principe :

La technique de spin-trapping doit son origine à une série de publications de la fin des années 1960 où plusieurs laboratoires ont décrit l'addition de radicaux sur des nitrones et des nitrosoalcanes³. La découverte majeure était l'obtention d'un adduit radicalaire dont la durée de vie était bien plus importante que le radical d'origine. Au même moment, la recherche sur les radicaux en biologie prenait un grand intérêt (ex : détection de l'ion superoxyde $O_2^{\bullet-}$), mais se heurte au

³ a) Mackor, A., Wajer, T.A.J.W., Tetrahedron Letters, 2115, **1966**; b) Iwamura, M., Inamoto, N., Chem. Soc. Japan, *40*, 860, **1967**; c) Chalfont, G.R., Perkins, M.J., Horsfield, A., J. Am. Chem. Soc., *90*, 7141, **1968**; d) Janzen, E.G., Blackburn, B.J., J. Am. Chem. Soc., *90*, 5909, **1968**; e) Langercrantz, C., Forshult, S., Nature, *218*, 1247, **1968**.

manque d'une méthode adéquate. Le spin-trapping est donc né de cette association et s'est tout d'abord fortement développé en biologie, puis dans le domaine de la chimie et de la physique. Le principe de cette méthode réside dans la réaction entre le radical étudié et une nitroène (ou un nitrosoalcane) formant un adduit paramagnétique stable pouvant être caractérisé par RPE stationnaire (**Figure 9**).

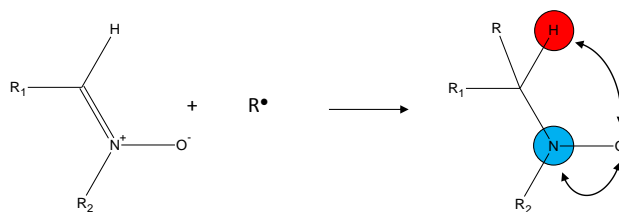


Figure 9: Addition d'un radical sur une nitroène et représentation des couplages hyperfins (a_N en bleu et a_H en rouge), R^\bullet est en général un radical centré sur un atome de C, N ou O.

Ces nitroxydes sont particulièrement stables grâce à la délocalisation de l'électron célibataire sur l'atome d'azote et d'oxygène de la fonction nitroxyde (**Figure 10**).

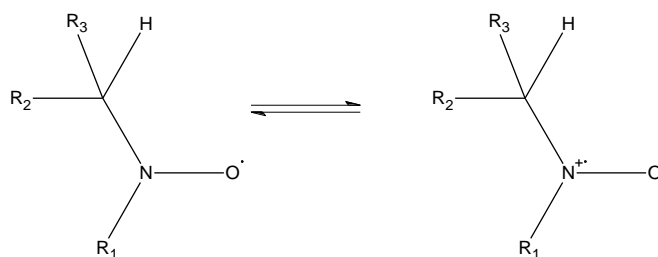
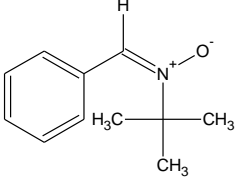
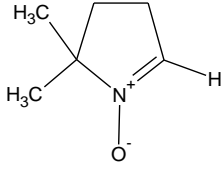


Figure 10: Résonance du nitroxyde.

Le spectre RPE de l'adduit permet de déterminer la nature du radical additionné en mesurant les couplages hyperfins de l'électron célibataire avec les spins nucléaires de l'azote et l'hydrogène en α de la fonction nitroxyde (voir ci-dessous).

b. Les capteurs de radicaux : les «Spin-Traps» :

Les nitroènes sont les «Spin Traps» (ST) les plus utilisés de part leur capacité à réagir avec des radicaux d'intérêt biologiques (O_2^\bullet , HO^\bullet , etc.) et d'être solubles dans des milieux aqueux. Deux nitroènes sont particulièrement efficaces, fiables et ont été largement utilisés en spin-trapping :

	
α -phényl-N- <i>tert</i> -butylnitron (PBN) ⁴	5,5'-diméthyl-1-pyrroline-N-oxide (DMPO) ⁵

Ces deux molécules présentent l'avantage d'être peu sensibles à la lumière et permettent la capture des radicaux issus de photolyse. Les adduits avec PBN ont été plus étudiés; par conséquent, la base de données des couplages hyperfins de radicaux captés est plus importante. La DMPO présente l'avantage d'avoir un couplage hyperfin avec l'hydrogène en α exalté, dû à la contrainte du cycle, et permet de déterminer avec plus de précision la nature du radical capté.

c. Protocole expérimental:

Afin d'analyser les radicaux produits par photolyse, il est nécessaire d'effectuer les étapes suivantes :

- (i) Introduire un des deux spin-trap dans un tube RPE (verre exempt de radicaux libres) et le dissoudre dans un solvant le plus apolaire possible (ex : *tert*-butylbenzène). Plus le solvant est polaire, plus le diamètre du tube devra être faible afin de limiter l'absorption des micro-ondes par le solvant.
- (ii) Effectuer un spectre RPE de cette solution, afin de vérifier le bon état de conservation du spin-trap.
- (iii) Introduire le(s) produit(s) à tester et homogénéiser.
- (iv) Effectuer un spectre RPE (Blanc) afin de vérifier la non-réaction entre le produit et le spin-trap.
- (v) Irradier l'échantillon puis faire les mesures RPE de l'échantillon contenant des adduits radicalaires.

d. Simulation des spectres et interprétation:

⁴ Emmons, W.D., J. Am. Chem. Soc., 79, 5739, **1957**.

⁵ Bonnett, R., Brown, R.F.C., Clark, V.M., Sutherland, I.O., Todd, A., J. Chem. Soc., 2094, **1959**.

Les spectres RPE obtenus sont simulés grâce au logiciel de simulation PEST WINSIM⁶. La présence d'interactions hyperfines avec un atome d'azote ($I=1$) et un atome d'hydrogène ($I=1/2$) présents sur le ST conduisent à la formation d'un spectre de raies sous la forme d'un triplet de doublet. Sur le **Schéma 2**, le couplage hyperfin avec l'azote engendre trois interactions, donc un triplet, puis l'interaction avec l'hydrogène engendre deux interactions, impliquant le dédoublement de chaque raie du triplet. Les doublets (dus à l'hydrogène) ont pour écart la constante de couplage hyperfin a_H et le triplet (dû à l'azote) est caractérisé par la constante a_N . Après avoir déterminé les couplages hyperfins des radicaux (a_N et a_H), ces paramètres sont introduits dans le logiciel de simulation afin de vérifier leur exactitude. Cette méthode est particulièrement importante lors d'un mélange de radicaux donnant un spectre très complexe.

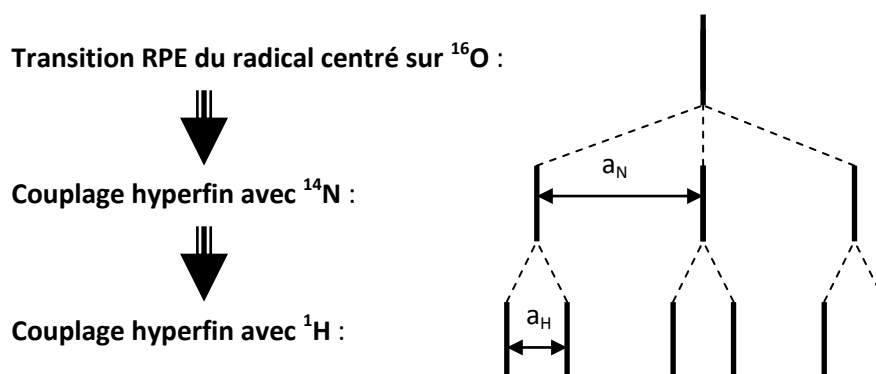


Schéma 2 : Origine des raies RPE (triplet de doublets) pour un radical nitroxyde issu de DMPO ou PBN.

4. FLUORIMÉTRIE STATIONNAIRE :

Les spectres de fluorescence stationnaire ont été réalisés grâce à un spectrofluorimètre Fluoromax-2 de Jobin-Yvon équipé d'un photomultiplicateur. En général, la solution étudiée est placée dans une cuve de quartz. Toutes les expériences ont été menées à la température de la salle 22°C (± 3). Les résultats sont obtenus avec un fluorimètre JASCO FP-750.

5. MESURE DES POTENTIELS REDOX :

Un montage classique à trois électrodes a été utilisé pour mesurer les potentiels d'oxydoréduction (électrode auxiliaire en platine et électrode au calomel saturé (ECS) comme référence). La calibration du système a été faite en utilisant le ferrocène. Les produits sont dissous dans une solution d'acétonitrile saturée en azote et contenant 0,1 M de hexafluorophosphate de

⁶ Duling, D.R., J. Magn. Reson., 104, 105, 1994.

tétra-butylammonium comme sel de fond. Les potentiels redox donnés sont les potentiels de demi-vague. Les données ont été obtenues avec Voltalab 6 Radiometer.

6. SPECTRE D'ABSORPTION UV-VISIBLE:

Les spectres d'absorption UV- Visible ont été obtenus sur un spectromètre UV-visible JASCO V730.

7. MODÉLISATION MOLÉCULAIRE (GAUSSIAN G03):

La modélisation moléculaire permet dans le cadre de notre étude :

- de donner des informations et des pistes de réflexion sur les propriétés des molécules.
- d'anticiper les caractéristiques recherchées pour une molécule (absorption lumineuse, donneur d'hydrogène...).

Les logiciels utilisés sont les suivants :

- Hyperchem pour la conception et les premières optimisations des molécules ; modélisation en dynamique moléculaire puis en PM3.
- Gaussian 03 pour la modélisation finale.
- Interface graphique pour visualiser les molécules sur GaussView.