



HAL
open science

Systemes moléculaires et supramoléculaires activables à deux photons appliqués à la microfabrication 3D

Rana Mhanna

► **To cite this version:**

Rana Mhanna. Systemes moléculaires et supramoléculaires activables à deux photons appliqués à la microfabrication 3D. Polymères. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2022. Français. NNT : 2022MULH5406 . tel-04081519

HAL Id: tel-04081519

<https://theses.hal.science/tel-04081519v1>

Submitted on 25 Apr 2023

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.

Année 2022

UNIVERSITÉ DE HAUTE-ALSACE
UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

THESE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE HAUTE-ALSACE
ECOLE DOCTORALE : Physique et Chimie-Physique (ED 182)
Discipline : Chimie Physique

Présentée et soutenue publiquement

par

RANA MHANNA

Le 14 décembre 2022

Systèmes Moléculaires et Supramoléculaires Activables à Deux Photons Appliqués à la Microfabrication 3D.

Sous la direction du Prof. **Jean-Pierre MALVAL**

Jury : Prof. Frédérique LOISEAU, Université Grenoble Alpes (Rapporteur)
Prof. Jean-Christophe LACROIX, Université Paris-Diderot (Rapporteur)
Dr. Davy-Louis VERSACE, Université Paris-Est (Examineur/MCF-HDR)
Dr. Jean-Luc FILLAUT, Université de Rennes 1 (Examineur/ DR-CNRS)
Dr. Olivier SOPPERA, Université de Haute-Alsace (Examineur/ DR-CNRS)
Prof. Jean-Pierre MALVAL, Université de Haute Alsace (Directeur de thèse)

SOMMAIRE

Introduction générale.....	7
CHAPITRE I :.....	9
Photopolymérisation à Deux Photons :	9
Ingénierie Moléculaire et Applications.....	9
I.1 Absorption à deux photons : Du processus primaire au confinement spatial appliqué aux matériaux photostructurés.....	10
I.2 Relations structure/propriété pour amplifier la performance à deux photons.	18
I.3 Types de photoamorçage radicalaire et réactivité.	21
CHAPITRE II :	29
Complexes de Ruthénium à Dimensionnalité Etendue, Actifs en Absorption Biphotonique. Application à la Microstructuration de Matériaux Electrochimiluminescents.	29
II.1 Ingénierie moléculaire et description structurale des complexes RuL. 30	
II.2 Propriétés d'absorption et de luminescence des complexes RuL.	32
II.3 Propriétés d'absorption à deux photons des complexes Ru.	39
II.4 Propriétés de photopolymérisation radicalaire 1PA et 2PA.....	44
II.4.1 Mécanisme de photopolymérisation radicalaire.	44
II.4.2 Stéréolithographie par photopolymérisation 2PA.....	50
II.5 Propriétés ECL de matériaux microstructurés à 2PA.....	52
II.6 Conclusion.....	56
CHAPITRE III :	59
Triarylamines Branchées Utilisées comme Photoamorceurs Activables à Deux Photons pour la Microfabrication 3D de Structures Perméables à Diffusion Interne 'Topo' Régulée.	59
III.1 Structures moléculaires des triarylamines.	60
III.2 Propriétés électroniques et photophysiques.....	61
III.3 Propriétés électrochimiques des triphénylamines.	67

III.4	Photoréactivités comparées et photopolymérisation.	69
III.5	Application à l'écriture par projection UV sous LED ou à la microfabrication sur fibre optique.....	73
III.6	Propriétés d'absorption à deux photons des triphénylamines.....	75
III.7	Photoréactivité des chromophores à 1PA et 2PA.....	77
III.8	Applications à la microfabrication d'objets 3D perméables à diffusion 'topo' régulée.	80
III.9	Conclusion.	91
CHAPITRE IV :.....		95
Tétrazoles 'Photo Clickables' à 2PA pour la Fonctionnalisation 'Spatio' Contrôlée de Surfaces.....		95
IV.1	Structures moléculaires des tétrazoles et mécanisme de réaction.	96
IV.2	Propriétés photophysiques des dérivés tétrazoles.....	100
IV.3	Réactions de photocycloaddition 1,3 dipolaire activées à 1PA en solution.	103
IV.4	Photoactivation 2PA des réactions de cycloaddition 1,3 dipolaire en solution.	107
IV.5	Application à la fonctionnalisation 1PA et 2PA.	112
IV.6	Conclusion.	117
Conclusion générale et perspectives.....		119
CHAPITRE V :		121
Partie Expérimentale.		121
Annexe I		122
1.	Matériaux et solvants.	122
2.	Mesures spectroscopiques.	122
3.	Mesures électrochimiques.	125
4.	Photopolymérisation 1PA et 2PA.	126
5.	Microscopie à force atomique.	127
6.	Chromatographie liquide haute performance (HPLC).	128
Annexe II		129

Synthèse et caractérisation des chromophores.	129
1. Synthèse et caractérisation des ligands L et complexes RuL_n	129
2. Synthèse et caractérisation des dérivés triphénylamines.	136
3. Synthèse et caractérisation des dérivés tétrazoles.	140
Annexe III	147
Annexe IV	149
Annexe V	157

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) sous la direction du Prof. Jean-Pierre MALVAL. Je tiens tout d'abord à lui adresser mes sincères remerciements pour sa générosité intellectuelle, ses conseils toujours pertinents, son écoute, sa patience et sa gentillesse. Pour tout ceci, je lui suis très reconnaissante !

J'adresse également un grand merci à Dr. Olivier SOPPERA pour sa gentillesse, son aide, son écoute et son temps pour la réalisation de certaines manipulations.

Je remercie aussi nos collaborateurs à l'ISCR de Rennes pour la synthèse des complexes de Ruthénium et des tétrazoles ainsi que nos collaborateurs à l'université de Tongji à Shanghai pour la synthèse des triphénylamines.

Je remercie également Prof. Frédérique LOISEAU et Prof. Jean-Christophe LACROIX pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse, ainsi que Dr. Jean-Luc FILLAUT, Dr. Davy-Louis VERSACE et Dr. Olivier SOPPERA pour avoir accepté de participer au jury et juger ce travail de thèse.

Je tiens aussi à remercier mes collègues et mes amis à Mulhouse avec qui j'ai partagé des moments inoubliables, en particulier Mehdi, Manon, Florian, Mathilde, Frédéric, Hansel, Quentin, Olha, Constance, Marwan, Stéphanie, Youssef, Raghad, Sirine, Tom, Marie, Valentin, Sébastien, ... Ce fut une expérience agréable !

Enfin, un très grand merci à ma famille particulièrement à ma mère et ma sœur qui ont été un soutien de tous les instants, à ma tante Rita pour son soutien moral et quotidien, et à mon oncle Michel et sa famille en France qui sont devenus ma deuxième petite famille ! Je vous aime !

Introduction générale.

Longtemps confinée dans des domaines de recherche à visées militaires, l'étude des processus d'absorption multiphotonique s'est progressivement disséminée depuis une quinzaine d'années dans des champs disciplinaires associés aux nanotechnologies. Le développement des sources d'excitation impulsionnelle et leur miniaturisation ont contribué à accélérer cette tendance. Parallèlement à ces avancées technologiques, de nouvelles applications ont émergé telles que la 'fabrication additive' dont l'avènement, ces dernières années, est issu d'un couplage entre domaine du numérique avec le dessin assisté par ordinateur, de la photonique avec ses nouvelles sources LED ou laser, et des matériaux photostimulables qui proposent désormais un large éventail de possibilités. C'est dans ce contexte que s'inscrivent mes activités de recherche dont l'objectif final est le développement de matériaux fonctionnels et microstructurés par stéréolithographie multiphotonique. Ceci en utilisant le principe du confinement spatial photoinduit inhérent à l'absorption à deux photons. Ma démarche s'appuie sur un triptyque expérimental : *i)* La cartographie des propriétés photophysiques de systèmes moléculaires dont les structures modifiées de manière incrémentale permettent d'établir des relations structures/propriétés électroniques. *ii)* L'évaluation de leur photoréactivité et de leur performance à l'amorçage de réactions de photopolymérisation par excitation à un (1PA) ou deux photons (2PA). *iii)* La valorisation de ces structures moléculaires par intégration de leurs propriétés au sein de matériaux microstructurés.

Le premier chapitre de ma thèse présentera une étude bibliographique sur le concept d'absorption à deux photons (2PA) et les multiples applications associées. Nous nous attacherons, en particulier, à la description de quelques relations structures/propriétés importantes permettant d'exalter la capacité 2PA à l'échelle moléculaire et ses conséquences sur la structuration spatiale des matériaux fonctionnels finaux.

Le deuxième chapitre de ma thèse abordera l'étude des propriétés 2PA d'une série de complexes de ruthénium trisbipyridine ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$) multibranchés à dimensionnalité étendue. Certains de ces complexes seront utilisés comme photoinitiateurs biphotoniques en photopolymérisation radicalaire autorisant la microstructuration d'hydrogels. L'originalité de notre stratégie s'appuiera sur l'intégration covalente des complexes $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ au sein du

réseau macromoléculaire. Nous montrerons ainsi comment cette approche ‘one-pot’ peut être judicieusement orientée vers la photostructuration 3D de matériaux électrochimiluminescents (ECL).

Le troisième chapitre concerne les propriétés de photoamorçage 2PA d’une série d’arylamines tribranchées décorées de différents substituants donneurs et de fonctions cétones comme groupements accepteurs. Nous verrons, en particulier, comment l’effet du substituant permet de réguler la population des états excités réactifs afin d’influer sur la performance à la photopolymérisation. D’un point de vue applicatif, nous montrerons comment le mécanisme de photopolymérisation permet, ici aussi, l’intégration covalente d’un sous-produit fluorescent du photoamorceur permettant de fabriquer des objets μ -structurés et fluorescents. Nous mettrons à profit ces deux propriétés originales pour établir toute une méthodologie en imagerie de fluorescence permettant de rationaliser la dynamique de diffusion ‘topo’ régulée au sein de μ -structures 3D perméables.

Enfin, le dernier chapitre de mon manuscrit présentera les propriétés photophysiques et photochimiques d’une série de tétrazoles actifs à 2PA et ayant la capacité de promouvoir des réactions de fonctionnalisation de surface *in situ* par réaction photo ‘click’. Après avoir dégagé une relation structure/réactivité clé permettant de moduler l’efficacité de la réaction photo ‘click’, nous montrerons que ces tétrazoles peuvent être utilisés pour réaliser de la fonctionnalisation séquencée et ‘spatio’ contrôlée d’objets fluorescents sur la même surface ouvrant ainsi la voie vers l’analyse multiplexée.

CHAPITRE I :

Photopolymérisation à Deux Photons :

Ingénierie Moléculaire et Applications.

I.1 Absorption à deux photons : Du processus primaire au confinement spatial appliqué aux matériaux photostructurés.

L'absorption à deux photons est un processus photophysique d'excitation non linéaire qui a été prédit dans les années 30 par la physicienne Maria Göppert-Mayer. Formellement, ce processus correspond à l'absorption simultanée de deux photons d'énergies différentes, processus 'non-dégénéré', ou identiques, processus 'dégénéré' comme schématisé en **Figure 1**.

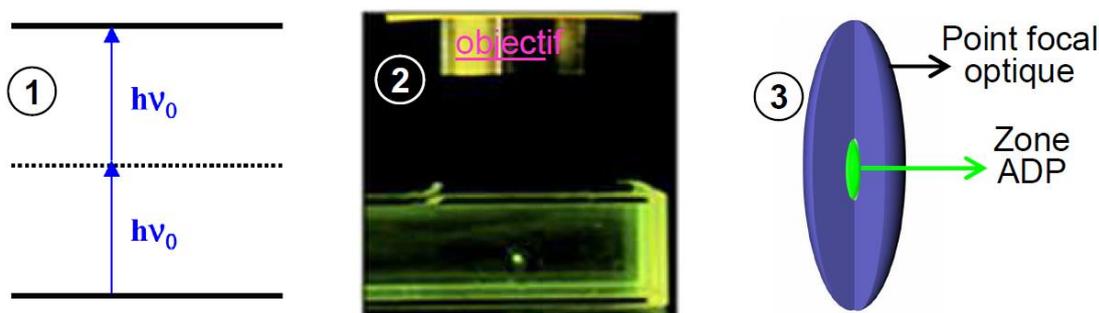


Figure 1. 1. Principe de la 2PA dégénérée. 2. Fluorescence induite à 2PA d'une solution de fluorescéine excitée à 780 nm. 3. Comparaison du point focal optique vs. zone 2PA.

D'un point de vue purement théorique, l'absorption à deux photons (2PA) est une propriété optique non linéaire du matériau qu'il faut relier, à l'échelle macroscopique, à la partie imaginaire des composantes du tenseur de susceptibilité électrique de troisième ordre $\text{Im}(\chi^{(3)})$. En effet, sous l'action d'un champ électrique extérieur \vec{E} , la polarisation \vec{P} d'un matériau est décrite par l'expression¹ :

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \underbrace{\varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}}_{\text{Polarisation Linéaire}} + \underbrace{\varepsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \cdot \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \dots}_{\text{Polarisation Non linéaire}}$$

Dans ce développement en puissance du champ électrique où ε_0 est la permittivité du vide, les susceptibilités d'ordre impair ($\chi^{(1)}, \chi^{(3)}, \dots$) participent aux processus dissipatifs, c'est-à-dire à l'échange énergétique entre champ électrique et matériau. La partie imaginaire de chaque tenseur correspondant alors au phénomène d'absorption. Ainsi les absorptions à un (1PA) et deux photons (2PA) sont respectivement décrites par $\text{Im} \chi^{(1)}$ et $\text{Im} \chi^{(3)}$. La relation générale entre section efficace d'absorption à deux photons (δ) et $\text{Im} \chi^{(3)}$ s'écrit alors :

$$\delta = \frac{8\pi^3 h \nu^2}{\epsilon_0 n^2 c^2} \text{Im}(\chi^{(3)})$$

Où h , c et n sont la constante de Planck, la vitesse de la lumière et l'indice de réfraction du matériau. L'unité de δ est le Göppert-Mayer (GM) qui correspond à $10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photons}^{-1} \text{ molécule}^{-1}$. A l'échelle moléculaire, le champ local ressenti par le chromophore \vec{F} diffère du champ électrique extérieur \vec{E} . Ceci s'explique par les perturbations supplémentaires induites par les dipôles voisins. Les effets de \vec{F} sur le moment dipolaire du chromophore se décrivent à travers un développement comparable à celui de l'équation :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \underbrace{\epsilon_0 (\alpha \cdot \vec{F})}_{\text{Polarisation Linéaire induite}} + \underbrace{\frac{1}{2} \beta \cdot \vec{F} \cdot \vec{F} + \frac{1}{6} \gamma \cdot \vec{F} \cdot \vec{F} \cdot \vec{F} + \dots}_{\text{Polarisation Non linéaire induite}}$$

Où α correspond à la polarisabilité linéaire, β et γ les hyperpolarisabilités du premier et du second ordre (tenseurs de rang 3 et 4). De manière analogue, la section efficace d'absorption à deux photons va être décrite par la partie imaginaire des composantes du tenseur γ . Ceci conduit à la relation générale :

$$\delta = \frac{8\pi^3 h \nu^2}{\epsilon_0 n^2 c^2} L^4 \cdot \text{Im}(\gamma)$$

Où L est le facteur de champ local, $\vec{F} = L \cdot \vec{E}$. Dans l'approximation dite de Lorentz-Lorentz² (matériau non polaire et isotrope), $L = (n^2 + 2)/3$. L'hyperpolarisabilité γ d'un chromophore peut être théoriquement évaluée par la méthode des perturbations dite Sum-Over-States (SOS) qui fournit une expression générale de γ basée sur une sommation sur tous les états excités^{1,3}. Ce calcul requiert la connaissance des énergies (E_{0i}), des moments dipolaires (μ_i) et des moments de transition (M_{ij}) associés à chaque état excité considéré. Ces paramètres peuvent être évalués par des méthodes quantiques de type interaction de configurations à partir de la structure optimisée du chromophore. La méthode SOS permet ainsi de déterminer la contribution de chaque état excité à la réponse non linéaire du chromophore⁴. Cependant, suivant la géométrie et la structure du chromophore, l'hyperpolarisabilité du second ordre peut très souvent se réduire à la contribution de deux ou trois états. Dans ce cadre, nous verrons plus loin quelques exemples d'approximations permettant de rendre compte plus simplement de cette grandeur clé que constitue δ .

Avec l'avènement des technologies des lasers impulsions et leur miniaturisation au cours de ces 15 dernières années, l'absorption à deux photons s'est progressivement disséminée et popularisée dans le domaine des nanotechnologies. En effet, ces modes d'excitation impulsions donnent accès à des puissances crêtes autorisant ces processus non linéaires. D'un point de vue expérimental, l'absorption à deux photons implique la focalisation du faisceau d'un laser (*ns* à *fs*) afin d'atteindre des densités de flux de l'ordre de $\sim 10^{29}$ photons $s^{-1} cm^{-2}$ permettant d'augmenter la probabilité d'absorption non linéaire. L'absorption à deux photons ne peut se produire qu'au-delà d'un seuil de densité de photons. Cet effet de seuil conduit intrinsèquement à un confinement spatial de la population d'espèces excitées produites dans un volume pouvant être en deçà des dimensions optiques du point focal (**Figure 1**). Cet avantage indéniable par rapport aux méthodes de focalisation 'classique' autorise un contrôle spatial à l'échelle micrométrique voire nanométrique de toutes les photoréactions consécutives à ce processus d'absorption non linéaire.

De nombreuses applications technologiques découlent directement de ce principe fondamental: *i*) La microscopie multiphotonique qui devient une alternative à la microscopie confocale et qui ne nécessite pas l'utilisation de filtrage spatial complexe par 'pinholes' pour discriminer la fluorescence issue des différents plans en *z* de l'échantillon. *ii*) La photothérapie permettant de traiter les cancers de la peau en générant localement de l'oxygène singulet (1O_2) à partir de l'excitation infrarouge à 2PA de sondes moléculaires se fixant spécifiquement sur les cellules malignes. *iii*) Le stockage de l'information à haute densité qui permet d'atteindre une densité théorique⁵ de l'ordre de 10^{12} bits/cm³ pour la 2PA alors que les techniques actuelles de stockage optique des données commerciales de type disques CD (disque compact) ont atteint leur limite dans la densité de mémoire disponible ($\sim 10^9$ bits/cm³ en lecture à $\lambda = 200$ nm⁶). *iv*) Enfin, la stéréolithographie 3D (SLA-3D) qui permet de fabriquer des μ -objets de géométrie arbitraire par photopolymérisation à deux photons. Cette méthode d'écriture point par point est une version plus sophistiquée de l'impression 3D qui connaît un développement fulgurant depuis 2010 sur la base d'un marché en forte croissance et pesant près d'un milliard de \$ en 2016⁷ dont 30 % correspondant aux matériaux photopolymères.

En pratique, la SLA-3D combine à la fois des techniques liées à la microscopie photonique (microscope, laser, miroir galvanométrique, modulateur acousto-optique), à la

micro-mécanique (système piézoélectrique xyz) et au dessin assisté par ordinateur (modélisation des trajectoires). Sur cette base, l'objet 3D est généré couche par couche ou 'slicing' c'est à dire par empilement en z de multiples plans 2D photopolymérisés obtenus par le déplacement (x,y) du point de polymérisation appelé 'voxel' (volume pixel).

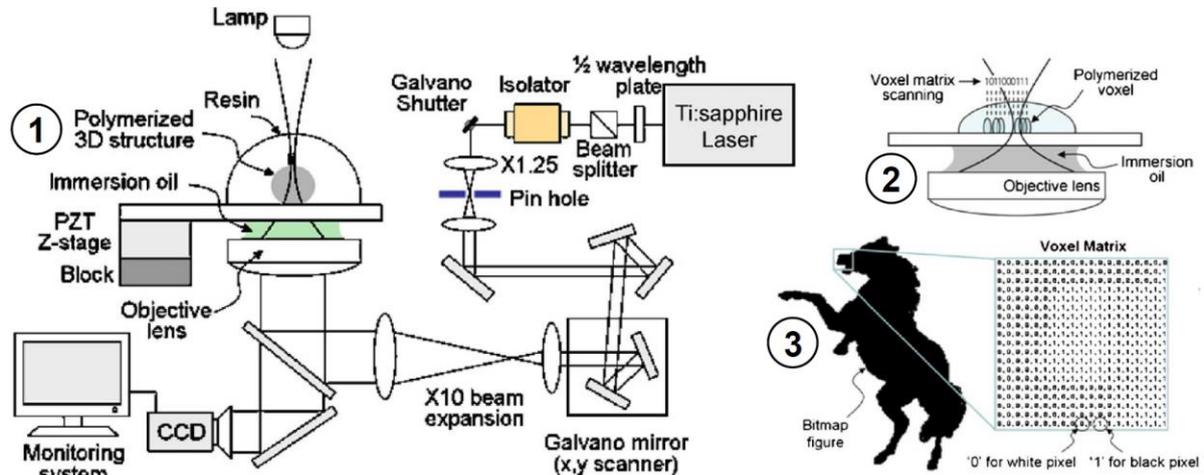


Figure 2. 1. Exemple de montage de SLA-3D tiré de réf. ⁸. 2. Principe de fusion des voxels. 3. Paramétrage matriciel assisté par DAO de l'écriture dans un plan (slicing).

Comme représenté en **Figure 2**, la trajectoire du point est paramétrée matriciellement avec un recouvrement point-par-point ajustable de manière à autoriser une connexion (fusion) latérale des voxels afin d'assurer une continuité géométrique à l'objet ainsi que la cohésion mécanique de la grille. Les dispositifs de microfabrication multiphotonique sont désormais commerciaux avec de nombreuses sociétés et start-ups principalement européennes (Nanoscribe GmbH⁹, Multiphoton Optics¹⁰, Up-Nano¹¹, Kloe¹², Microlight3D¹³) qui offrent des solutions clés en main pour fabriquer des objets 3D avec des résolutions spatiales pouvant atteindre ~ 100 nm en routine (**Figure 3**).

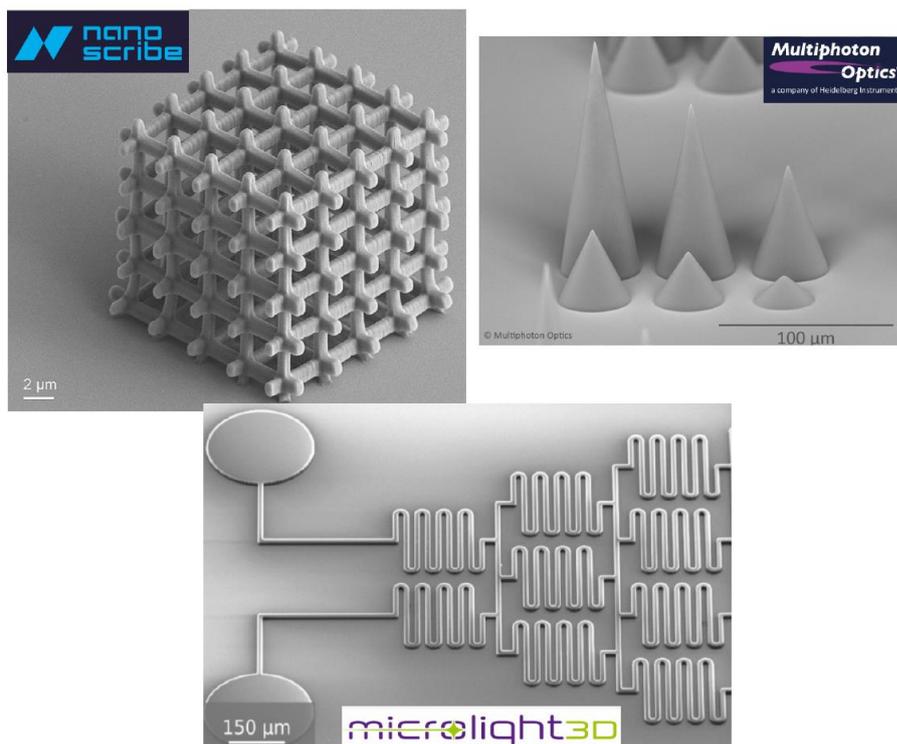


Figure 3. Exemples de μ -objets 3D fabriqués par microfabrication multiphotonique sur la base de set-ups clés en main commercialisés.

Ainsi, à cette évolution technologique très récente s'est adossé tout un champ de recherche centré sur le développement de matériaux fonctionnels activables à deux photons autorisant une structuration spatiale de la fonctionnalité et la construction de différents ' μ -devices' d'intérêt tels que : des micro/nano senseurs¹⁴, des μ -structures stimulables¹⁵, des μ -objets aux propriétés électroniques¹⁶, optiques^{17,18} amplifiées par effet de la dimension et/ou de la géométrie¹⁷.

Par exemple, dans le domaine de la conduction électrique, Lu *et al.*¹⁶ ont fabriqué à 2PA des μ -structures en polyacrylate dopées par des nanotubes de carbone (multiwalled carbon nanotubes : MWNTs) ayant des propriétés de conduction modulables par voie photonique. Le taux de dopage en MWNTs (0.2 wt%) étant grandement amélioré par l'introduction d'un mercaptan (3-mercaptopropionate) utilisé pour stabiliser la formulation acrylate initiale. D'autre part, il a été montré que l'orientation des MWNTs dans le matériau final était directement connectée à la direction de polarisation du laser d'écriture. Une conséquence remarquable de cette propriété étant la régulation spatialement contrôlée de la conductivité électrique du matériau. La **Figure 4** illustre cet effet sur des μ -barres du composite (5 x 5 x 75 μ m) déposées sur deux contacts d'or. Il a été montré que la μ -barre fabriquée par balayage laser polarisé parallèlement à l'axe principal du μ -objet présentait une

conductivité 1000 fois plus forte que celle d'une barre photostructurée à 2PA avec une polarisation laser perpendiculaire.

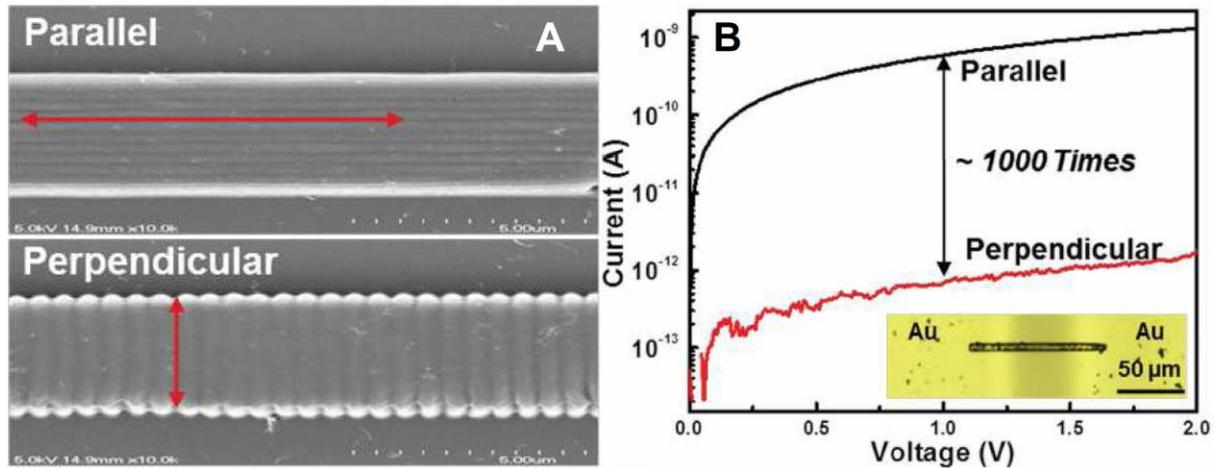


Figure 4. A. Barres fabriquées avec balayage laser de polarisation linéaire parallèle et perpendiculaire à l'axe d'écriture. B. Courbes I-V pour les deux μ -barres.

Dans le domaine des métamatériaux pour l'optique, le groupe de Martin Wegener¹⁷ a été un groupe pionnier dans la fabrication de cristaux photoniques par méthodes 2PA. Ces empilements 3D photostructurés permettent de modifier la propagation des ondes électromagnétiques au sein de ces μ -structures et de conduire à des transformations optiques inédites telles que l'effet 'cape d'invisibilité' ou invisibility cloaking. Suivant la géométrie et la périodicité du réseau associé au cristal photonique, il est possible d'interdire la propagation locale de certaines longueurs d'ondes rendant impossible l'observation d'un objet par transmission optique à travers le matériau. Ce concept de 'cape d'invisibilité' a été démontré expérimentalement par le groupe de Wegener qui a fabriqué un cristal photonique¹⁸ constitué d'empilement 3D de μ -tiges formant un réseau cubique à face centré (**Figure 5A**). Sur la face supérieure du cristal a été intégrée une concavité ('bump'). Cette géométrie très précise conduit à un gradient spatial d'indices de réfraction dont les valeurs sont amplifiées par dépôt d'une couche métallique d'or ('carpet cloak') (**Figure 5B**). Ce relief observable en vue de dessus du cristal 'disparaît' dès lors que l'on essaie de l'observer par transmission à travers le matériau comme représenté en **Figure 5C**.

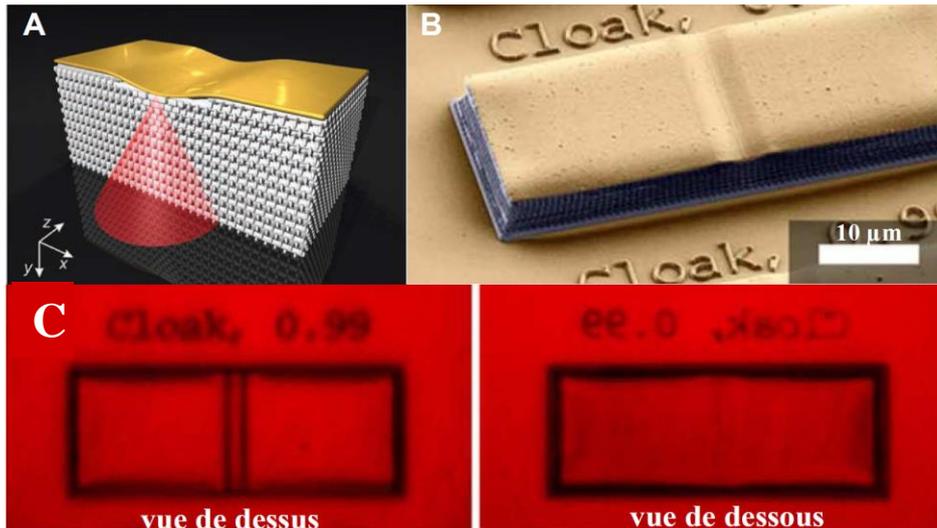


Figure 5. *A. Principe de fabrication du cristal photonique. B. Cliché MEB du cristal photonique (45 ° tilt). C. Images optiques par transmission du cristal à 700 nm.*

Comme nous le voyons, la valeur ajoutée dans cette stratégie repose essentiellement sur une méthodologie fine de μ -structuration du matériau et non sur la nature chimique des réactifs (photoamorceurs et monomères). Cependant, selon l'application visée, les propriétés de ces réactifs peuvent devenir l'élément central de la méthodologie d'écriture.

Par exemple, dans le cadre de matériaux fonctionnels stimulables, Sun *et al.*¹⁵ ont fabriqué des microlentilles biomimétiques ayant une longueur focale modulable suivant le pH de l'environnement de l'objet (**Figure 6**). Dans cet exemple, la stratégie d'écriture repose sur une albumine de sérum bovin qui a été utilisée comme protéine biologique photoréticulable en présence de bleu de méthylène excitable à 2PA.

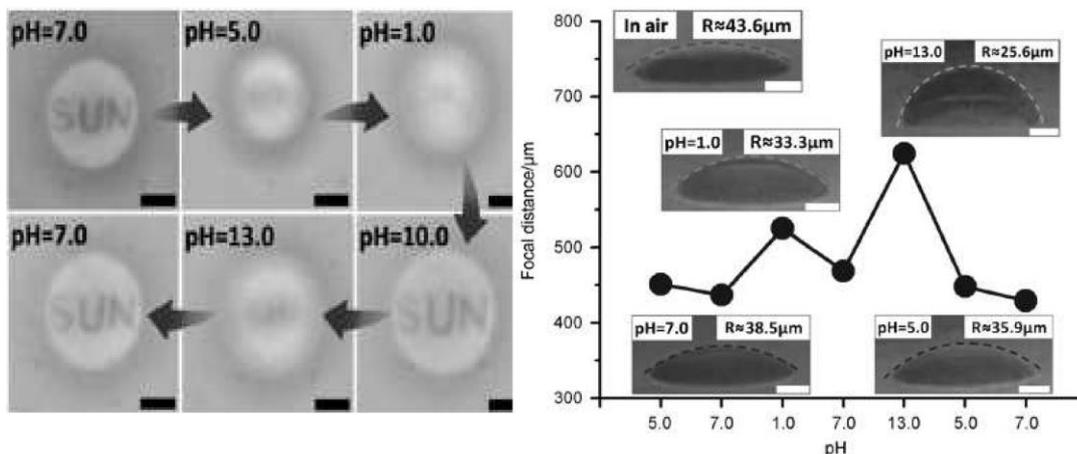


Figure 6. *Images tirées de la référence¹⁵ montrant la variation de la distance focale en fonction du pH du milieu.*

Suivant le pH du milieu, le gonflement de la protéine provoque ainsi une variation réversible de la distance focale de la microlentille et renseigne de l'environnement local de l'objet.

D'autres stratégies de fabrication ont mis l'accent sur le rôle 'multifonctionnel' du photoamorceur qui, en plus de promouvoir la photostructuration du matériau, doit implémenter une propriété nouvelle. Dans le cadre de cette approche dite 'one-pot', Versace *et al.*¹⁹ ont développé des revêtements anti-bactériens microstructurés basés sur l'utilisation du curcumin comme : *i*) photoamorceur activable à 2PA *ii*) photo-générateur d'espèces oxygénées réactives (ROS). Dans ce contexte, des μ -grilles carrés de polyacrylate intégrant du curcumin ont été fabriquées afin d'y cultiver des colonies de bactéries de staphylocoques dorés (Figure 7B).

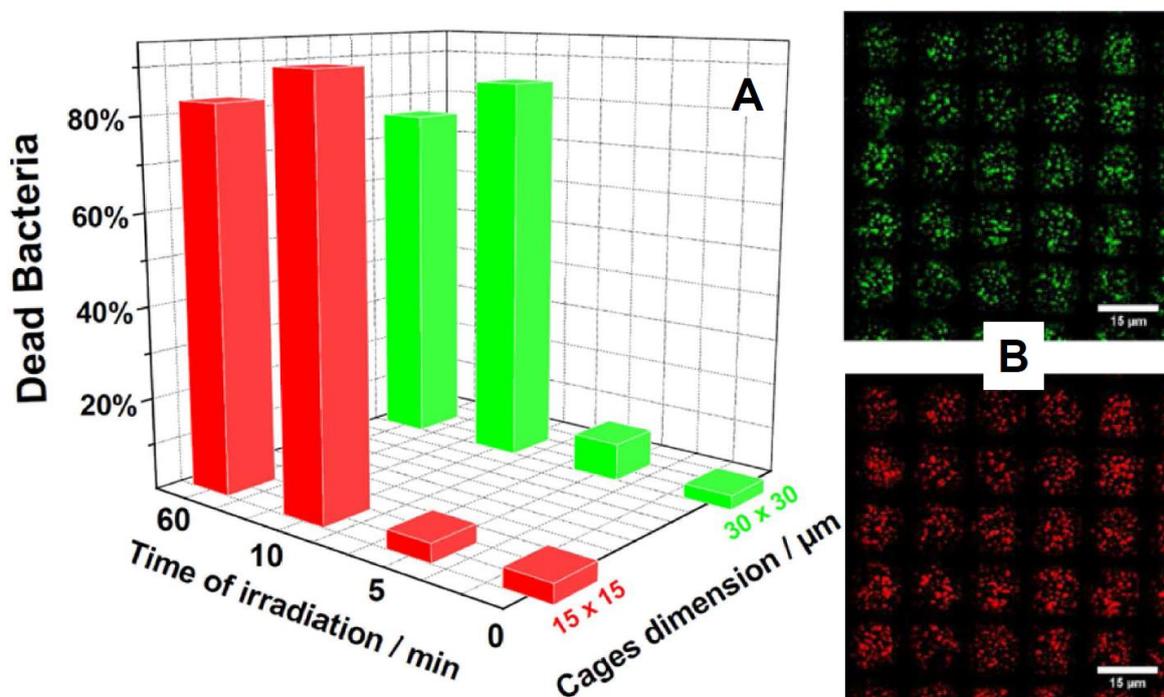


Figure 7. *A.* Histogramme montrant le taux de mortalité des bactéries en fonction de la taille des microcages et de la durée d'irradiation. *B.* Images par fluorescence confocale des colonies de bactéries dans chaque cage (15 x 15 μm) avant et après illumination. Les bactéries ont été marquées par des colorants caractérisant leur état (vert : vivant, rouge : mort).

Ces μ -cages à bactéries ont été utilisées comme concentrateurs de ROS produits lors de l'illumination des μ -structures dans le visible. Il a été montré qu'une simple irradiation de 10 min conduisait à 90 % de mortalité des staphylocoques dorés. De plus, la microstructuration joue un rôle fondamental dans la virulence bactéricide puisque le même matériau

photopolymérisé sous forme d'un film doit être illuminé plus de 60 min pour atteindre le même taux de mortalité.

Ainsi, le photoamorceur 2PA joue un rôle pivot en stéréolithographie multiphotonique. Il doit à la fois présenter des sections efficaces 2PA suffisantes pour promouvoir la création d'états excités à des seuils de puissances non dommageables au processus de fabrication global et doit être photoréactif pour initier la réaction de polymérisation. Nous allons voir dans quelles circonstances ces deux propriétés peuvent être raisonnablement réunies.

I.2 Relations structure/propriété pour amplifier la performance à deux photons.

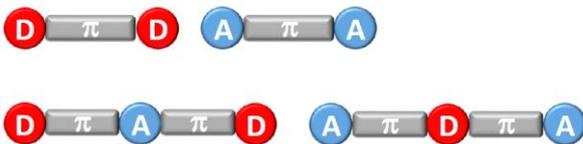
Afin d'amplifier significativement les sections efficaces 2PA des chromophores, de nombreux travaux^{20,21} ont permis d'établir différentes relations structure/propriété en ingénierie moléculaire. L'idée commune à toutes ces approches est l'élaboration d'édifices moléculaires branchés associant des groupements donneur et accepteur d'électrons, **D** et **A**, et connectés par des relais électroniques conjugués π . La longueur de conjugaison de ces relais doit assurer une délocalisation électronique optimale avec comme incidence : *i*) un abaissement des niveaux énergétiques S_n *ii*) une variation importante du moment dipolaire S_0-S_1 ($\Delta\mu_{01}$) *iii*) une modulation des moments de transition entre chaque niveau énergétique (M_{ij}). De plus, ces groupements peuvent être organisés dans l'espace selon différentes géométries et symétries. Des couplages électroniques interbranches (V) peuvent alors émerger au sein de ces architectures multipolaires conduisant à des variations énergétiques additionnelles sur chaque niveau électronique. Ainsi, à partir de ces variables associées à chaque module moléculaire et son organisation dans l'espace, il a été montré que la variation de la section efficace à 2PA (δ_{MAX}) pouvait se réduire à la contribution de deux ou trois états électroniques.

Par exemple, pour des chromophores dipolaires D- π -A, la contribution de la transition S_0-S_1 à fort caractère de transfert de charge est majoritaire. On montre alors que la section efficace à la résonance peut s'exprimer par :

$$\delta_{MAX} \propto \frac{M_{01}^2 \Delta\mu_{01}^2}{(E_{01}/2)^2}$$

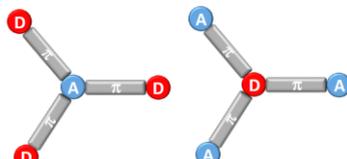


Pour les chromophores centrosymétriques de type quadrupôle (D- π -D, A- π -A, D- π -A- π -D etc...), la transition S₀-S₁ est théoriquement interdite à 2PA. Dans ce cas de figure, trois niveaux électroniques (S₀, S₁, S₂) permettent de rendre compte de δ_{MAX} de la transition suivante, S₀-S₂ :

$$\delta_{MAX} \propto \frac{M_{01}^2 M_{12}^2}{\left(E_{01} - \frac{E_{02}}{2}\right)^2}$$


Dans ce modèle simplifié, le dénominateur de l'expression précédente est un paramètre clé. Appelé 'detuning', il correspond à la différence entre l'énergie du niveau S₁ et celle de la moitié du niveau S₂. Nous pouvons voir que ce detuning peut tendre vers 0 si on positionne judicieusement les deux niveaux. Par conséquent, une amplification 'géante' de δ_{MAX} peut être observée. Par exemple, le groupe de Marder et Perry²² a étudié une série de quadrupôles D- π -A- π -D de la famille des squaraines présentant de très faibles 'detuning' (~ 0.3 eV) et conduisant à des δ_{MAX} géantes de l'ordre de 33 000 GM.

Enfin pour les chromophores branchés octupolaires, l'ajustement du couplage interbranche (V) constitue un levier d'amplification supplémentaire pour δ_{MAX} . Par exemple pour des octupôles tribranchés, le groupe de J.-Luc Brédas^{23,24} a établi des expressions simples permettant de rationaliser l'évolution de δ_{MAX} à partir des paramètres précédemment décrits. Ainsi les δ_{MAX} associées aux transitions S₀-S₁ (δ_{01}) et S₀-S₂ (δ_{02}) peuvent s'exprimer par les relations :

$$\delta_{01} \propto \frac{M_{01}^2 \Delta\mu_{01}^2}{\left(\frac{E_{01} - V}{2}\right)^2} \quad \text{et} \quad \delta_{02} \propto \frac{M_{01}^2 \Delta\mu_{01}^2}{\left(\frac{E_{01} - 2V}{2}\right)^2}$$


Ici également, les paramètres constitutifs du dénominateur, E₀₁ et V, peuvent conduire à une diminution de ce dernier ($\rightarrow 0$) avec, comme conséquence, une exaltation des δ_{MAX} . Notons que ce modèle prédit une exaltation bien plus forte pour δ_{02} par rapport à δ_{01} en augmentant l'amplitude de la constante de couplage interbranche, V. Ce couplage peut être très fort (V ~ 0.3 eV) pour des chromophores tripondants chargés. Par exemple, Beljonne *et al.*²⁴ ont mesuré une δ_{02} de 2000 GM pour le 'Crystal violet' (**Figure 8A**) pour une constante de couplage 0.37 eV. Plus récemment, nous avons mesuré une δ_{02} de 1600 GM pour un octupôle

tripolaire intégrant un noyau truxène et décoré de complexes hétéroleptiques de Ru-NO²⁵ (Figure 8B).

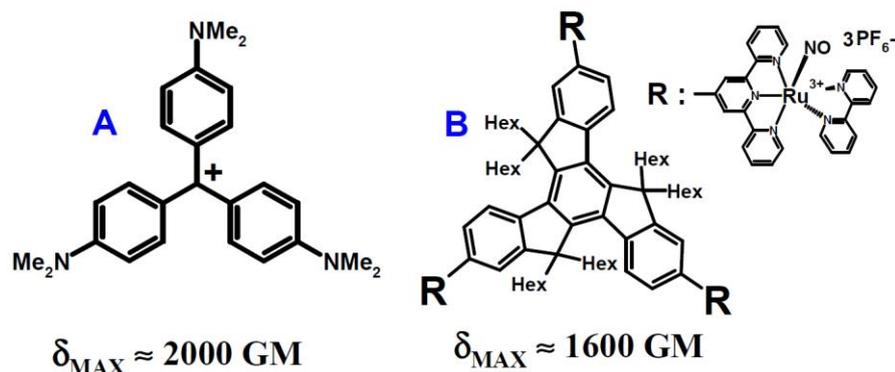


Figure 8. Exemples d'octupôles 2PA tribranchés et chargés.

Ainsi en augmentant la dimensionnalité des structures, un effet coopératif de chaque sous unité additionnelle peut apparaître pour décupler la performance 2PA du chromophore. Par exemple, Yu *et al.*²⁶ ont montré que l'intégration de trois sous unités dipolaires dans une structure octupolaire tribranchée amplifie d'un facteur 7 la section efficace (Figure 9).

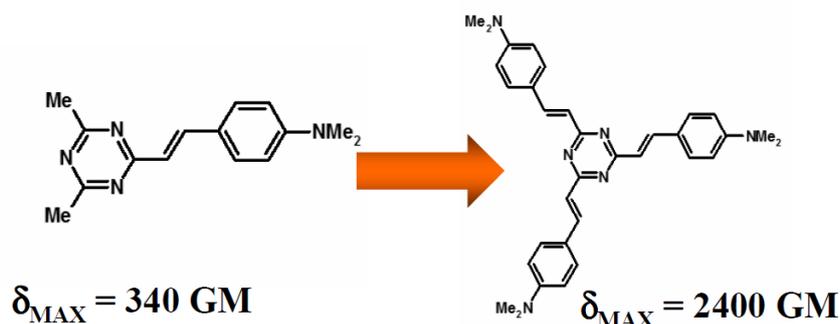


Figure 9. Effet coopératif par passage d'une structure dipolaire à une structure octupolaire.

De la même manière, l'extension de la longueur de conjugaison sur un quadrupôle peut exalter drastiquement la section efficace. Ceci par amplification des moments de transition combinée à la réduction du 'detuning'. Par exemple, l'introduction d'un relai fluorène sur un 4,4'-diaminostilbène^{27,28} amplifie d'un facteur 10 la δ_{MAX} comme représenté en Figure 10.

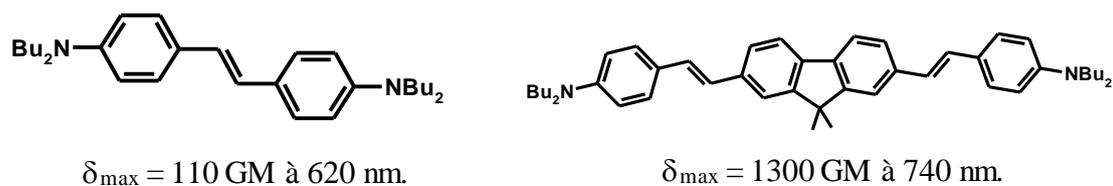


Figure 10. Effet de l'extension de la conjugaison sur la 2PA.

Enfin, le renforcement du caractère de transfert de charge peut être modulé par la nature et la position des groupements donneurs et accepteurs dans la structure du chromophore. A titre d'exemple, l'intégration d'un groupement nitrile accepteur²⁹ au sein du relai bis(phénylène vinylène) d'un quadrupôle D- π -D conduit à une amplification d'un facteur 2.5 de δ_{MAX} (**Figure 11**).

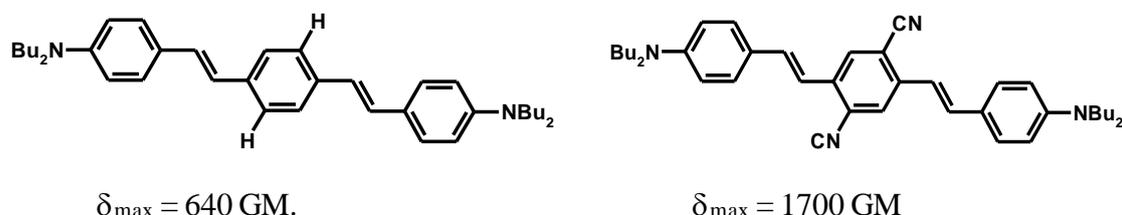


Figure 11. Effet du renforcement du transfert de charge sur la 2PA.

I.3 Types de photoamorçage radicalaire et réactivité.

Nous venons de voir qu'une condition essentielle pour promouvoir les propriétés 2PA est la délocalisation de charge sur l'ensemble de la structure conjuguée du chromophore. Cet effet se traduit par un renforcement du caractère $\pi\pi^*$ délocalisé des transitions électroniques actives à 2PA. Or dans le cas des photoamorçeurs radicalaires fonctionnant par clivage homolytique ou par arrachement d'hydrogène, l'exaltation de la réactivité va dépendre du renforcement du caractère localisé des transitions de type $\pi\sigma^*$ pour les processus dissociatifs ou $n\pi^*$ dans le cas d'un transfert d'hydrogène.

En effet, deux types de photoamorçage radicalaire se distinguent³⁰: *i*) Le premier emploie des photoamorçeurs de type I dont l'excitation dissociative génère deux radicaux fortement réactifs vis-à-vis des doubles liaisons. *ii*) Le deuxième type de photoamorçage implique un mécanisme bimoléculaire nécessitant la présence d'un co-amorceur donneur d'hydrogène (amine aliphatique, thiol, silane). Notons que ce photoamorçeur de type II intègre généralement des fonctions aldéhyde, cétone, nitroxyde favorisant le croisement intersystème (ISC). La photoréaction se résume alors en un transfert d'hydrogène entre le co-amorceur et l'état triplet du chromophore produisant deux radicaux pouvant s'additionner sur des liaisons C=C. Précisons que le radical issu du co-amorceur s'additionne bien plus rapidement que celui centré sur le photoamorçeur (**Figure 12**).

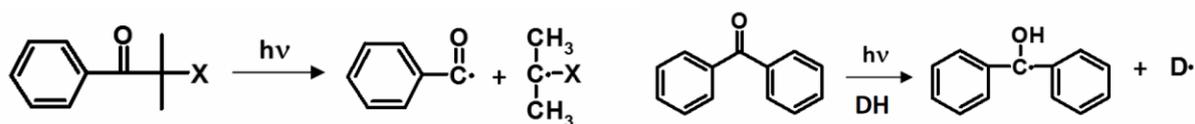


Figure 12. Photoamorçage de type I (à gauche) et de type II (à droite).

Du fait de la localisation électronique des transitions ($\pi\sigma^*$ ou $n\pi^*$) à l'origine de la photoréactivité de tous ces systèmes, la plupart de ces photoamorçeurs sont peu conjugués au risque d'atténuer leur performance. Par conséquent, la plupart de ces photoamorçeurs présentent de faibles sections efficaces à 2PA. Par exemple, Belfield *et al.*³¹ ont mesuré les δ_{MAX} sur toute une série de photoamorçeurs commerciaux, la plupart ayant des sections efficaces inférieures à 30 GM (**Figure 13**).

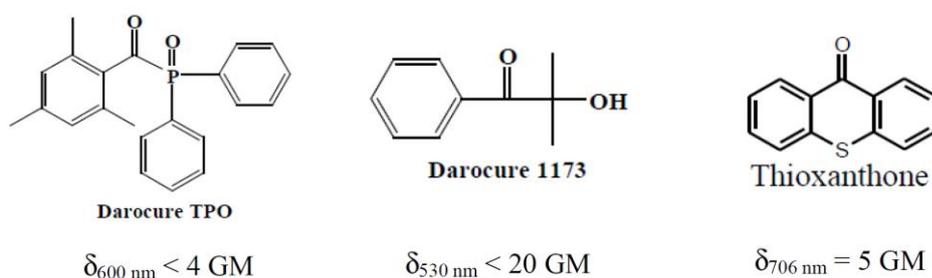
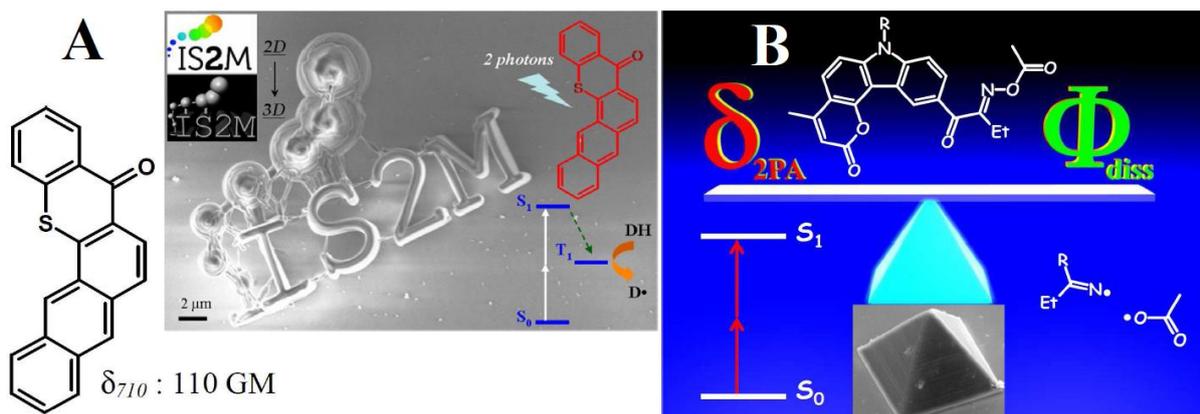


Figure 13. δ_{MAX} de photoamorçeurs commerciaux.

Ainsi, la construction de photoamorçeurs 2PA se heurte à un verrou photophysique puisque les deux propriétés à optimiser (2PA et photoréactivité) s'ajustent dans des directions opposées (délocalisation *vs.* localisation). Pour pallier à cette apparente contradiction, différentes stratégies ont été adoptées.

Par exemple, notre groupe de recherche a élaboré un dérivé thioxanthone³² (**Figure 14A**) en forme de chevron dont la conjugaison $\pi\pi^*$ étendue dans une direction bien distincte permet de réduire l'interaction électronique avec la transition $n\pi^*$ conférant sa réactivité au chromophore. En conséquence, il a été observé une amplification de l'activation 2PA d'un facteur ~ 20 par rapport à la thioxanthone (cf. **Figure 13**) tout en conservant la propriété de photoamorçage. Plus récemment, notre groupe a décliné cette stratégie de chevron pour élaborer un des rares photoamorçeurs de type I de la famille des oximes³³ (**Figure 14B**) activable à 2PA présentant à la fois une δ_{MAX} significative ($\sim 90\text{ GM}$) et un fort rendement à la dissociation ($\Phi_{diss.} \sim 0.66$).



De nombreux groupes³⁴⁻³⁷ ont travaillé sur le développement de photoamorceurs 2PA de type II basés sur une symétrie quadrupolaire D- π -A- π -D avec une cétone centrale comme groupement accepteur. Le prototype qui est actuellement commercial est un dérivé de la benzylidène cétone avec une cyclohexanone centrale (**Figure 15**). Il a été initialement synthétisé par le groupe de Liska^{36,38,39} et présente une section efficace proche de 200 GM. Outre sa facilité de synthèse, il a démontré des performances très intéressantes en vitesse d'écriture de l'ordre de 80 mm/s.

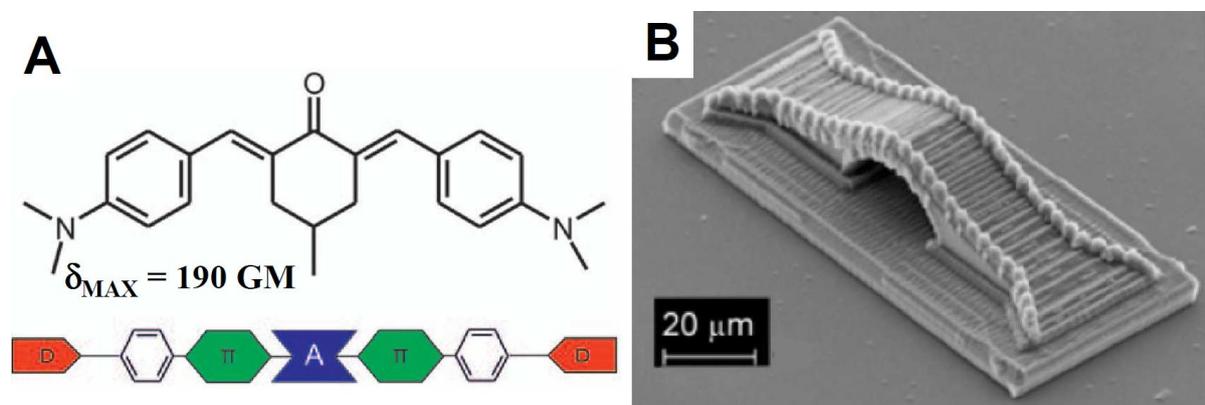


Figure 15. A. Structure quadrupolaire d'un photoamorceur 2PA intégrant une cyclohexanone. B. Exemple de μ -structure 3D en polyacrylate fabriquée à 2PA (800 nm) à partir de ce photoamorceur.

Dans cette structure, le remplacement de la cyclohexanone par une cyclopentanone conduit à une planarisation de la structure et donc une meilleure délocalisation électronique. Ce même groupe de recherche⁴⁰ a alors montré que la section efficace à 2PA augmentait d'un facteur ~ 2 mais, paradoxalement, avec une diminution globale de l'efficacité d'écriture caractéristique d'une perte en réactivité ($\pi\pi^*$ v.s. $n\pi^*$). Notons que nous avons adopté une approche

équivalente dans l'élaboration de photoamorceurs 2PA de type cétone. Leurs propriétés photophysiques et de photoamorçage seront détaillées dans la partie III.

D'autres stratégies de photoamorçage 2PA sont basées sur des dérivés arylamines de type D- π -D très riches en électrons. Un des exemples les plus cités est sans doute la série des diaminostilbènes élaborés dans le groupe pionnier dans ce domaine Marder et Perry⁴¹.

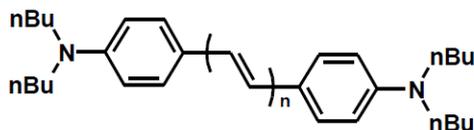


Figure 16. Structure moléculaire de la série diaminostilbène synthétisé par Marder et Perry.

Ces chromophores très actifs à 2PA ($\delta_{MAX} \sim 1200$ GM) sont riches en électrons et donc très facilement oxydables par excitation 2PA. Ils participent alors à un transfert d'électron photoinduit avec le monomère ou par self-quenching entre deux chromophores afin de générer un radical cation utilisé comme arracheur d'hydrogène. De nombreuses structures s'inspirant du même schéma réactionnel ont été synthétisées telles que des dérivés 1,8-diaminofluorène^{42,43}, N,N-diphénylamino stilbène⁴⁴, 4,4'-diaminobiphényl⁴⁵.

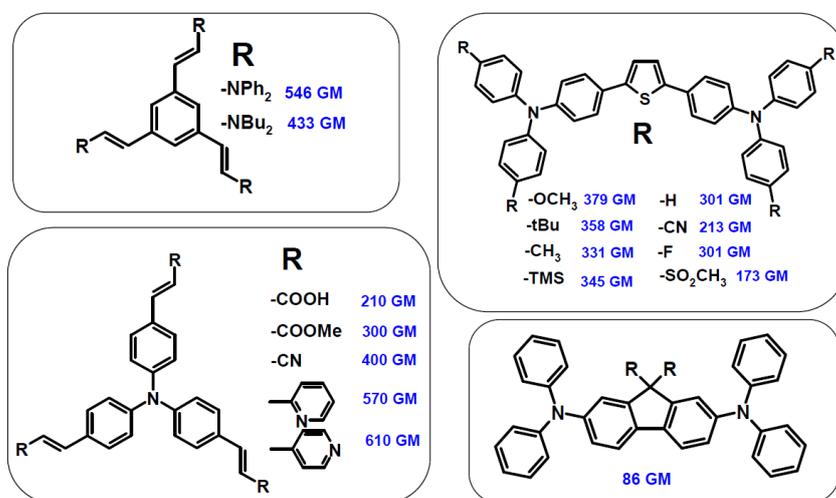


Figure 17. Exemples de photoamorceurs 2PA arylamines avec leur δ_{MAX} .

Ainsi l'élaboration de photoamorceurs 2PA se résume systématiquement en un compromis entre réactivité photochimique et activation biphotonique. Cette approche justifie le choix des différents modules moléculaires ainsi que leur organisation dans une architecture finale permettant d'observer des effets coopératifs voire des synergies. L'adressage des propriétés biphotoniques ainsi que la réactivité des photoamorceurs constituent un objectif

important de mes travaux. Dans ce manuscrit, nous allons décrire toute une série de systèmes moléculaires distincts qui s'inspirent de ces stratégies générales. Ceci avec un visé applicatif bien précis ouvrant de possibles perspectives dans différents champs thématiques : *i)* L'électrochimiluminescence, *ii)* La diffusion 'topo' régulée, *iii)* La fonctionnalisation de surface par 2PA 'photoclick'.

Références.

- (1) Butcher, P. N.; Cotter, D. *The elements of nonlinear optics*; Cambridge University Press., 1990.
- (2) Shen, Y. R. *The Principles of Non Linear Optics*; Wiley-VCH Verlag GmbH: New York, 1984.
- (3) Bourhill, G.; Bredas, J.-L.; Cheng, L.-T.; Marder, S. R.; Meyers, F.; Perry, J. W.; Tiemann, B. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2619-2620.
- (4) Badaeva, E.; Harpham, M. R.; Guda, R.; Suzer, O.; Ma, C.-Q.; Bauerle, P.; Goodson Iii, T.; Tretiak, S. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 15808-15817.
- (5) Fischer, J.; Wegener, M. *Laser Photonic Rev.* **2013**, *7*, 22-44.
- (6) Ruan, H. *Front. Optoelectron* **2014**, *7*.
- (7) Ligon, S. C.; Liska, R.; Stampfl, J.; Gurr, M.; Mülhaupt, R. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 10212-10290.
- (8) Lee, K.-S.; Yang, D.-Y.; Park, S. H.; Kim, R. H. *Polym. Adv. Technol.* **2006**, *17*, 72-82.
- (9) www.nanoscribe.de.
- (10) www.multiphoton.de.
- (11) www.upnano.at.
- (12) www.kloe-france.com.
- (13) www.microlight.fr.
- (14) Lin, C.-L.; Wang, I.; Dollet, B.; Baldeck, P. L. *Opt. Lett.* **2006**, *31*, 329-331.
- (15) Sun, Y.-L.; Dong, W.-F.; Yang, R.-Z.; Meng, X.; Zhang, L.; Chen, Q.-D.; Sun, H.-B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1558-1562.
- (16) Xiong, W.; Liu, Y.; Jiang, L. J.; Zhou, Y. S.; Li, D. W.; Jiang, L.; Silvain, J.-F.; Lu, Y. F. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2002-2009.
- (17) Ergin, T.; Stenger, N.; Brenner, P.; Pendry, J. B.; Wegener, M. *Science* **2010**, *328*, 337-339.
- (18) Fischer, J.; Ergin, T.; Wegener, M. *Optics Letters* **2011**, *36*, 2059-2061.
- (19) Versace, D.-L.; Moran, G.; Belqat, M.; Spangenberg, A.; Meallet-Renault, R.; Abbad-Andaloussi, S.; Brezova, V.; Malval, J.-P. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 5050-5057.
- (20) Pawlicki, M.; Collins, H. A.; Denning, R. G.; Anderson, H. L. *Angew. Chem. Int. ed* **2009**, *48*, 3244-3266.
- (21) He, G. S.; Tan, L.-S.; Zheng, Q.; Prasad, P. N. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1245-1330.
- (22) Chung, S.-J.; Zheng, S.; Odani, T.; Beverina, L.; Fu, J.; Padilha, L. A.; Biesso, A.; Hales, J. M.; Zhan, X.; Schmidt, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14444-14445.
- (23) Rumi, M.; Ehrlich, J. E.; Heikal, A. A.; Perry, J. W.; Barlow, S.; Hu, Z.; McCord-Maughon, D.; Parker, T. C.; Rockel, H.; Thayumanavan, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9500-9510.
- (24) Beljonne, D.; Wenseleers, W.; Zojer, E.; Shuai, Z.; Vogel, H.; Pond, S. J. K.; Perry, J. W.; Marder, S. R.; Brédas, J.-L. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 631-641.
- (25) Ávila, M. R.; León-Rojas, A. F.; Lacroix, P. G.; Malfant, I.; Farfán, N.; Mhanna, R.; Santillan, R.; Ramos-Ortiz, G.; Malval, J.-P. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 6487-6491.
- (26) Cui, Y.-Z.; Fang, Q.; Xue, G.; Xu, G.-B.; Yin, L.; Yu, W.-T. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 644-645.
- (27) Mongin, O.; Porrès, L.; Charlot, M.; Katan, C.; Blanchard-Desce, M. *Chem. Euro. J.* **2007**, *13*, 1481-1498.

- (28) Ehrlich, J. E.; Wu, X. L.; Lee, I. Y.; Hu, Z. Y.; Rockel, H.; Marder, S. R.; Perry, J. W. *Opt. Lett.* **1997**, *22*, 1843-1845.
- (29) Pond, S. J. K.; Rumi, M.; Levin, M. D.; Parker, T. C.; Beljonne, D.; Day, M. W.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R.; Perry, J. W. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11470-11480.
- (30) Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency*; Wiley-VCH Berlag GmbH & Co., Weinheim, 2012.
- (31) Schafer, K. J.; Hales, J. M.; Balu, M.; Belfield, K. D.; Van Stryland, E. W.; Hagan, D. J. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2004**, *162*, 497-502.
- (32) Malval, J.-P.; Jin, M.; Morlet-Savary, F.; Chaumeil, H.; Defoin, A.; Soppera, O.; Scheul, T.; Bouriau, M.; Baldeck, P. L. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3411-3420.
- (33) Zhou, R.; Malval, J.-P.; Jin, M.; Spangenberg, A.; Pan, H.; Wan, D.; Morlet-Savary, F.; Knopf, S. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6233-6236.
- (34) Nazir, R.; Danilevicius, P.; Ciuciu, A. I.; Chatz Nikolaidou, M.; Gray, D.; Flamigni, L.; Farsari, M.; Gryko, D. T. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 3175-3184.
- (35) Zhang, F.; Hu, Q.; Castañon, A.; He, Y.; Liu, Y.; Paul, B. T.; Tuck, C. J.; Hague, R. J. M.; Wildman, R. D. *Add. Manufact.* **2017**, *16*, 206-212.
- (36) Pucher, N.; Rosspeintner, A.; Satzinger, V.; Schmidt, V.; Gescheidt, G.; Stampfl, J.; Liska, R. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6519-6528.
- (37) Heller, C.; Pucher, N.; Seidl, B.; Kalinyaprak-Icten, K.; Ullrich, G.; Kuna, L.; Satzinger, V.; Schmidt, V.; Lichtenegger, H. C.; Stampfl, J.; Liska, R. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 3280-3291.
- (38) Li, Z.; Siklos, M.; Pucher, N.; Cicha, K.; Ajami, A.; Husinsky, W.; Rosspeintner, A.; Vauthey, E.; Gescheidt, G.; Stampfl, J.; Liska, R. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 3688-3699.
- (39) Li, Z.; Torgersen, J.; Ajami, A.; Mühleder, S.; Qin, X.; Husinsky, W.; Holthöner, W.; Ovsianikov, A.; Stampfl, J.; Liska, R. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 15939-15946.
- (40) Li, Z.; Pucher, N.; Cicha, K.; Torgersen, J.; Ligon, S. C.; Ajami, A.; Husinsky, W.; Rosspeintner, A.; Vauthey, E.; Naumov, S. *Macromolecules* **2013**, *46*, 352-361.
- (41) Cumpston, B. H.; Ananthavel, S. P.; Barlow, S.; Dyer, D. L.; Ehrlich, J. E.; Erskine, L. L.; Heikal, A. A.; Kuebler, S. M.; Lee, I. Y. S.; McCord-Maughon, D. *Nature* **1999**, *398*, 51-54.
- (42) Martineau, C.; Anémian, R.; Andraud, C.; Wang, I.; Bouriau, M.; Baldeck, P. L. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 291-295.
- (43) Jin, M.; Malval, J.-P.; Versace, D.-L.; Morlet-Savary, F.; Chaumeil, H.; Defoin, A.; Allonas, X.; Fouassier, J.-P. *Chem. Commun.* **2008**, 6540-6542.
- (44) Bunning, T. J.; Kirkpatrick, S. M.; Natarajan, L. V.; Tondiglia, V. P.; Tomlin, D. W. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2842-2844.
- (45) Lemercier, G.; Mulatier, J.-C.; Martineau, C.; Anémian, R.; Andraud, C.; Wang, I.; Stéphan, O.; Amari, N.; Baldeck, P. *C. R. Chimie* **2005**, *8*, 1308-1316.

CHAPITRE II :

**Complexes de Ruthénium à Dimensionnalité
Étendue, Actifs en Absorption Biphotonique.
Application à la Microstructuration de
Matériaux Electrochimiluminescents.**

II.1 Ingénierie moléculaire et description structurale des complexes RuL.

Ces travaux ont été publiés dans deux Chemical Communications dont on trouvera une copie en **Annexe IV**. Le premier chapitre de mes travaux de recherche concerne l'étude des propriétés photophysiques d'une série de complexes métalliques **RuL** de type $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ à dimensionnalité étendue dont les structures sont représentées ci-dessous :

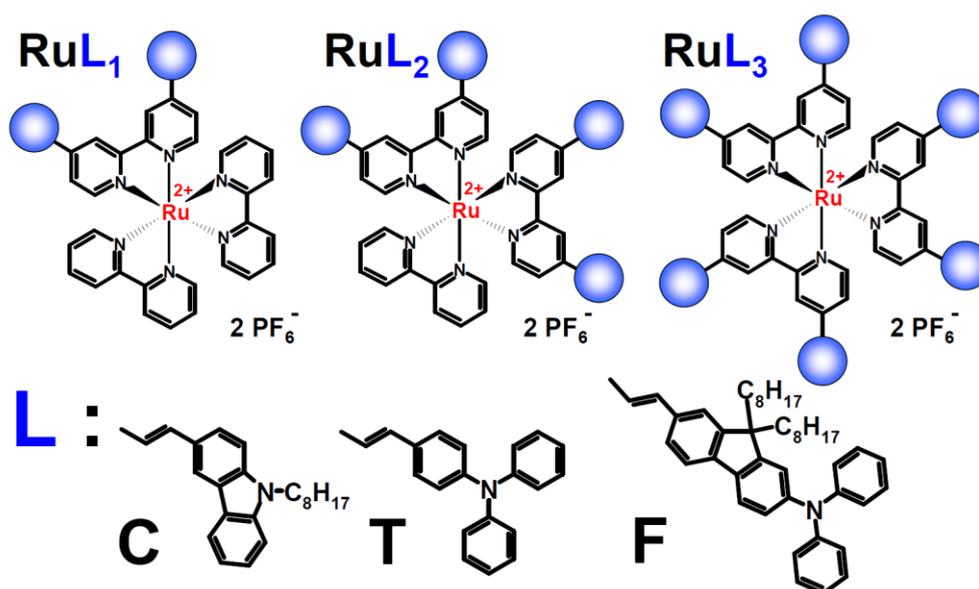


Figure 1. Structures moléculaires des complexes $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$.

Ces trois séries ont été synthétisées¹ dans l'équipe du Dr. Jean-Luc Fillaut à ISCR de Rennes (cf. **Annexe II.1**). Dans ces architectures supramoléculaires, nous pouvons constater que le 'module moléculaire' $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ se positionne au centre du complexe tout en intégrant en périphérie des groupements conjugués donneurs de type arylamines. Ces groupements conjugués étant des fragments carbazole (**C**), triphénylamine (**T**) ou diphenylaminofluorence (**F**) avec, chaque fois, un relai vinylique assurant un lien covalent conjugué avec le complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. L'augmentation de la dimensionnalité est assurée non seulement par le changement du fragment donneur en périphérie (**C**, **T** et **F**) augmentant la longueur de conjugaison entre donneur et accepteur mais également par le nombre croissant de ces groupements périphériques.

Il est important de souligner que cette stratégie d'ingénierie moléculaire de type multipolaire²⁻⁴ est bien établie et permet d'augmenter les propriétés d'absorption non linéaire des chromophores, en particulier la section efficace d'absorption à deux photons (δ).

Rappelons que cette grandeur fondamentale traduit la capacité de la molécule à absorber à deux photons. En effet, la quantité d'états excités (n) générés au point focal d'un faisceau laser excitateur sera proportionnelle au produit de δ par P^2 où P correspond à la puissance instantanée du laser d'irradiation. La section efficace d'absorption à deux photons s'exprime en $\text{cm}^4 \text{s}$ par photons et son unité est le Göppert-Mayer ($1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photons}^{-1}$). Usuellement une molécule est dite active à deux photons lorsque δ dépasse 50-100 GM. Cependant ce critère empirique peut être mis à défaut car, en pratique, on s'intéresse plus à l'effet induit par activation biphotonique, c'est-à-dire la section efficace d'action qui correspond au produit de δ par le rendement de la réaction photo-induite (rendement quantique de fluorescence, de photoamorçage, de génération d'espèce réactive etc...).

De nombreux groupes^{2,3} de recherche ont rationalisé certaines relations structure/propriété 2PA sur un grand panel de chromophores pour amplifier δ . Le grand principe consiste à associer des groupements électrodonneur (D) et électroaccepteur (A) reliés par des 'relais électroniques' fortement polarisables (π) favorisant la délocalisation électronique. Ces architectures moléculaires permettent également d'adopter différentes symétries de manière à étendre la longueur de conjugaison et promouvoir une distribution de charge multipolaire. La **Figure 2** tirée de la référence³ répertorie certaines combinaisons géométriques possibles permettant d'amplifier δ .

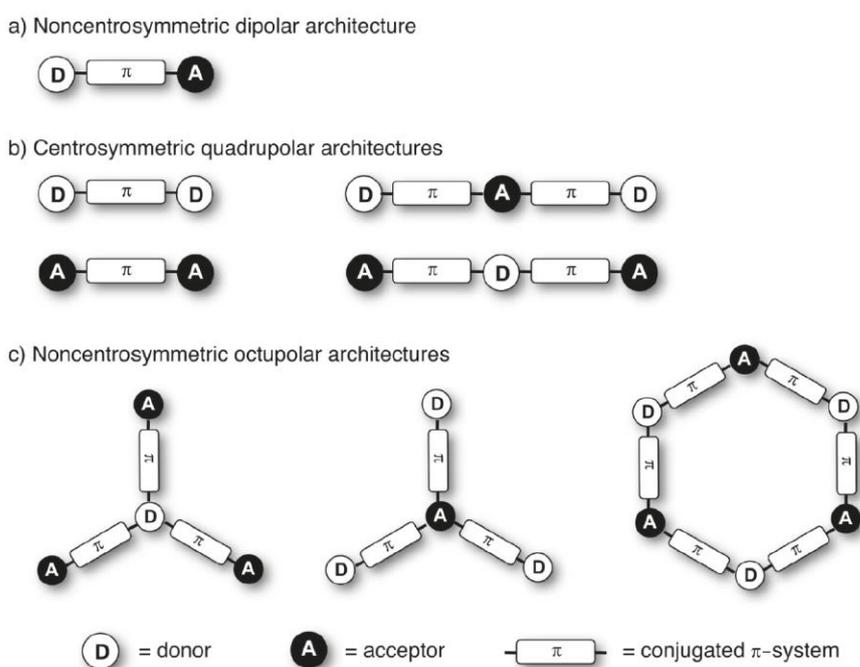
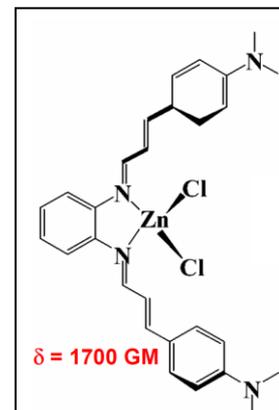


Figure 2. Architectures moléculaires conduisant à une forte réponse 2PA.

Ces organisations géométriques 2D et 3D permettent de promouvoir des couplages dipolaires entre chaque branche conjuguée afin de moduler à la fois les énergies des états excités et l'amplitude des transitions électroniques (moments de transition) entre chaque niveau. Nous pouvons constater que ces stratégies d'ingénierie moléculaire correspondent parfaitement aux leviers d'action que peut proposer la chimie de coordination en terme d'organisation supramoléculaire autour de cations de métaux de transition. Le cation joue à la fois le rôle de groupe accepteur et de point d'ancrage pour organiser la structure organique conjuguée dans les trois directions de l'espace^{2,5}. Cet effet 'template' a été, par exemple, utilisé dans des bases de Schiff complexant du zinc⁶ (cf. structure ci-contre) et conduisant à de très grandes sections de l'ordre de 1700 GM dans l'infrarouge. De manière équivalente, notre groupe a également travaillé sur des complexes de type bipyrimidines octupolaires⁷ complexant également des cations Zn^{2+} et conduisant à des sections efficaces très fortes pouvant atteindre des valeurs de ~ 2000 GM à 860 nm. Comme indiqué, ces effets d'amplification 2PA résultent de couplages dipolaires interbranches avec effets coopératifs sur la réponse 2PA⁴. Dans le cas de nos complexes de ruthénium (**Figure 1**), nous allons voir dans quelle mesure ces effets coopératifs peuvent atteindre une limite suivant la nature du ligand utilisé. Avant cela, nous allons tout d'abord décrire les propriétés d'absorption linéaire et de luminescence de ces complexes.



II.2 Propriétés d'absorption et de luminescence des complexes RuL.

La **Figure 3** présente les spectres d'absorption à un photon (1PA) de la première génération de complexes **RuL₁**. Ces complexes intègrent un seul ligand bipyridine branché. Pour chaque famille de complexes, nous avons également superposé les spectres d'absorption du ligand libre et du complexe modèle $Ru(bpy)_3^{2+}$ pour établir des points de comparaison. Pour chaque complexe, la dernière bande d'absorption est très large, présente une forte intensité et se localise entre 350 nm et 580 nm. Cette bande intègre vraisemblablement plusieurs transitions électroniques que l'on peut retrouver sur les spectres d'absorption des systèmes modèles. En effet pour les ligands libres (**C**, **T** ou **F**), leur dernière bande d'absorption présente également une forte intensité ($\epsilon_{MAX} \sim 45-75 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et se positionne entre 340 nm et 450 nm. Cette bande correspond à des transitions électroniques à fort caractère de transfert de charge

impliquant une délocalisation électronique entre groupement arylamine (donneur) et fragment bipyridine (accepteur)⁸.

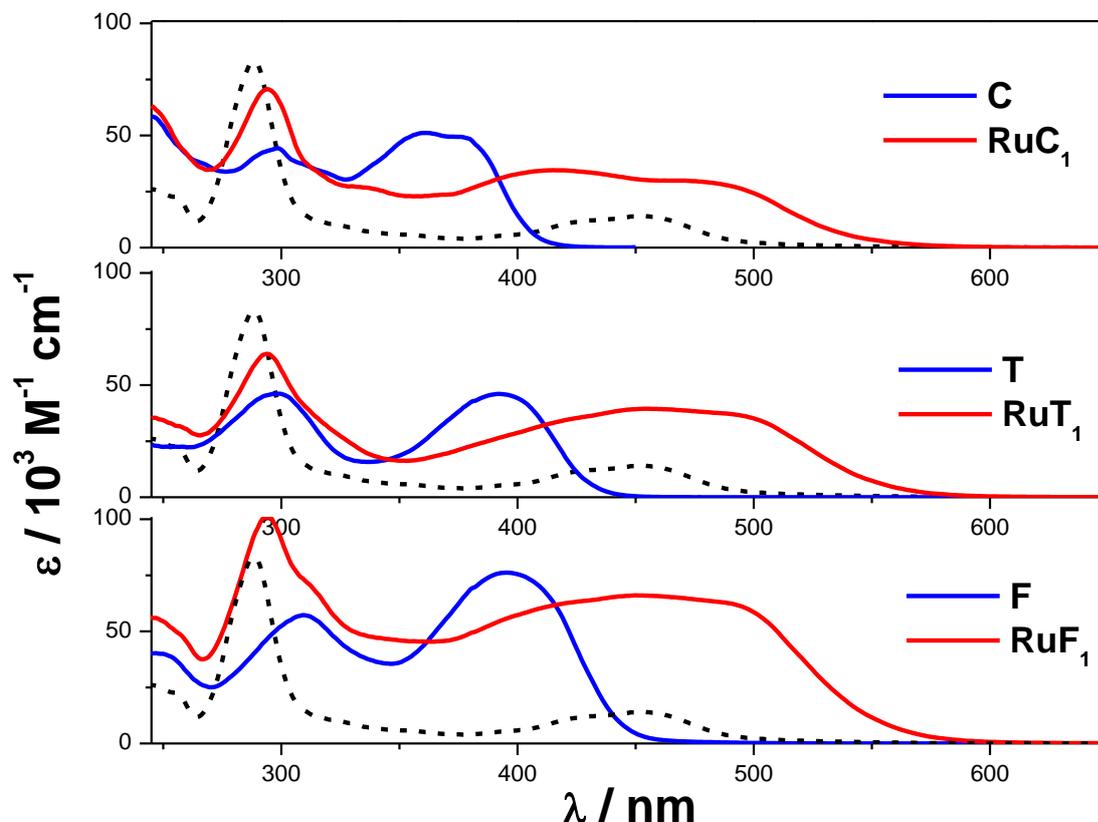


Figure 3. Spectres d'absorption des complexes RuL_1 et de leurs ligands dans le THF. Le spectre de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+} 2(\text{PF}_6^-)$ est représenté en pointillé.

On peut noter que la position de cette bande de transfert de charge dépend du caractère donneur de l'arylamine. En effet le groupement carbazole (C) étant moins bon donneur d'électrons qu'une triphénylamine (T)^{9,10}, la bande correspondante est plus décalée vers le bleu. La coordination du ligand au cation Ru^{2+} se traduit à la fois par un déplacement vers le rouge de cette bande intraligand (noté : ILCT) couplé à une diminution de son intensité. L'effet bathochrome s'explique par l'exaltation du caractère accepteur de la bipyridine complexant Ru^{2+} alors que la diminution en intensité serait liée à une rupture de conjugaison électronique issue d'une perte de coplanarité des deux pyridines lors de la coordination avec Ru^{2+} . En outre, la complexation conduit à un changement de conformation important du fragment bipyridine, de la forme transoïde à cissoïde entre ligand libre et complexé. Ainsi, les bandes ILCT des ligands L pourraient se positionner dans la zone spectrale (~ 400 nm) où apparaît un épaulement sur la dernière bande d'absorption des complexes RuL_1 . Comme représenté en **Figure 3**, la dernière bande d'absorption du complexe modèle $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ est

localisée entre 400-500 nm avec maximum autour de 450 nm. Cette bande de moyenne intensité ($\epsilon_{\text{MAX}} \sim 15 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) correspond à la transition électronique de type transfert de charge entre Ru^{2+} et les ligands bpy (noté : $\text{MLCT}_{\text{Ru} \rightarrow \text{bpy}}$). Cette bande $\text{MLCT}_{\text{Ru} \rightarrow \text{bpy}}$ est également discernable sur les spectres d'absorption de nos complexes en particulier pour **RuT₁** et **RuF₁**. Enfin, tous les complexes **RuL₁** présentent clairement une dernière bande d'absorption autour de 500 nm qui correspondrait typiquement à la transition $\text{MLCT}_{\text{Ru} \rightarrow \text{L}}$ impliquant le ligand bipyridine branché (**C**, **T** ou **F**) comme groupement accepteur.

Afin d'identifier la nature des transitions électroniques présentes dans les spectres d'absorption, des calculs de modélisation moléculaire¹¹ par densité de la fonctionnelle (DFT et TD-DFT) ont été réalisés dans l'équipe du Professeur Abdou Boucekkine à l'ISCR de Rennes en collaboration avec le Dr. Anissa Amar de l'Université de Tizi-Ouzou (Algérie). Nous ne présenterons ici que les résultats relatifs aux ligands libres et à ceux de la première série **RuL₁**. La deuxième et la troisième série donnant des résultats qualitativement comparables à la série **RuL₁**.

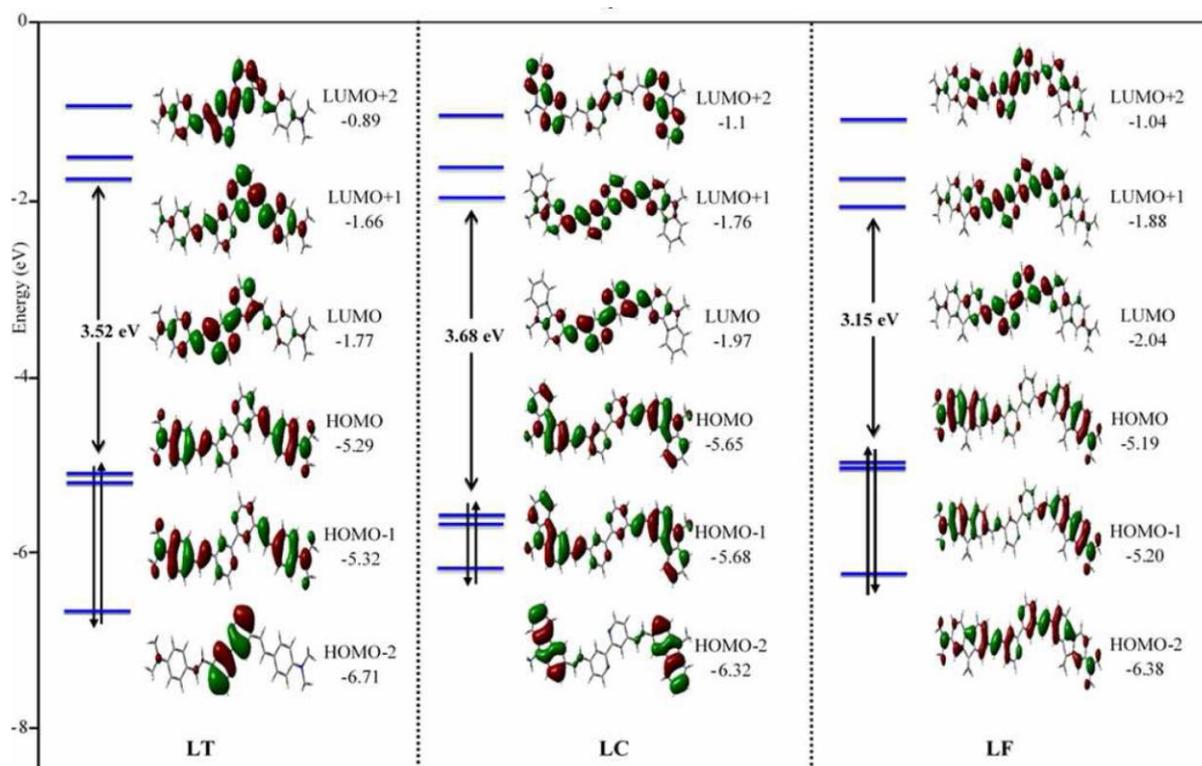


Figure 4. Symétries des OM impliquées dans les transitions au sein des ligands **C**, **T** et **F**.

La géométrie de chaque structure a été préalablement optimisée sous Gaussian 09¹² en utilisant la fonctionnelle PBE1PBE incluant la base LANL2DZ augmentée pour chaque atome des fonctions de polarisations (excepté l'hydrogène). Les spectres d'absorption théoriques ont été calculés à partir de la même fonctionnelle tout en intégrant la contribution

du solvant (THF) (Polarizable Continuum Model). Cette approche conduit généralement à un bon accord avec l'expérience sur ce type de complexes métalliques branchés¹³. La **Figure 4** présente les distributions électroniques des orbitales moléculaires (OM) impliquées dans la transition électronique S₀-S₁ pour chaque ligand libre. Le **Tableau 1** regroupe les valeurs théoriques des λ_{MAX} ainsi que les forces d'oscillateur correspondantes. Nous pouvons observer que la densité électronique des orbitales HOMO-₁ et HOMO est principalement localisée sur le groupement donneur (arylamine) avec une extension sur le fragment styryl alors que cette densité se trouve localisée sur le groupement accepteur (bipyridine) des LUMO et LUMO+₁. La position des transitions S₀-S₁ correspond bien aux λ_{abs}^{MAX} mesurées. Il apparaît également que ces transitions sont fortement autorisées car elles présentent de grandes valeurs de forces d'oscillateur ($f > 1.9$). Ceci corrobore ainsi le caractère $\pi\pi^*$ avec forte délocalisation de charge des transitions S₀-S₁.

	λ_{exp} (nm)	λ_{calc} (f)	Transitions (fraction)	Type
C	390	395 (1.93)	H ₁ ->L (74%); H->L ₊₁ (23%)	CT ($\pi\pi^*$)
	297	319 (0.70)	H ₃ ->L (+40%); H ₁ ->L ₊₂ (21%); H->L ₊₃ (18%)	
RuC₁	500	513 (0.42)	H _(LC) ->L _(LC) : (50%); H _{-1(LC)} ->L _(LC) (36%)	ILCT ILCT
	504 (0.72)		H _{-1(LC)} ->L _(LC) (52%); H _(LC) ->L _(LC) (39%)	
RuC₁	400	403 (0.48)	H _(LC) ->L _{+3(bp2)} (45%); H _{-1(LC)} ->L _{+3(bp2)} (29%)	LLCT LLCT + MLCT
	399 (0.70)		H _{-1(LC)} ->L _{+3(bp2)} (42%); H _(LC) ->L _{+3(bp2)} (24%); H _{-6(Ru)} ->L _{+2(bp2)} (11%)	
T	411	411 (2.04)	H ₋₁ ->L (56%); H->L (21%); H->L ₊₁ (20%)	CT ($\pi\pi^*$)
	285	293 (0.41)	H ₋₂ ->L (73%); H ₋₄ ->L (9%)	
RuT₁	530	548 (0.51)	H _(LT) ->L _(bp2) (88%)	LLCT LLCT LLCT
	541 (0.40)		H _{-1(LT)} ->L _(bp2) (94%)	
RuT₁	511 (0.30)		H _{-1(LT)} ->L _{+1(bp2)} (89%)	ILCT + MLCT
	415	420 (0.52)	H _{-1(LT)} ->L _{+3(LT)} (37%) / H _{-4(Ru)} ->L _(bp2) (34%)	
F	455	458 (2.36)	H ₁ ->L (71%); H->L ₊₁ (25%)	CT ($\pi\pi^*$)
	323	330 (0.49)	H ₁ ->L ₊₂ (81%)	
RuF₁	615	631 (0.63)	H _(LF) ->L _(LF) (94%)	ILCT ILCT
	615 (0.61)		H _{-1(LF)} ->L _(LF) (96%)	
RuF₁	479	479(0.91)	H _(LF) ->L _{+3(LF)} (91%)	ILCT

Tableau 1. Données spectroscopiques expérimentales et théoriques (TD-DFT / PBE0-GD3BJ/LANL2DZP) relatives aux chromophores.

Le **Tableau 1** compile également les données spectroscopiques théoriques et expérimentales correspondant aux complexes **RuL₁**. La **Figure 5** présente les symétries électroniques des OM impliquées dans les transitions S₀-S_n de la dernière bande d'absorption.

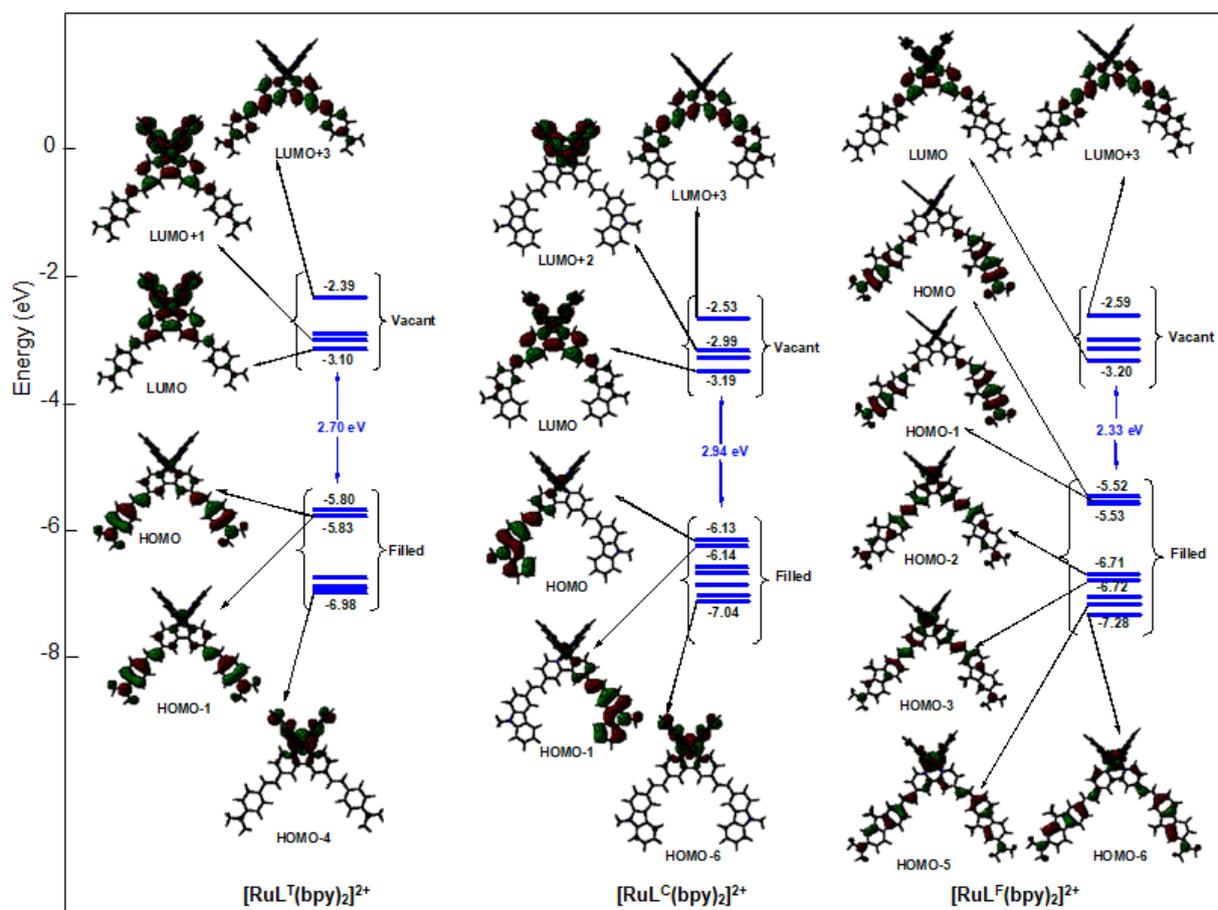


Figure 5. Symétries des OM impliquées dans les transitions au sein des complexes \mathbf{RuC}_1 , \mathbf{RuT}_1 et \mathbf{RuF}_1 .

Pour ces complexes, les calculs donnent des résultats partiellement satisfaisants au regard de nos mesures expérimentales. Même si notre méthodologie permet bien de reproduire la position énergétique des transitions, l'analyse de la nature des transitions est moins probante. En effet, les orbitales moléculaires impliquées dans ces transitions font apparaître des densités électroniques localisées sur trois types de fragments (**Figure 5**): *i*) Le ligand bipyridine branché (LC , LT ou LF) *ii*) Les fragments bipyridines non substitués (bp) *iii*) Le noyau métallique (Ru). Par conséquent, trois types de transitions devraient coexister au sein de la dernière bande d'absorption : des transitions $S_0 \rightarrow {}^1ILCT$ (intra-ligand : $L \rightarrow L$), les $S_0 \rightarrow {}^1MLCT$ (deux types : $Ru \rightarrow bp$ ou $Ru \rightarrow bp_L$) et enfin $S_0 \rightarrow {}^1LLCT$ (inter-ligand : $L \rightarrow bp$). Or le **Tableau 1** indique que les transitions de plus basses énergies sont systématiquement des transitions de type $ILCT$ pour \mathbf{RuC}_1 et \mathbf{RuF}_1 ou de type $LLCT$ pour \mathbf{RuT}_1 alors que les transitions $MLCT$ sont positionnées trop haut en énergie. Il est clair que nos calculs n'arrivent pas à rendre compte de la présence des transitions $MLCT$ impliquant la bipyridine branchée. Le changement de fonctionnelles (PBE1PBE par CAM-B3LYP par exemple)

n'améliore que très peu l'attribution des transitions. Par contre, tous nos calculs indiquent que la nature du ligand a une forte influence sur l'importance de la contribution électronique du métal (*4d*-Ru) sur les HOMO et HOMO-1. Par exemple, cette contribution est de 18 % pour **RuT**₁ et chute à 5 % et 1 % pour **RuC**₁ et **RuF**₁ respectivement. Pour ce dernier complexe ainsi que pour tous ses homologues **RuF**_{*n*}, la densité électronique de la HOMO est majoritairement localisée sur les fragments aminofluorenyl avec une contribution très marginale du groupement Ru(bpy)₂. La forte délocalisation électronique que propose le fragment aminofluorenyl pourrait ainsi favoriser un couplage électronique par mécanisme d'échange entre de transitions de même symétrie telles que les S₀→¹ILCT et S₀→¹MLCT (*Ru* → *bpyL*). Ce mécanisme d'échange proposé initialement par Murell¹⁴⁻¹⁶ tendrait à exalter les transitions S₀→¹ILCT au détriment des S₀→¹MLCT (*Ru* → *bpyL*). Nous verrons également dans quelle mesure ce couplage intraligand mais également le couplage interligand impactent le spectre d'absorption à deux photons (**2PA**).

La **Figure 6** présente l'évolution des spectres d'absorption des complexes en augmentant le nombre de ligands **L** autour du noyau Ru. Le spectre de phosphorescence de chaque complexe a également été rajouté. Le **Tableau 2** regroupe les données photophysiques correspondantes. Nous pouvons constater qu'en augmentant le nombre de ligands (**C**, **T** ou **F**), la dernière bande d'absorption des complexes **RuL**_{*n*} se positionne globalement dans la même fenêtre spectrale avec un léger effet bathochrome. La contribution en intensité des bandes ILCT (~ 410 nm) et MLCT_{Ru→L} (~ 510 nm) augmente linéairement avec le nombre de ligands **L**. Tous les complexes sont faiblement luminescents en milieu liquide avec des rendements quantiques inférieurs à 0.007 (solvant : THF). Ces rendements sont amplifiés d'un ordre de grandeur environ lorsque la solution est dégazée à l'azote. Cet effet confirme que cette luminescence est issue de la désactivation radiative de l'état triplet des complexes (³MLCT). Le spectre de luminescence des complexes semble également être sensible à la nature du groupement donneur arylamine avec une bande qui se déplace vers les grandes longueurs d'onde en allant du ligand **C** (λ_{em}. ~ 685 nm) vers **F** (λ_{em}. ~ 700 nm). Cet effet bathochrome est encore plus marqué lorsque l'on compare la bande d'émission du modèle Ru(bpy)₃²⁺ avec un λ_{em} ~ 615 nm et celle de **RuF**₃ avec un λ_{em} ~ 705 nm, soit un gap important de ~ 0.25 eV.

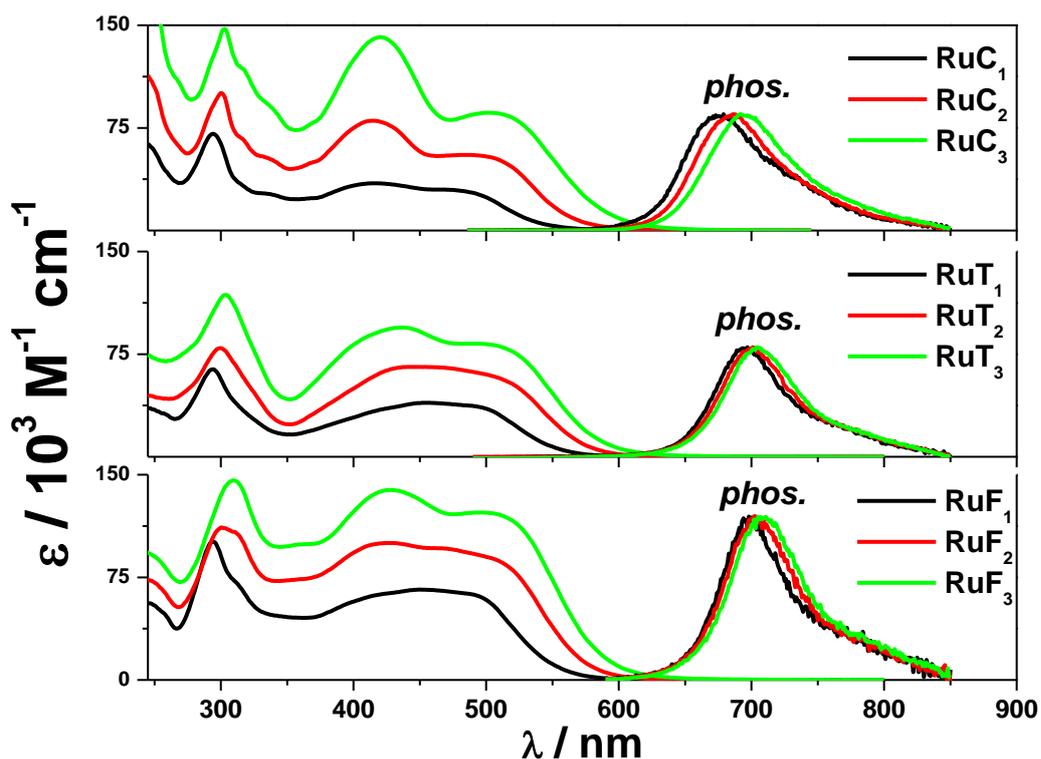


Figure 6. Spectres d'absorption et de luminescence des complexes dans le THF.

	λ_{1PA} (ϵ_{abs}) / nm ($10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	$\lambda_{em.}$ / nm	$\Phi_{em.}$	λ_{2PA} / nm	δ_{MAX} / GM	$\delta_{MAX} / N_{eff.}^2$ / GM
RuC₁	415 (34.5), 469 (29.9)	675	0.0034 (0.017) ^a	795	395	0.27
RuC₂	415 (80.2), 485 (55.2)	685	0.0057 (0.047) ^a	840	655	0.37
RuC₃	420 (141.4), 503 (86.1)	695	0.0063 (0.056) ^a	855	1381	0.58
RuT₁	455 (39.5), 489 (37.3)	695	0.0013 (0.014) ^a	855	311	0.38
RuT₂	445 (65.7), 505 (58.9)	700	0.0021 (0.031) ^a	855	822	0.67
RuT₃	437 (94.5), 504 (82.0)	705	0.0032 (0.041) ^a	855	1465	0.91
RuF₁	450 (66), 493 (61.7)	695	0.0012 (0.011) ^a	855	596	0.48
RuF₂	426 (100.1), 507 (88.0)	700	0.0018 (0.017) ^a	870	889	0.44
RuF₃	429 (138.9), 502 (122.1)	705	0.0028 (0.029) ^a	870	1315	0.46

^a THF saturé en N₂

Tableau 2. Données spectroscopiques d'absorption 1PA, 2PA et de luminescence des complexes dans le THF.

Cette différence d'énergie confirme la nature électronique distincte de l'état triplet émissif pour nos complexes dont l'état ³MLCT présente une configuration électronique impliquant

les bipyridines branchées. Malgré la faible luminescence de ces complexes, nous avons utilisé cette observable pour sonder leurs propriétés d'absorption à deux photons (2PA) en utilisant la technique de luminescence induite par excitation biphotonique.

II.3 Propriétés d'absorption à deux photons des complexes Ru.

La technique de luminescence induite à deux photons³ consiste à collecter le signal d'émission d'un chromophore excité par absorption à deux photons à λ_{exc} . Le signal d'émission du chromophore $I(\lambda_{exc})$ va varier suivant une relation simplifiée de la forme :

$$I(\lambda_{exc.}) \approx c.\delta(\lambda_{exc.}).P^2$$

Où c correspond à la concentration du chromophore, $\delta(\lambda_{exc})$ à la section efficace d'absorption à deux photons et P à la puissance du laser d'excitation dont le faisceau est focalisé dans la cellule d'analyse. La relation d'ordre précédente permet de voir que l'on peut accéder au spectre d'absorption à deux photons du chromophore (δ vs. $\lambda_{exc.}$) par simple normalisation de $I(\lambda_{exc})$ par P^2 . Pour accéder aux valeurs des δ , nous utilisons alors des molécules de référence pour calibrer le spectre 2PA final. Les spectres 2PA de tous les complexes ont ainsi été enregistrés dans le THF en excitant dans l'infrarouge entre 700 et 1080 nm. Cette zone spectrale correspondant à la zone d'accordabilité de notre laser *fs* (oscillateur Ti : sapphire).

La **Figure 7** regroupe les spectres 1PA et 2PA de nos trois séries de complexes **RuL_n** dans le THF. Ces spectres ont été superposés afin de bien mettre en évidence les transitions électroniques actives à deux photons. Nous pouvons constater que, pour chaque complexe, le spectre 2PA est clairement dominé par une bande très intense à ~ 850 nm attribuable à une transition ILCT dont l'intensité augmente avec la nature et le nombre de ligands **L**. Les valeurs des sections efficaces 2PA (δ_{MAX}) sont très fortes et peuvent atteindre, par exemple, 1500 GM pour **RuT₃**. Nous constatons également qu'un deuxième jeu de bandes actives à 2PA mais moins intenses apparaît autour de 990 nm et correspondrait aux bandes MLCT $Ru \rightarrow L$. Il est également intéressant de remarquer que le ratio en intensité des bandes MLCT vs. ILCT augmente de façon bien plus marquée pour la série **F** que pour la série **C** ou **T**. Ainsi, le couplage électronique par mécanisme d'échange entre transition $S_0 \rightarrow {}^1ILCT$ et $S_0 \rightarrow {}^1MLCT_{Ru \rightarrow L}$ pourrait être également effectif à 2PA.

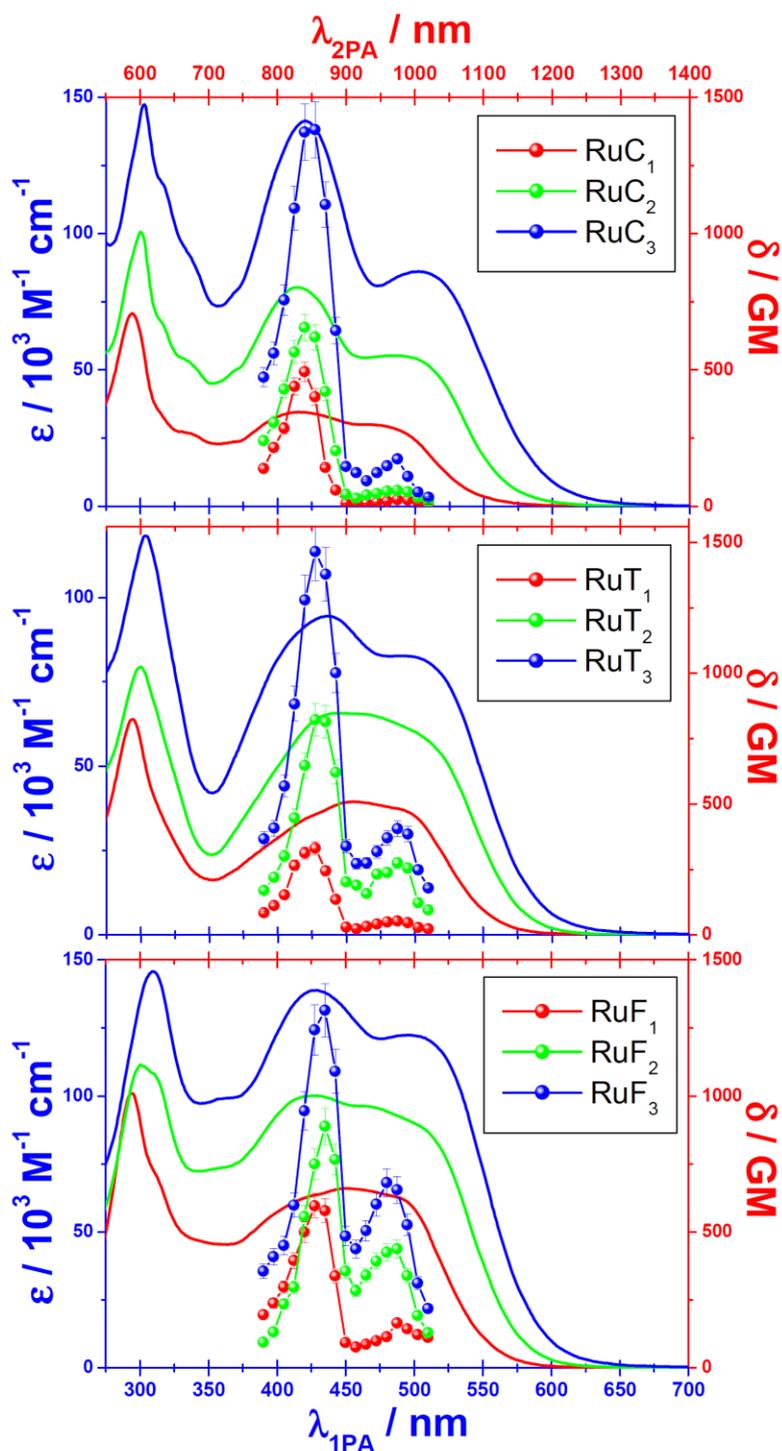


Figure 7. Spectres 1PA (lignes) et 2PA (points) des complexes dans le THF.

Pour rationaliser l'effet de la dimensionnalité des complexes sur leurs propriétés 2PA, il est important de normaliser les sections efficaces maximales de nos complexes (δ_{MAX}) par le carré du nombre effectif d'électrons (N_{eff}) contribuant à la réponse non linéaire du complexe^{12,17}. Ce paramètre de normalisation a été introduit par Kuzyk *et al.*^{12,17} et s'obtient

par le calcul de la norme (au sens mathématique du terme) du nombre d'électrons π associés à chaque sous-unité conjuguée constituant le chromophore :

$$N_{eff} = \sqrt{\sum_i N_i^2}$$

Dans cette approche, la sous-unité se définit par la chaîne de conjugaison dans laquelle s'observe l'alternance de liaisons simples et doubles. On peut ainsi concevoir le chromophore comme une juxtaposition formelle de sous-unités conjuguées. Ainsi le calcul de la section efficace intrinsèque (δ_{MAX} / N_{eff}^2) permet de mieux appréhender les effets de dimensionnalité coopératifs ou de saturation liés à des branchements moléculaires ainsi que de comparer une série de chromophores à une autre. Le **Tableau 2** regroupe toutes les données relatives aux propriétés 2PA des complexes et la **Figure 8** représente un histogramme de la section efficace intrinsèque de chaque chromophore en fonction de deux variables structurales explicitant la dimensionnalité du complexe : *i*) nature du ligand (longueur de conjugaison) *ii*) nombre de ligands (couplage dipolaire interbranche).

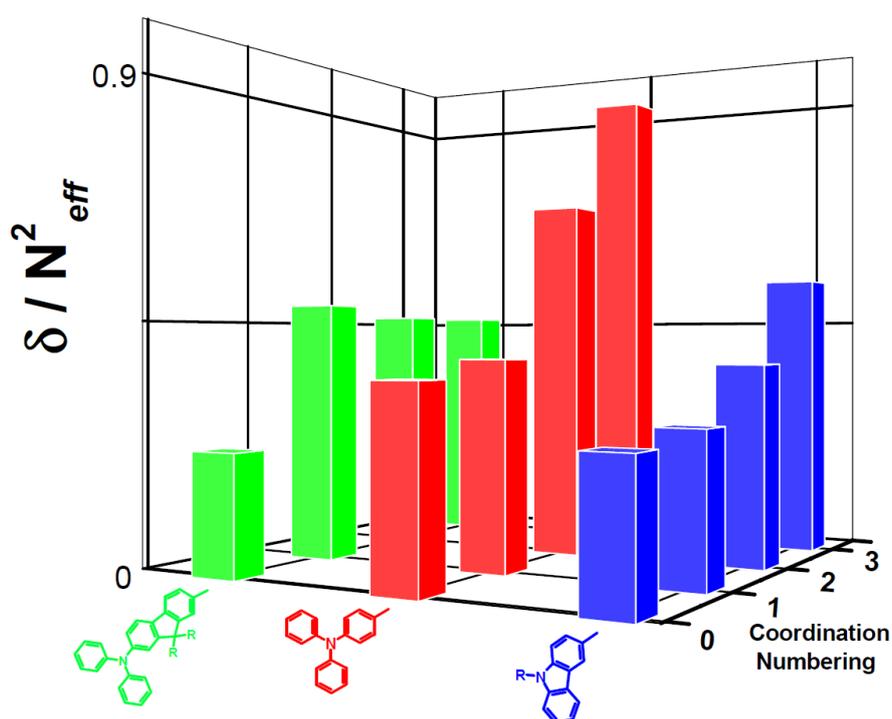


Figure 8. Sections efficaces 2PA intrinsèques des complexes en fonction de deux paramètres liés à leur dimensionnalité.

Du ligand libre au complexe homoleptique ($n = 3$), l'accroissement de la dimensionnalité conduit à une augmentation significative des propriétés 2PA pour les séries **C** et **T**. Par contre, la série **F** fait clairement apparaître une saturation dès le premier complexe ($n = 1$) et l'introduction de ligands **F** supplémentaires au sein du complexe n'induit aucun effet

coopératif supplémentaire comme observé pour les autres séries. A titre de comparaison, nous pouvons constater que la section efficace intrinsèque de **RuF₃** est ~ 2 fois plus faible que celle de **RuT₃** alors que sa dimensionnalité est plus importante. Cette différence pourrait provenir d'un accroissement des interactions dipolaires non coopératives¹⁸ croissantes entre les branches de la série fluorenyl.

Pour abonder dans cette hypothèse, nous avons calculé et comparé la variation des moments dipolaires ($\Delta\mu_{01} = \mu_1 - \mu_0$) entre état fondamental (S_0) et état excité radiatif (S_1) pour chaque ligand. En effet, ce paramètre photophysique permettrait d'apprécier l'amplitude de ces interactions interbranches. La valeur de $\Delta\mu_{01}$ peut être évaluée par solvatochromie, c'est à dire sur la base des spectres d'absorption et de fluorescence de chaque ligand dans différents solvants de polarité croissante. Nous avons alors utilisé le modèle diélectrique de Lippert-Mataga^{19,20} pour calculer $\Delta\mu_{01}$. Dans ce modèle, deux hypothèses principales sont à considérer : *i*) Le solvant est considéré comme un continuum diélectrique caractérisé par deux grandeurs physiques : la constante diélectrique du milieu (ϵ) et l'indice de réfraction (n). *ii*) Le chromophore est assimilé à un dipôle ponctuel localisé au centre d'une cavité sphérique englobant la molécule. Le rayon de cette sphère, noté a , est appelé rayon d'Onsager. Le rayon d'Onsager est à relier aux dimensions du fragment émissif. Dans notre cas, ce fragment serait assimilable au dipôle D- π -A stylbénique composant chaque ligand. D'autre part, du fait d'une déviation à la sphéricité de tels chromophores linéaires, Lippert^{19,21} a suggéré de corriger le rayon d'Onsager en considérant 40 % de la longueur du grand axe. Les valeurs de a ont ainsi été obtenues à partir de structures moléculaires optimisées en DFT. Ainsi la variation du Stokes Shift ($\Delta\nu_{ST} = \nu_{abs} - \nu_{flu}$) en fonction de la polarité du milieu peut être formalisée à partir de l'équation suivante :

$$hc(\nu_{abs} - \nu_{flu}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{a^3} \Delta f + Cte$$

Dans cette relation, h , c et ϵ_0 correspondent respectivement à la constante de Planck, la vitesse de la lumière et la permittivité du vide. Δf est le paramètre de polarité du solvant dépendant de ϵ et n :

$$\Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$$

La **Figure 9** représente la variation de $\Delta\nu_{ST}$ en fonction de la fonction de polarité pour chaque ligand. Le **Tableau 3** compile les valeurs de $\Delta\mu_{01}$ correspondants.

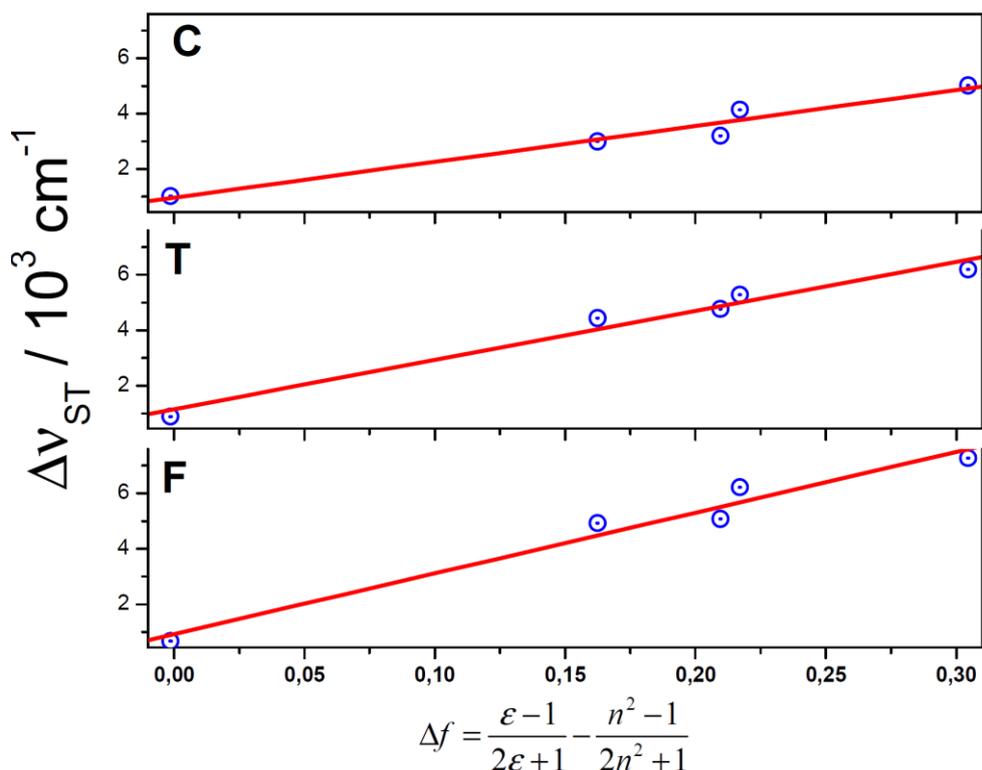


Figure 9. Stokes Shift en fonction de Δf pour chaque ligand.

	m (pente) / cm^{-1}	a / \AA	$\Delta\mu_{01}$ / D
C	12950 ± 1500	5.5	13.6 ± 1.6
T	17710 ± 1700	5.8	18.5 ± 1.8
F	21900 ± 2300	7.1	27.9 ± 3.0

Tableau 3. Variation des moments dipolaires entre états S_0 et S_1 émissif pour chaque ligand.

Nous pouvons constater que la variation de moment dipolaire entre états S_0 et S_1 augmente très significativement du ligand **C** au ligand **F**. Avec une très forte valeur pour le ligand aminofluorenyl (~ 30 D), les interactions dipolaires interbranchées s'en trouvent amplifiées au sein de chaque complexe RuF_n . Généralement, ce type d'interactions conduit à un effet coopératif conduisant à une exaltation des sections efficaces 2PA⁴. Dans notre cas, nous sommes en présence d'une exception aux règles classiques de construction d'édifice supramoléculaire activable à 2PA. Cet effet inédit peut en partie s'expliquer par l'encombrement et la rigidité stérique du ligand **F** associés à son très fort moment dipolaire.

Ces deux paramètres (stérique *vs.* dipôle) auraient des effets antagonistes dans l'ajustement géométrique global de la structure multipolaire conduisant à une perte d'efficacité 2PA.

Ainsi nous avons mis en évidence une limitation de l'effet de dimensionnalité moléculaire sur l'exaltation des propriétés 2PA. Il n'en demeure pas moins que les sections efficaces 2PA de ces complexes sont extrêmement fortes. Nous avons voulu mettre à profit cette propriété d'activation 2PA pour des applications en stéréolithographie. Pour cet aspect applicatif, nous nous sommes intéressés aux complexes **RuF₁** et **RuT₁** fournis en plus grande quantité (~ 20-30 mg) par nos collègues organiciens.

II.4 Propriétés de photopolymérisation radicalaire 1PA et 2PA.

II.4.1 Mécanisme de photopolymérisation radicalaire.

L'intérêt d'utiliser des complexes Ru comme potentiels photoamorceurs radicalaires réside dans le fait que ces complexes métalliques génèrent majoritairement des états triplets de longues durées de vie (μs - ms) pouvant réagir dans des monomères très visqueux. En conséquent, nous avons simplement associé chacun des complexes **RuF₁** et **RuT₁** (0.3 % en masse) à un monomère triacrylate très visqueux ($\eta_{25^\circ C} = 1500$ cps) : le pentaérythritol triacrylate (**PETA**). La structure de ce monomère trifonctionnel est représentée en **Figure 10**. Le polyacrylate généré présente une très bonne tenue mécanique et maintient son intégrité géométrique lors des différentes étapes de microstructuration 2PA.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux propriétés de photoamorçage 1PA de ces formulations. Cette réaction de photopolymérisation a été suivie *in situ* en irradiant les échantillons à 490 nm sous microscope optique d'épi-fluorescence permettant à la fois d'enregistrer la variation des spectres d'absorption et de luminescence du complexe ainsi que d'obtenir des informations sur la topologie du polymère formé. La **Figure 10** schématise le principe de notre montage optique. En pratique, une goutte de formulation est déposée sur une lamelle couvre-objet puis analysée par focalisation 'inverse' sur notre montage optique en fonction du temps d'irradiation. Notons d'ores et déjà que ces photoréactions conduisent bien à une photopolymérisation comme illustré par la génération d'un plot de polymère octogonale en **Figure 10**. Cette μ -structure peut être isolée de la résine par développement à l'éthanol qui permet de dissoudre le monomère non réticulé.

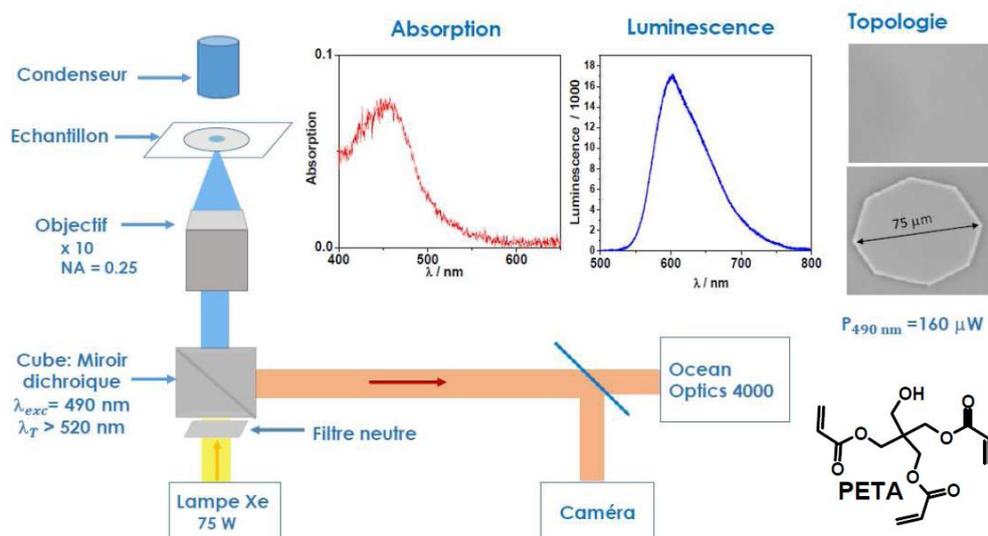


Figure 10. Montage de microscopie optique permettant le suivi des modifications photoinduites au cours de la photopolymérisation à IPA.

La **Figure 11** illustre l'évolution des spectres d'absorption et de luminescence de **RuF₁** dans la résine au cours de son irradiation *in situ* sous microscope en utilisant un objectif x 40 d'ouverture numérique 0.65. Nous pouvons voir que le complexe subit une profonde transformation qui se traduit par un effondrement de sa bande d'absorption laissant apparaître une nouvelle bande à $\lambda_{\max} \sim 460$ nm comparable à la bande MLCT du complexe modèle Ru(bpy)₃²⁺. De manière équivalente, la bande de luminescence de **RuF₁** disparaît pour laisser place à une nouvelle bande intense à $\lambda_{\max} \sim 615$ nm qui correspond parfaitement à celle de Ru(bpy)₃²⁺.

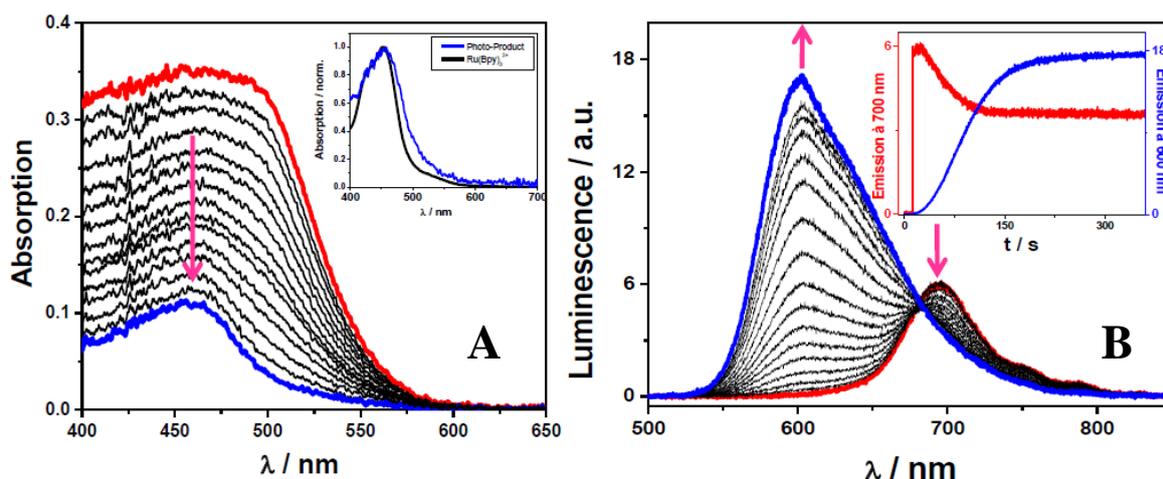


Figure 11. Evolution du spectre d'absorption (A) et de luminescence (B) de **RuF₁** (0.3% en masse) associé à **PETA** au cours de la photopolymérisation à 490 nm ($P = 102 \mu\text{W}$).

Une évolution similaire a été observée pour la formulation avec **RuT₁** irradiée dans les mêmes conditions comme illustré en **Figure 12**.

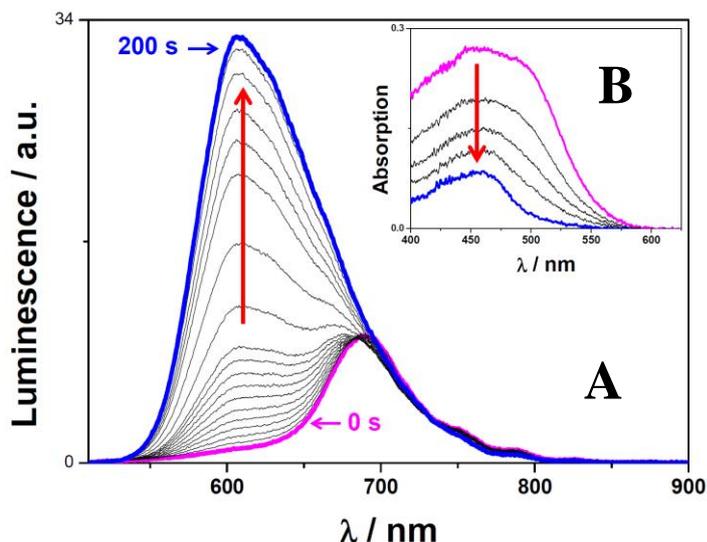


Figure 12. Evolution du spectre de luminescence (A) et d'absorption (B) de **RuT₁** (0.3% en masse) associé à **PETA** au cours de la photopolymérisation à 490 nm ($P = 102 \mu W$).

Il est important de souligner que ces phototransformations ne sont déclenchées qu'en présence de fonctions C=C. En effet, les complexes **RuF₁** et **RuT₁** ne subissent aucune phototransformation lorsqu'ils sont dissous dans des formulations similaires de glycérol dont la structure est équivalente à celle du **PETA** mais sans les fonctions acrylates. L'effondrement de la bande d'absorption de chaque complexe lors de la photoréaction est clairement la signature d'une rupture de conjugaison électronique au sein du ligand branché. Cette perte d'intégrité structurelle est corroborée par la comparaison des spectres d'excitation et d'émission des photoproduits de **RuF₁** et **RuT₁** avec ceux d'une formulation de référence contenant le complexe modèle $Ru(bpy)_3^{2+}$. En **Figure 13**, nous avons superposé les spectres d'excitation et d'émission de la formulation de $Ru(bpy)_3^{2+}$ avec ceux des photoproduits de **RuF₁** et **RuT₁**. La bande de luminescence des complexes transformés est parfaitement superposable à celle de $Ru(bpy)_3^{2+}$. Nous avons vu précédemment que les complexes **RuT₁** et **RuF₁** se désactivaient radiativement à partir de l'état $^3MLCT_{Ru \rightarrow L}$, cette désactivation se fait désormais à partir de la $^3MLCT_{Ru \rightarrow bp}$. Les spectres d'excitation de ces photoproduits confirment cette hypothèse avec une transition $S_0 \rightarrow S_1$ équivalente à la transition $S_0 \rightarrow ^1MLCT$ du complexe modèle $Ru(bpy)_3^{2+}$.

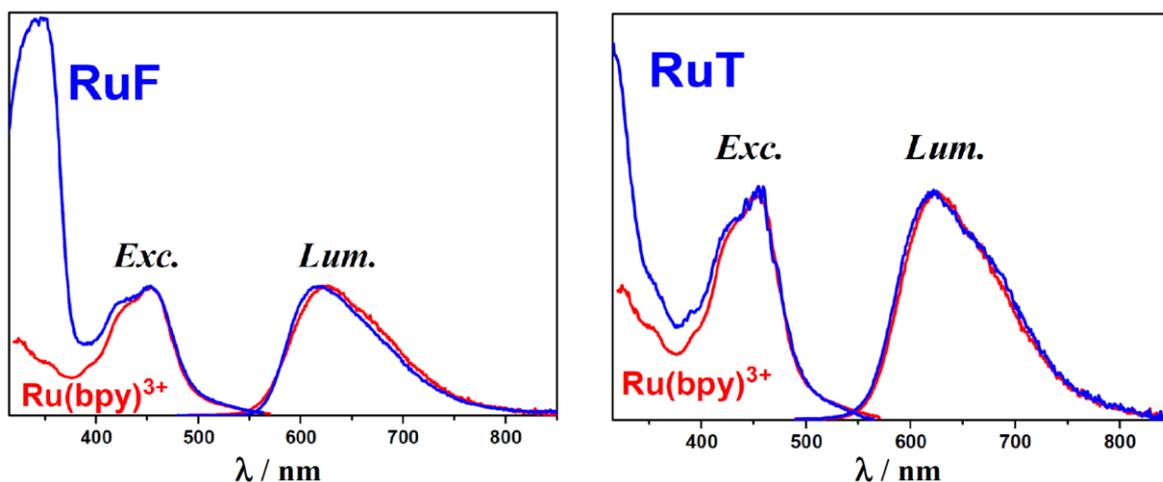


Figure 13. Comparaison entre les spectres d'excitation et de luminescence normalisés des sous-produits de **RuF₁** et **RuT₁** (spectres bleus) et ceux de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (en rouge) associé à **PETA** et utilisé comme résine de référence.

Plus spécifiquement la rupture de conjugaison photoinduite observée sur le ligand **F** en présence d'acrylate serait consécutive à l'ouverture de fonction vinylique assurant le relai électronique entre les fragments aminofluorène et pyridine. Cette hypothèse s'appuie sur les résultats du groupe de Prasad²² qui a montré que le N,N'-diphénylamino-fluorène substitué en position 7 par une 4-vinylpyridine (cf. **Figure 14**) présentait une instabilité photochimique de sa liaison vinylique²² avec une possibilité d'ouverture pouvant promouvoir des réactions de dimérisation ou des additions de Michaels.

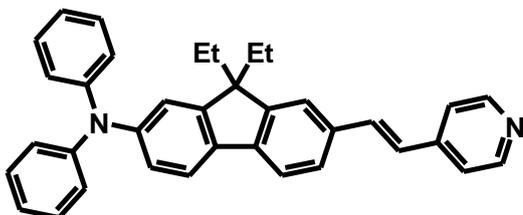


Figure 14. Chromophore équivalent au ligand **F** et étudié dans la référence²².

Nous nous trouvons exactement dans ce cas de figure pour le complexe **RuF₁** et nous pouvons généraliser ce processus à **RuT₁** au regard de l'équivalence d'évolution de la photoréaction. Par conséquent, nous émettons l'hypothèse que la réaction de photoamorçage radicalaire observée impliquerait la liaison C=C comme centre actif d'addition des unités monomères acryliques (**PETA**) comme schématisé ci-dessous.

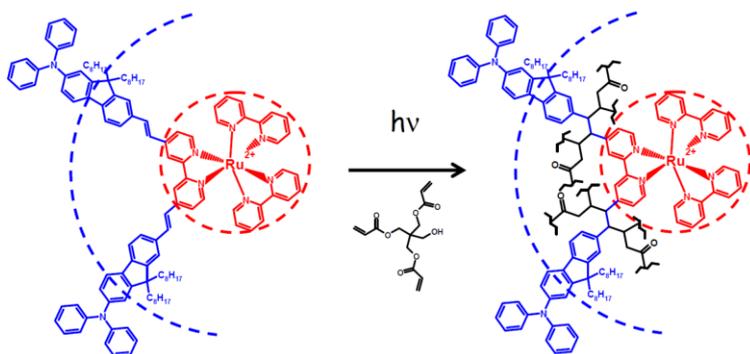


Figure 15. Mécanisme de photopolymérisation de **RuF₁** en présence de **PETA**.

Il est important de souligner que cette photoréaction permet d'intégrer le module $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ dans le réseau macromoléculaire du polyacrylate formé. Afin de démontrer l'intégration covalente des sous-unités de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ dans le matériau final, nous avons voulu rendre perméable au solvant les μ -structures photo-générées. Pour ce fait nous avons modifié la formulation **PETA** précédente en y associant un monomère de poly(éthylène glycol)diacrylate **PEGDA** ($M_n = 575$ g/mol) dans un mélange **PETA** / **PEGDA** (30 % / 70 % en masse). Ainsi, à partir de cette nouvelle formulation, le polymère μ -structuré devient perméable à l'acétonitrile (ACN) et permet la diffusion des espèces dans la microstructure. En utilisant ces nouvelles formulations de **RuF₁** et **RuT₁**, deux μ -objets en 'organogel' ont été fabriqués par irradiation à 490 nm puis immergés et incubés dans de l'ACN. L'évolution de ces incubations a été suivie par microscopie optique et d'épifluorescence. Par exemple, la **Figure 16A** montre le gonflement (x 1.2) d'un μ -objet fabriqué à partir de la résine **RuF₁** et immergé dans un réservoir d'ACN.

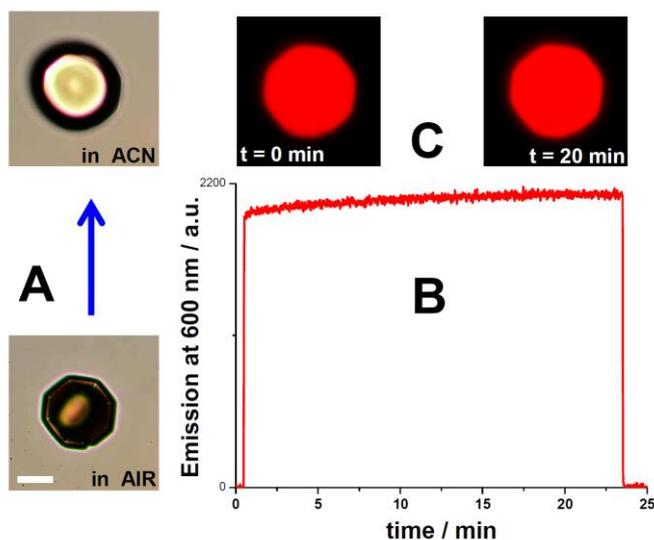


Figure 16. **A.** Images d'un μ -objet avant et après immersion dans l'ACN (barre : 40 μm). **B.** Evolution de la luminescence du μ -objet durant son incubation dans l'ACN ($\lambda_{exc.} = 485$ nm). **C.** Evolution de la luminescence de la microstructure durant son incubation dans l'ACN. Formulation : **PEGDA/PETIA** (70/30 % wt) avec **RuF₁** (0.3 % wt).

Ce gonflement confirme la diffusion du solvant dans la structure et donc sa perméabilité. D'autre part, la luminescence du μ -objet immergé reste parfaitement invariante durant son incubation dans l'acétonitrile. Aucune libération de chromophores n'est détectée dans le solvant. Ceci confirme un greffage fort des complexes au sein de la structure macromoléculaire. Notons que les mêmes propriétés de gonflement de l'organogel et de stabilité du greffage sont observées pour le polymère généré à partir de la formulation avec **RuT₁**.

Les complexes sont ainsi directement intégrés dans la structure macromoléculaire. Le rôle du ligand bipyridine branché est décisif dans cette approche 'one-pot' car il est à l'origine du greffage covalent. A titre de comparaison, nous avons préparé une formulation avec les mêmes monomères **PETA/PEGDA** mais associant comme système bimoléculaire le complexe modèle **Ru(bpy)₃²⁺** à un co-amorceur (N-méthyl diéthanolamine **MDEA**). Dans ce cas précis, le photoamorçage procède par un transfert d'électron photoinduit entre le complexe Ru excité et la **MDEA**. Le radical cation de cette amine subit alors une déprotonation rapide conduisant à un radical neutre (α -aminoalkyl) qui s'additionne très rapidement sur les liaisons C=C afin d'initier la polymérisation radicalaire. De la même manière que précédemment, un μ -objet a été fabriqué à partir de cette formulation puis étudié par incubation dans de l'ACN. La **Figure 17** montre clairement une diminution de la luminescence du μ -objet au cours de son incubation dans l'ACN.

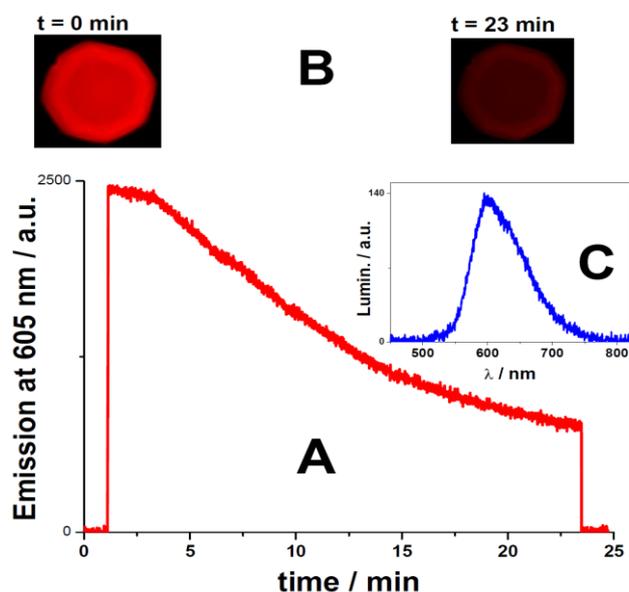


Figure 17. *A. Evolution de la luminescence du μ -objet durant son incubation dans l'ACN ($\lambda_{exc.} = 485$ nm). B. Images de luminescence initiale et finale. C. Spectre de luminescence du solvant environnant en fin de mesure. Formulation : **PEGDA/PETA** (70 / 30 % wt) avec **Ru(bpy)₃²⁺** (0.15 % wt) et **MDEA** (3 % wt).*

En parallèle, le solvant environnant devient luminescent indiquant la libération des complexes Ru due à l'absence d'un greffage fort au sein du photopolymère. Ainsi, par simple mélange de nos complexes Ru branchés avec des acrylates, nous avons élaboré une stratégie permettant de photo-générer un polymère décoré de noyaux $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Nous verrons comment utiliser judicieusement cette propriété en électrochimiluminescence (ECL). De toute évidence, les réactions de photoamorçage de RuF_1 et RuT_1 observées à 1PA sont directement transposables à 2PA.

II.4.2 Stéréolithographie par photopolymérisation 2PA.

Nous avons utilisé nos formulations PETA pour fabriquer des μ -objets de géométries arbitraires en excitant en régime bi-photonique à 800 nm. La **Figure 18** décrit les composants optiques et opto-mécaniques de notre kit de microfabrication 3D. Ce kit de microfabrication a été initialement développé par le Dr. Patrice Baldeck à Grenoble et acheté 'clé en main' à sa start-up Teem Photonic, devenue Microlight3D²³ depuis. Ce set-up a été adapté par Teem Photonic pour travailler dans l'infrarouge avec notre oscillateur *fs*.

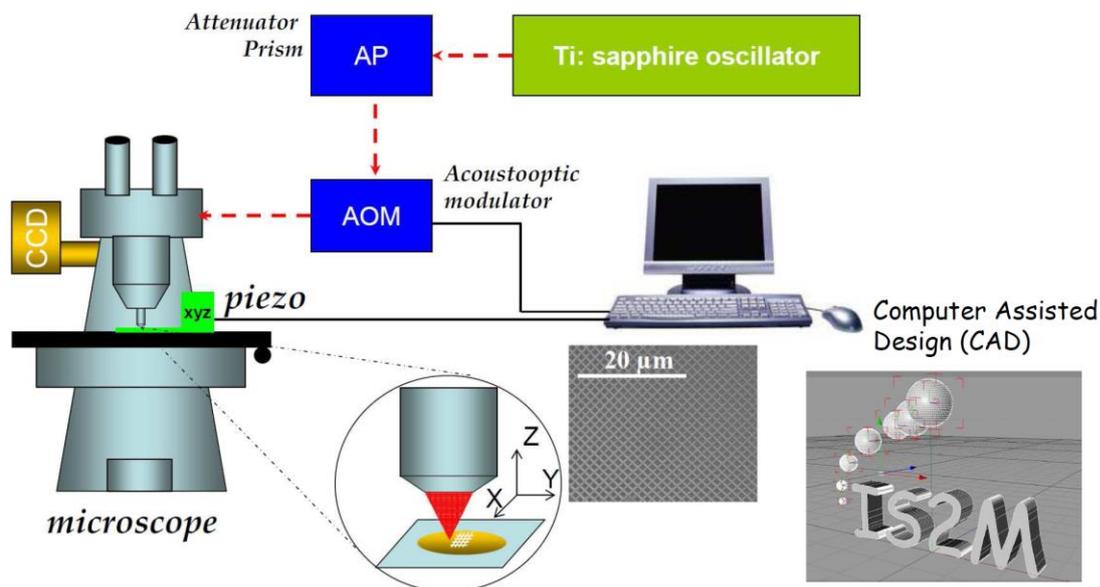


Figure 18. Schéma du montage de microfabrication 3D.

Le dispositif intègre différents modules :

- le module d'excitation : un module constitué d'un oscillateur *fs* couplé à un modulateur acousto-optique (AOM) pour contrôler la puissance d'injection. Un télescope x 5 permet d'élargir la largeur du faisceau à l'entrée du microscope.

- *le microscope* : Un microscope inverse de type Zeiss Axio Observer D1 à trois entrées est utilisé. Plusieurs objectifs sont disponibles pour la visualisation et la focalisation laser sur l'échantillon : x 10 (NA 0.25), x 40 (NA 0.65), x 40 (NA 0.95). Une platine mécanique X, Y, Z permet l'ajustement de l'échantillon visualisable sur camera CCD. L'excitation en retour est coupée par un miroir dichroïque puis par un « notch » ou un filtre passe bas pour l'irradiation IR.

- *la platine piézoélectrique* : Un piézo (x,y,z) avec translation maximale de 300 μm permet le déplacement relatif de l'échantillon par rapport au point focal d'excitation (voxel). La trajectoire de l'échantillon, sa vitesse de déplacement, la modulation de la puissance d'injection laser, le temps d'exposition laser sont contrôlés par ordinateur à l'aide d'un logiciel de dessin assisté par ordinateur (CAD).

L'objet 3D est généré par 'slicing' c'est à dire par empilement en z de multiples grilles 2D photopolymérisées obtenues par le déplacement (x,y) du voxel. La trajectoire du point focal est paramétrée matriciellement avec un recouvrement point-par-point ajustable de manière à autoriser une connexion (fusion) latérale des voxels afin d'assurer une continuité géométrique à l'objet ainsi que la cohésion mécanique de la grille. Les **Figures 19** et **20** montrent qualitativement quelques exemples d'images MEB représentant des microstructures réalisées sous excitation à 800 nm à partir des résines **RuF₁** (0.3% en masse) /**PETA** et **RuT₁** (0.3% en masse) /**PETA** respectivement.

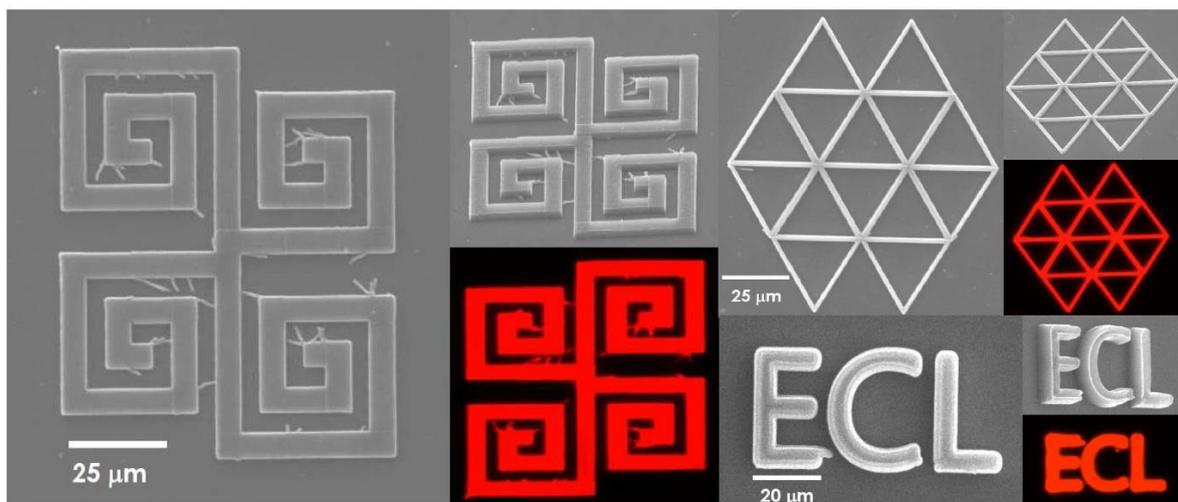


Figure 19. Exemples de LOGOs fabriqués par photopolymérisation à 2PA à 800 nm utilisant **RuF₁** (0.3% en masse) + **PETA**.

Nous avons également enregistré l'épiluminescence de ces μ -structures comme présenté par ces deux figures.

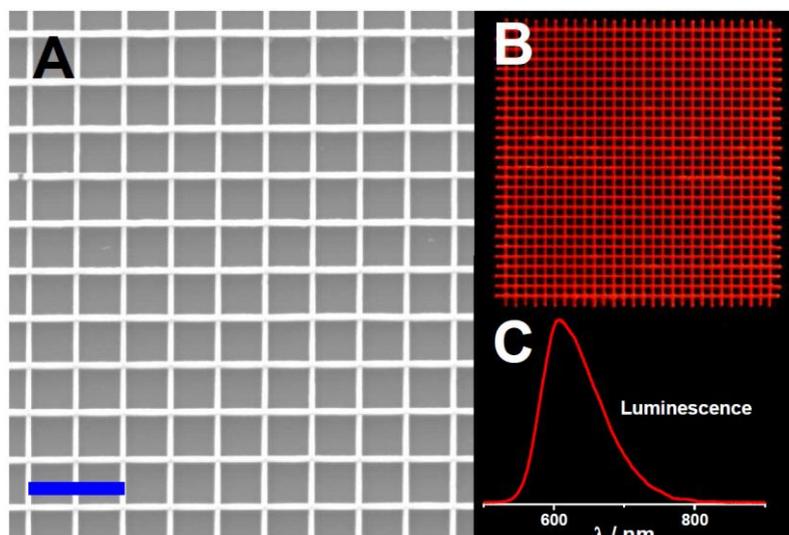


Figure 20. A. Exemple d'une grille fabriquée par photopolymérisation à 2PA à 800 nm utilisant la formulation RuT_1 (0.3% en masse) + PETA (barre d'échelle : 20 μm). B. Epiluminescence de la microstructure. C. Spectre de luminescence émise par la grille.

Comme pour la photopolymérisation à 1PA, le spectre de luminescence des microstructures 2PA est comparable à celui du complexe modèle $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Cette signature spectrale confirme l'équivalence des mécanismes de photoamorçage 1PA et 2PA. Ainsi les complexes RuT_1 et RuF_1 , du fait de leurs fortes sections efficaces 2PA, présentent des propriétés originales en stéréolithographie multiphotonique. Par conséquent, nous pouvons fabriquer des polymères microstructurés intégrant dans leurs structures des complexes $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ qui peuvent être judicieusement valorisés dans un deuxième champ d'application : l'électrochimiluminescence (ECL).

II.5 Propriétés ECL de matériaux microstructurés à 2PA.

L'électrochimiluminescence (ECL) est un processus de génération de lumière issue de réactions de recombinaison rédox fortement énergétiques à partir d'espèces réactives que l'on peut produire par stimulation électrochimique à la surface d'électrodes²⁴⁻²⁶. Un des grands avantages de cette technique est son très grand rapport signal sur bruit puisque l'ECL ne nécessite pas d'excitation lumineuse préalable. En outre, l'ECL constitue un domaine de

recherche stratégique en bioanalytique, en particulier pour les tests immunologiques qui représentaient un marché de 20 MD\$ en 2018.

Le prototype moléculaire le plus courant en biomarquage ECL est le complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ dû à sa faible cytotoxicité et son excellente biocompatibilité²⁷. En mode anodique, la génération de signal ECL avec ce complexe implique l'utilisation d'une amine aliphatique comme co-initiateur. Comme représenté sur le schéma classique en **Figure 21**, les deux réactifs ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ et amine) sont conjointement oxydés à la surface d'une électrode produisant $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ et le radical amine $^{\bullet+}$. Cette dernière espèce instable subit une déprotonation²⁸ rapide formant un radical neutre (α -aminoalkyl) qui est extrêmement réductible. L'oxydation de ce radical neutre par $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ génère finalement $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ à l'état excité conduisant au signal ECL.

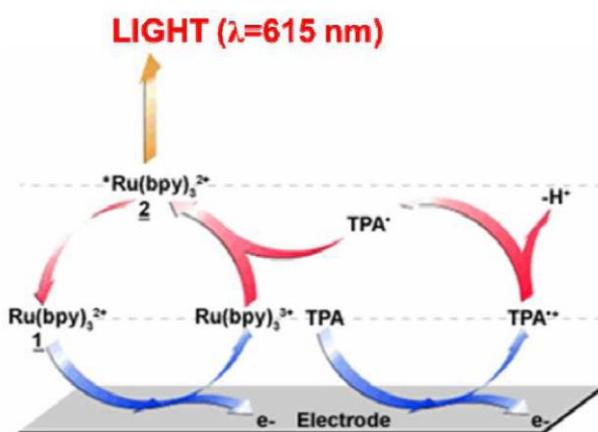


Figure 21. Schéma réactionnel montrant une oxydation concomitante de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ et du coréactif pour générer de l'ECL.

Nous allons voir que ce mécanisme est potentiellement transposable pour nos complexes mais, dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux propriétés électrochimiques de **RuF₁** et **RuT₁**.

Pour ce fait, nous avons réalisé des mesures de voltampérométrie cyclique (CV) couplées à des mesures ECL. Les **Figures 22A** et **22C** montrent les voltamogrammes de **RuF₁** et **RuT₁** dans l'ACN (fenêtre anodique uniquement). La première vague d'oxydation de **RuF₁** à 0.47 V/Fc correspondrait à l'oxydation des deux aminofluorènes du complexe ; ces deux groupements semblent être activés à deux potentiels très proches en raison de la grande distance entre les deux centres rédox ainsi que la faible communication entre chaque branche conjuguée²⁹. Une seconde vague anodique (deux fois moins intense) est observée à 0.86 V/Fc. Elle est attribuable à l'oxydation du noyau $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Ces deux vagues d'oxydation

ne conduisent à aucun signal ECL. Par contre, en présence d'un large excès de tripropylamine (**TrPA**) utilisée comme co-initiateur ECL (cf. **Figure 21**), nous pouvons constater en **Figure 22B** que : *i*) le signal CV est largement dominé par le courant faradique lié à l'oxydation de **TrPA** en **TrPA^{•+}** *ii*) une forte vague ECL apparaît avec un maximum d'intensité centré à 0.49 V/Fc. Ce maximum correspondant au potentiel d'oxydation des aminofluorènes. Notons qu'une seule vague ECL est observée lors de l'oxydation de ces groupements. Ce qui corrobore l'équivalence électrochimique de ces deux branches aminofluorènes.

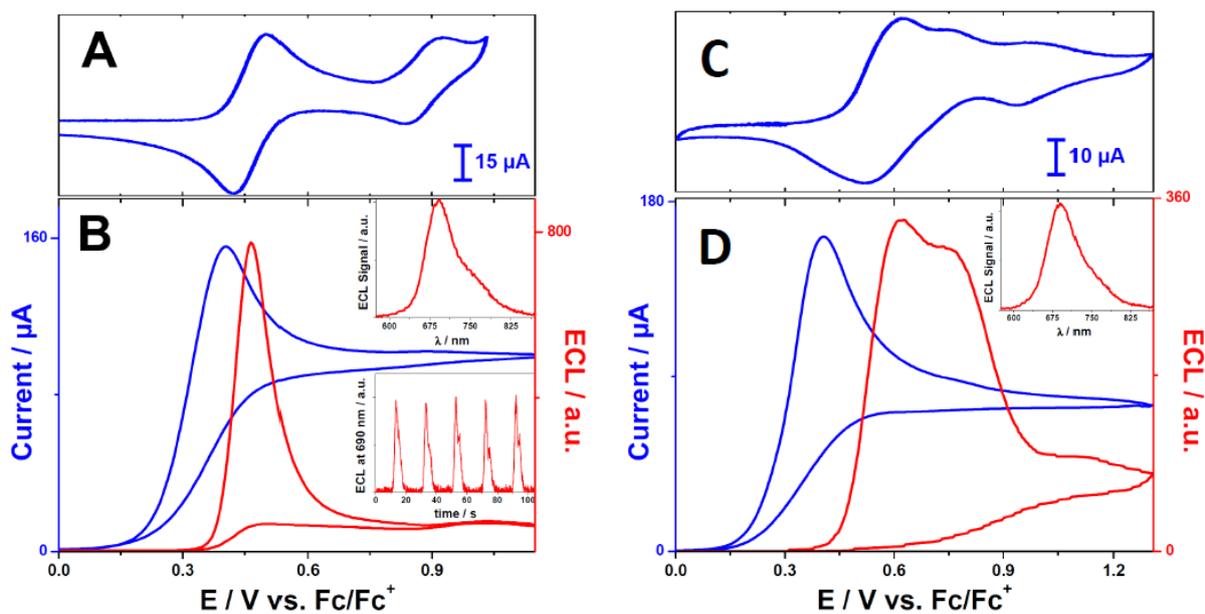


Figure 22. **A.** CV de **RuF₁** (1.1 mM) dans l'ACN sur électrode en platine (0.1 M TBAPF₆, 100 mV s⁻¹). **B.** CV et signal ECL de **RuF₁** dans l'ACN en présence de la **TrPA** (50 mM) sur électrode d'or sérigraphiée (0.1 M TBAPF₆, 50 mV s⁻¹). Insets : Spectre ECL de **RuF₁** en présence de **TrPA** à 0.49 V vs Fc/Fc⁺. Signal ECL périodique enregistré à 690 nm durant 5 cycles de balayage de potentiel entre 0.2 et 0.6 V. **C.** CV de **RuT₁** (0.46 mM) dans l'ACN sur électrode en platine (0.1 M TBAPF₆, 100 mV s⁻¹). **D.** CV et signal ECL de **RuT₁** dans l'ACN en présence de la **TrPA** (50 mM) sur électrode d'or sérigraphiée (0.1 M TBAPF₆, 50 mV s⁻¹). Inset : Spectre ECL de **RuT₁** en présence de **TrPA** à 0.61 V vs Fc/Fc⁺.

Par contre, pour **RuT₁**, cette équivalence électrochimique n'est pas observée lors de l'oxydation de ses groupements triphénylamines puisqu'on constate deux vagues anodiques localisées à 0.57 V/Fc et 0.64 V/Fc qui font écho à deux vagues ECL consécutives situées dans la même gamme de potentiels (cf. **Figure 22C-D**). Dans les mêmes conditions, nous avons enregistré les spectres ECL pour les deux complexes en **Figure 22B-D**. Ceux-ci sont parfaitement comparables aux spectres de luminescence de **RuF₁** et **RuT₁**. Ainsi, les complexes **RuF₁** et **RuT₁** présentent, en solution, des réponses ECL qui semblent être

consécutives à l'électrogénération des radicaux cations centrés sur leurs groupements arylamines respectifs plutôt que sur leurs noyaux $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Cependant, dans le cas de la microstructuration de matériaux actifs en ECL, l'intégrité électronique des complexes étant affectée (cf. **Figure 15**), la réponse ECL devrait être observée à un potentiel différent.

Pour étudier les propriétés ECL de nos photopolymères microstructurés, nous avons utilisé les formulations **PETA/PEGDA** permettant d'obtenir des μ -structures perméables autorisant le déplacement des espèces électroactives dans le réseau. En outre, ces résines constituent un compromis entre intégrité structurelle des μ -objets fabriqués et réponse électrochimique du matériau. Nous avons ainsi 'photo-patterné' à 2PA nos formulations sous forme de grilles avec un motif périodique carré $20 \times 20 \mu\text{m}$ à la surface d'électrodes sérigraphiées d'or commercialisées par la société DropSens (**Figure 23B**). La topologie de surface des électrodes a été analysée par AFM comme représenté en **Figures 23A et 23E**. Les grilles ont une hauteur moyenne de $3 \mu\text{m}$. Comme représenté en **Figures 23D et 23G**, les spectres ECL font clairement apparaître une bande à $\lambda_{\text{max}} \sim 620 \text{ nm}$ similaire à celle de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Ceci est en cohérence avec la phototransformation observée pour chaque complexe lors de la réaction de photoamorçage.

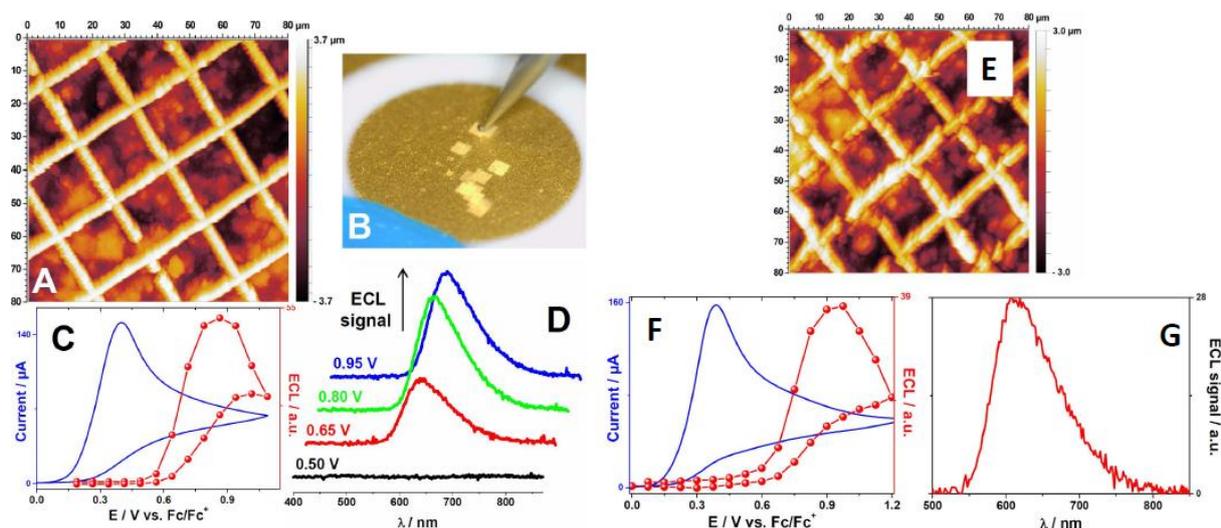


Figure 23. *A. Topologie AFM d'une grille 2PA microfabriquée sur électrode d'or sérigraphiée en utilisant la formulation de RuF_1 . B. Image des grilles sur l'électrode de travail. C. CV et spectre ECL des grilles immergées dans l'ACN en présence de TrPA à 50 mM (0.1 M TBAPF_6 , 30 mV s^{-1}). D. Spectre ECL vs. Potentiel appliqué. E. Topologie AFM d'une microgrille fabriquée sur électrode d'or sérigraphiée en utilisant la formulation de RuT_1 . F. CV et spectre ECL des grilles immergées dans l'ACN en présence de TrPA à 50 mM (0.1 M TBAPF_6 , 30 mV s^{-1}). G. Spectre ECL enregistré à 0.9V.*

Cette phototransformation des complexes au cours de la photopolymérisation est également corroborée par la valeur plus élevée du potentiel à appliquer pour atteindre le maximum de signal ECL ($E_{ox} \sim 0.87$ V/Fc et 0.97 V/Fc pour **RuF₁** et **RuT₁** respectivement). Dans ce cas, le mécanisme ECL implique de manière dominante l'oxydation de Ru(II) en Ru(III).

Ainsi, l'originalité de notre étude se traduit par la double fonctionnalité que présentent ces complexes de ruthénium. A notre connaissance, ces systèmes moléculaires constituent un premier exemple de chromophores qui ont à la fois la propriété de photoamorçage par activation à deux photons associée à la génération de l'électrochimiluminescence à partir des photopolymères formés.

II.6 Conclusion.

Nous avons ainsi décliné une analyse photophysique globale sur une série de neuf complexes de ruthénium activables à deux photons. La majeure partie de ces complexes branchés présente une très forte réponse à 2PA avec des sections efficaces pouvant atteindre jusqu'à 1500 GM pour la série **T**. Paradoxalement, nous avons montré que la série **F** proposant, pourtant, la dimensionnalité structurelle la plus grande n'était pas la plus performante en terme de réponse non linéaire. Cet effet de saturation résultant d'effets antagonistes entre encombrement stérique et très forts couplages dipolaires interbranches.

Dans un deuxième temps, nous avons orienté les propriétés 2PA d'un complexe de la série **F** et un autre de la série **T** vers des applications en stéréolithographie 3D. Nous avons montré en particulier que ces deux complexes autorisent non seulement une microstructuration du polyacrylate par un mécanisme radicalaire 'one-pot' intégrant le module $Ru(bpy)_3^{2+}$ dans le réseau macromoléculaire mais confèrent des propriétés ECL originales au matériau ainsi photostructuré.

Références.

- (1) Durand, N., Université de Rennes 1, 2021, Design de briques moléculaires photo-actives: de la molécule aux matériaux.
- (2) Pawlicki, M.; Collins, H. A.; Denning, R. G.; Anderson, H. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3244-3266.
- (3) Sreenath, K.; Suneesh, C. V.; Ratheesh Kumar, V. K.; Gopidas, K. R. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3245-3251.
- (4) Terenziani, F.; Katan, C.; Badaeva, E.; Tretiak, S.; Blanchard-Desce, M. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4641-4678.
- (5) Lemercier, G.; Four, M.; Chevreux, S. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *368*, 1-12.
- (6) Das, S.; Nag, A.; Goswami, D.; Bharadwaj, P. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 402-403.
- (7) Savel, P.; Akdas-Kilig, H.; Malval, J.-P.; Spangenberg, A.; Roisnel, T.; Fillaut, J.-L. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 295-305.
- (8) Le Bozec, H.; Renouard, T.; Bourgault, M.; Dhenaut, C.; Brasselet, S.; Ledoux, I.; Zyss, J. *Synth. Met.* **2001**, *124*, 185-189.
- (9) Yurchenko, O.; Freytag, D.; zur Borg, L.; Zentel, R.; Heinze, J.; Ludwigs, S. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 30-39.
- (10) Kapturkiewicz, A.; Herbich, J.; Karpiuk, J.; Nowacki, J. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2332-2344.
- (11) Durand, N.; Amar, A.; Mhanna, R.; Akdas-Kiliç, H.; Soppera, O.; Malval, J.-P.; Boucekkine, A.; Fillaut, J.-L. *Molecules* **2022**, *27*, 1493.
- (12) Moreno, J. P.; Kuzyk, M. G. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 194101-13.
- (13) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999-3094.
- (14) Murrell, J. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5037-5043.
- (15) Herbich, J.; Kapturkiewicz, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1014-1029.
- (16) Malval, J.-P.; Diemer, V.; Morlet-Savary, F.; Jacques, P.; Chaumeil, H.; Defoin, A.; Carré, C.; Poizat, O. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 2401-2411.
- (17) Kuzyk, M. G. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 8327-8334.
- (18) Terenziani, F.; Parthasarathy, V.; Pla-Quintana, A.; Maishal, T.; Caminade, A.-M.; Majoral, J.-P.; Blanchard-Desce, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8691-8694.
- (19) Lippert, E. *Z. Naturforsch.* **1955**, *10a*, 541-545.
- (20) Mataga, N.; Kaifu, Y.; Koizumi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1955**, *28*, 690-691.
- (21) Lippert, E. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. (Z. Elektrochem.)* **1957**, *61*, 962.
- (22) Kannan, R.; He, G. S.; Yuan, L.; Xu, F.; Prasad, P. N.; Dombroskie, A. G.; Reinhardt, B. A.; Baur, J. W.; Vaia, R. A.; Tan, L.-S. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1896-1904.
- (23) www.microlight.fr.
- (24) Liu, Z.; Qi, W.; Xu, G. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3117-3142.
- (25) Ma, C.; Cao, Y.; Gou, X.; Zhu, J.-J. *Anal. Chem.* **2020**, *92*, 431-454.
- (26) Ma, X.; Gao, W.; Du, F.; Yuan, F.; Yu, J.; Guan, Y.; Sojic, N.; Xu, G. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 2936-2945.
- (27) Richter, M. M. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3003-3036.
- (28) Miao, W.; Choi, J.-P.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14478-14485.
- (29) Evans, D. H. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2113-2144.

CHAPITRE III :

Triarylamines Branchées Utilisées comme Photoamorceurs Activables à Deux Photons pour la Microfabrication 3D de Structures Perméables à Diffusion Interne 'Topo' Régulée.

III.1 Structures moléculaires des triarylamines.

Ces travaux ont été publiés dans ACS Applied Polymer Materials et Journal of Materials Chemistry C dont on trouvera une copie en **Annexe V**. Nous avons vu précédemment que la stratégie d'ingénierie par branchement moléculaire permettait d'augmenter les propriétés d'absorption à 1PA et 2PA. Dans ce chapitre nous déclinons cette approche sur une série de triarylamines branchées (cf. figure ci-après) qui ont été décorées de groupements donneurs conjugués de type anisole (MeO-Ar pour **AMO**), thioanisole (MeS-Ar pour **AMS**) ainsi que des groupements accepteurs intégrant des fonctions cétones. Cette série a été synthétisée dans l'équipe du Professeur Ming Jin à l'Université de Tongji à Shanghai (cf. **Annexe II.2**). L'intérêt d'introduire des fonctions cétones est double : *i*) C'est un groupement accepteur favorisant le transfert de charge intramoléculaire et, de ce fait, permettant de promouvoir la stabilisation des transitions électroniques à délocalisation de charge de type $\pi\pi^*$. Ces transitions conduisent à une exaltation des propriétés d'absorption : fort ϵ et effet bathochrome. *ii*) La fonction cétone conduit également à la présence de transitions de type $n\pi^*$ localisées sur la liaison C=O. Ces transitions favorisent le croisement intersystème (ISC) et la génération efficace d'états triplets. Cet état triplet (de type $^3n\pi$) peut être réactif au regard de différentes réactions associées à la photopolymérisation radicalaire ou cationique. Nous allons dans un premier temps 'cartographier' les propriétés électroniques, électrochimiques et photophysiques de ces trois chromophores.

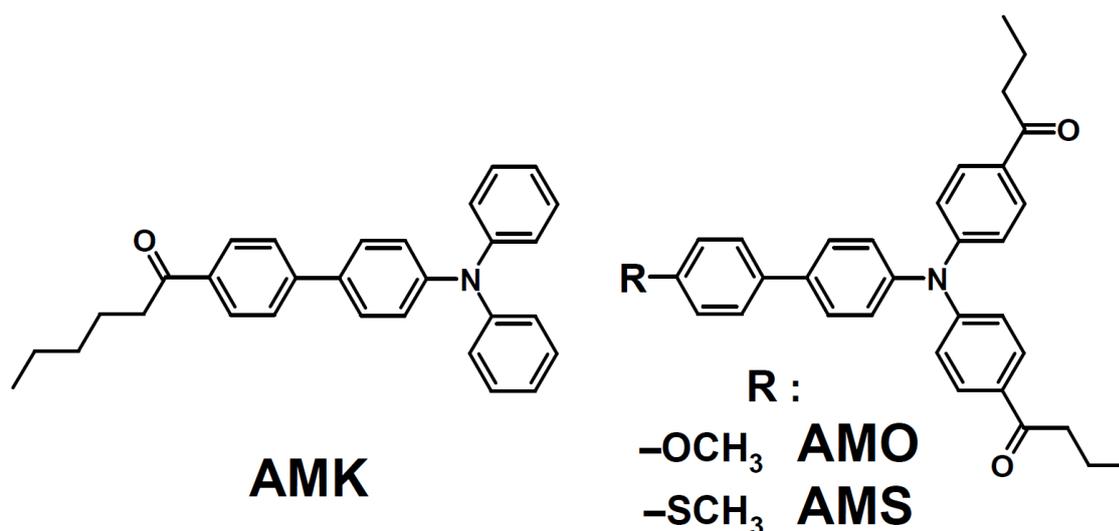


Figure 1. Structures moléculaires des triphénylamines.

III.2 Propriétés électroniques et photophysiques.

Au vu des dimensions des structures moléculaires étudiées, nous avons pu réaliser des calculs DFT et TDDFT pour identifier la nature des transitions électroniques présentes dans les spectres d'absorption de nos chromophores. Pour ce fait, nous avons utilisé la fonctionnelle mPW1PW91 couramment utilisée pour des systèmes conjugués comparables². La **Figure 2** présente une superposition des spectres d'absorption expérimentaux et théoriques pour chaque chromophore dans l'ACN. Le **Tableau 1** regroupe les données spectroscopiques correspondantes.

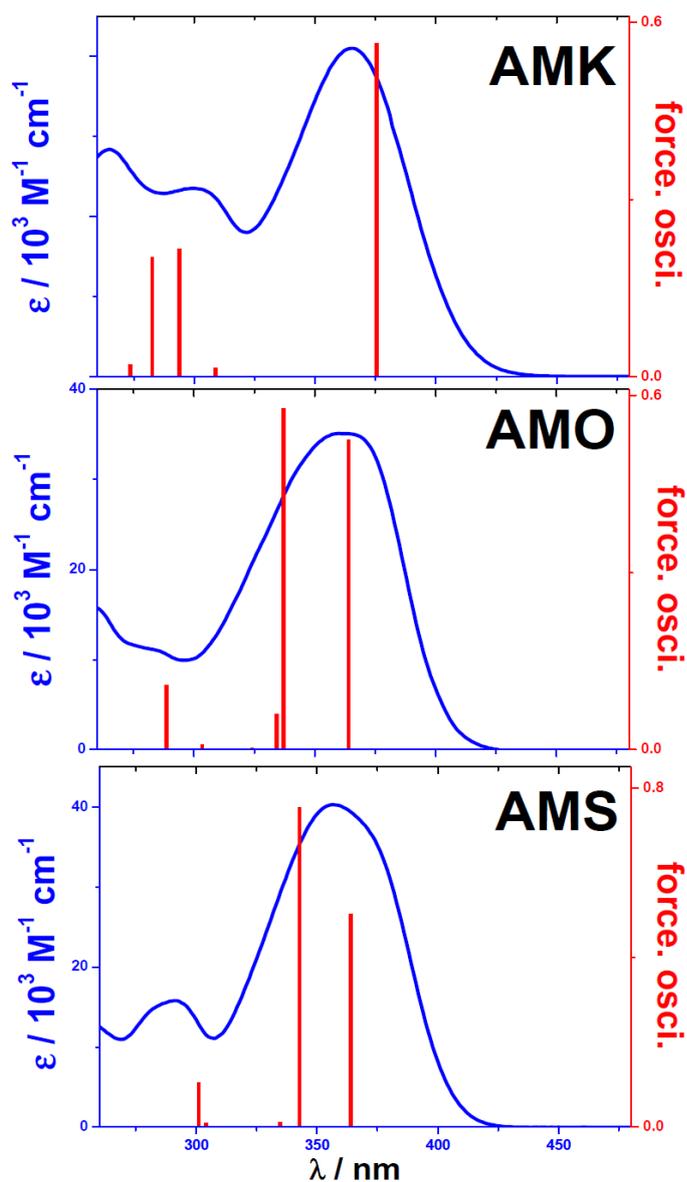


Figure 2. Spectres d'absorption expérimentaux (lignes) et théoriques (barres verticales) de chaque composé dans l'ACN.

Un bon accord théorie / expérience est observé. Dans le cas de **AMK**, la dernière bande d'absorption est clairement dominée par une transition $S_0 \rightarrow S_1$ de type $\pi\pi^*$ avec un caractère de transfert de charge impliquant une délocalisation électronique du groupement triphénylamine (donneur) vers le groupement phénone (accepteur). Ceci est en cohérence avec le caractère dipolaire de **AMK**. Comme indiqué précédemment, l'introduction d'une fonction cétone est également à l'origine d'une transition de type $n\pi^*$, la transition $S_0 \rightarrow S_2$, localisée sur la fonction C=O. La **Figure 3** présente la symétrie électronique des orbitales moléculaires (OM) impliquées dans ces transitions.

	<i>Expérience</i>			<i>Calculs TD-DFT</i>			
	λ_{abs} / nm	ϵ_{MAX} / $M^{-1} cm^{-1}$	$E_{00}^{(a)}$ / eV	λ_{abs} / nm (E^{th} / eV)	f	Type	Transitions (fraction)
AMK	361	24550	3.29	375 (3.30)	0.57	$\pi\pi^*$	H \rightarrow L (1)
				338 (3.67)	0.0006	$n\pi^*$	H ₂ \rightarrow L (0.92)
AMO	355	35720	3.30	364 (3.41)	0.52	$\pi\pi^*$	H \rightarrow L (1)
				337 (3.68)	0.58	$\pi\pi^*$	H \rightarrow L ₁ (1)
				334 (3.72)	0.06	$n\pi^*$	H ₂ \rightarrow L (0.56)
				324 (3.83)	0.0035	$n\pi^*$	H ₂ \rightarrow L ₁ (0.26)
						$n\pi^*$	H ₃ \rightarrow L (0.63)
						$n\pi^*$	H ₂ \rightarrow L ₁ (0.27)
AMS	355	40665	3.32	364 (3.41)	0.50	$\pi\pi^*$	H \rightarrow L (1)
				343 (3.62)	0.76	$\pi\pi^*$	H \rightarrow L ₁ (1)
				335 (3.71)	0.0113	$n\pi^*$	H ₂ \rightarrow L (0.61)
						$n\pi^*$	H ₂ \rightarrow L ₁ (0.27)
			325 (3.82)	0.0023	$n\pi^*$	H ₃ \rightarrow L (0.64)	
						$n\pi^*$	H ₂ \rightarrow L ₁ (0.24)

^(a) $E_{00} \approx \frac{1}{2} (v_{abs} + v_{flu})$ dans l'hexane (solvant apolaire).

Tableau 1. Données spectroscopiques expérimentales et théoriques (TD-DFT/mPW1PW91/6-31G(d,p)) relatives aux chromophores.

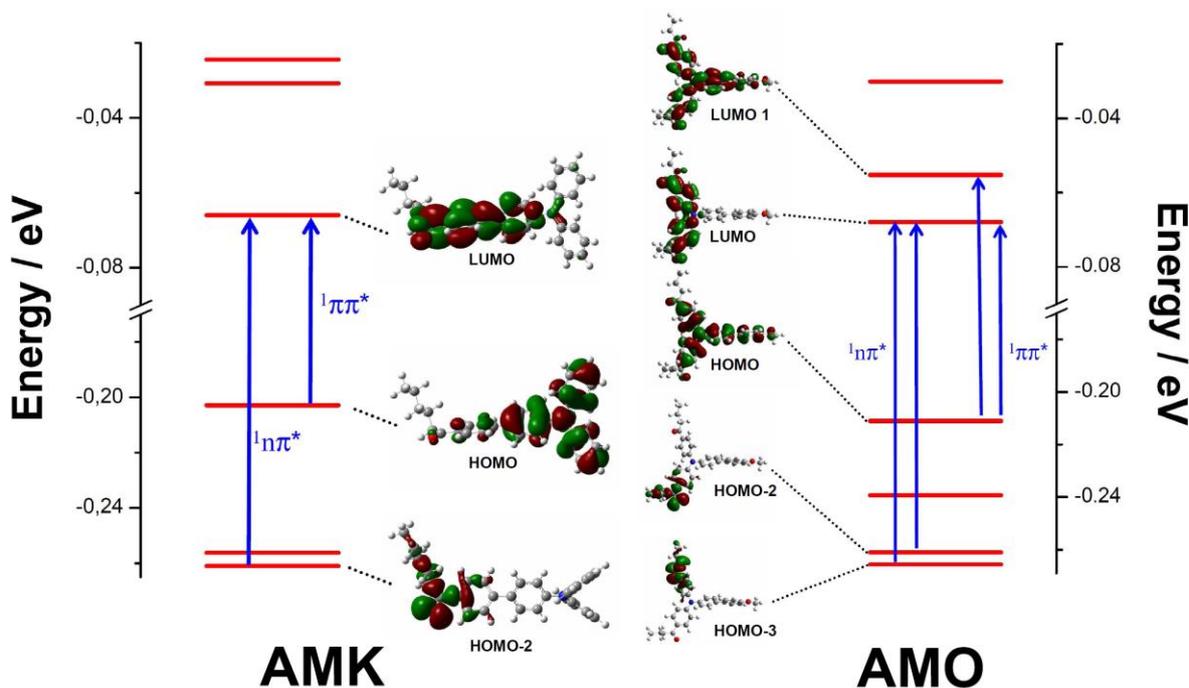


Figure 3. Symétries des OM impliquées dans les transitions $\pi\pi^*$ et $n\pi^*$ de AMK et AMO.

Les chromophores tribranchés **AMO** et **AMS** présentent la même architecture électronique avec, cette fois-ci, une bande d'absorption intégrant deux transitions, S_0-S_1 et S_0-S_2 , de type $\pi\pi^*$ issues de la symétrie quadrupolaire de chaque composé (A- π -D- π -A). En effet, chaque chromophore peut être vu comme l'addition purement formelle de deux dipôles D- π -A conduisant à la présence de deux transitions $\pi\pi^*$ de même énergie. Cependant l'interaction dipolaire³ entre chaque branche conduit à une levée de dégénérescence des deux états S_1 et S_2 faisant apparaître deux transitions distinctes. Cette même approche peut se généraliser pour les autres transitions S_0-S_n expliquant également la présence de deux transitions $n\pi^*$ 'jumelles' (S_0-S_3 et S_0-S_4). Nous allons voir que la proximité d'états excités de type $\pi\pi^*$ et $n\pi^*$ va avoir des conséquences notables sur l'amplitude des processus de relaxation électronique vers de la désactivation radiative (fluorescence) ou non radiative.

Nous avons mesuré les rendements quantiques de fluorescence (Φ_f) et de croisement intersystème (Φ_{ISC}) pour chaque composé dans l'hexane (milieu apolaire) et l'ACN (milieu très polaire). En outre, nous avons complété cette analyse par des mesures de solvatochromie pour accéder aux variations des moments dipolaires, $\Delta\mu_{ge}$, entre états fondamentaux et états émissifs. La **Figure 4** présente les spectres normalisés d'absorption et de fluorescence de

chaque chromophore en milieu apolaire (HEX) et polaire (ACN) et le **Tableau 2** regroupe certains de nos résultats spectroscopiques sur l'effet de la polarité du solvant.

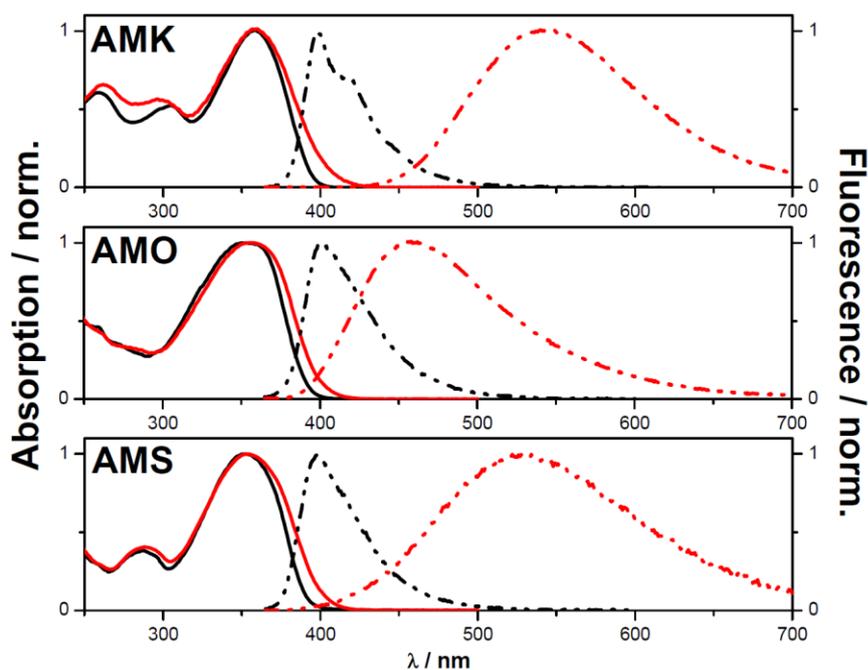


Figure 4. Spectres d'absorption et de fluorescence des composés dans l'HEX (noir) et l'ACN (rouge).

	λ_{abs} / nm	λ_{fluo} / nm	Δv_{ST} / cm^{-1}	$\Delta\mu_{ge}$ / D	Φ_f	Φ_{ISC}
AMK						
HEX	358	398	2807	19	0.05	0.94
ACN	358	544	9551		0.69	0.14
AMO						
HEX	354	401	3311	12	0.02	0.96
ACN	356	459	6303		0.14	0.28
AMS						
HEX	352	398	3283	26	0.02	0.94
ACN	355	529	9265		0.14	0.14

Tableau 2. Données spectroscopiques des composés en milieu apolaire et polaire. Valeurs de variation de moment dipolaire entre S_0 et S_1 (émissif). Valeurs des rendements quantiques de fluorescence et de croisement intersystème correspondants.

La polarité du solvant induit un léger effet bathochrome sur les bandes d'absorption. Par contre, cet effet spectral est très marqué lorsque l'on considère les bandes de fluorescence des

composés. Par exemple, le déplacement de Stokes ($\Delta\nu_{ST} = \nu_{abs} - \nu_f$) est quasiment multiplié par trois de l'HEX à l'ACN pour **AMK** et **AMS**. Cette amplification est caractéristique d'une augmentation très forte du moment dipolaire de l'état fondamental à l'état excité émissif. Nous avons quantifié cette variation de moment dipolaire, $\Delta\mu_{ge}$, à partir du formalisme de Lippert-Mataga⁴⁻⁶ (cf chapitre II.3). Comme indiqué dans le **Tableau 2**, les $\Delta\mu_{ge}$ de **AMK** et **AMS** sont très forts avec des valeurs de 19 D et 26 D respectivement. Ceci traduit une relaxation à l'état singulet vers un état radiatif très polaire stabilisé en milieu polaire. Par contre, **AMO** dont la structure est comparable à **AMS** présente un $\Delta\mu_{ge}$ deux fois plus faible que celui de son homologue tribranché. Le processus de relaxation photoinduit vers un état très polaire semble être moins favorable pour **AMO**. De manière corrélée, nous constatons que ces processus impactent l'émissivité et l'efficacité de l'ISC. En effet, pour **AMK** la polarité du solvant conduit à une stabilisation d'un état excité polaire fortement émissif de type ¹ICT (Internal Charge Transfer). Dans ces conditions, nous constatons que le rendement quantique de fluorescence, Φ_f , augmente très fortement de l'HEX à l'ACN. Ceci au détriment du rendement quantique de croisement intersystème, Φ_{ISC} . A l'instar des vases communicant, deux processus (fluo vs. ISC) dont l'efficacité est modulée par la polarité du solvant entrent en compétition comme schématisé ci-dessous :

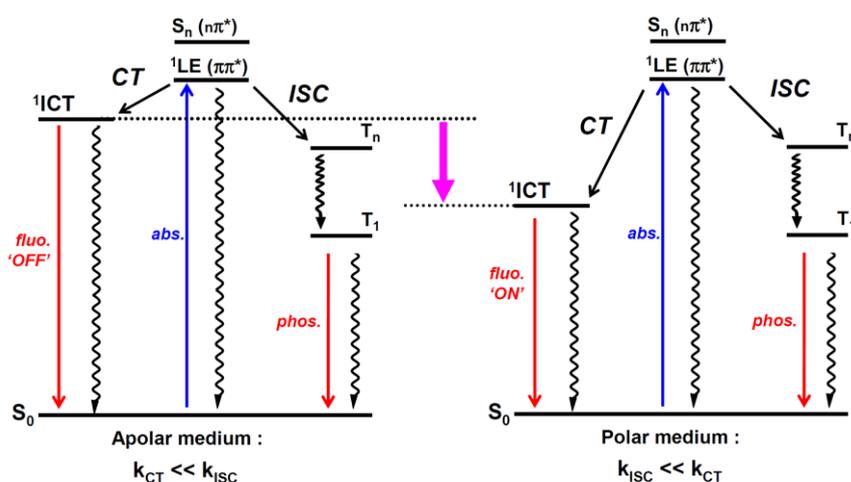


Figure 5. Schéma présentant les voies de désactivation des états excités singulets et triplets des chromophores dans un milieu polaire et apolaire.

En milieu apolaire, l'ISC domine la désactivation de l'état S_1 avec un $\Phi_{ISC} \sim 1$ (cf. **Tableau 2**). La stabilisation de l'état ICT par la polarité du solvant, désactive progressivement l'ISC au profit de la fluorescence de l'ICT. Dans le cas de **AMS** et **AMO**, un mécanisme comparable peut être proposé mais avec une perte en émissivité de l'état ICT du fait de la

structure tribranchée des composés⁷. Enfin la compétition ISC *vs.* ICT suivant la polarité du solvant est clairement moins marquée pour **AMO** qui présente un Φ_{ISC} deux fois plus important que celui de **AMS**. Ainsi, l'excitation de **AMO** conduit à une génération plus importante d'états triplets que son homologue **AMS**. Cette hypothèse est corroborée par la comparaison des spectres de phosphorescence des deux composés. La **Figure 6** présente les spectres de luminescence des deux chromophores à 77 K dans le 2-méthyl THF qui forme un verre à basse température⁸. En normalisant les signaux sur les bandes de fluorescence, nous constatons que la contribution du signal de phosphorescence de **AMO** est plus forte (~ 2.3) que celle pour **AMS**.

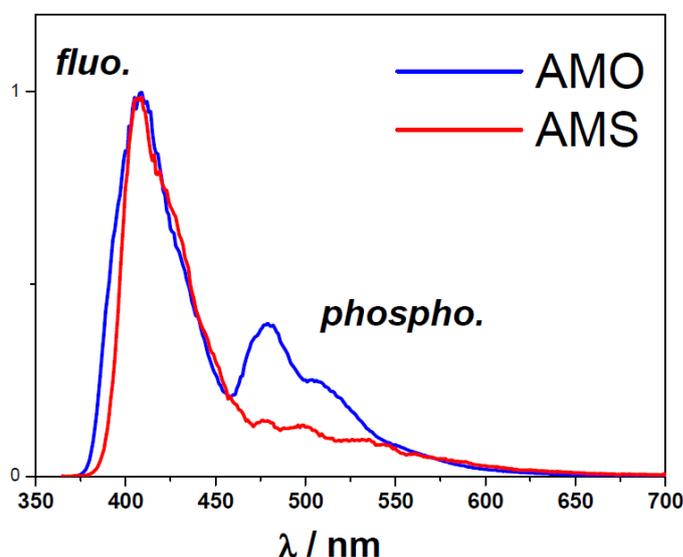


Figure 6. Spectres de luminescence normalisés à basse température (77 K) de **AMO** et **AMS**.

La mesure des durées de vie de phosphorescence de chaque composé indique des valeurs équivalentes pour **AMO** et **AMS** (350-400 ms). En conséquence, le spectre de phosphorescence plus intense observée pour **AMO** suggère une génération plus importante d'états triplets par rapport à **AMS**. Cette propriété photophysique va avoir des conséquences en photoréactivité en présence de co-amorceurs. En outre, les propriétés rédox de ces triarylamines constituent un paramètre pertinent pour appréhender cette photoréactivité. Nous avons donc étudié les propriétés électrochimiques de cette série par voltampérométrie cyclique (CV) et par spectroélectrochimie.

III.3 Propriétés électrochimiques des triphénylaminés.

La **Figure 7A** montre les signaux CV des trois molécules dans l'ACN (fenêtre anodique uniquement).

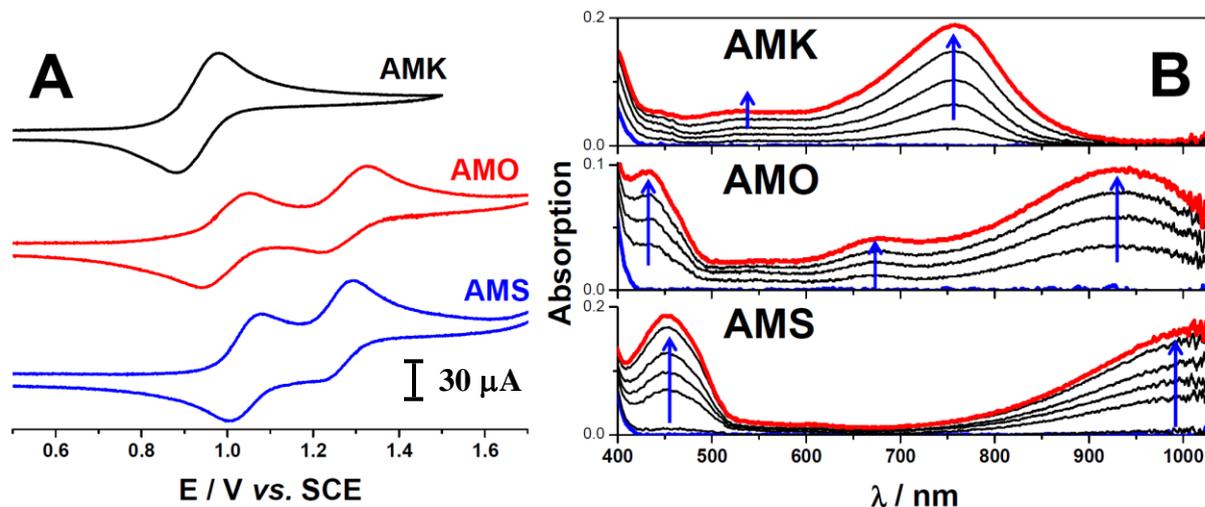


Figure 7. *A. Voltampérogrammes cycliques des chromophores dans l'ACN + (nBu)₄NPF₆ (0.1 M) sur une électrode en platine à 100 mV s⁻¹ (concentration des chromophores : 10⁻³ M). B. Spectres de spectroélectrochimie des triphénylaminés au cours de la génération progressive des radicaux cations lors de l'application du potentiel d'oxydation E_{ox}^1 (solvant : ACN + (nBu)₄NPF₆ (0.1 M)).*

Le voltampérogramme de **AMK** fait apparaître une vague d'oxydation réversible ($E_{ox} = 0.95$ V vs. SCE). A ce potentiel, une oxydation du groupement donneur génère un radical cation centré sur l'amine. Ce dernier semble être très stable en comparaison au radical cation de la triphénylamine connu pour se dimériser rapidement et générer des sous-produits de la tétraphénylbenzidine^{9,10}. En effet, il a été démontré que la substitution en *para* de la triphénylamine inhibait cette dimérisation, stabilisant ainsi le radical cation¹¹⁻¹³. Nous nous trouvons précisément dans ce cas de figure avec, pour **AMK**, un groupement phénone en position *para*. Les mesures de spectroélectrochimie (**Figure 7B**) confirment la stabilité de **AMK** •⁺ dont on peut facilement observer le spectre d'absorption dont le maximum est localisé à 760 nm. On remarque que cette bande est décalée vers le rouge par rapport à celle du radical cation de la tri-*p*-tolylamine¹³ ($\Delta\lambda_{MAX} \sim 90$ nm), ce qui confirme l'extension de la délocalisation électronique le long du groupement biphenyl. Les CVs de **AMO** et **AMS** sont comparables (**Figure 7A**). Les deux chromophores présentent deux vagues d'oxydation réversibles impliquant chacune un électron. La première oxydation génère le radical cation centré sur l'amine similairement à **AMK**, et la deuxième oxydation produit un dication avec une deuxième charge probablement localisée sur l'anisole ou le thioanisole. Notons que

$\text{AMO}^{\bullet+}$ ($E_{\text{ox}}^1 = 1.00 \text{ V vs. SCE}$) est généré à un potentiel légèrement plus bas que $\text{AMS}^{\bullet+}$ ($E_{\text{ox}}^1 = 1.05 \text{ V vs. SCE}$) alors que AMO^{2+} ($E_{\text{ox}}^2 = 1.28 \text{ V vs. SCE}$) est produit à un potentiel plus élevé que AMS^{2+} ($E_{\text{ox}}^2 = 1.23 \text{ V vs. SCE}$). Cette réponse électrochimique inverse pourrait s'expliquer par une planarisation plus prononcée du groupement biphényl pour AMS . Cette géométrie permettrait une conjugaison électronique accrue à l'origine d'un potentiel d'oxydation E_{ox}^1 plus élevé. A l'inverse, la planarisation conduirait à une diminution de E_{ox}^2 due à une plus faible répulsion coulombienne entre les deux charges positives de AMS^{2+} . Cette hypothèse de planéité plus prononcée pour AMS est également en accord avec le déplacement bathochrome de la dernière bande d'absorption de $\text{AMS}^{\bullet+}$ ($\lambda_{\text{MAX}} \sim 1020 \text{ nm}$) par rapport à $\text{AMO}^{\bullet+}$ ($\lambda_{\text{MAX}} \sim 930 \text{ nm}$). Un effet similaire peut être observé pour les dications comme illustré par la figure ci-dessous.

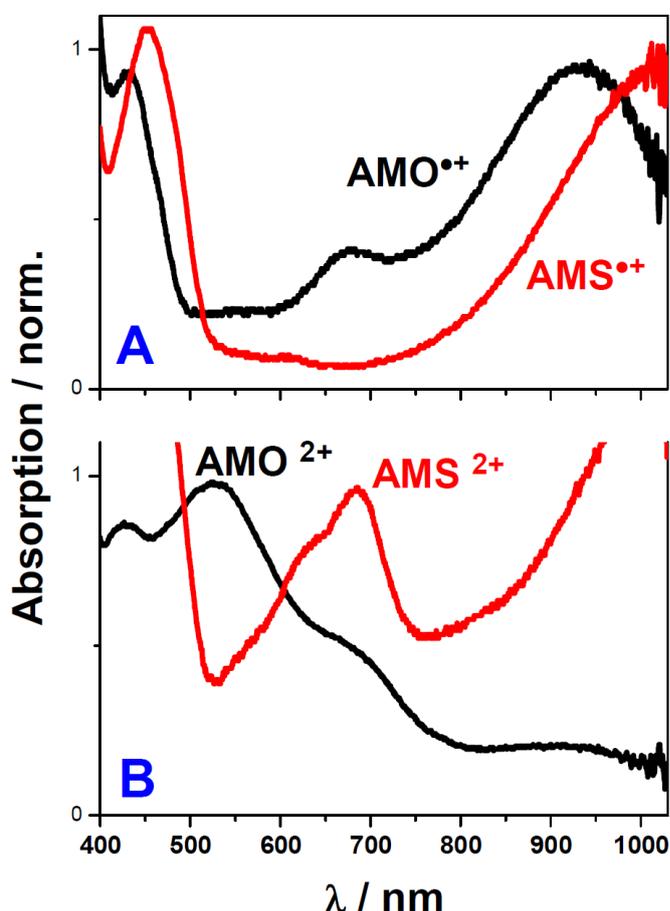


Figure 8. Comparaison des spectres normalisés de spectroélectrochimie de (A) radicaux cations et (B) dications de AMO et AMS dans ACN + (nBu)₄NPF₆ (0.1 M).

Ainsi, nous pouvons observer qu'une simple substitution en position para d'un groupement méthoxy par un groupement thiométhyl influence indirectement la géométrie du fragment biphényl lors des processus d'oxydation. Nous verrons en dernière partie de ce chapitre

comment les propriétés rédox de ces triphénylaminés peuvent être utilisées comme une sonde réactionnelle pour l'imagerie de fluorescence.

III.4 Photoréactivités comparées et photopolymérisation.

Du fait de la structure électronique des chromophores, nos dérivés triarylamines apparaissent comme de bons candidats pour promouvoir des réactions de photoamorçage à la fois pour la photopolymérisation radicalaire en présence de monomères acrylates ou la photopolymérisation cationique en utilisant des monomères époxydes. Les schémas réactionnels sont typiquement représentés ci-dessous¹⁴ :

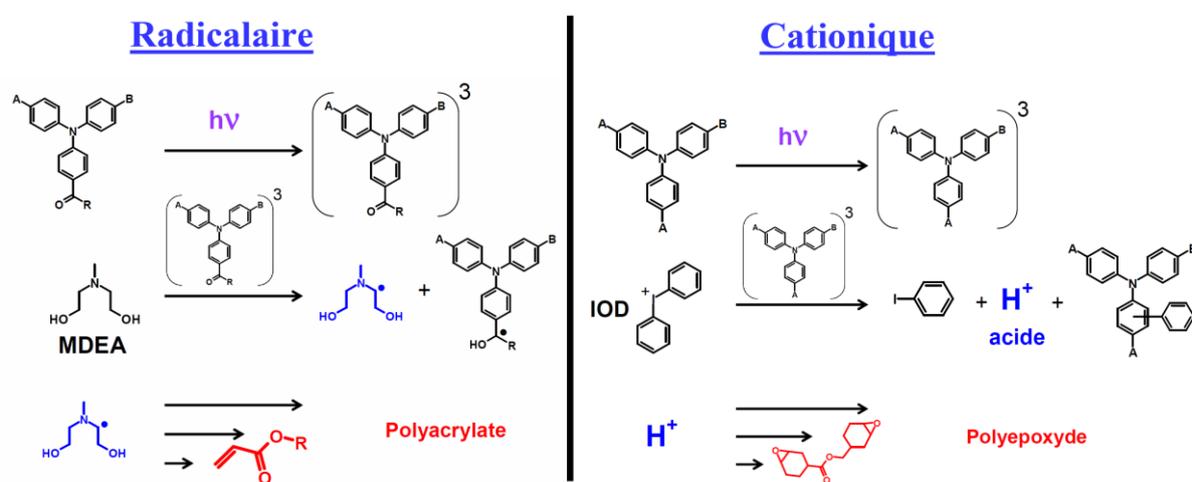


Figure 9. Schémas réactionnels de la photopolymérisation radicalaire et cationique.

Dans chaque cas, il est nécessaire d'associer un co-réactif: *i*) Pour la photopolymérisation radicalaire, une amine aliphatique (le N-méthyl diéthanamine / **MDEA**) est utilisée comme donneur d'hydrogène¹. L'état triplet du chromophore est à l'origine d'une réaction d'arrachement d'hydrogène sur la **MDEA** produisant un radical cétyl peu réactif centré sur le chromophore et surtout un radical α -amino alkyl très réactif¹⁵ à l'origine des réactions d'addition très efficaces sur des liaisons $\text{C}=\text{C}$. *ii*) Pour la photopolymérisation cationique, un sel de iodonium (**IOD**) utilisé comme générateur d'acides¹⁶ peut être photosensibilisé par l'état triplet de nos chromophores lors d'un transfert d'électron (eT) photoinduit. La photoréaction génère alors un radical phényle issu d'une rupture homolytique au sein de **IOD**. Ce radical neutre extrêmement réactif se recombine finalement avec le radical cation du chromophore pour produire un proton utilisé pour initier la polymérisation cationique par ouverture d'un cycle époxyde sur le monomère.

Les performances au photoamorçage ont été étudiées sous deux angles d'approche. Tout d'abord, nous avons étudié les cinétiques des photoréactions en solution (ACN) en mesurant les vitesses de photoblanchiment de chaque chromophore en présence d'un large excès de co-réactifs. Dans un second temps, nous avons étudié les vitesses de photopolymérisation des formulations (acrylate et époxyde) par FT-IR à travers la mesure du taux de conversion de bandes IR caractéristiques de chaque monomère. La **Figure 10** illustre un exemple de photolyse UV ($\lambda_{irr.} = 365$ nm) réalisée sur **AMK** dans l'ACN saturé en azote en présence de **MDEA** ou de **IOD**. La saturation en N_2 permet de réduire la concentration en oxygène connu pour quencher les états triplets et inhiber les espèces radicalaires¹⁷.

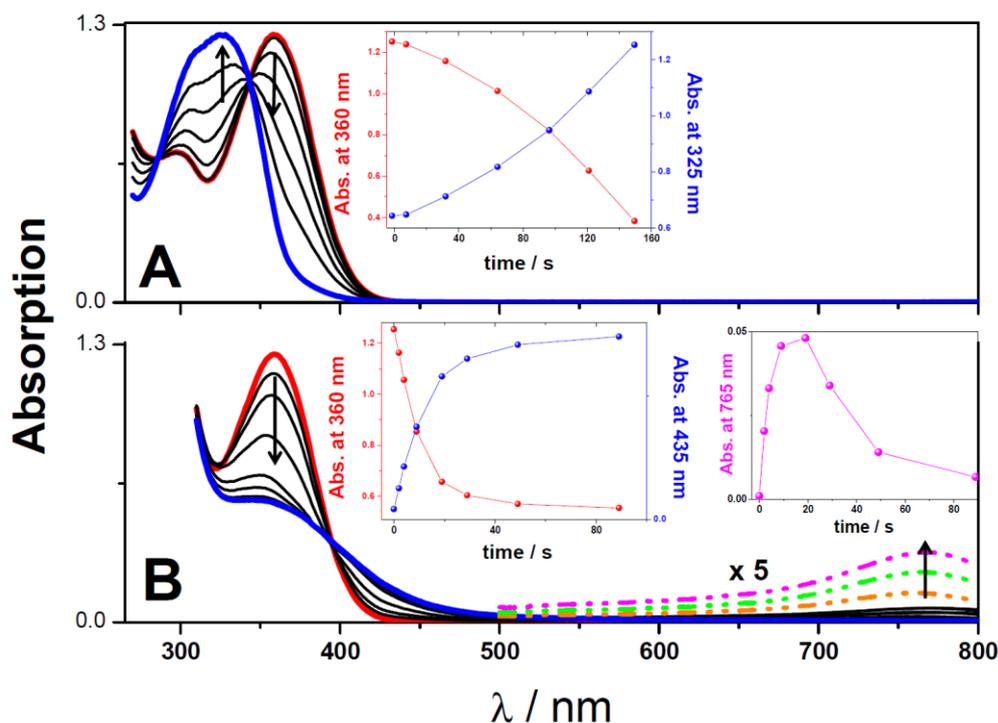


Figure 10. Evolution du spectre d'absorption de **AMK** dans ACN saturé en N_2 en présence de : A. 1000 eq. de **MDEA**. B. 1000 eq. de **IOD**.

Comme illustré en **Figure 10A**, en présence de **MDEA**, la dernière bande d'absorption de **AMK** disparaît au profit d'une nouvelle bande dans la zone bleue ($\lambda_{MAX} \sim 335$ nm). Ce processus traduit une réaction affectant principalement l'intégrité chimique de la fonction cétone qui subit vraisemblablement une photo-réduction. Comme le transfert de charge est moins efficace au sein du produit final, la bande d'absorption de ce dernier est alors décalée vers les courtes longueurs d'onde par rapport à la bande d'absorption de **AMK**. En présence de **IOD**, le composé **AMK** subit cette fois-ci une photo-oxydation. Un spectre d'absorption apparaît transitoirement dans l'infrarouge. Il correspond au radical cation centré sur la

triphénylamine^{13,18}. La recombinaison de ce radical chargé avec le radical neutre phényl conduit à la disparition de la dernière bande d'absorption du composé **AMK**. Des effets similaires sont observés sur les spectres d'absorption de **AMO** et **AMS** mais avec des cinétiques de photoréactions très différentes. La vitesse initiale de photoblanchiment des réactions de photolyses (k_0) a été obtenue à partir de la relation :

$$k_0 = \left(\frac{dA}{dt} \right)_0 \left(\epsilon_{365} (1 - 10^{-A_0}) \right)^{-1} \quad (1)$$

Où $\left(\frac{dA}{dt} \right)_0$ correspond à la pente à $t = 0$ s de la cinétique de $A(t)$, A_0 est l'absorbance initiale et ϵ_{365} est le coefficient d'absorption du composé à 365 nm ($\lambda_{irr.}$). Nous avons pu comparer ces vitesses pour chaque dérivé (**Figure 11**).

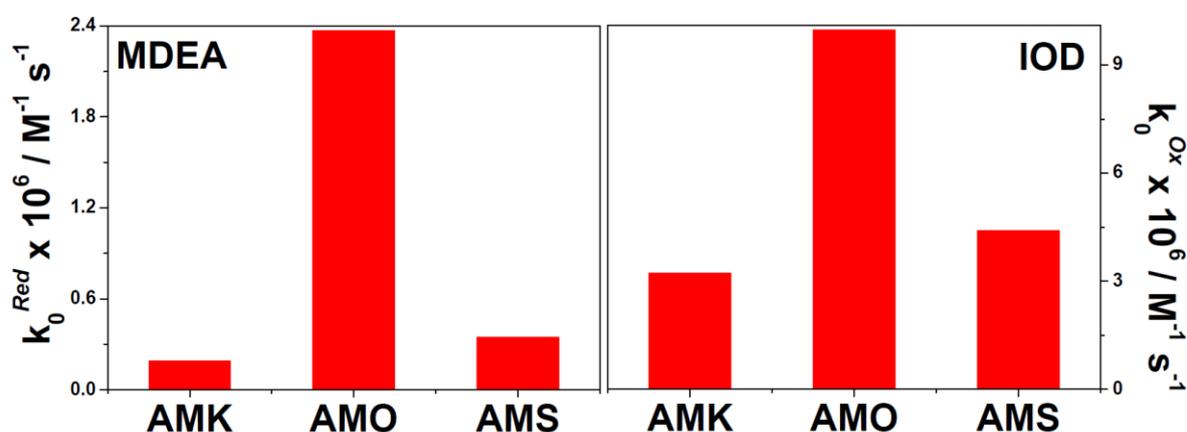


Figure 11. Histogrammes des vitesses de réactions pour chaque chromophore.

A partir de ce formalisme, il apparaît clairement que **AMO** conduit à des dynamiques de photoréactions bien plus fortes que les deux autres dérivés. Ceci est particulièrement marqué pour la photoréaction avec la **MDEA** où **AMO** subit un photoblanchiment 12 et 7 fois plus rapide que **AMK** et **AMS** respectivement. Cette différence de photoréactivité est bien sûr à corrélérer à la capacité de **AMO** à photogénérer plus d'états triplets que ses homologues. Cette photoréactivité accentuée est également mesurable par photopolymérisation infra-rouge sur la base de formulations à base d'un monomère diacrylate (1,6-hexanediol diacrylate) pour le photoamorçage radicalaire ou d'un diépoxyde (3,4-époxy cyclohexane) pour le photoamorçage cationique. Chaque formulation associe le chromophore et son co-réactif. La **Figure 12** présente les cinétiques des taux de conversion des monomères pour chaque formulation en fonction du temps d'irradiation ($\lambda_{irr.} = 365$ nm). Le **Tableau 3** regroupe les données associées aux vitesses de photopolymérisation ($R_p/[M]$) et aux taux de conversion.

La **Figure 12** montre qualitativement que les dynamiques de photoconversion des monomères sont plus fortes pour les formulations avec **AMO** confirmant une meilleure performance à la photopolymérisation radicalaire ou cationique. Comme pour nos mesures de photolyses liquides (**Figure 11**), cet effet est bien plus marqué pour la photopolymérisation radicalaire avec des vitesses de polymérisation ($R_p / [M]$ / cf. **Tableau 3**) ~ 8.6 et 4 fois plus élevées que pour **AMK** et **AMS**.

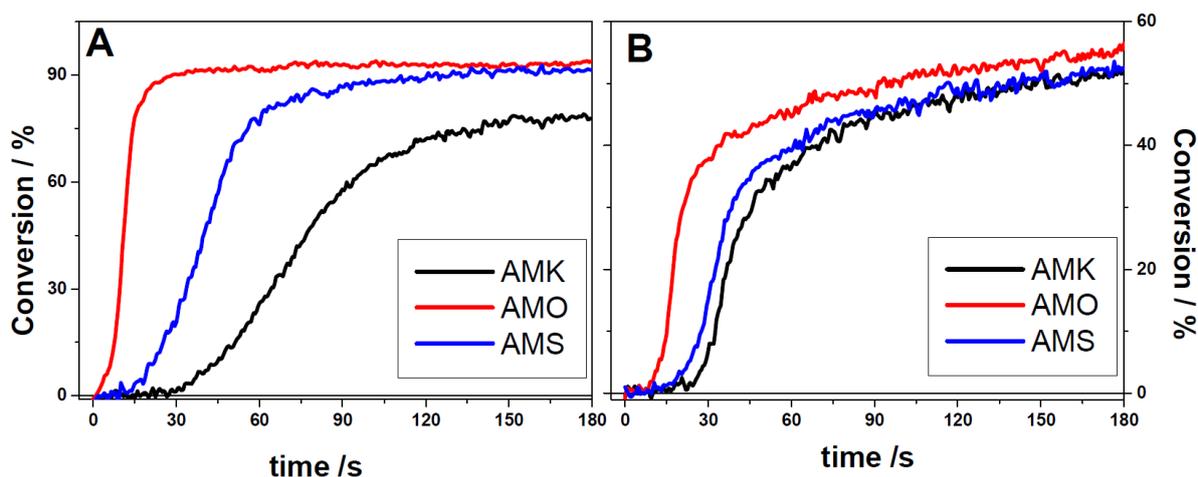


Figure 12. Cinétiques des taux de conversion des monomères diacrylates (A) et diépoxydes (B) des différentes formulations irradiées à 365 nm ($P = 10 \text{ mW cm}^{-2}$). Chaque formulation est initialement isoabsorbante à 365 nm. Formulations acrylates : A. **AMK/MDEA** (0.60 wt % / 3 wt %) ; **AMO/MDEA** (0.47 wt % / 3 wt %) ; **AMS/MDEA** (0.45 wt % / 3 wt %) B. **AMK/IOD** (0.6 wt % / 2 wt %) ; **AMO/IOD** (0.47 wt % / 2 wt %) ; **AMS/IOD** (0.45 wt % / 2 wt %).

Monomères	Composé	$R_p/[M]^{(a)}$ s^{-1}	Conversion à $t = 180 \text{ s}$ (%)
Résine diacrylate	AMK	1.23	78
	AMO	10.6	94
	AMS	2.61	91
Résine diépoxyde	AMK	2.58	53
	AMO	4.41	56
	AMS	2.53	52

^(a) $R_p/[M]$: Valeur maximale de la dérivé de la courbe de conversion (cf. **Figure 12**)

Tableau 3. Données sur les cinétiques de conversion des formulations photopolymérisées.

En photopolymérisation radicalaire, l'efficacité de photoinitiation (Φ_i) est connectée à la vitesse de polymérisation, $R_p / [M]$, par la relation^{14,19} :

$$\Phi_i = \frac{k_t}{k_p^2} \left(\frac{R_p}{[M]} \right)^2 \frac{1}{I_{abs}} \quad (2)$$

Où k_p et k_t représentent les constantes de vitesse de propagation et de terminaison des chaînes polymères. Ces paramètres sont uniquement liés à la nature du monomère et restent donc invariants pour nos formulations diacrylates. De plus, comme toutes nos formulations sont isoabsorbantes à 365 nm initialement, la valeur de I_{abs} (nombre de photons absorbés par la formulation) peut être aussi considérée comme quantité équivalente pour chaque formulation. En conséquence, il apparaît que Φ_i varie comme le carré de R_p/M et donc que **AMO** présente une efficacité de photoinitiation radicalaire ~ 74 fois plus élevée que celle de **AMK** et ~ 16 fois plus élevée que celle de **AMS**.

Avant d'aborder les propriétés d'absorption à deux photons et les applications en stéréolithographie 3D, nous avons voulu mettre à profit cette performance relative de **AMO** en l'utilisant dans deux exemples d'applications relatives à la photolithographie UV : *i*) L'impression 2D par projection de faisceau *ii*) La photopolymérisation sur fibre optique. La première approche d'écriture constitue la méthodologie la plus répandue en photolithographie par masque dynamique pour la fabrication couche par couche d'objets 3D²⁰ (ie. DLP pour Digital Light Processing). La seconde stratégie trouve des applications potentielles dans l'auto positionnement de micro-lentilles sur des systèmes optiques émetteurs utilisés en télécommunication²¹.

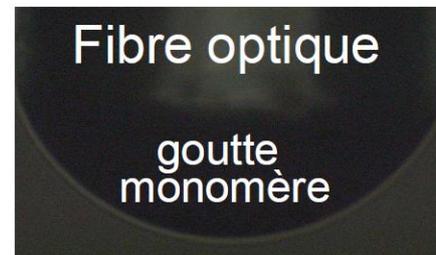
III.5 Application à l'écriture par projection UV sous LED ou à la microfabrication sur fibre optique.

Dans un premier temps, nous avons utilisé la formulation de diacrylate de **AMO** en photopolymérisation en couche mince par projection UV LED ($\lambda_{irr} = 365$ nm) à partir d'un microprojecteur digital de 1920 x 1080 pixels ayant une résolution latérale de 50 μm (cf. **Figure 13B**). L'image numérisée du logo de l'université de Tongjy (Shanghai) a été directement projetée au sein de la couche photosensible initialement déposée sur une lame de verre, conduisant à la réticulation de la zone irradiée. Le monomère non exposé est alors dissous par développement à l'éthanol faisant apparaître le motif 2D correspondant. La **Figure 13A** représente l'image de fluorescence d'un logo 2D basé sur cette stratégie d'écriture par projection UV.



Figure 13. *A. Image de fluorescence d'un logo 2D fabriqué par projection UV @ 365 nm ($I = 10 \text{ mW cm}^{-2}$, $t = 2 \text{ s}$). B. Unités élémentaires périodiques de $50 \times 50 \text{ μm}$ composant le logo.*

La seconde méthode consiste à fabriquer une micropointe sous fibres optiques. Cette stratégie de photopolymérisation^{22,23} développée par le Dr. Olivier Soppera consiste à suspendre une goutte de la formulation (cf. image ci-contre) sur l'extrémité d'une fibre optique monomode dans laquelle un laser UV (cw, @365 nm) est injecté à l'autre extrémité. La fibre se comporte alors comme un microémetteur UV ($\varnothing \sim 8 \text{ μm}$) permettant de promouvoir la photopolymérisation du centre de la goutte vers l'extérieur de celle-ci. Il faut noter



que le faisceau UV en bout de fibre se propage dans un milieu en réticulation progressive dont l'indice de réfraction conduit à une autofocalisation du faisceau qui est alors responsable de la forme effilée de l'objet final. Cet effet optique original explique la formation d'une micropointe en bout de fibre. La **Figure 14A** montre un cliché MEB de la pointe conique en polyacrylate photofabriquée sur le cœur de la fibre. La pointe est alors parfaitement alignée pour guider le faisceau émetteur de la fibre comme le montre la **Figure 14B**.

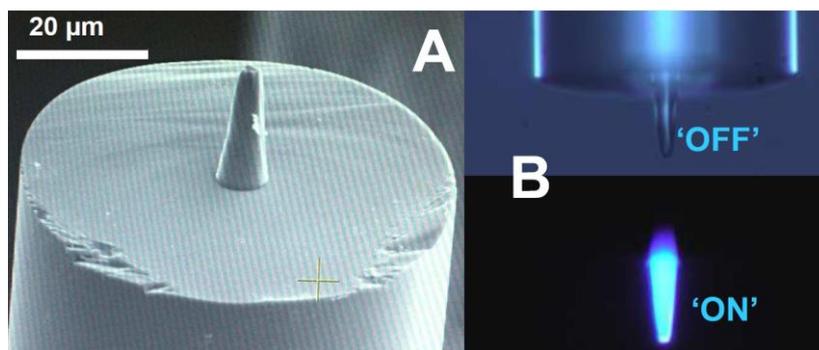


Figure 14. *A. Cliché MEB d'une micropointe autoalignée sur fibre optique. B. Luminescence de la micropointe montrant le guidage optique du faisceau UV émetteur au sein de la pointe optique.*

III.6 Propriétés d'absorption à deux photons des triphénylaminés.

Après avoir cartographié les propriétés électroniques, photophysiques, la photoréactivité et les applications en photolithographie à un photon (1PA), nous allons étudier les réponses non linéaires des trois chromophores ainsi que leurs applications en microfabrication biphotonique. Les spectres d'absorption à deux photons (2PA) des triphénylaminés ont été enregistrés dans le dichlorométhane (DCM). La **Figure 15** associe les spectres 1PA et 2PA pour une meilleure comparaison. La bande 2PA de **AMK** se superpose parfaitement avec sa bande 1PA de plus basse énergie. Cependant, **AMK** présente de faibles valeurs de sections efficaces avec un δ_{MAX} de $19 \pm 3 \text{ GM}$; cette faible performance pourrait être attribuable à la géométrie twistée du groupement biphenyl qui limiterait une délocalisation électronique optimale le long du chromophore dipolaire. Par exemple, Lin et *al.*²⁴ ont mesuré une δ_{MAX} deux fois plus importante pour un chromophore dipolaire équivalent à **AMK** mais intégrant un fragment stilbényl à la place du biphenyl; par contre cette amplification se produit au détriment d'une diminution notable ($\sim 0.34 \text{ eV}$) de l'énergie de l'état S_1 (type $\pi\pi^*$) impactant l'effet de proximité entre niveaux $\pi\pi^*$ et $n\pi^*$ et, consécutivement, une réduction en photoréactivité. Ainsi, le groupement biphenyl peut être considéré comme un compromis raisonnable entre réponse non linéaire et réactivité. Comme évoqué précédemment, **AMO** et **AMS** ont des structures similaires. Ils présentent des spectres d'absorption à 2 photons peu intenses avec un léger décalage vers le rouge par rapport aux bandes d'absorption à 1 photon; ces chromophores quadrupolaires^{3,25,26} (A- π -D- π -A) présentent de faibles sections efficaces ($\delta_{\text{MAX}} \sim 16\text{-}21 \text{ GM}$), ce qui est en accord avec le fait que les règles de sélection pour les structures quadrupolaires indiquent que la transition S_0 - S_1 est théoriquement interdite à deux photons.

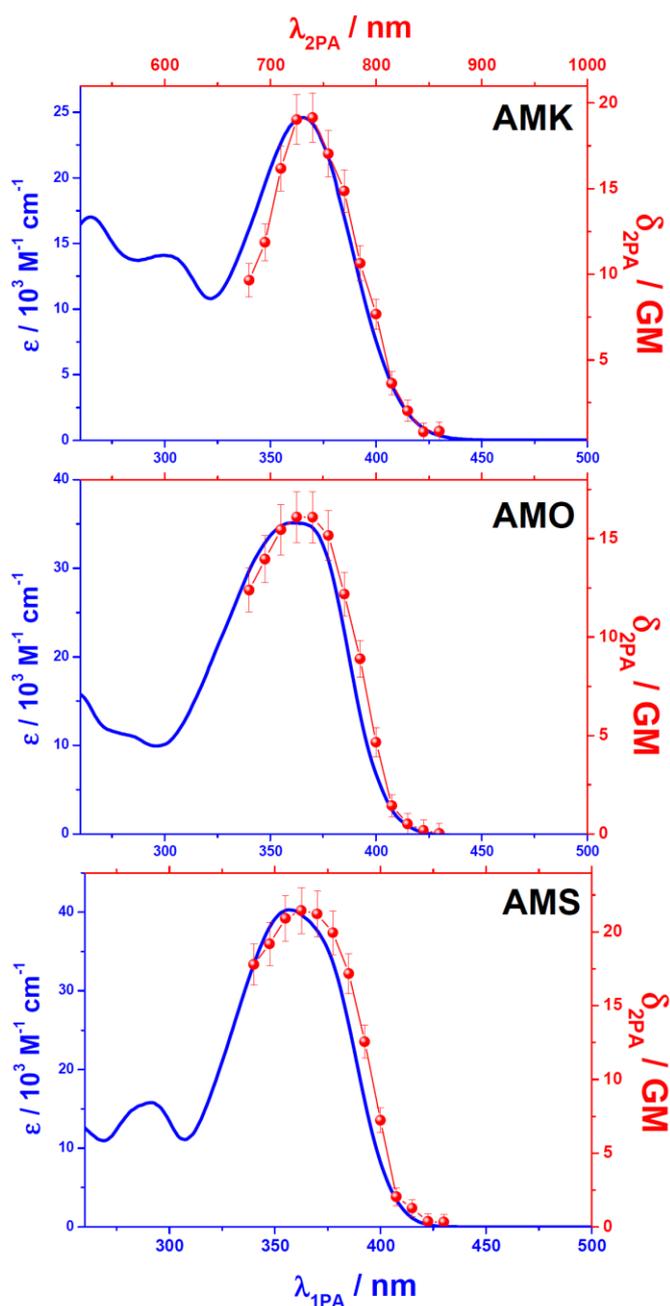


Figure 15. Spectres d'absorption à un (bleus) et à deux photons (rouges) des triphénylaminés dans le DCM.

Dans la partie III.4, nous avons comparé l'efficacité de photoamorçage 1PA de nos trois dérivés à partir de formulations basées sur un monomère diacrylate. Cependant, en photoamorçage 2PA, ces formulations conduisent à des μ -structures 3D avec d'importantes déformations lors de l'étape de développement. Pour améliorer la tenue mécanique du matériau, nous nous sommes donc orientés vers la préparation de formulations équivalentes mais utilisant un acrylate trifonctionnel permettant d'améliorer la résistance mécanique finale²⁷. En outre, nous verrons en partie III.8 qu'en introduisant un polyéthylène glycol

diacrylate à ces nouvelles formulations, les μ -structures fabriquées pourront devenir perméables tout en conservant leur intégrité géométrique. Nous allons, dans un premier temps, corrélérer la photoréactivité 1PA et 2PA de nos trois chromophores.

III.7 Photoréactivité des chromophores à 1PA et 2PA.

Comme précédemment, l'efficacité au photoamorçage 1PA (Φ_i) des trois dérivés a été évaluée par spectroscopie FT-IR en photopolymérisant à 365 nm des formulations de pentaerythritol triacrylate (**PETA**) contenant les photoamorceurs en concentration isomolaire (7 mM) et le co-réactif **MDEA** (25 mM). Les cinétiques des taux de conversion des liaisons C=C du **PETA** ($\nu = 1726 \text{ cm}^{-1}$) sont représentées en **Figure 16** et le **Tableau 4** regroupe toutes les données associées aux photopolymérisations 1PA à 365 nm.

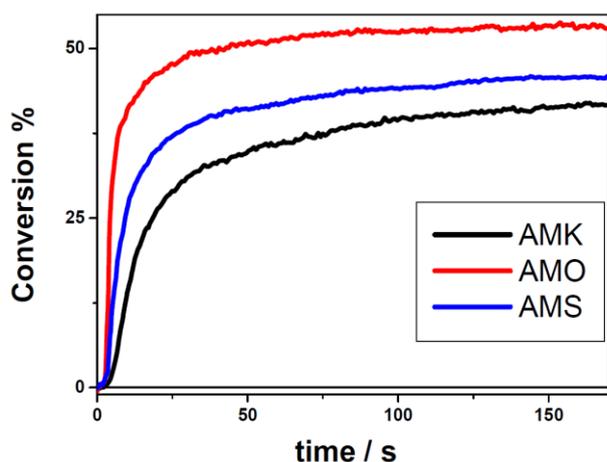


Figure 16. Cinétiques des taux de conversion des monomères triacrylates des différentes formulations irradiées à 365 nm ($P = 15 \text{ mW cm}^{-2}$). Les formulations sont initialement préparées à des concentrations isomolaires des chromophores (7 mM) et du coréactif **MDEA** (25 mM).

Comme pour les formulations diacrylates précédentes, **AMO** présente l'efficacité de photoamorçage (Φ_i) la plus importante avec un facteur d'amplification de 11.8 et 3.3 par rapport à **AMK** et **AMS** respectivement. Cependant, ces facteurs d'amplification sont nettement plus faibles que ceux obtenus pour les résines diacrylates (x 74 et x 16). Cet effet de nivellement peut s'expliquer par la viscosité du monomère dont la valeur augmente de ~ 3 ordres de grandeur entre monomère diacrylate et **PETA**. Tout comme la polarité, la viscosité du milieu peut influencer la relaxation compétitive des processus radiatifs et non radiatifs comme décrit précédemment (cf. **Figure 5**).

	Polymérisation à 1PA à 365 nm			Polymérisation à 2PA à 740 nm			
	I_{abs}^a (a.u.)	$R_p / [M]$ s^{-1}	Conversio n à $t = 90$ s (%)	Φ_i^c (a.u.)	P_{th} / mW	δ / GM	$1 / \delta \cdot P_{th}^2$ / $10^{-2} GM^{-1} mW^{-2}$
AMK	0.55	3.2	39	18.6	2.47	19	0.86
AMO	0.68	12.2	53	219	0.94	16	7.08
AMS	0.72	6.6	44	61	1.34	21	2.65

^(a) $I_{abs} \approx I_0 \cdot \epsilon \cdot \lambda \cdot [PA]$, ^(b) $R_p / [M]$: valeur maximale de la dérivé de la courbe de conversion, ^(c) Valeur relative comprenant la constante k_t / k_p^2 .

Tableau 4. Données relatives à la polymérisation induite à un et à deux photons des triacrylates (concentrations isomolaires des chromophores 7 mM / MDEA : 25 mM).

En utilisant les formulations de **PETA**, l'efficacité de photoamorçage 2PA a été également évaluée. Pour ce fait, nous avons mesuré les puissances seuils de polymérisation 2PA (P_{th}) pour chaque résine. La méthode consiste à fabriquer une série de lignes en faisant varier progressivement la puissance du laser au point focal et déterminer la puissance minimale nécessaire pour observer la réaction de polymérisation 2PA. Par exemple, la **Figure 17** représente l'image de lignes de polymère générées à différentes puissances laser à 780 nm en utilisant un objectif x 40 (NA : 0.65) focalisant le faisceau sur une goutte de la formulation **AMS**. L'astérisque indique la puissance seuil correspondante à 780 nm.

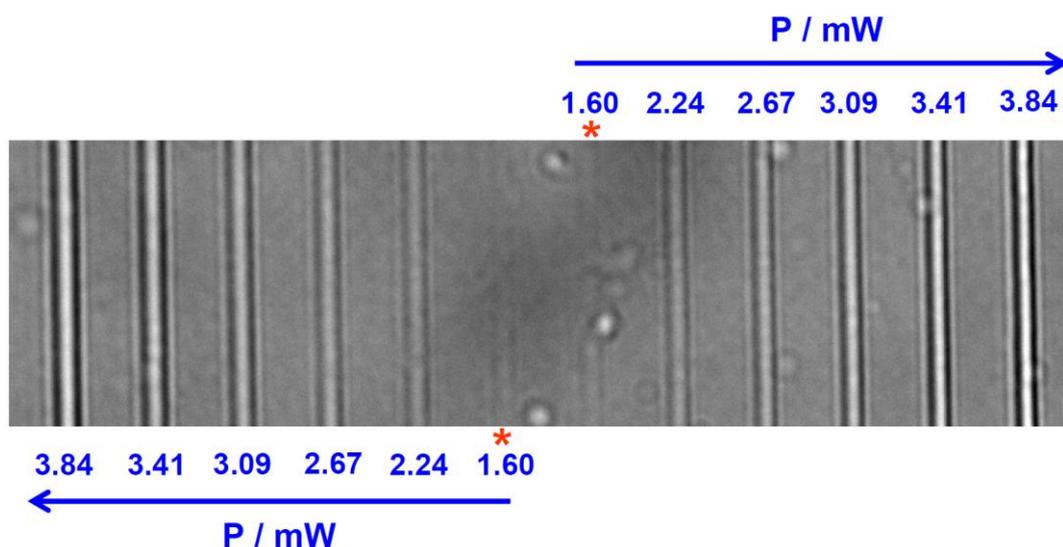


Figure 17. Exemple de lignes symétriques fabriquées par polymérisation induite à 2P avec des puissances d'excitation différentes ($\lambda_{exc.} = 780$ nm, $\tau_{exp} = 10$ ms). L'astérisque indique la valeur de P_{th} correspondante à 780 nm. Formulation : monomère triacrylate (**PETA**) associé à **AMS** (7 mM) et **MDEA** (25 mM).

Il est important de souligner que P_{th} représente l'énergie minimale absorbée localement pour induire la polymérisation à deux photons, ce paramètre reflète la réactivité du système et fait écho à la concentration minimale de radicaux $[R_0]$ nécessaire pour déclencher la conversion du monomère. Notons que $[R_0]$ est considéré comme invariant pour un monomère donné et peut être connecté à P_{th} par une simple relation d'ordre proposée par La Fratta et *al.*^{28,29}:

$$[R_0] \propto C \cdot \delta \cdot \Phi_i P_{th}^2 \quad (3)$$

Dans cette relation, C correspond à la concentration du photoamorceur et $\delta \cdot \Phi_i$ à la section efficace d'action à deux photons. Ce dernier paramètre couple la section efficace d'absorption (δ) et l'efficacité d'amorçage 2PA (Φ_i). Cette efficacité d'amorçage est supposée être équivalente à celle mesurée à 1PA (cf. **Tableau 4**). Pour confirmer cette hypothèse, nous avons tracé $1/(\delta \cdot P_{th}^2)$ en fonction de Φ_i pour des irradiations respectives à 740 nm (2PA) et 365 nm (1PA) ($\lambda_{2PA} \sim 2 \cdot \lambda_{1PA}$). Comme représenté en **Figure 18B**, une bonne corrélation est observée entre $1/(\delta \cdot P_{th}^2)_{740nm}$ et $(\Phi_i)_{365nm}$ confirmant l'équivalence des mécanismes de photoamorçage à un ou deux photons. De la même manière, on peut déduire de la relation (3) que $\delta \cdot \Phi_i$ est directement proportionnelle à $1/P_{th}^2$. Ainsi en traçant $1/P_{th}^2$ en fonction λ_{2PA} (**Figure 18A**), nous obtenons le spectre des sections efficaces d'action.

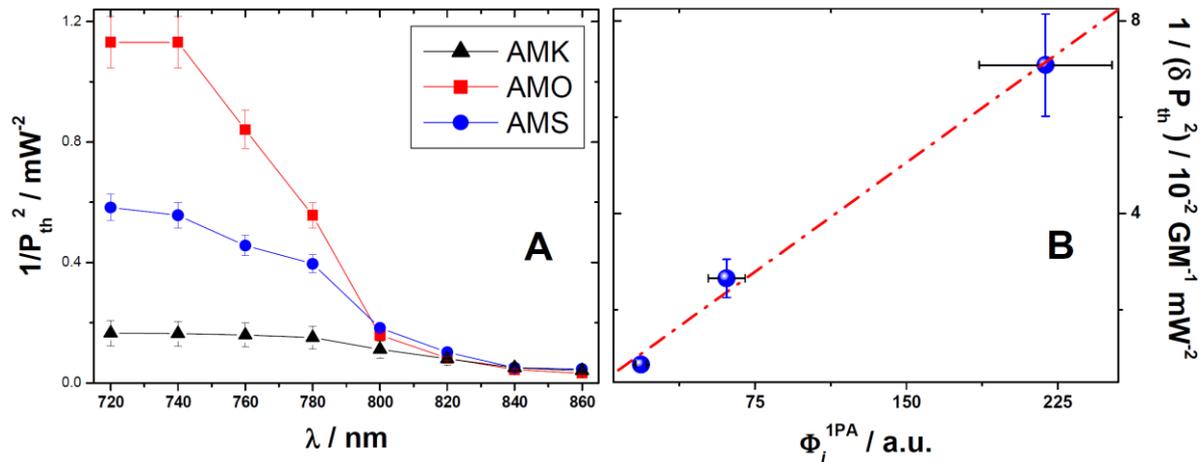


Figure 18. *A. Spectres des sections efficaces d'action pour les formulations triacrylates B. Corrélation entre les efficacités de polymérisation à un et à deux photons des formulations. ($\lambda_{1PA} = 365 nm$ et $\lambda_{2PA} = 740 nm$).*

Ainsi, pour chaque composé, le spectre des sections efficaces d'action présente un maximum localisé autour de 730 nm qui correspond approximativement au λ_{MAX} du spectre 2PA (cf. **Figure 15**). De plus, comme les formulations préparées sont isomolaires, nous pouvons

directement comparer l'efficacité relative au photoamorçage 2PA de chaque chromophore. De la même manière qu'en photopolymérisation 1PA, **AMO** présente l'efficacité la plus élevée avec une performance amplifiée d'un facteur de 8.2 et 2.7 par rapport à **AMK** et **AMS** respectivement.

Nous avons ainsi mené une analyse comparative des performances en photoamorçage 1PA et 2PA au sein de cette série et démontré : *i)* Une nette supériorité en terme de photoréactivité 1PA et 2PA du composé **AMO** *ii)* L'équivalence des mécanismes de photoamorçage à l'issu des processus d'absorption linéaire et non linéaire. Pour des raisons associées à la disponibilité du chromophore **AMO**, l'étude concernant les applications en stéréolithographie 3D a été réalisée en utilisant **AMS** qui a été synthétisé en plus grande quantité.

III.8 Applications à la microfabrication d'objets 3D perméables à diffusion 'topo' régulée.

Nous avons démontré dans la partie précédente que les triphénylaminés sont efficaces en photoamorçage 1PA, cette propriété a été étendue à la photostructuration 2PA à l'échelle μm . La **Figure 19** représente des microstructures de géométries arbitraires réalisées par photopolymérisation 2PA utilisant la précédente formulation **PETA** contenant **AMS** (7 mM) / **MDEA** (25 mM).

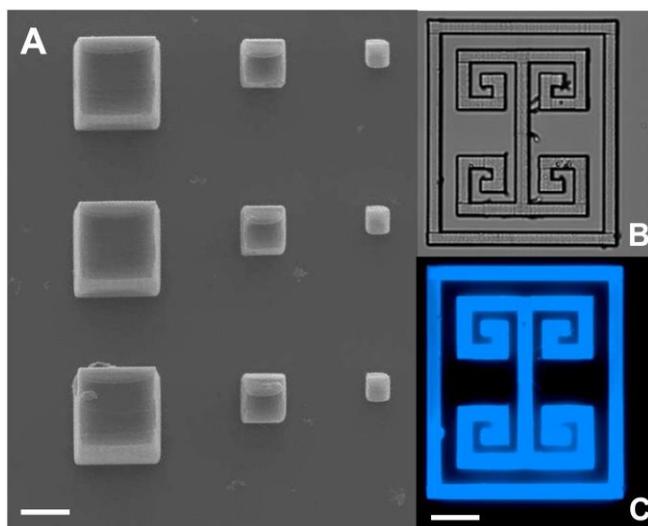


Figure 19. *A. Image MEB des cubes 3D fabriqués par polymérisation induite à 2P (PETA avec AMS / MDEA : 7 mM / 25 mM, λ_{exc} : 780 nm, $P = 5$ mW, $\tau_{exp} = 2$ ms). B-C. Image par transmission sous microscope et image de fluorescence d'un logo 2D utilisant la même formulation triacrylate et les mêmes conditions de fabrication (Barre d'échelle: $10\mu\text{m}$).*

La **Figure 19A** présente un cliché MEB d'une matrice 3 x 3 d'une série de cubes ; de gauche à droite, les cubes de 15 μm de côté sont répliqués en appliquant, chaque fois, un facteur de réduction de 1.5. La **Figure 19B-C** montre l'image d'un logo 2D ainsi que son image par épifluorescence obtenue par microscope sous excitation à 365 nm. En effet, la fluorescence observée est issue du sous-produit de **AMS** dont la phototransformation conduit à une intégration covalente au sein du polyacrylate formé. En s'appuyant sur les mécanismes de polymérisation décrits précédemment en **Figure 9** (gauche), on voit que, parallèlement, à l'addition des radicaux α -amino alkyl sur les liaisons C=C (réaction d'initiation principale), le radical cétyl de **AMS** peut en parallèle s'ajouter sur les liaisons C=C. Pour démontrer cette hypothèse, nous avons photopolymérisé progressivement un échantillon de la formulation **AMS** à 365 nm et enregistré, après chaque temps d'irradiation, le spectre de fluorescence ($\lambda_{\text{exc.}} = 340 \text{ nm}$). L'évolution du spectre de fluorescence de la résine est représentée par la **Figure 20**.

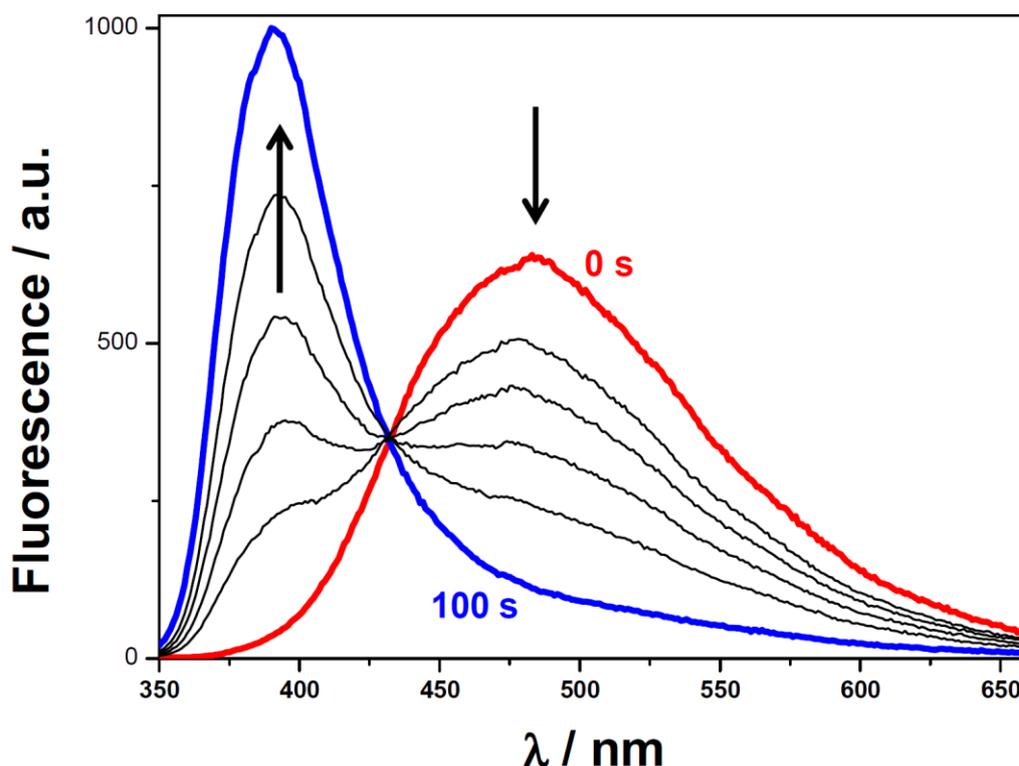


Figure 20. Evolution du spectre de fluorescence de **AMS** dans la formulation triacrylate (**PETA** avec **AMS/MDEA** : 7 mM / 25 mM) au cours de la photopolymérisation progressive à 365 nm. Le spectre de fluorescence a été enregistré à $\lambda_{\text{exc.}} = 340 \text{ nm}$.

Au cours de la photopolymérisation, nous observons l'effondrement de la bande de fluorescence de **AMS** initialement localisée entre 420 nm et 600 nm ($\lambda_{MAX} = 480$ nm) au profit d'une nouvelle bande décalée vers le bleu ($\lambda_{MAX} = 390$ nm). Ce déplacement hypsochrome du spectre peut s'expliquer par une diminution du caractère de transfert de charge de l'état émissif du sous-produit de **AMS** suite à la réduction de la fonction cétone en alcool (cf. **Figure 9**) lors de la réaction d'addition sur les liaisons C=C. En outre, l'hypothèse d'un greffage de ce sous-produit au sein de la matrice polymère peut être confirmée en suivant l'évolution du signal de fluorescence du polymère lors de son incubation dans un solvant. Pour ce faire, un plot de polymère a été fabriqué et incubé dans de l'acétonitrile (ACN) comme représenté en **Figure 21A**. Précisons que nous avons ici préparé une nouvelle formulation associant **AMS/MDEA** à un poly(éthylène glycol) diacrylate **PEGDA**. Ce dernier donne, après structuration, un polymère perméable qui subit un gonflement d'un facteur 1.31 lors de son incubation dans l'ACN confirmant la diffusion du solvant au sein du matériau (**Figure 21A**).

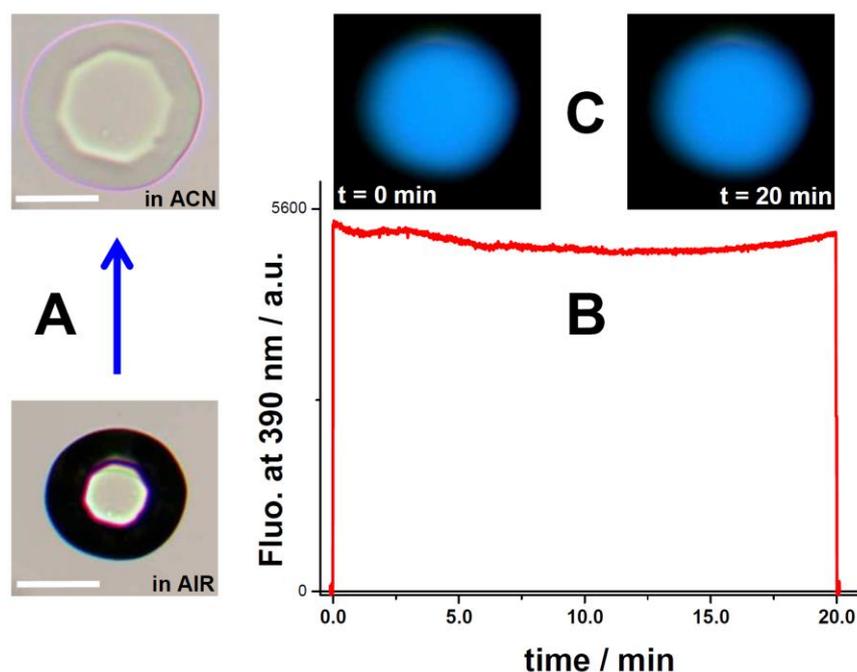


Figure 21. *A. Image par transmission sous microscope d'un plot polymérisé avec PEGDA dans l'air et dans l'acétonitrile (Barre d'échelle : 40 μ m). B. Evolution de la fluorescence du plot durant son incubation dans l'acétonitrile ($\lambda_{exc.} = 365$ nm). C. Images de fluorescence du plot dans l'ACN à l'instant initial et final du temps d'incubation. Formulation : **PEGDA** associé à **AMS** (7 mM) et **MDEA** (25 mM).*

La **Figure 21B** décrit l'évolution du signal de fluorescence issu du plot lors de sa longue incubation dans l'ACN. Ce signal parfaitement stable confirme : *i*) L'absence de photoblanchiment du fluorophore *ii*) Pas ou peu de relargage du produit émissif dans le

solvant environnant. On peut ainsi conclure que le fluorophore dérivé de AMS est bien immobilisé dans la structure polymère. Nous avons ainsi un photoamorceur activable à 2PA autorisant la photostructuration 3D d'un matériau perméable intégrant de manière covalente une composante fluorescente. Nous pouvons mettre à profit ces propriétés combinées pour, par exemple, cartographier la diffusion d'un inhibiteur de fluorescence au sein de ces structures perméables dont la géométrie peut être très facilement modulable par la microfabrication 3D.

Un premier exemple illustrant cette stratégie est présenté en **Figure 22**. Par imagerie de fluorescence, nous avons enregistré le signal d'émission à l'intérieur du plot précédent lors de son incubation dans une solution d'ACN contenant 4 mM de Cu^{2+} . Les sels de cuivre (II) sont connus pour oxyder, en milieu organique, des arylamines dont le potentiel rédox est inférieur à 1 V/SCE^{5,14}. Cette réaction rédox qui est très rapide conduit alors à l'extinction de fluorescence de l'arylamine correspondante. Cette réaction rédox est donc parfaitement observable avec nos chromophores (cf. Partie III.3). Nous avons ainsi cartographié *in situ* la propagation du front réactionnel à l'intérieur de la μ -structure. Le cliché MEB de la **Figure 22B** indique que le plot correspond à un cône tronqué à base octogonale d'un rayon 45 μm . Au vu de la symétrie cylindrique de l'objet, nous constatons que le front de diffusion de la réaction rédox est à dominante radiale comme le montre la **Figure 22C**.

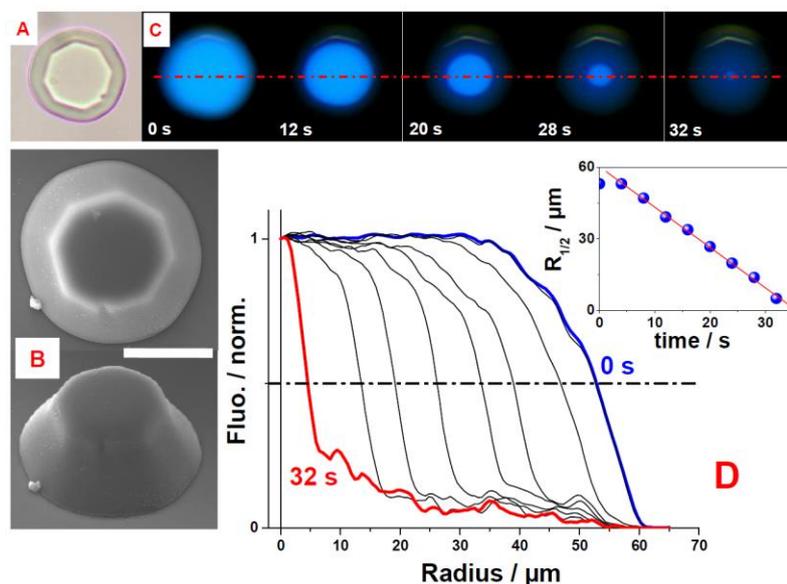


Figure 22. A. Image par transmission sous microscope d'un cône immergé dans l'ACN. B. Clichés MEB du cône (Barre d'échelle : 45 μm). C. Images du cône fluorescent dans l'ACN au cours du temps de diffusion de Cu^{2+} dans le polymère. D. Evolution du profil de la fluorescence pendant l'inhibition contrôlée par la diffusion. Inset : Variation du rayon à demi-vie de fluorescence ($R_{1/2}$) en fonction du temps de diffusion de Cu^{2+} .

La **Figure 22D** présente les profils de fluorescence normalisés enregistrés à des instants différents de la diffusion. La vitesse de propagation du front d'inhibition présente une valeur de $1.7 \mu\text{m s}^{-1}$. Il est à noter que le fort gonflement observé pour la résine **PEGDA** doit impacter la résolution spatiale de microstructures plus complexes générées en microfabrication 2PA. Par conséquent, la formulation **PEGDA** a été mélangée à celle intégrant le **PETA** (triacylate) avec une proportion molaire 2:1 respectivement. Cette nouvelle formulation devrait garantir un compromis entre perméabilité et intégrité structurelle des μ -objets. De la même manière, l'intégration covalente du sous-produit de **AMS** peut être observée. A titre de comparaison, la **Figure 23** compare la stabilité du signal de fluorescence de deux μ -structures carrés incubées dans l'ACN. Ces objets ont été respectivement générés à partir de la nouvelle formulation **AMS** et d'une résine équivalente mais contenant la Rhodamine B (**RhB**) comme photoamorceur. Alors que la structure **AMS** présente un signal et une image de fluorescence très stables dans le temps, la fluorescence de la structure **RhB** voit son signal s'effondrer de 70 % après 10 min d'incubation dans l'ACN. Cette diminution s'explique par la libération du fluorophore dans le milieu (inset **Figure 23B**). Ceci qui confirme : *i*) la perméabilité de cette nouvelle formulation **PEGDA/PETA** *ii*) l'absence de greffage de **RhB** contrairement à **AMS**.

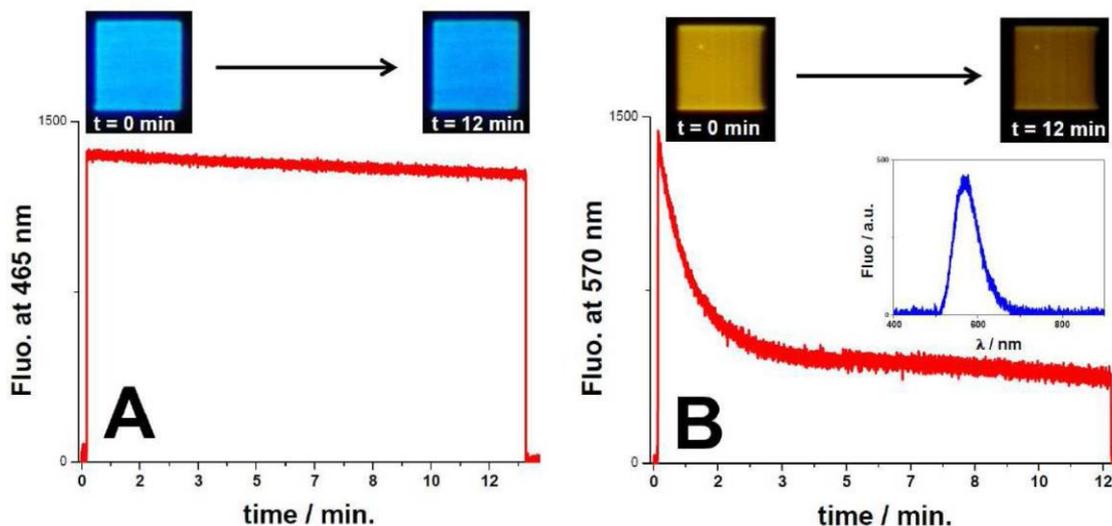


Figure 23. Evolution du signal de fluorescence des carrés $20 \times 20 \mu\text{m}$ durant leurs incubations dans l'acétonitrile. Images de fluorescence dans l'ACN enregistrées in situ avant et après les cinétiques. **A.** Formulation utilisée pour la fabrication : **AMS** (7 mM) et **MDEA** (25 mM) ($\lambda_{exc.} = 365 \text{ nm}$). **B.** Formulation : **RhB** (8 mM) et **MDEA** (25 mM) ($\lambda_{exc.} = 485 \text{ nm}$) ; Spectre de fluorescence du solvant entourant le carré enregistré après la cinétique. Les microstructures ont été fabriquées à deux photons à $\lambda_{exc.} = 780 \text{ nm}$ ($P = 15 \text{ mW}$, $\tau_{exp} = 2 \text{ ms}$).

Nous avons d'abord étudié les processus de diffusion interne au sein d'une série de structures carrés d'épaisseurs variables (L). Un cliché MEB de ces carrés ($20 \times 20 \mu\text{m}$) de différentes épaisseurs ($1 \mu\text{m} < L < 3 \mu\text{m}$) est présenté en **Figure 24A**. Cette géométrie simple conduit à une diffusion planaire au regard du ratio surface/épaisseur élevé. La **Figure 24B** présente les images de fluorescence de chaque carré au cours de la diffusion de l'inhibiteur.

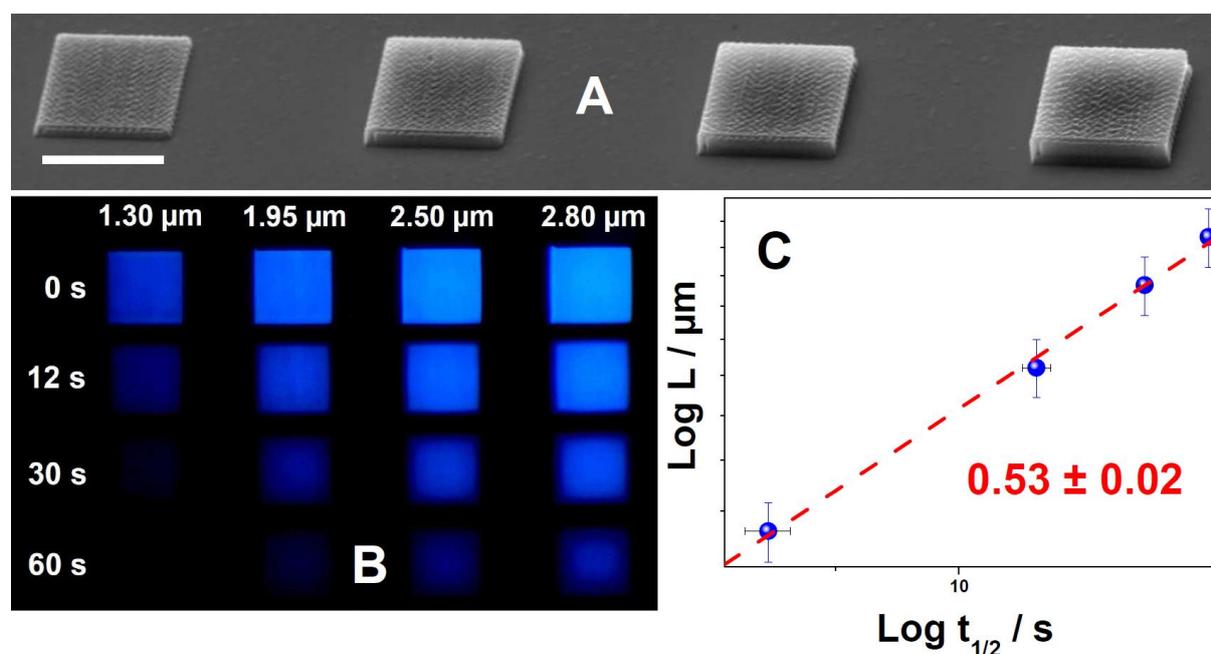


Figure 24. *A. Images MEB de quatre carrés fabriqués avec de différentes épaisseurs (barre d'échelle : $20 \mu\text{m}$). B. Images de l'inhibition de fluorescence en fonction du temps des carrés excités durant leur incubation dans une solution d'ACN à 4 mM de Cu^{2+} . C. Présentation log-log des épaisseurs des carrés en fonction des temps de demi-vie de fluorescence correspondants.*

Nous pouvons remarquer que cette diffusion a principalement lieu selon l'axe z . En effet, l'atténuation latérale de la fluorescence est 3 fois moins rapide que l'inhibition en z . Ajoutons que ce processus de diffusion suit bien une loi de Fick comme illustré par la relation d'ordre représentée en **Figure 24C**. Nous pouvons ainsi noter une bonne corrélation entre la racine-carré de l'épaisseur L et le temps de demi-vie correspondant, $t_{1/2}$ (durée nécessaire pour éteindre la moitié de la fluorescence initiale). D'autre part, la stabilité et l'intégrité structurelle du carré semblent être bien maintenues après les mesures. Ceci est illustré ci-dessous par les images AFM d'un carré après incubation. Un faible rétrécissement du polymère est observé après séchage (5-10 %) et une rugosité de surface apparaît avec une variation moyenne de 120 nm.

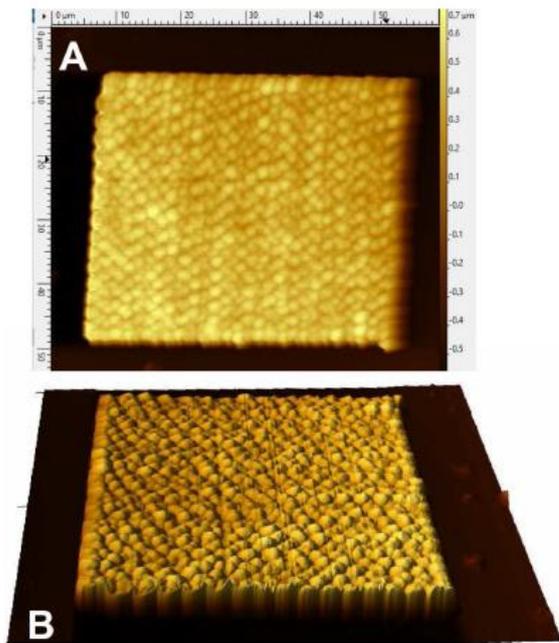


Figure 25. *Images AFM du carré sec fabriqué par polymérisation à deux photons ; sa fluorescence a été complètement inhibée lors de son incubation dans une solution d'ACN contenant des cations Cu^{2+} (4mM). A. Image AFM de la topographie. B. Image AFM de la hauteur.*

Ajoutons que la diffusivité des espèces à l'intérieur de cette structure peut être modifiée en changeant la densité de nœuds au sein du polymère à partir de l'intensité laser. Ce paramètre photonique permet de réguler localement le taux de conversion des liaisons C=C et permet donc de contrôler le taux de réticulation du matériau fabriqué à 2PA. Pour illustrer cette approche, nous avons généré deux carrés à deux intensités laser distinctes (22 μJ et 51 μJ). Ils ont été fabriqués sur un substrat de nanoparticules d'or³⁰. Ce substrat métallique permet d'accéder aux taux de conversion des liaisons C=C mesurés par microscopie de Raman exalté (SERS). La **Figure 26A** présente les bandes Raman enregistrées entre 1520-1690 cm^{-1} pour les deux μ -structures ainsi que la réponse de la résine seule utilisée comme référence. Tous les spectres SERS sont normalisés sur l'intensité de la bande 1730 cm^{-1} (mode $\nu_{\text{C=O}}$) qui reste invariante au cours de la photopolymérisation (référence interne).

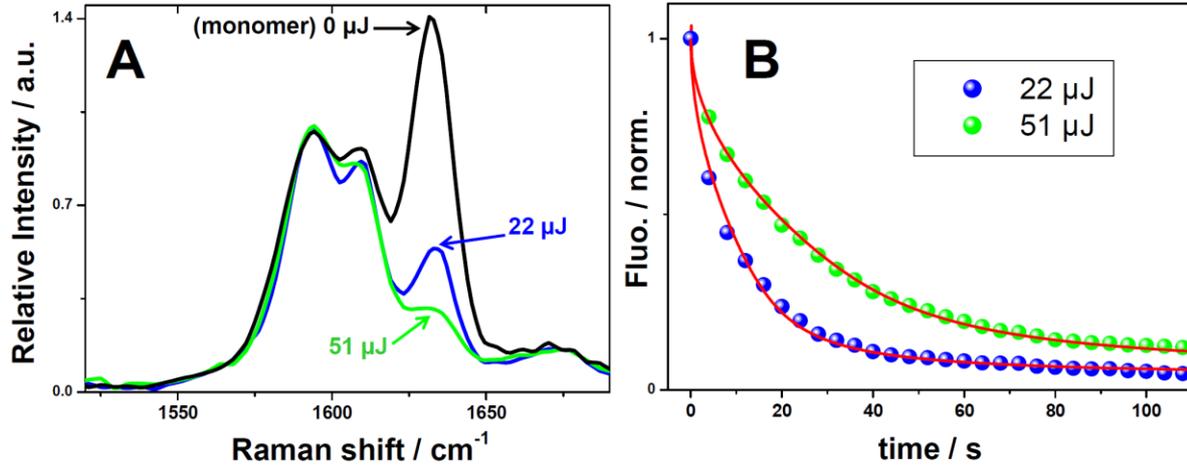


Figure 26. *A. Spectres SERS enregistrés entre 1520-1690 cm^{-1} pour deux carrés de $20 \times 20 \mu\text{m}$ fabriqués par polymérisation à deux photons en utilisant deux énergies d'excitation distinctes. Tous les spectres SERS sont normalisés sur l'intensité de la bande 1730cm^{-1} (mode $\nu_{\text{C}=\text{O}}$). B. Cinétiques d'extinction de fluorescence normalisées des carrés correspondants excités et incubés dans une solution d'ACN contenant des cations de Cu^{2+} (4 mM). Les lignes rouges représentent le fitting des courbes en utilisant l'équation 4.*

Nous constatons que la bande C=C diminue d'un facteur de 1.74 quand on augmente l'intensité du laser de 22 μJ à 51 μJ . La conversion des liaisons C=C atteint ainsi un taux de 61% pour les microstructures fabriquées à 22 μJ contre 78% pour celles produites à 51 μJ . Cette augmentation, à priori modérée, impacte la dynamique de transport au sein du μ -objet. En effet, nous avons connecté cette modification de structure du polymère au coefficient de diffusion de Cu^{2+} dans le matériau. La **Figure 26B** présente les cinétiques d'extinction de fluorescence des carrés incubés dans une solution de Cu^{2+} . Soulignons que l'épaisseur de chaque microstructure a été ajustée à la même valeur $L = 2.1 \pm 0.2 \mu\text{m}$. Ces cinétiques montrent une dynamique de décroissance plus forte avec la diminution du taux de réticulation du polymère. En effet, le temps de demi-vie de fluorescence du carré fabriqué à 51 μJ est multiplié d'un facteur 3 par rapport à celui fabriqué à 22 μJ . Afin de calculer le coefficient de diffusion de Cu^{2+} , les cinétiques de chaque microstructure ont été analysées selon un modèle de diffusion planaire proposé par Winnik *et al.*^{31,32}. Ce modèle suppose que l'extinction de la fluorescence en fonction du temps est principalement unidimensionnelle avec une progression du front de diffusion selon l'axe z . L'intensité de fluorescence en fonction du temps est alors donnée par la relation suivante :

$$I(t) = \frac{I_0}{L} \int_0^L \frac{dz}{1 + B\rho(z,t)} \quad (4)$$

Où I_0 et L correspondent respectivement à l'intensité initiale de fluorescence et à l'épaisseur de la microstructure. B est un paramètre lié à la réponse globale du système à l'état stationnaire ($B = I_0/I_{eq}-1$). Puisqu'on considère que les microstructures sont initialement incubées dans une solution d'ACN avec une concentration constante d'inhibiteurs, la condition aux limites appropriée pour le calcul de l'intégrale de l'équation (4) conduit à :

$$\rho(z,t) = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=odd}^{\infty} \frac{1}{n} \exp\left(-\left(\frac{n\pi}{2L}\right)^2 Dt\right) \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{2L} z\right) \quad (5)$$

Dans cette équation, D correspond au coefficient global de diffusion de l'inhibiteur dans le polymère. Les cinétiques expérimentales ont ainsi été modélisées par une méthode de minimisation des moindres carrés implémentée sur le logiciel Origin 9.0. La **Figure 26B** fait apparaître les courbes modélisées optimales. Le coefficient de diffusion D a une valeur de $2.02 \pm 0.04 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ pour les microstructures générées à $22 \mu\text{J}$ tandis que D est évalué à $0.79 \pm 0.05 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ pour les carrés fabriqués à $51 \mu\text{J}$. A titre de comparaison, des sphères de polymère à base de PEGDA/TMPTA (triméthylolpropane triacrylate) ont été fabriquées sous irradiation UV, et les coefficients de diffusion de la tétraméthylrhodamine dans ces structures ont été calculés en fonction de la proportion de monomère diacrylate/triacrylate³³. Dans ces matériaux moins denses que les nôtres, la diffusivité de la tétraméthylrhodamine ($M = 443 \text{ g/mol}$) a été amplifiée de 8 ordres de grandeur par rapport à la diffusivité du cuivre ($M = 63 \text{ g/mol}$) dans nos structures. Ceci soulignant le rôle fondamental de la densité de nœuds de réticulation dans le matériau final. Ainsi, la diffusivité des espèces à l'intérieur du matériau peut être régulée par un simple paramètre photonique. Nous pouvons également montrer que la géométrie des microstructures peut aussi être un levier pour réguler la dynamique de transport des inhibiteurs.

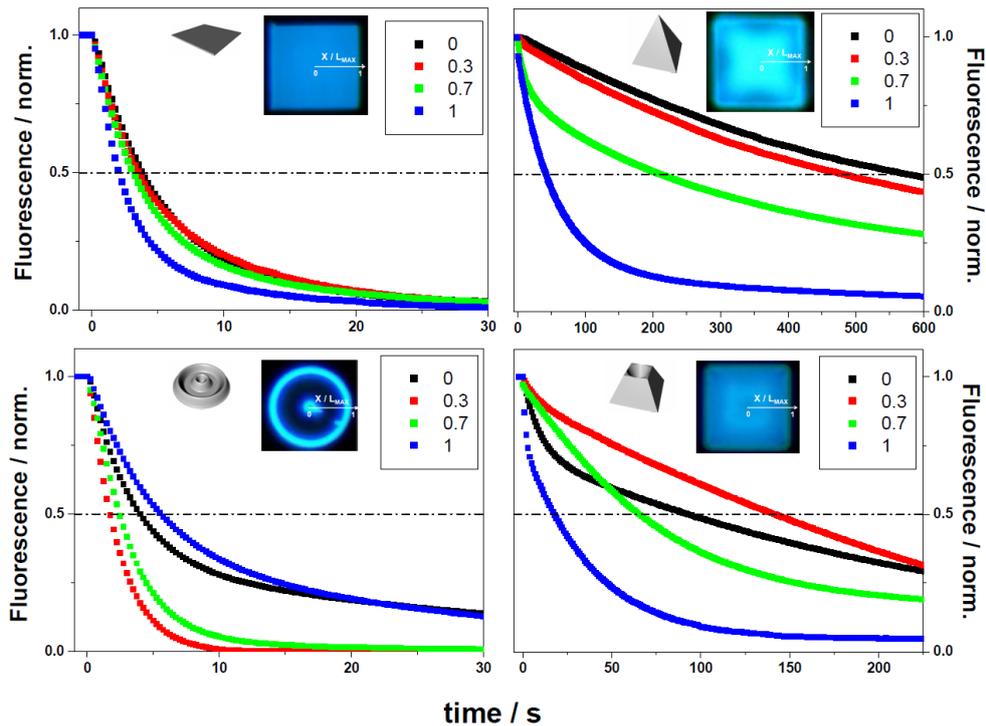


Figure 27. Cinétiques d'inhibition de fluorescence enregistrées à différents points x/L_{MAX} .

La **Figure 27** présente un panel de cinétiques d'inhibition enregistrées à différentes coordonnées latérales de différentes μ -structures 3D (cf. **Figure 28A**) : *i*) un carré de $20 \times 20 \mu\text{m}$ et de $1.5 \mu\text{m}$ d'épaisseur, *ii*) une pyramide à base de carré de $20 \times 20 \mu\text{m}$ et de $20 \mu\text{m}$ d'épaisseur, *iii*) une pyramide similaire avec une cavité en forme de cône de $5 \mu\text{m}$ de rayon et $7 \mu\text{m}$ de profondeur, *iv*) un disque intégrant 2 structures annulaires concentriques de $3 \mu\text{m}$ de hauteur et de rayons de 3 et $10 \mu\text{m}$ consécutivement. La dynamique d'inhibition a été suivie en fonction du temps et d'une coordonnée latérale réduite de l'objet, x/L , du centre ($x = 0$) à l'extrémité ($x = L_{MAX}$). Le temps de demi-vie associé à chaque cinétique a été mesuré et reporté sous forme d'historgramme en fonction du x/L_{MAX} correspondant. Ainsi le profil des dynamiques de diffusion suivant la 'topographie' latérale de chaque μ -structure est représenté en **Figure 28C**. De manière équivalente, la progression du front de diffusion à l'intérieur de chaque objet a été suivie par imagerie de fluorescence comme illustré en **Figure 28B**.

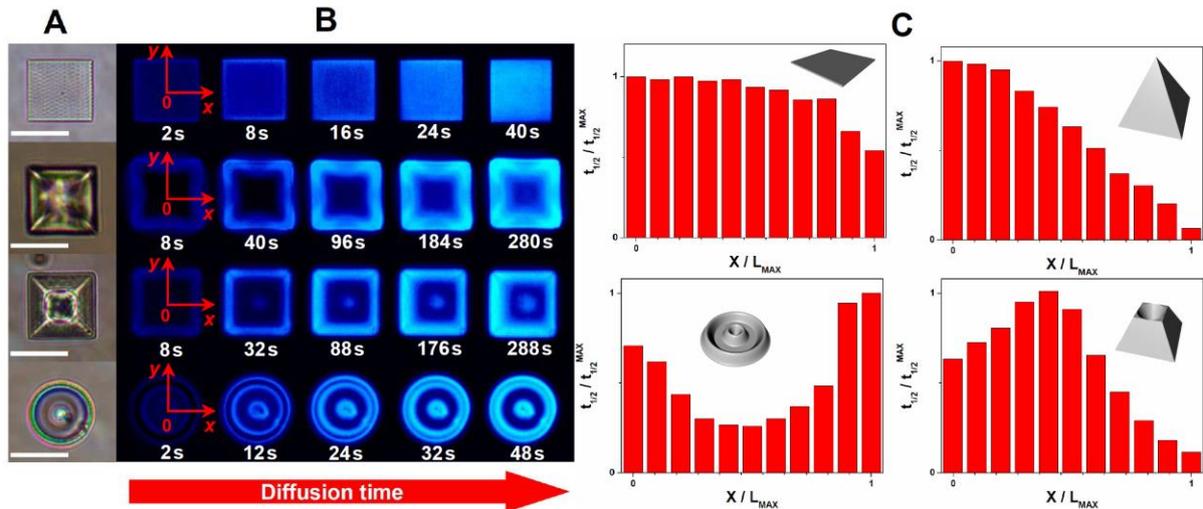


Figure 28. *A. Images par transmission sous microscope de différentes microstructures incubées dans une solution d'ACN (Barre d'échelle : 20 μm). B. Profils différentiels de fluorescence ($I_0(x,y) - I_t(x,y)$) en fonction du temps de diffusion pour chaque microstructure. C. Temps de demi-vie de fluorescence normalisés en fonction des coordonnées x normalisées pour chaque micro-objet (le repère xy est présenté sur l'image B).*

Comme indiqué précédemment, la valeur du $t_{1/2}$ de la μ -structure carré est quasiment invariante le long de l'axe x . Par contre, cette invariance disparaît dès lors que l'on introduit du relief avec, en particulier, un changement important des cinétiques de diffusion. Par exemple, les structures pyramidales conduisent à des réactions d'inhibition se propageant d'une manière concentrique de l'extrémité vers le centre à cause de l'augmentation d'épaisseur quand x/L_{MAX} diminue. Pour la pyramide présentant une cavité, nous constatons que le temps de demi-vie atteint un maximum à mi-chemin de l'axe x puis diminue progressivement en allant vers le centre, ceci est évidemment en accord avec la topologie de la microstructure dont l'épaisseur diminue dans cette zone. On peut ainsi conclure que le temps de demi-vie et donc la dynamique d'inhibition le long de l'axe x dépendent de l'épaisseur et donc de la topologie en z de la structure. Enfin, en ce qui concerne le disque intégrant deux anneaux concentriques, nous pouvons observer une accélération puis une décélération de la dynamique d'inhibition du centre vers l'extrémité avec deux maxima pour $t_{1/2}$ à $x \approx 0$ et $x \approx L_{MAX}$. Nous avons ainsi démontré qualitativement que la dynamique de diffusion au sein de chaque μ -structure peut être modulée localement en changeant la géométrie de l'objet 3D.

III.9 Conclusion.

Nous avons ainsi cartographié les propriétés électroniques, électrochimiques et photophysiques d'une série de triarylamines branchées associant différents groupements donneurs (D) avec des fonctions cétones comme groupes accepteurs (A) permettant de favoriser le croisement intersystème (ISC). A travers ce jeu de combinaison de groupements D et A, nous avons montré que la population d'états triplets réactifs pouvait être régulée par la polarité du milieu avec des conséquences importantes sur la photoréactivité. Il apparaît que **AMO** présente les meilleures performances en photoamorçage cationique mais surtout radicalaire avec une efficacité en photoinitiation multipliée par plus d'un ordre de grandeur par rapport à ses homologues. Nous avons utilisé cette propriété pour démontrer le potentiel applicatif de **AMO** en microfabrication à un photon. Cette photoréactivité comparée à 1PA a été généralisée à 2PA. En outre, nous avons montré que le mécanisme de photopolymérisation 2PA permettait l'intégration covalente d'un sous-produit fluorescent du photoamorceur **AMS** permettant, en particulier, de fabriquer de μ -objets fluorescents et perméables. Nous avons mis à profit ces deux propriétés originales pour rationaliser la dynamique de transport 'topo' régulée au sein de μ -structures fabriquées par stéréolithographie 3D.

Références.

- (1) Malval, J.-P.; Jin, M.; Morlet-Savary, F.; Chaumeil, H.; Defoin, A.; Soppera, O.; Scheul, T.; Bouriau, M.; Baldeck, P. L. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3411-3420.
- (2) Jacquemin, D.; Wathelet, V.; Perpète, E. A.; Adamo, C. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 2420-2435.
- (3) Terenziani, F.; Katan, C.; Badaeva, E.; Tretiak, S.; Blanchard-Desce, M. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4641-4678.
- (4) Valeur, B. *Molecular Fluorescence : Principles and Applications*; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2001.
- (5) Mataga, N.; Kaifu, Y.; Koizumi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1955**, *28*, 690-691.
- (6) Lippert, E. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. (Z. Elektrochem.)* **1957**, *61*, 962.
- (7) Katan, C.; Terenziani, F.; Mongin, O.; Werts, M. H. V.; Porrès, L.; Pons, T.; Mertz, J.; Tretiak, S.; Blanchard-Desce, M. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3024-3037.
- (8) Montalti, M.; Credi, A.; Prodi, L.; Gandolfi, M. T. *Handbook of Photochemistry, Third Ed.*; CRC Press: Boca Raton, 2006.
- (9) Creason, S. C.; Wheeler, J.; Nelson, R. F. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 4440-4446.
- (10) Sreenath, K.; Suneesh, C. V.; Ratheesh Kumar, V. K.; Gopidas, K. R. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3245-3251.
- (11) Schaub, T. A.; Mekelburg, T.; Dral, P. O.; Miehlich, M.; Hampel, F.; Meyer, K.; Kivala, M. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 3264-3269.
- (12) Chiu, K. Y.; Su, T. X.; Li, J.; Lin, T.-H.; Liou, G. S.; Cheng, S.-H. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *575*, 95-101.
- (13) Yurchenko, O.; Freytag, D.; zur Borg, L.; Zentel, R.; Heinze, J.; Ludwigs, S. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 30-39.
- (14) *Radiation Curing in Polymer Science and Technology: Fundamentals and Methods*; Fouassier, J. P.; Rabek, J. F., Eds.; Springer-Verlag: New-York, 2002; Vol. 3.
- (15) Fischer, H.; Radom, L. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 1340-1371.
- (16) Shirai, M.; Tsunooka, M. *Prog. Polym. Sci.* **1996**, *21*, 1-45.
- (17) Ligon, S. C.; Husár, B.; Wutzel, H.; Holman, R.; Liska, R. *Chemical reviews* **2014**, *114*, 557-589.
- (18) Kirchgessner, M.; Sreenath, K.; Gopidas, K. R. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9849-9852.
- (19) Fouassier, J. P.; Lalevée, J. *Photoinitiator for Polymer Synthesis-Scope, Reactivity and Efficiency*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.: Weinheim, 2012.
- (20) Ligon, S. C.; Liska, R.; Stampfl, J.; Gurr, M.; Mülhaupt, R. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 10212-10290.
- (21) Bardinal, V.; Reig, B.; Camps, T.; Daran, E.; Doucet, J. B.; Turck, C.; Malval, J. P.; Lougnot, D. J.; Soppera, O. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 051114-3.
- (22) Jradi, S.; Soppera, O.; Lougnot, D. J.; Bachelot, R.; Royer, P. *Opt. Mater.* **2009**, *31*, 640-646.
- (23) Soppera, O.; Turck, C.; Lougnot, D. J. *Opt. Lett.* **2009**, *34*, 461-463.
- (24) Lin, T.-C.; He, G. S.; Prasad, P. N.; Tan, L.-S. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 982-991.
- (25) Beljonne, D.; Wenseleers, W.; Zojer, E.; Shuai, Z.; Vogel, H.; Pond, S. J. K.; Perry, J. W.; Marder, S. R.; Brédas, J. L. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 631-641.
- (26) Rumi, M.; Ehrlich, J. E.; Heikal, A. A.; Perry, J. W.; Barlow, S.; Hu, Z.; McCord-Maughon, D.; Parker, T. C.; Röckel, H.; Thayumanavan, S.; Marder, S. R.; Beljonne, D.; Brédas, J.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9500-9510.
- (27) Belqat, M.; Wu, X.; Gomez, L. P. C.; Malval, J.-P.; Dominici, S. b.; Leuschel, B.; Spangenberg, A.; Mougín, K. *Add. Manufact.* **2021**, *47*, 102232.

- (28) LaFratta, C. N.; Fourkas, J. T.; Baldacchini, T.; Farrer, R. A. *Angew. Chem. Int. ed* **2007**, *46*, 6238-6258.
- (29) Baldacchini, T.; LaFratta, C. N.; Farrer, R. A.; Teich, M. C.; Saleh, B. E. A.; Naughton, M. J.; Fourkas, J. T. *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 6072-6076.
- (30) Khitous, A.; Lin, C.-F.; Kameche, F.; Zan, H.-W.; Malval, J.-P.; Berling, D.; Soppera, O. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4*, 8770-8780.
- (31) Masoumi, Z.; Stoeva, V.; Yekta, A.; Pang, Z.; Manners, I.; Winnik, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *261*, 551-557.
- (32) Lu, X.; Manners, I.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1917-1927.
- (33) Russell, R. J.; Axel, A. C.; Shields, K. L.; Pishko, M. V. *Polymer* **2001**, *42*, 4893-4901.

CHAPITRE IV :

**Tétrazoles ‘Photo Clickables’ à 2PA pour la
Fonctionnalisation ‘Spatio’ Contrôlée de
Surfaces.**

IV.1 Structures moléculaires des tétrazoles et mécanisme de réaction.

Le troisième objectif de mes travaux s'appuie sur les propriétés du confinement spatial que propose l'activation à deux photons pour venir déclencher de manière spatio-contrôlée des réactions de fonctionnalisation sur des surfaces spécifiques intégrant des fonctions C=C type acrylate par exemple.

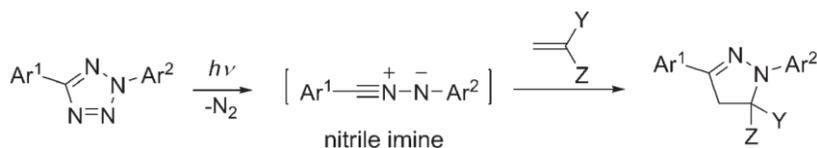


Figure 1. Mécanisme d'addition de la fonction tétrazole sur une double liaison.

Cette stratégie s'appuie sur l'utilisation de chromophores 2PA de la famille des tétrazoles. En effet, les propriétés 'photo click' de ce module moléculaire sont connues depuis une quarantaine d'années grâce aux travaux de Huisgen¹ sur la cycloaddition 1,3 dipolaire du 2,5-diphényltétrazole sur le méthyl crotonate. Le schéma général de la photoréaction est représenté sur la **Figure 1**. Le mécanisme photoinduit s'appuie, en particulier, sur la formation d'un intermédiaire de type nitrile imine qui s'additionne très facilement et de manière régiosélective²⁻⁴ sur des fonctions C=C conduisant de manière quasi-quantitative à des chromophores de la famille des pyrazolines greffées sur la surface d'étude. Ces dérivés sont, d'une part, fluorescents en milieu aqueux ($\Phi_{fluo} \sim 0.2$) et peuvent présenter, d'autre part, de nombreuses propriétés bioactives incluant des activités anticancéreuses, antivirales ou antibactériennes. Le groupe de recherche du Prof. Qing Lin²⁻⁶ a largement démontré le potentiel applicatif de ces tétrazoles photoactifs en chimie bio-orthogonale pour sonder spécifiquement l'activité de cellules vivantes par marquage photoinduit. Ceci sans effet mutagène. Ainsi, cette nouvelle stratégie d'encodage utilisant de 'petits' fluorophores a permis de rendre compte très finement et *in vivo* des dynamiques de réactions enzymatiques de type phosphorylation, glycosylation, acétylation de protéines clés dans l'activité neuronale⁷. Soulignons que ces analyses dynamiques sont usuellement impossibles par les méthodes standards de marquage fluorescent utilisant les GFPs (Green Fluorescent Proteins) dont les dimensions (~ 25 kDa) interfèrent sur les mécanismes sondés. Plus récemment, le groupe de Lin en collaboration avec celui de Prasad⁶ a étendu les propriétés de cette plateforme tétrazoles à l'activation biphotonique en développant une série de tétrazoles

conjugués intégrant des noyaux naphthalènes comme relais électroniques substitués par des groupes donneurs et accepteurs (cf. **Figure 2**).

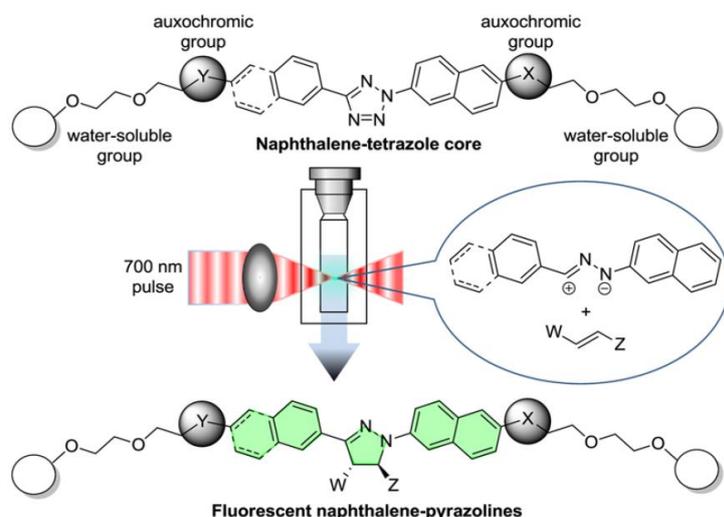


Figure 2. Activation biphotonique du tétrazole conjugué intégrant un noyau naphthalène.

Les sections 2PA de ces composés sont relativement faibles ($\delta_{740 \text{ nm}} \approx 4 \text{ à } 40 \text{ GM}$) mais ceci est largement contrebalancé par l'efficacité de la photoréaction. Ainsi, en milieu physiologique, il a été possible de marquer localement une population de cellules animales vivantes par excitation 2PA. A titre d'illustration, la **Figure 3B** montre différents clichés d'images de fluorescence obtenues par microscopie confocale et enregistrées à différents stades de ce marquage 2PA obtenu par balayage laser d'une surface rectangulaire de $100 \times 60 \mu\text{m}$. La fluorescence des pyrazolines greffées permet d'imager progressivement les cellules avec un taux de greffage maximum atteint en moins d'une minute.

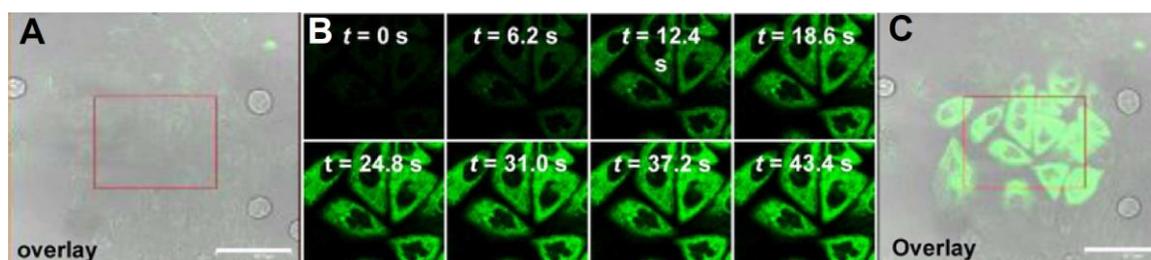


Figure 3. A et C. Image optique et de fluorescence d'une population de cellules d'ovaires de hamsters de chine (CHO cells) avant et après excitation à 2PA (exc. 700 nm). B. Image de fluorescence de la zone pendant différents temps de balayage laser IR. (Fluorescence enregistrée $\lambda_{exc.} : 405 \text{ nm}$).

La **Figure 3C** qui couple les images optiques par transmission et de fluorescence démontre le caractère ‘spatio’ contrôlé du marquage 2PA puisque ce greffage reste globalement localisé dans la zone balayée à 2PA.

Ce mode de greffage photoinduit peut facilement être orienté afin de venir tapisser localement la surface de μ -objets 2D ou 3D à condition que celle-ci intègre des fonctions C=C. Or avec la photopolymérisation 2PA utilisant des acrylates comme monomère, nous nous trouvons exactement dans ce cas de figure puisque les surfaces de polyacrylate μ -structuré constitue un ‘gisement’ de fonctions acrylates non exploitées. A ce titre, le groupe de Fourkas⁸ a judicieusement utilisé ces fonctions acrylates ‘latentes’ pour réaliser de la post fonctionnalisation de surface de μ -objets 3D. La **Figure 4A** représente, par exemple, une μ -chaîne en polyacrylate fabriquée par stéréolithographie 2PA puis recouverte d’un coating d’or qui a été généré par une simple réaction redox.

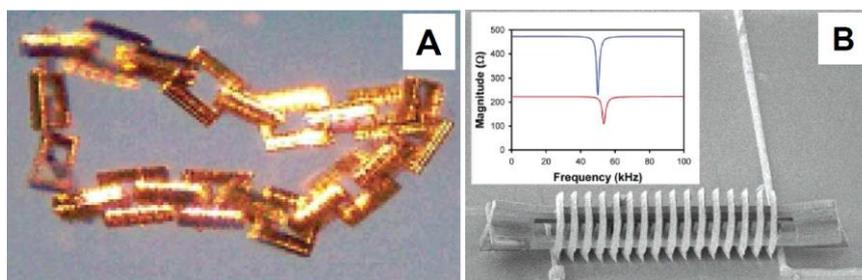


Figure 4. *A. μ -chaîne de polyacrylate de 70 μ m de long fabriquée par 2PA et recouverte d’un film d’or par dépôt chimique redox. B. μ -bobine à induction de 100 μ m de longueur composée : i) D’un noyau de fer doux ii) D’un μ -solénoïde en polyacrylate fabriqué par 2PA et recouvert d’un dépôt métallique de cuivre. Inset : Réponse magnétique de la μ -bobine en fonction de la fréquence.*

En effet, après μ -fabrication et nettoyage de la structure à l’éthanol, l’échantillon a d’abord été incubé dans une solution alcoolique d’éthylènediamine pour promouvoir une réaction d’addition de Michael sur les fonctions C=C de surface permettant de générer des fonctions –NH₂ en surface. Après rinçage, le même échantillon est alors immergé dans une solution aqueuse de AuCl₄ conduisant à la réduction des ions Au⁴⁺ et un dépôt d’or en surface. Ce procédé peut se généraliser à d’autres métaux. Par exemple, ce même groupe a fabriqué une μ -bobine à induction (Inductance : L ~ nH) constituée d’un noyau de fer doux autour duquel est enroulé un μ -solénoïde en polyacrylate fabriqué par 2PA et recouvert d’une couche de cuivre générée par un procédé redox équivalent utilisant, cette fois ci, des sels de cuivre (II) (**Figure 4B**). Ainsi, nous pouvons voir qu’en mettant à profit la présence de fonctions acrylates en surface des μ -objets et les associant au greffage ‘photoclick’ autorisé par la

plateforme moléculaire de tétrazoles 2PA, nous avons la possibilité d'implémenter de la fonctionnalité à nos μ -objets. Soulignons que l'objectif global de ce projet dans lequel s'inscrivent les résultats présentés dans ce troisième chapitre consiste à élaborer un μ -senseur multiplexé par fonctionnalisation matricielle de μ -objets (**Figure 5A**) à partir d'une série de sondes tétrazoles 2PA intégrant un module moléculaire de reconnaissance spécifique⁹ à différents cations de métaux tels que Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} (**Figure 5B**).

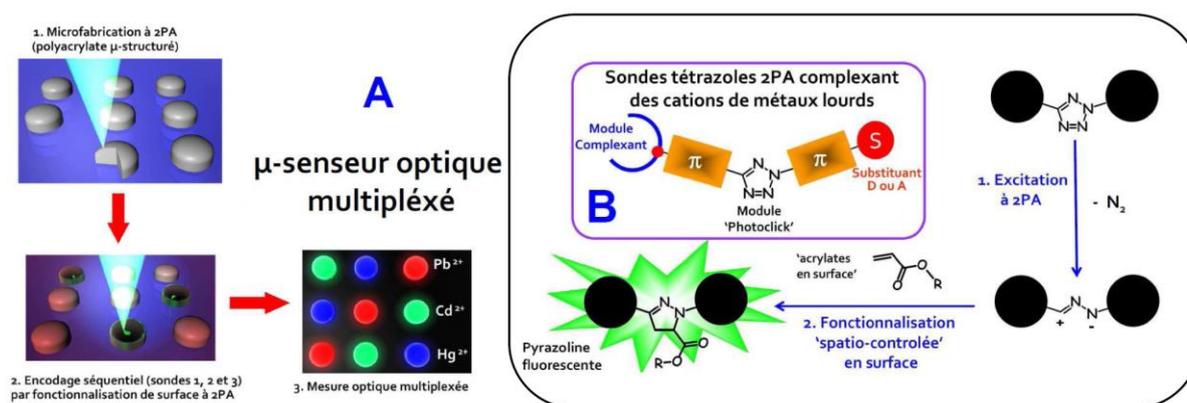


Figure 5. A. Séquences de fabrication d'un μ -senseur multiplexé. B. Principe de fonctionnement d'une série de sondes tétrazoles complexant des cations de métaux lourds.

Dans ce contexte, mon activité de recherche a été de faire la preuve du concept de la fonctionnalisation 2PA de tétrazoles sur des μ -structures polyacrylates. Ceci sur la base d'une série de tétrazoles inspirés des travaux de Prasad⁶ et sans module de reconnaissance moléculaire pour l'instant. Cette série de tétrazoles dont les structures sont présentées en **Figure 6** a été synthétisée par Nicolas Fournier-Le Ray, doctorant dans le groupe du Dr. Jean-Luc Fillaut à l'Institut de Sciences Chimiques de Rennes (cf. **Annexe II.3**).

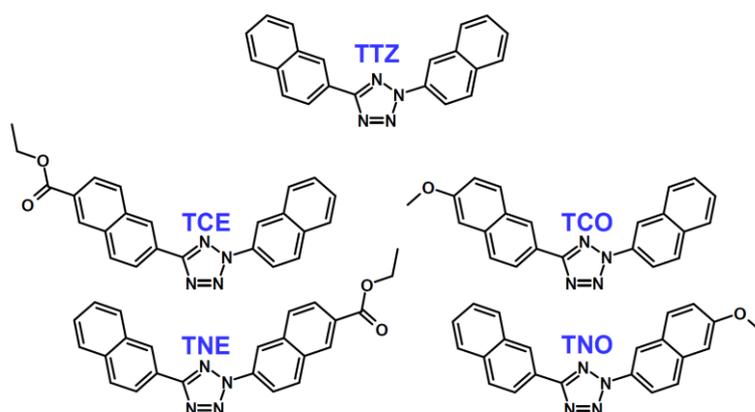


Figure 6. Structures moléculaires des cinq tétrazoles étudiés.

Dans cette série, le motif moléculaire commun est le chromophore référence **TTZ** avec en position 3 ou 7 des noyaux naphthalènes un groupement ester (accepteur) ou méthoxy (donneur). Nous allons donc décrire les propriétés photophysiques de cette série.

IV.2 Propriétés photophysiques des dérivés tétrazoles.

Les spectres d'absorption des chromophores ont été enregistrés dans le dichlorométhane (DCM) et sont représentés en **Figure 7**.

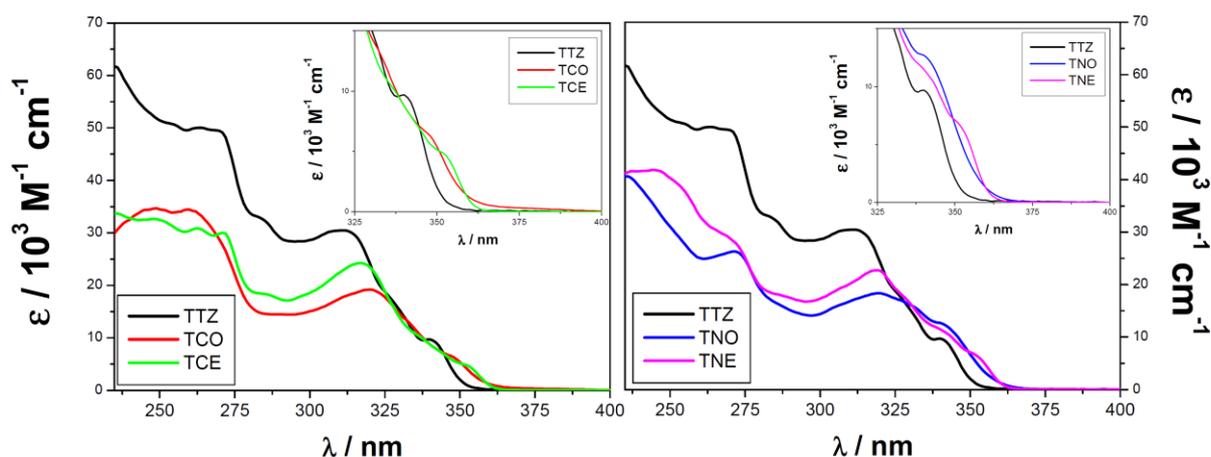


Figure 7. Spectres d'absorption des tétrazoles dans le DCM.

Le spectre d'absorption de **TTZ** (tétrazole modèle) est très structuré. On peut observer une large bande localisée entre 300 et 360 nm avec un λ_{\max} à 310 nm pour un ϵ_{\max} de $30480 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Un léger épaulement est également discernable à 340 nm. Au vu de la structure moléculaire de nos tétrazoles, le chromophore **TTZ** présente la plus haute symétrie de la série avec deux noyaux naphthalènes 'quasi-équivalents'. L'effet du substituant sur un des naphthalènes va conduire à une rupture de cette 'quasi-équivalence' avec une meilleure discrimination des transitions impliquant chaque noyau aromatique. On constate alors que la présence du substituant méthoxy ou ester conduit : *i*) à une diminution en intensité de la large bande localisée à 300-360 nm *ii*) à un déplacement bathochrome de cette bande. Ces tétrazoles sont également fluorescents, ce qui va nous renseigner sur la valeur des énergies de l'état S_1 . La **Figure 8** représente les spectres normalisés d'absorption et de fluorescence et le **Tableau 1** regroupe les données spectroscopiques correspondantes.

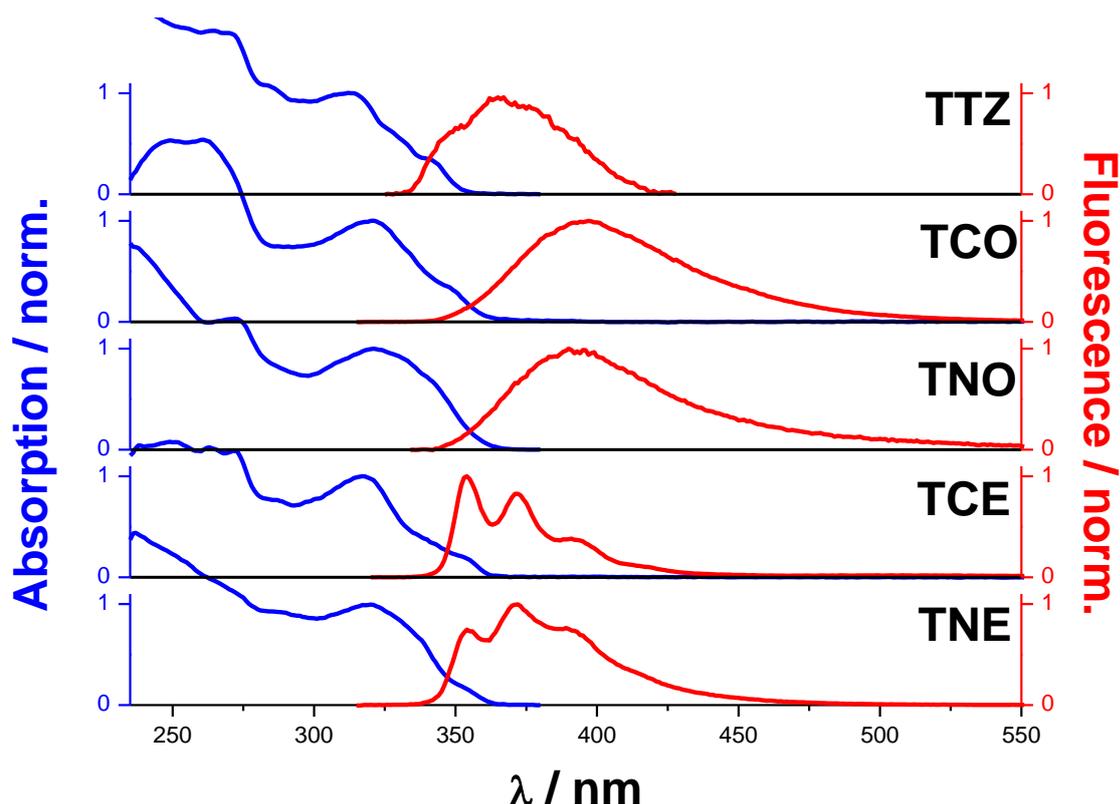


Figure 8. Spectres d'absorption et de fluorescence normalisés des tétrazoles dans le DCM.

	λ_{abs} / nm	ϵ_{abs} / $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	E_{00} / eV	λ_{fluo} / nm	Φ_{fluo}
TTZ	<u>313</u> / 328 ^s / 341 ^s	30.5 / 16.8 / 9.7	3.60	367	0.009
TCO	<u>320</u> / 349 ^s	19.2 / 6.3	3.44	395	0.210
TNO	<u>321</u> / 343 ^s	18.4 / 12.5	3.47	392	0.025
TCE	<u>317</u> / 353 ^s	24.3 / 4.9	3.52	354	0.091
TNE	<u>320</u> / 338 ^s / 354 ^s	22.7 / 11.5 / 5.5	3.53	354	0.075

Tableau 1. Propriétés spectroscopiques des tétrazoles dans le DCM.

De la même manière que son spectre d'absorption, le spectre de fluorescence de **TTZ** est structuré et révèle surtout un effet miroir par rapport au spectre d'absorption comme représenté en **Figure 9**. Cet effet spectral permet raisonnablement de positionner la transition S_0 - S_1 et d'évaluer l'énergie de l'état singulet à 3.60 eV pour **TTZ**. Cette même opération peut être généralisée pour les composés **TCE** et **TNE** dont les spectres d'émission présentent également une forte structuration vibrationnelle et un faible déplacement de Stokes (Δ_{ST}) en milieu polaire (DCM).

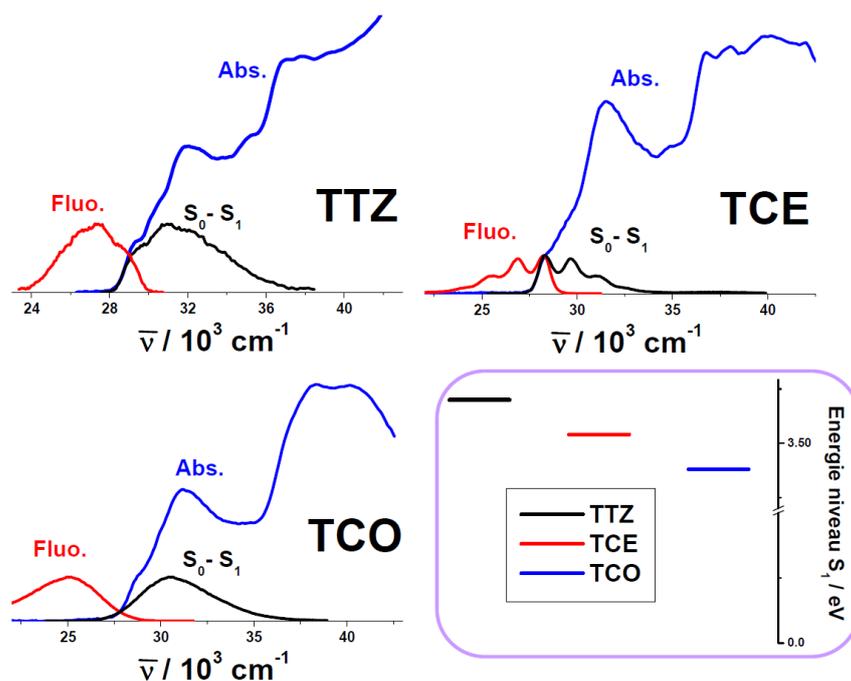


Figure 9. Exemple d'analyses spectrales par effet miroir pour mesurer l'énergie de l'état S_1 .

Ainsi le substituant ester sur le fragment naphthalène abaisse légèrement l'énergie de l'état S_1 de ~ 0.05 eV (cf. **Tableau 1**) avec un spectre d'émission structuré mais distinct de celui de **TTZ**. Cette différence semble indiquer une localisation de l'excitation sur le noyau naphthalène substitué (ester et tétrazole). Dans le cas des tétrazoles **TCO** et **TNO** intégrant un groupement donneur (méthoxy), l'effet miroir est moins prononcé, la bande de fluorescence perd sa structuration vibrationnelle et se décale vers les grandes longueurs d'onde. Ces effets sont caractéristiques d'une relaxation électronique bien plus prononcée que pour les autres tétrazoles. Cette relaxation peut s'expliquer par un transfert de charge amplifié au sein du fragment naphthalène substitué avec la fonction méthoxy comme groupement donneur et le noyau tétrazole comme groupement accepteur d'électron. Pour ces deux chromophores, l'énergie d'état S_1 est alors abaissée de plus de 0.15 eV par rapport à celle de **TTZ**. La plupart de nos tétrazoles sont très peu émissifs avec des rendements quantiques inférieurs à 0.1 (**Tableau 1**). Cette faible fluorescence indique clairement la présence d'autres voies de désactivation non radiatives de l'état S_1 faisant compétition à la fluorescence. Une exception apparaît pourtant : **TCO** qui présente un Φ_{fluo} significatif de 0.21 dans le DCM. Nous allons voir que cette singularité en émissivité va directement être corroborée par une plus faible réactivité de **TCO** par rapport à ses homologues.

IV.3 Réactions de photocycloaddition 1,3 dipolaire activées à 1PA en solution.

La photoréaction de cycloaddition de nos tétrazoles sur des fonctions acrylates a été suivie par absorption UV-visible et par fluorescence en irradiant les chromophores à 310 nm dans le dichlorométhane. Pour ceci, un large excès (1000 eq.) d'un monomère triacrylate (**PETA**) a été introduit comme réactif dans le milieu. La **Figure 10** illustre l'évolution des spectres d'absorption de chaque composé en fonction du temps d'irradiation.

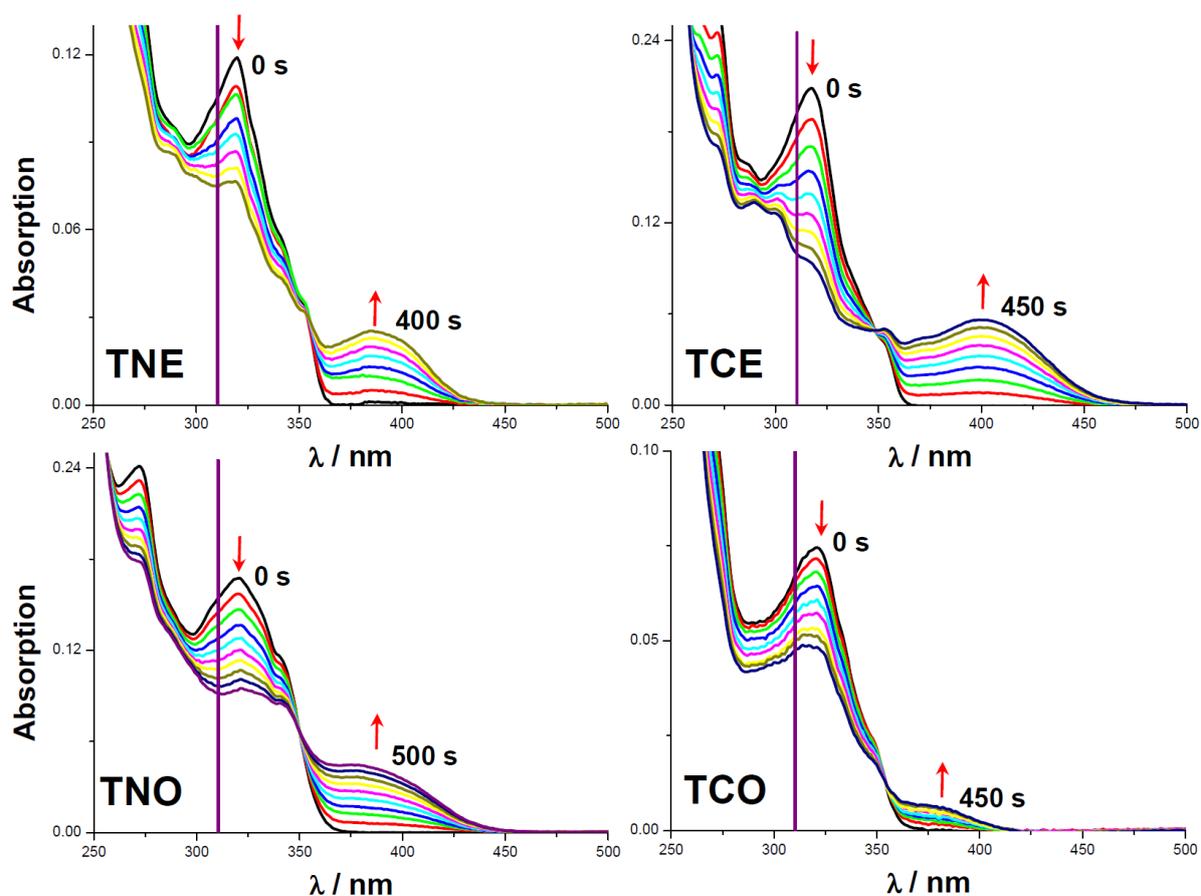


Figure 10. Evolution des spectres d'absorption des chromophores en présence de 1000 eq. de **PETA** dans le DCM ($\lambda_{irr.} = 310$ nm).

Les spectres d'absorption de tous les tétrazoles évoluent de manière comparable avec : *i*) la diminution de la bande d'absorption centrée entre 300 et 350 nm. *ii*) la croissance d'une nouvelle bande localisée entre 350 et 450 nm correspondant à une bande caractéristique d'un photoproduit : la pyrazoline. L'existence de points isobestiques au cours de la phototransformation suggère une réaction en équilibre. Alors que l'évolution spectrale est globalement équivalente pour tous nos systèmes, des différences dans les vitesses de réaction

peuvent être mises en évidence. En effet, pour comparer l'efficacité relative de la photoréaction sur cette série de tétrazoles, nous avons mesuré la vitesse initiale de disparition des chromophores (k_0) que l'on peut évaluer en utilisant l'équation suivante :

$$k_0 = \left(\frac{dA_{MAX}}{dt} \right)_0 \frac{1}{\epsilon_{MAX}(1 - 10^{-A_0})}$$

Dans cette équation, $(dA/dt)_0$ correspond à la pente à l'origine de la courbe d'évolution de l'absorbance à λ_{MAX} de chaque tétrazole au cours de la photoréaction, A_0 est l'absorbance initiale à λ_{irr} . et ϵ_{MAX} est le coefficient d'extinction molaire à λ_{MAX} du tétrazole. Nous faisons également l'hypothèse que les ϵ des produits formés sont négligeables à λ_{MAX} , ce qui semble raisonnable au regard des spectres d'excitation des pyrazolines que nous décrirons plus loin (**Figure 14**). La **Figure 11** représente l'histogramme des k_0 pour chaque composé permettant de comparer la performance de la photoréaction dans notre série.

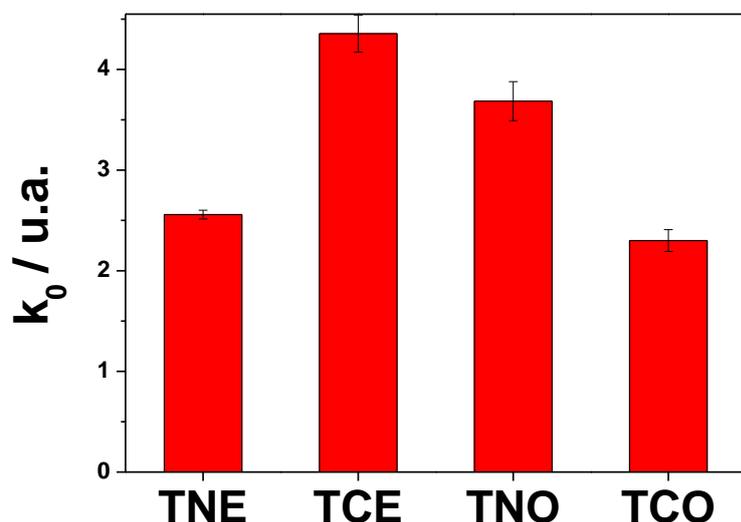


Figure 11. Histogramme des vitesses initiales de photoréaction pour chaque composé (Solvant : DCM).

Nous pouvons constater que deux groupes de tétrazoles se distinguent au regard des dynamiques initiales de photoréaction : (TCE, TNO) et (TCO, TNE). Cette classification semble faire écho à la polarité des intermédiaires nitriles imines correspondants et de leur stabilité dans le solvant. Par exemple, la **Figure 12** présente la structure de ces intermédiaires pour TCO et TNE. Nous pouvons voir que le substituant donneur de TCO est associé au substituant nitrile imine portant la charge positive. Réciproquement, le substituant accepteur de TNE est conjugué avec la partie du nitrile imine chargée négativement. Ces configurations électroniques tendent à amplifier le moment dipolaire de ces composés D- π -A.

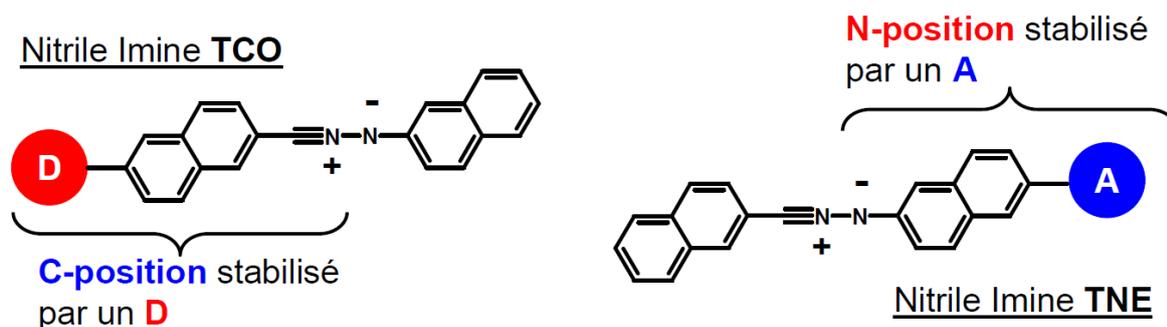


Figure 12. Effet du substituant sur la stabilisation de l'intermédiaire nitrile imine.

De plus, suivant la nature du solvant, la stabilisation de ces intermédiaires réactionnels peut conduire à une réduction de leur réactivité vis-à-vis de la réaction d'addition sur les liaisons C=C. Pour valider cette hypothèse, nous avons comparé les vitesses de photoréaction pour **TCE** et **TCO** dans trois solvants de polarités distinctes : l'hexane (apolaire), le dichlorométhane (polaire), l'acétonitrile (très polaire). Notons que les nitriles imines de **TCE** et **TCO** ont vraisemblablement des moments dipolaires différents du fait de leur configuration électronique distincte (**Figure 13B**). L'histogramme des k_0 est représenté en **Figure 13A**.

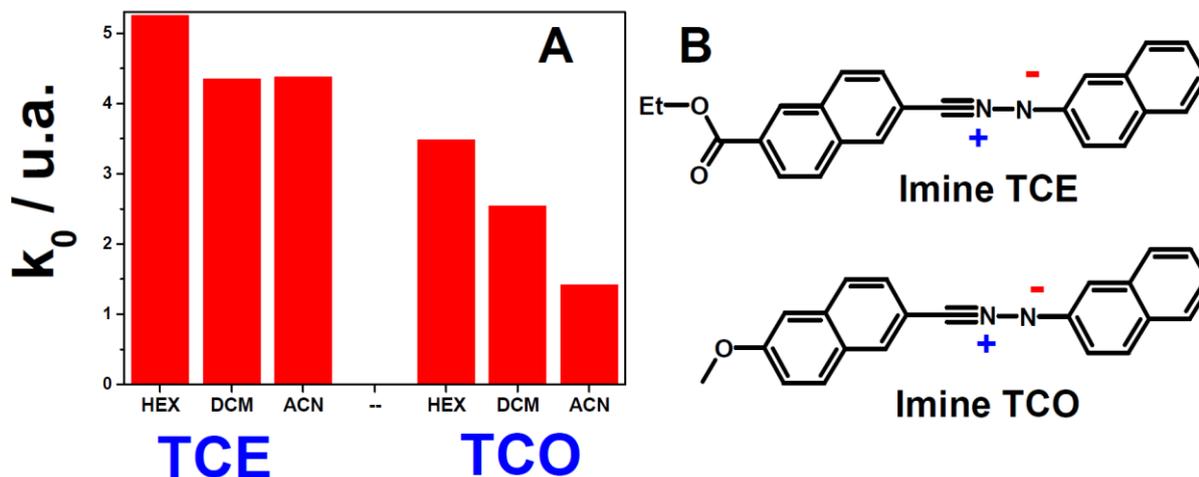


Figure 13. A. Effet de la polarité du solvant sur les vitesses initiales de photoréaction de **TCE** et **TCO**. B. Structures des intermédiaires imines.

Ainsi, il apparaît clairement un effet distinct de la polarité du solvant sur la photoréactivité des deux tétrazoles. **TCE** semble peu sensible à la polarité du solvant avec une légère diminution de sa photoréactivité en allant de l'hexane à l'acétonitrile (-16 %). Par contre pour **TCO** la diminution est bien plus forte (- 60 %) confirmant une forte sensibilité à la polarité du milieu. Cet effet de la polarité du solvant confirmant la stabilisation du nitrile imine de

TCO du fait d'un moment dipolaire plus marqué. Cette médiation de la polarité du solvant est à l'origine de la perte en photoréactivité du tétrazole.

Toutes les photoréactions observées conduisent à la production de dérivés pyrazolines très fluorescents et dont la dernière bande d'absorption est localisée entre 375 et 475 nm. Notons que cette fenêtre spectrale est transparente aux tétrazoles initiaux ce qui permet de suivre le degré d'avancement de la photocycloaddition sans le perturber. La **Figure 14** superpose les spectres de fluorescence des pyrazolines ainsi que leurs spectres d'excitation respectifs.

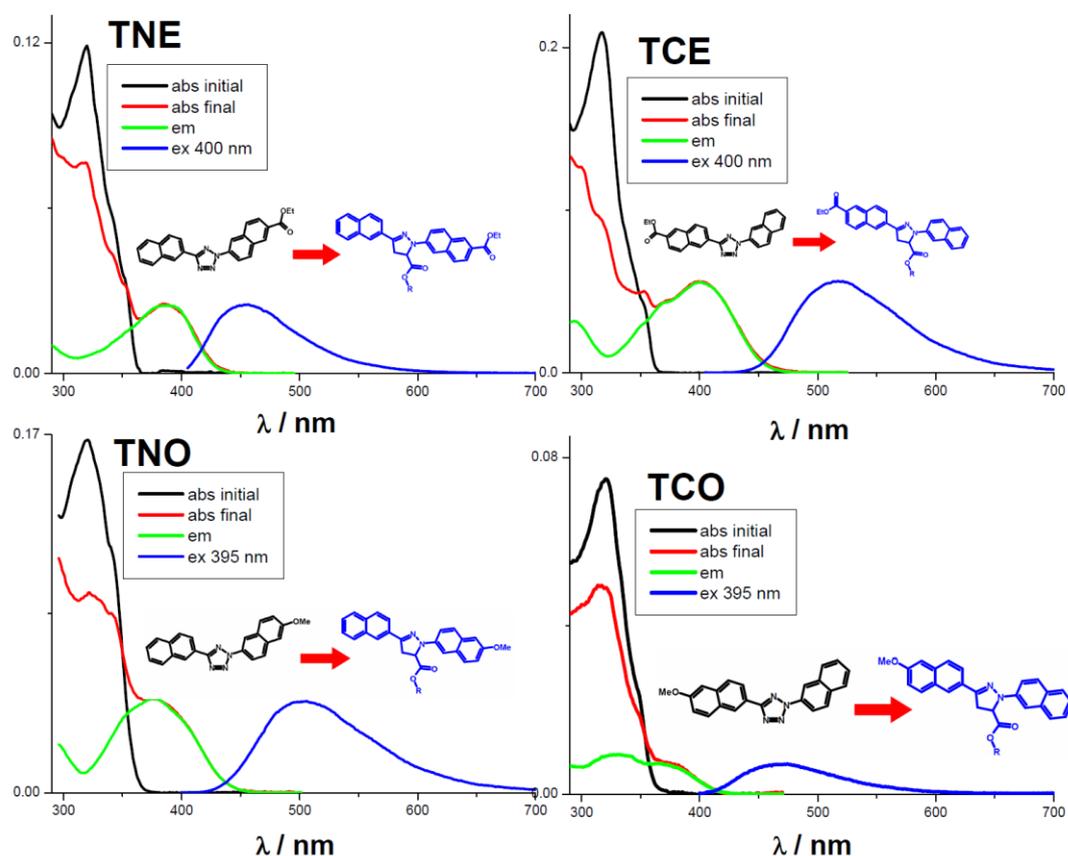


Figure 14. Spectre d'absorption initial (noir) et final (rouge) de chaque mélange photolysé. Spectre de fluorescence (bleu) de chaque pyrazoline et spectre d'excitation correspondant (vert) ajusté au spectre d'absorption final (Solvant : DCM).

Ces spectres d'excitation permettant également d'évaluer la contribution à l'absorption des pyrazolines fluorescents formées sur le spectre d'absorption du mélange final comme représenté en **Figure 14**. Le **Tableau 2** regroupe les données spectroscopiques de ces chromophores photogénérés. Malgré le large excès de **PETA** initialement introduit (1000 eq.) qui peut potentiellement conduire à un quenching des fluorophores générés, nous avons

constaté que toutes ces pyrazolines sont très fluorescentes avec des rendements quantiques supérieurs à ~ 0.5 .

	λ_{abs} / nm	E_{00} / eV	Δ_{ST} cm^{-1}	λ_{fluo} / nm	Φ_{fluo}
TCO-p	365	3.02	6120	470	0.47
TNO-p	376	2.88	6715	503	0.62
TCE-p	400	2.75	5620	516	0.86
TNE-p	387	2.97	3765	453	0.74

Tableau 2. Propriétés spectroscopiques des pyrazolines dans le DCM (*PETA* ~ 1 mM).

Il est à noter que les déplacements de Stokes ($\Delta_{ST} = \nu_{abs} - \nu_{fluo}$) sont plus élevés pour les pyrazolines avec le substituant méthoxy qu'avec le substituant ester. Ici aussi, cet effet est caractéristique d'une relaxation par transfert de charge intramoléculaire conduisant à un état excité plus plan et fortement émissif de type ICT¹⁰ (Intramolecular Charge Transfer). Dans tous les cas, la très forte émissivité de ces pyrazolines va être utilisée pour comparer l'efficacité relative de chaque réaction de cycloaddition déclenchée à 2PA sur toute la série.

IV.4 Photoactivation 2PA des réactions de cycloaddition 1,3 dipolaire en solution.

Les travaux de Prasad⁶ sur une série de tétrazoles de structure comparable à la notre ont montré que les sections efficaces 2PA (δ) de ces dérivés étaient faibles avec des valeurs entre 5 et 45 GM mesurées à 700 nm (**Figure 15**).

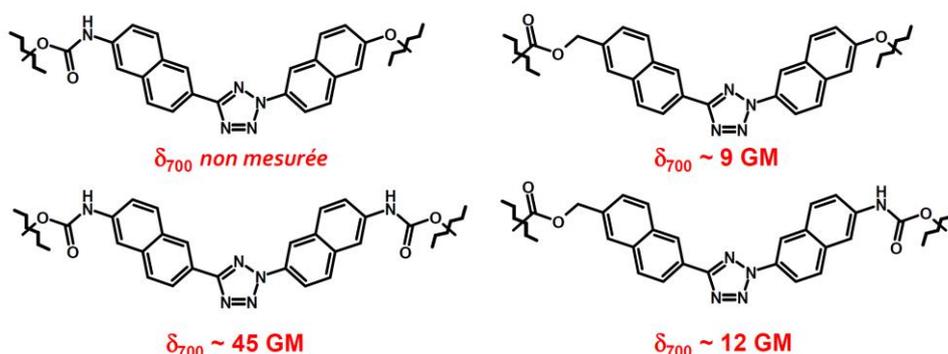


Figure 15. Valeurs des sections efficaces 2PA de dérivés tétrazoles mesurées en solution aqueuse à 700 nm.

Pour nos tétrazoles, nous nous trouvons certainement dans le même cas de figure. De plus, la majorité de nos dérivés ont une très faible émissivité rendant impossible toute mesure de

sections efficaces par 2PEF. Cependant, un composé fait exception à la règle : **TCO**. En effet, le composé **TCO** qui est le moins photoréactif de la série (cf. **Figure 11**), est le plus fluorescent avec un Φ_{fluor} de 0.21. Ceci autorise la mesure de son spectre 2PA. La **Figure 16** présente les spectres 1PA et 2PA de **TCO** dans le dichlorométhane.

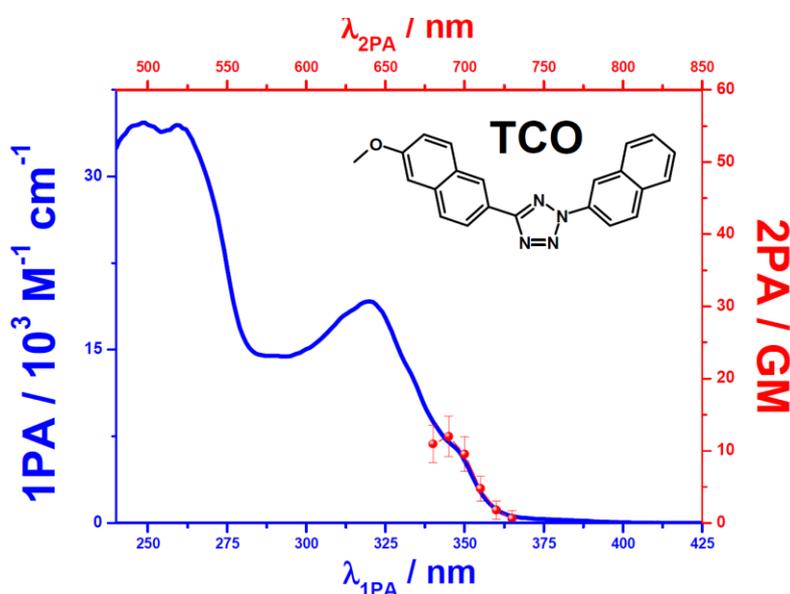


Figure 16. Spectres 1PA et 2PA de **TCO** dans le DCM.

Dans la fenêtre spectrale autorisée par notre laser *fs* (680 – 1080 nm), nous pouvons constater que le spectre 2PA de **TCO** correspond à une bande de faible intensité ($\delta_{MAX} = 12 \pm 3 \text{ GM}$) avec un maximum autour de 690 nm. Cette bande 2PA coïncide bien à l'épaule observé sur le spectre 1PA dans la zone 340 – 370 nm et qui pourrait correspondre à la transition S_0-S_1 . Cette faible valeur de δ_{MAX} corrobore bien les résultats des mesures du groupe de Prasad⁶ et confirme la faible propension à l'activation 2PA pour ces systèmes. Cependant, le critère le plus pertinent dans notre problématique n'est pas forcément δ_{MAX} mais plutôt la section efficace d'action, δ_a . Ce paramètre global permet de comparer l'efficacité relative des réactions de cycloaddition pour chaque tétrazole excité à 2PA. D'un point de vue pratique, le suivi de ces réactions 2PA a été réalisé par mesure de fluorescence des pyrazolines, composés très émissifs. Par exemple, la **Figure 17** représente l'évaluation du signal de fluorescence d'un mélange réactionnel de **TNO** (0.16 mM) et de **PETA** (1.7 mM) dans le DCM sous irradiation à différentes puissances laser ($\lambda_{irr.} = 700 \text{ nm}$) pour une durée fixe de 15 min à chaque puissance. Nous pouvons clairement observer que la fluorescence différentielle mesurée après chaque incrément varie quadratiquement avec la puissance laser. Ceci démontre que la pyrazoline de **TNO** est bien photogénérée par activation 2PA.

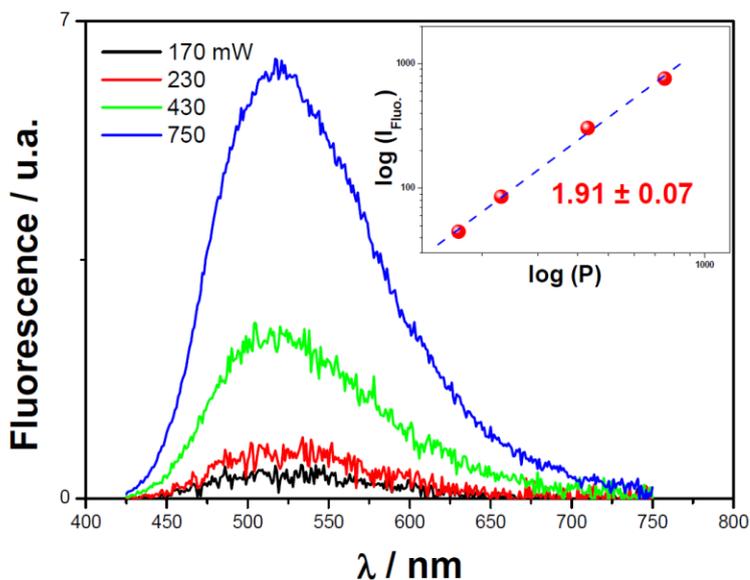


Figure 17. Spectres de fluorescence différentielle enregistrés après irradiation à différentes puissances laser d'une solution de DCM contenant **TNO** (0.16 mM) et **PETA** (1.7 mM) à 700 nm (Durée d'irradiation = 15 min). Inset : Relation quadratique en échelle log-log entre signal de fluorescence et puissance d'irradiation laser. Nota : le spectre de fluorescence de la pyrazoline photogénérée à 2PA a été enregistré en excitant à 480 nm ce qui correspond à $\lambda_{exc.}$ transparente pour les réactifs.

Afin d'accéder aux spectres relatifs des sections efficaces d'action pour toute la série, nous avons établi des courbes de calibration permettant de corrélérer le signal de fluorescence des pyrazolines photogénérées à 2PA à leurs concentrations respectives. Pour ce fait, nous avons couplé deux séries de mesures durant chaque photoréaction. Le principe de la démarche expérimentale est schématisé en **Figure 18**. Dans un premier temps, des mesures de chromatographie liquide haute performance (HPLC) ont permis d'accéder au degré d'avancement de la réaction lors de la consommation des réactifs tétrazoles. Chaque degré d'avancement ainsi calculé a été couplé à l'enregistrement du spectre d'absorption correspondant (courbe de calibration 1 sur **Figure 18**). Dans un second temps, l'évolution de ces spectres d'absorption a été corrélée à celle des spectres de fluorescence des pyrazolines photoproduites (courbe de calibration 2 sur **Figure 18**). La courbe de calibration donnant le degré d'avancement de chaque photoréaction en fonction du signal de fluorescence de la pyrazoline produite est ainsi obtenue en couplant les deux calibrations précédentes.

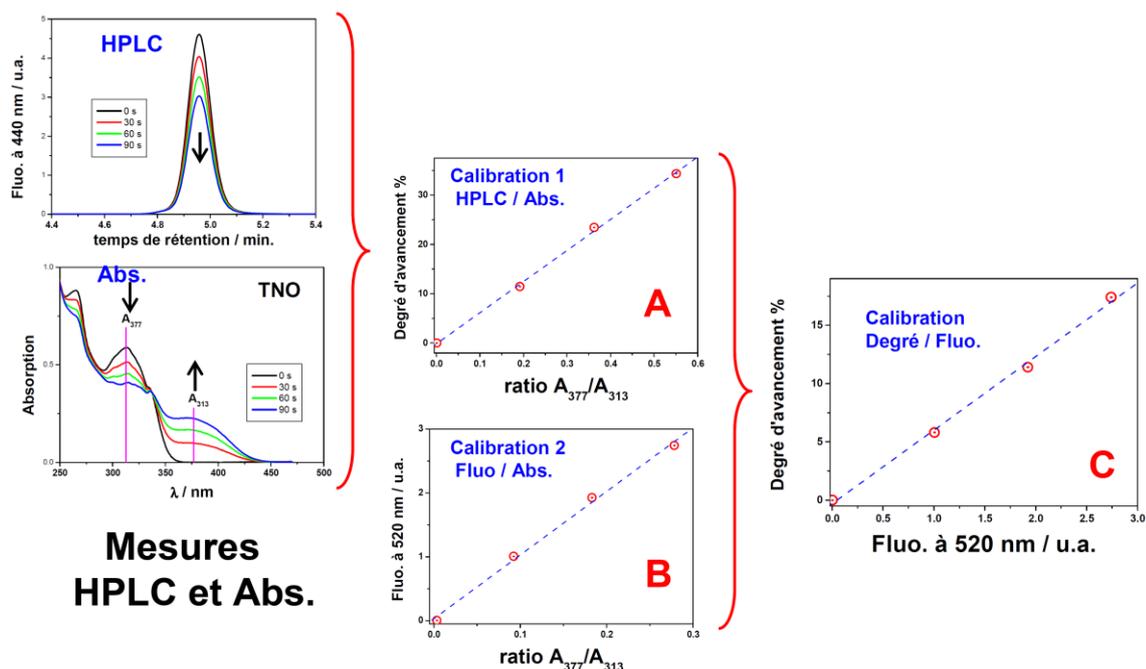


Figure 18. Schéma de principe de la méthode permettant de calibrer le degré d'avancement de la réaction de cycloaddition avec le signal de fluorescence de la pyrazoline produite pour TNO.

Ainsi, pour une série de solutions isomolaires de nos tétrazoles (0.15 mM) dans le DCM contenant chaque fois 10 eq. de PETA, nous avons pu mesurer les spectres des sections efficaces d'action relatives (δ_a^r). Dans nos conditions expérimentales, cette grandeur correspond simplement à la quantité de pyrazoline produite divisée par le carré de la puissance laser (i.e. $\delta_a \sim [\text{pyr}] / P_\lambda^2$). La **Figure 19A** présente les spectres δ_a^r pour chaque tétrazole.

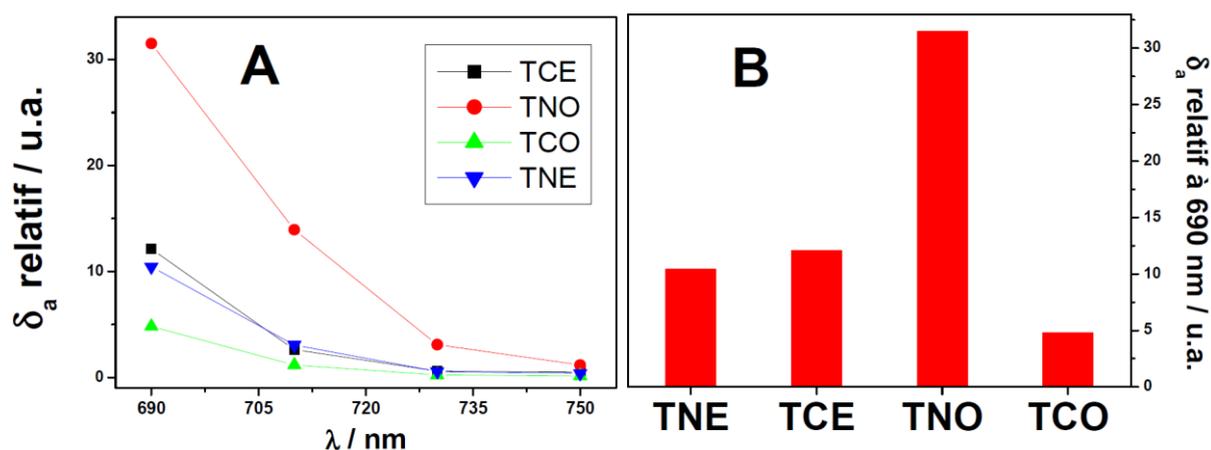


Figure 19. A. Spectres δ_a^r des tétrazoles dans le DCM ($[\text{Tétrazole}] = 0.15 \text{ mM}$, $[\text{PETA}] = 1.5 \text{ mM}$, $P_\lambda = 500 \text{ mW}$). B. Valeurs des δ_a^r à 700 nm.

Nous pouvons constater que tous les tétrazoles présentent la même forme de spectre 2PA d'action avec un 'pied' de bande diminuant progressivement à partir de 690 nm. Ces spectres 2PA sont globalement en accord avec la forme de leur spectre 1PA respectif. Cependant, des disparités apparaissent en comparant les efficacités de la cycloaddition déclenchée à 1PA et 2PA. En effet, nous pouvons constater que **TNO** est, de loin, le plus performant des tétrazoles à 2PA avec une efficacité multipliée par ~ 3 par rapport à **TCE** qui apparaissait le plus réactif à 1PA sur toute la série (cf. **Figure 11**). Cette amplification est encore plus nette quand on compare **TNO** à **TCO** avec une réactivité à peine multipliée par 1.6 à 1PA alors qu'elle atteint un facteur 8 à 2PA. Ces différences de réactivité entre à 1PA et 2PA sont la signature de disparités en absorption à deux photons. Or, comme nous avons réussi à mesurer la section efficace d'un des tétrazoles (**TCO**), nous pouvons accéder à une estimation des sections efficaces de toute la série. Le **Tableau 3** rassemble les valeurs des vitesses initiales de cycloaddition (k_0) mesurées précédemment à 1PA ainsi que les valeurs des sections efficaces d'action relatives mesurées à 2PA à 690 nm (δ_a^r).

	k_0 / u.a.	δ_a^r / u.a.	δ_{690} / GM
TNE	2.56	10.43	23
TCE	4.36	12.12	16
TNO	3.68	31.50	49
TCO	2.30	4.82	12

Tableau 3. Estimation des sections efficaces 2PA à 690 nm à partir des données liées à la photoréactivité 1PA et 2PA de chaque tétrazole.

Comme k_0 est directement proportionnelle au rendement quantique de la réaction de cycloaddition (Φ) et que δ_a^r est proportionnelle à $\delta \cdot \Phi$, il apparaît que le ratio de δ_a^r par k_0 conduit à une grandeur proportionnelle à δ . Connaissant la section efficace de **TCO** à 690 nm (12 ± 3 GM), on peut ainsi estimer la valeur de δ_{690} pour tous les autres tétrazoles. Il est important de souligner que cette méthode s'appuie sur l'hypothèse que Φ ne varie pas en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Ainsi nous constatons que l'amplification de la réactivité de **TNO** à 2PA s'explique par la valeur de sa section efficace estimée autour de ~ 50 GM et qui est environ deux fois plus élevée que celle de **TNE**. Cette tendance est cohérente avec les observations précédentes indiquant qu'un substituant donneur augmente le caractère de transfert de charge de la transition S_0 - S_1 du tétrazole avec une possible

augmentation des propriétés 2PA. Cette tendance est moins perceptible pour TCE et TCO qui présentent les plus faibles valeurs 2PA de la série.

Dans tous les cas, cette série tétrazole est bien activable à 2PA pour promouvoir des réactions de cycloaddition sur des liaisons C=C. Nous allons voir comment utiliser cette propriété pour la fonctionnalisation de surface photoinduite et ‘spatio’ contrôlée.

IV.5 Application à la fonctionnalisation 1PA et 2PA.

L’objectif de cette partie applicative est de démontrer qualitativement la possibilité de fonctionnaliser à 2PA des surfaces de μ -objets fabriqués par stéréolithographie 3D, ceci de manière ‘spatio’ contrôlée. En outre, nous allons montrer qu’il est possible de venir greffer plusieurs pyrazolines fluorescentes sur le même μ -objet afin d’implémenter plusieurs informations au même endroit. Ceci créera les conditions permettant l’élaboration de senseurs multiplexés à plus long terme. En effet le multiplexage, ou la collection d’informations en une seule lecture, est un procédé employé dans de très nombreuses applications à forte valeur ajoutée comme le stockage de données^{11,12}, le chiffage, la sécurisation des documents^{11,13} tels que les billets de banque et cartes d’identité. Ce procédé est largement répandu dans les domaines de la biologie, en particulier dans le domaine de l’immunoanalyse puisqu’il permet la visualisation, la détection et la quantification de multiples espèces simultanément¹⁴⁻¹⁶, donnant ainsi la possibilité de réaliser plusieurs analyses sur un même échantillon. Ce processus garantit donc une productivité et une efficacité importante dans le traitement de données.

D’un point de vue très pratique, nous nous sommes d’abord concentrés à construire et usiner un compartiment en téflon permettant d’intégrer nos échantillons fabriqués à la surface de couvre-objets en verre afin de les incuber de manière stable et continue dans des solutions de tétrazole. Ce support devant autoriser la fonctionnalisation des μ -structures par excitation *in situ* sous microscopes inversés (excitation 1PA ou 2PA). L’usinage final des pièces a été réalisé par Patrick Lamielle de l’atelier de notre laboratoire. Comme illustré en **Figure 20A**, cette cellule consiste en deux pièces rectangulaires (80 mm x 25 mm) facilement emboîtables grâce à un renflement et un méplat dont la section carré (19 x 19 mm) permet d’introduire la lamelle couvre-objet (coverslip) prise alors en ‘sandwich’ entre les deux pièces. Un joint en téflon de 1 mm d’épaisseur rend hermétique le dispositif tout en assurant un volume d’incubation de $\sim 350 \mu\text{l}$ lors de l’introduction des solutions de tétrazole. Enfin les différentes

pièces de la cellule sont maintenues solidaires entre elles par un pressage magnétique fort utilisant quatre aimants néodyme encastrés.

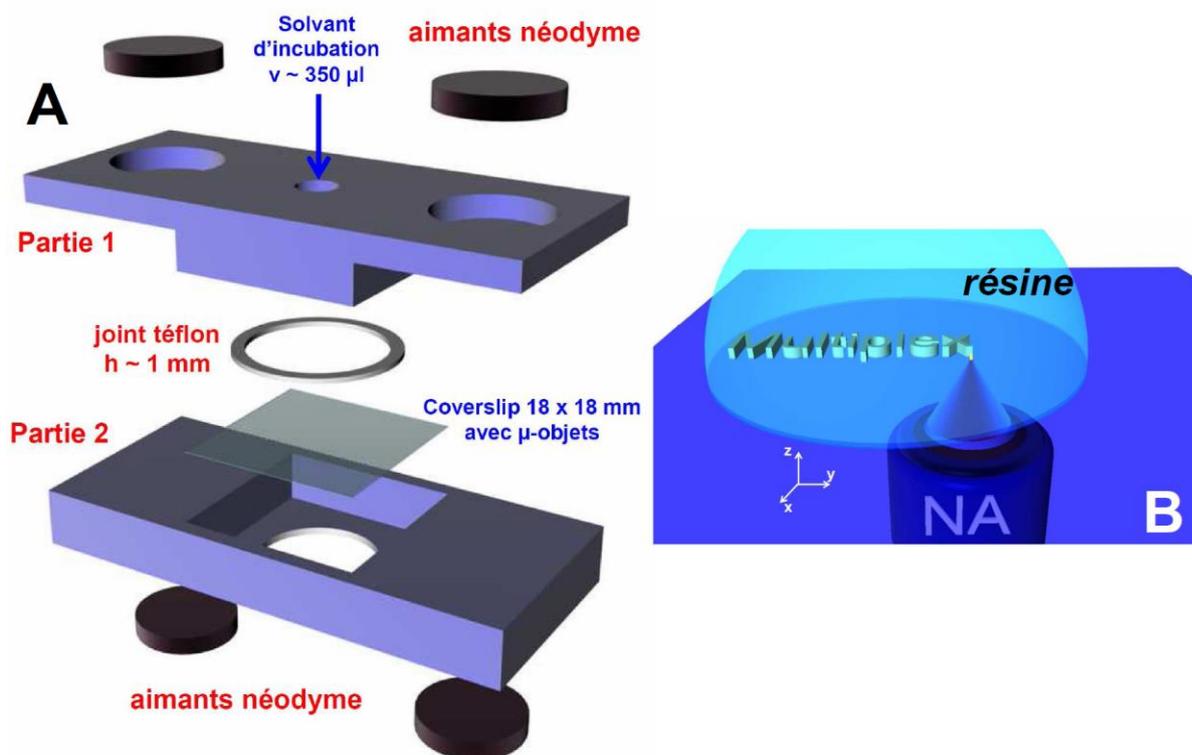


Figure 20. Schémas de principe de : **A.** Cellule d'incubation fabriquée. **B.** Fabrication 2PA d'un logo en polyacrylate sur coverslip à partir de **PETA** contenant de la TPO-L (4 wt%).

La fonctionnalisation 1PA ($\lambda_{1P} = 365$ nm) ou 2PA ($\lambda_{2P} = 700$ nm) a été réalisée sur des logos 2D en polyacrylate préalablement stéréolithographiés à 2PA ($\lambda_{2P} = 800$ nm) à partir d'une résine de triacrylate de **PETA** contenant 4% en masse d'un photoamorceur directement photoclivable, la 2,4,6-triméthylbenzoyldiphényl oxyde, commercialisé sous le nom de TPO-Lucirin par BASF. Ce photoamorceur qui a été largement employé par le groupe de Fourkas¹⁷ a l'avantage d'être liquide et présente une excellente solubilité dans nos monomères. De plus, le photoclivage de ce photoamorceur de type Norrish I ne conduit à aucun sous-produit luminescent ce qui permet de générer des μ -structures non émissives. Enfin, pour promouvoir la fonctionnalisation photoinduite sur les μ -objets, nous avons préparé des solutions à ~ 0.1 mM de tétrazole dans l'acétonitrile. L'acétonitrile a été privilégié car il était bien plus adapté à notre set-up que le dichlorométhane trop volatil.

Avant de passer à la μ -fabrication 2PA, un premier test a consisté à fabriquer de simples plots de polymère par irradiation à 365 nm d'une goutte de résine sous μ -scope (objectif à NA 0.40), ceci comme dans les chapitres précédents. Après développement à l'éthanol, l'objet est alors incubé dans une solution de TCE puis irradié à 365 nm. La **Figure 21A** représente la croissance progressive du signal de fluorescence de la pyrazoline TCE-p au cours de la fonctionnalisation. Après multiples nettoyages de la structure à l'acétonitrile, nous pouvons constater que le plot est devenu fluorescent avec une signature spectrale comparable à celle de TCE-p (**Figures 21B-C**).

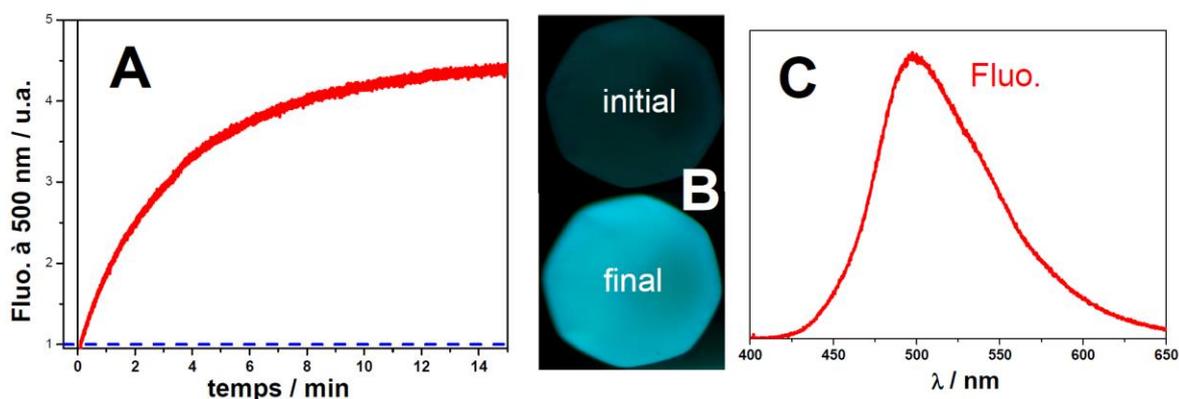


Figure 21. *A. Evolution du signal de fluorescence du plot de polymère irradié à 365 nm sous μ -scope pendant son incubation dans une solution d'ACN contenant TCE (0.1 mM). B. Images de fluorescence du plot sous air avant et après fonctionnalisation. C. Fluorescence du plot fonctionnalisé sous air.*

Le même type d'expérience a été réalisé avec TNO. Par exemple, la **Figure 22** présente des images par transmission optique et par fluorescence de deux plots fonctionnalisés par TNO-p. Ces plots dont on peut voir le profil latéral ont été fabriqués avec un objectif de plus grande ouverture numérique (NA 0.65) expliquant leur forme en 'ogive'.

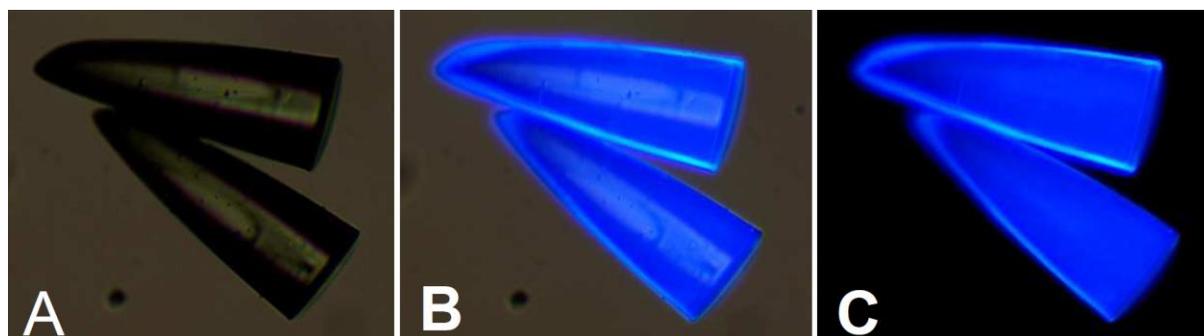


Figure 22. *A. Image optique par transmission de plots à l'air libre après fonctionnalisation avec TNO. B. Image optique des plots excités à 365 nm. C. Image de fluorescence correspondante.*

Ainsi cette méthodologie très concluante a été étendue à des objets plus complexes, fabriqués en 2PA ($\lambda_{2P} = 800 \text{ nm}$). Pour ce fait, nous avons écrit un logo 2D 'MULTIPLÉXAGE' de grandes dimensions en (x, y) : 24 μm par 240 μm . Une grande longueur pour cet objet a été privilégiée car cela permet d'irradier seulement les premières lettres du logo tout en masquant les dernières avec le diaphragme de notre microscope. Précisons que la hauteur du logo a été maintenue à 3 μm . Ainsi nous avons pu fonctionnaliser le logo en deux étapes : *i*) Tout d'abord en l'incubant dans une solution de **TCE** pour irradier les lettres 'MULTIP' à 365 nm *ii*) Puis, après nettoyage, en faisant la même opération avec une solution de **TNO** en irradiant les lettres 'LEXAGE'. Le résultat final de cette expérience est illustré sur l'image de fluorescence en **Figure 23** où nous pouvons observer que chaque pyrazoline est greffée localement sur un même objet.



Figure 23. Fonctionnalisation spatio-contrôlée à 1PA ($\lambda_{irr.} = 365 \text{ nm}$, NA 0.65, $P = 1 \mu\text{W}$) de **TCE** et **TNO** sur un logo 2D.

Dans cet exemple, nous avons appliqué une technique de masque pour obtenir un contraste de signal d'émission dont la dimension est ici dépendante de celle du masque ($\varnothing_{diaphragme} \sim 100 \mu\text{m}$ dans notre cas). L'activation biphotonique va nous permettre d'améliorer considérablement cette résolution. Pour ce fait, en utilisant la même technique d'incubation, différents logos ont été écrits par excitation 2PA ($\lambda_{2P} = 700 \text{ nm}$, NA 0.95) à la surface de petits carrés en polyacrylate ($a = 40 \mu\text{m}$ et $h = 3 \mu\text{m}$). Sur la **Figure 24** ont été regroupées différentes images optiques des carrés qui sont couplées à la fluorescence de ces deux carrés fonctionnalisés par **TNO**. L'excitation à 365 nm de ces carrés fait apparaître des logos fluorescents : *i*) Le logo 'CNRS' a une dimension de 7 x 25 μm avec une épaisseur de trait de $2.1 \pm 0.1 \mu\text{m}$ *ii*) L'autre logo a une dimension de 25 x 30 μm avec une épaisseur de trait de $3.2 \pm 0.1 \mu\text{m}$. Il est important de souligner que chaque motif fait également apparaître un fond lumineux diffus sur toute la surface des carrés réduisant le contraste d'écriture. L'homogénéité de ce fond laisse penser que nous sommes en présence d'un greffage non contrôlé de **TNO-p** issu probablement de l'adsorption en surface de tétrazole résiduel. Un

lavage des μ -structures plus prononcé avec un autre solvant tel que le dichlorométhane pourra être proposé.

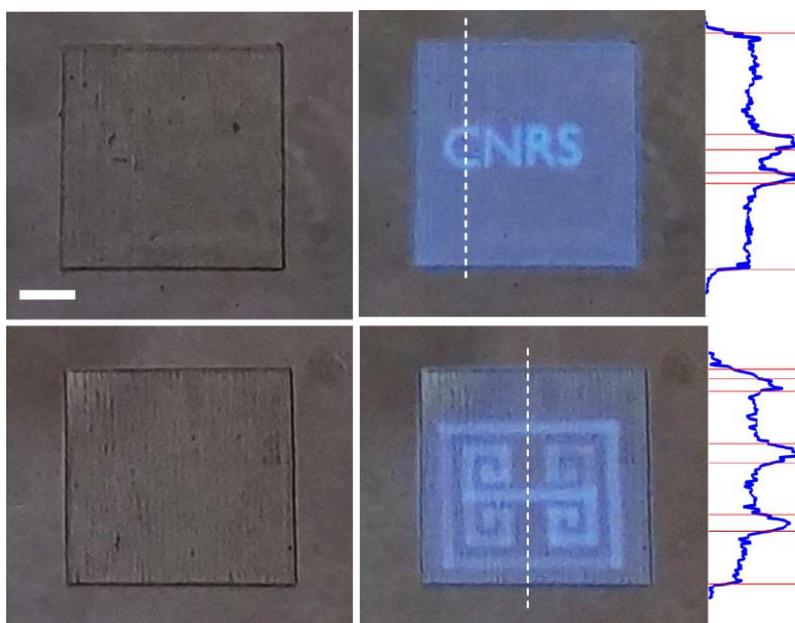


Figure 24. Images illustrant la fonctionnalisation 'spatio' contrôlée à 2PA ($\lambda_{irr.} = 700 \text{ nm}$, $NA 0.95$, $P = 0.5 \text{ mW}$) de **TNO** sur un carré $40 \times 40 \mu\text{m}$ de polyacrylate (barre d'échelle = $10 \mu\text{m}$). Les profils des contrastes d'intensité associés aux segments en pointillés blancs sont représentés à droite.

Dans tous les cas, nous venons de faire la démonstration qu'il est possible de promouvoir par excitation biphotonique une fonctionnalisation de surface 'spatio' contrôlée par réaction photoclick. Ceci constitue un des objectifs premiers de cette étude. En dernier lieu, nous avons essayé d'écrire deux logos avec deux tétrazoles distincts, **TCE** et **TNO**, afin d'étendre ce potentiel appliqué au multiplexage. La **Figure 25** présente l'image optique et l'image de fluorescence de deux logos adjacents séparés d'une distance d'un μm environ et obtenus par fonctionnalisation séquentielle 2PA avec **TNO** et **TCE**.

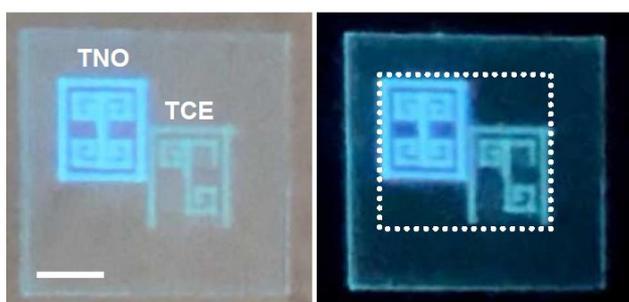


Figure 25. Image optique et de fluorescence illustrant la fonctionnalisation séquentielle à 2PA ($\lambda_{irr.} = 700 \text{ nm}$, $NA 0.95$, $P = 0.5 \text{ mW}$) de deux logos utilisant **TNO** et **TCE**. (Barre d'échelle = $20 \mu\text{m}$). Pointillé : Surface de dépôt de l'information $45 \mu\text{m} \times 45 \mu\text{m}$.

Ainsi, en utilisant la propriété de confinement spatial photoinduit proposé par l'excitation 2PA nous pouvons stocker une double information sur une surface de $45\ \mu\text{m}$ par $45\ \mu\text{m}$ (cf. pointillé **Figure 25**). Avec ce premier essai qui devra être réitéré afin d'améliorer le positionnement du point focal sur la surface fait la preuve du concept de multiplexage par voie 2PA.

IV.6 Conclusion.

Nous avons étudié les propriétés photophysiques et photochimiques d'une série de tétrazoles portant des noyaux aromatiques de type naphthalène substitués par une fonction méthoxy ou ester. En comparaison de la fonction ester, l'introduction d'un groupement - OMe, donneur, abaisse l'énergie de l'état singulet en accentuant le caractère de transfert de charge de cet état excité. Le positionnement de ces substituants sur le naphthalène porté en C ou N du tétrazole constitue un second levier structurel qui impacte la signature photophysique et la réactivité de cette famille. Il apparaît que cet effet de positionnement C / N couplé à la nature du substituant a une influence directe sur la polarité de l'intermédiaire nitrile imine et, indirectement, sur l'efficacité des réactions de photocycloaddition. Notre étude comparée montre que **TCE** présente la plus forte réactivité à 1PA. Cette photoréactivité a été généralisée à l'excitation biphotonique. Cependant, nous avons alors montré que des différences significatives en δ venaient modifier la hiérarchie en terme de photoréactivité avec **TNO** ~ 3 fois plus performant que **TCE**. Ces deux tétrazoles ont été utilisés pour promouvoir la fonctionnalisation photoinduite de surfaces en polyacrylate par voie 1PA et 2PA. Nous avons ainsi démontré le caractère 'spatio' contrôlé de greffage 2PA. Ceci avec la possibilité de stocker localement plusieurs informations afin d'ouvrir la voie au multiplexage par réactions photo 'click' 2PA.

Références.

- (1) Huisgen, R.; Sauer, J.; Seidel, M. *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2503–2509.
- (2) Lim, R. K. V.; Lin, Q. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 828-839.
- (3) Song, W.; Wang, Y.; Qu, J.; Madden, M. M.; Lin, Q. *Angew. Chem. Int. ed* **2008**, *47*, 2832-2835.
- (4) Wang, Y.; Hu, W. J.; Song, W.; Lim, R. K. V.; Lin, Q. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3725-3728.
- (5) Zheng, S.-L.; Wang, Y.; Yu, Z.; Lin, Q.; Coppens, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18036-18037.
- (6) Yu, Z.; Ohulchanskyy, T. Y.; An, P.; Prasad, P. N.; Lin, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16766-16769.
- (7) Marsh, D. R.; Holmes, K. D.; Dekaban, G. A.; Weaver, L. C. *J. Neurochem.* **2001**, *77*, 23-33.
- (8) Farrer, R. A.; LaFratta, C. N.; Li, L.; Praino, J.; Naughton, M. J.; Saleh, B. E. A.; Teich, M. C.; Fourkas, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1796-1797.
- (9) Carlotti, M.; Mattoli, V. *Small* **2019**, *15*, 1902687.
- (10) Valeur, B. *Molecular Fluorescence : Principles and Applications*; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2001.
- (11) Lu, Y.; Zhao, J.; Zhang, R.; Liu, Y.; Liu, D.; Goldys, E. M.; Yang, X.; Xi, P.; Sunna, A.; Lu, J. *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 32-36.
- (12) Lin, G.; Baker, M. A. B.; Hong, M.; Jin, D. *Chem* **2018**, *4*, 997-1021.
- (13) Meruga, J. M.; Cross, W. M.; May, P. S.; Luu, Q.; Crawford, G. A.; Kellar, J. J. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 395201.
- (14) Han, M.; Gao, X.; Su, J. Z.; Nie, S. *Nature biotechnol.* **2001**, *19*, 631-635.
- (15) Pregibon, D. C.; Toner, M.; Doyle, P. S. *Science* **2007**, *315*, 1393-1396.
- (16) Zhou, L.; Wang, R.; Yao, C.; Li, X.; Wang, C.; Zhang, X.; Xu, C.; Zeng, A.; Zhao, D.; Zhang, F. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6938.
- (17) LaFratta, C. N.; Fourkas, J. T.; Baldacchini, T.; Farrer, R. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6238-6258.

Conclusion générale et perspectives.

Mes activités de recherche se sont articulées autour de trois thèmes distincts avec un corollaire applicatif commun centré sur l'utilisation de la stéréolithographie biphotonique comme outil permettant d'élaborer des photomatériaux fonctionnels microstructurés. En amont, notre démarche s'appuie sur de l'ingénierie moléculaire associée à de la cartographie des propriétés photophysiques. Ceci sur toute une variété de systèmes moléculaires élaborés pour implémenter de la valeur au matériau final.

Ainsi dans un premier chapitre nous avons vu que, sur trois séries de complexes de ruthénium branchés, les effets coopératifs interbranches qui conduisent habituellement à l'amplification des propriétés 2PA pouvaient être rompus d'un branchement à l'autre dès lors que les interactions dipolaires étaient antagonistes aux ajustements géométriques au sein de ces structures. Ces complexes à très fortes sections efficaces ($\delta \sim 1500 \text{ GM}$) ont été judicieusement employés comme photoamorceurs 2PA. Ceci avec un mécanisme original de photopolymérisation radicalaire permettant d'intégrer de manière covalente les cœurs de ruthénium trisbipyridine au sein de la structure macromoléculaire. Nous avons ainsi utilisé cette propriété pour développer un des tous premiers exemples de matériau ECL et microstructurable à 2PA. Notre approche ouvre clairement des perspectives dans le développement de μ -senseurs utilisant l'ECL comme mode de transduction. Une stratégie très prometteuse serait de faire de l'imagerie ECL sur surface électroactive. Ceci n'a pas été possible pour nos complexes. En effet, nous avons montré que toutes les séries étudiées sont très peu émissives avec des rendements de luminescence d'un ordre de grandeur plus faible que celui de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Pour augmenter l'émissivité des complexes tout en maintenant des propriétés électroniques et photophysiques équivalentes, une proposition serait de rigidifier la sphère de coordination autour du métal en utilisant un ligand de type phénanthroline à la place de la bipyridine. Des travaux antérieurs menés par Kapturkiewicz *et al.*¹ ont montré que l'émissivité pouvait alors augmenter de trois ordres de grandeur rendant potentiellement accessibles les mesures d'imagerie ECL.

Le deuxième volet de mes travaux présentait une série de photoamorceurs 2PA de la famille des triphénylamines qui ont été utilisées de manière comparable aux complexes Ru. En effet, ces photoinitiateurs arylamines permettaient de promouvoir la microstructuration 2PA de photomatériaux tout en les rendant fluorescents. Nous avons alors conjugué le

potentiel technologique du dessin assisté par ordinateur offert par la microfabrication 3D et celui de l'imagerie de fluorescence pour développer toute une méthodologie expérimentale permettant de suivre en temps réel les dynamiques de propagation d'une réaction redox au sein de μ -structures perméables corrélées à la géométrie des objets 3D. Notre méthodologie offre clairement des perspectives dans les problématiques de libération régulée de principes actifs dans un milieu. Soulignons que nous nous sommes uniquement intéressés à des matériaux homogènes en terme de densités de nœuds de réticulation. Cependant, il n'est pas interdit d'introduire des gradients de densités de nœuds au sein du matériau en faisant varier progressivement l'intensité du laser.

Enfin, le dernier volet de mon étude se distingue des autres car il ne met pas l'accent sur le photoamorceur 2PA ni sur la nature du monomère mais sur un procédé '2Photon-Click' permettant la fonctionnalisation 'spatio' contrôlée de surfaces. Ceci en utilisant le confinement spatial photoinduit inhérent aux processus d'absorption non linéaire. Ainsi notre stratégie s'appuie sur une série de tétrazoles combinant propriétés de greffage photoinduit et absorption 2PA. Ces travaux ont tout d'abord établi une relation structure/réactivité permettant de moduler l'efficacité de la réaction photo 'click' au regard du positionnement C/N du noyau naphthalène substitué sur le cœur tétrazole. Ces règles permettront d'orienter la construction de futures sondes tétrazoles à cations afin de réduire le risque d'annihiler l'efficacité de la réaction de photocycloaddition par introduction de groupements donneurs trop forts. Dans un second temps, nous avons fait la preuve que cette famille de tétrazoles inspirée des travaux de Prasad² était un bon modèle pour réaliser une séquence de greffages 2PA 'spatio' contrôlés utilisant plusieurs tétrazoles sur la même surface. Nous levons ainsi un verrou majeur dans la réalisation de nos futurs μ -senseurs pour l'analyse multiplexée.

Références.

- (1) Kapturkiewicz, A. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 236, 389-394.
- (2) Yu, Z.; Ohulchanskyy, T. Y.; An, P.; Prasad, P. N.; Lin, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 16766-16769.

CHAPITRE V :

Partie Expérimentale.

Annexe I

1. Matériaux et solvants.

Tri-n-propylamine (**TrPA**), n-tétrabutylammonium hexafluorophosphate (**TBAPF₆**), ruthénium 2,2'-tris(bipyridine), hexafluorophosphate (**Ru(bpy)₃²⁺**), N-méthyl diéthanolamine (**MDEA**), polyéthylène glycol diacrylate (**PEGDA**, M_n=575g/mol), pentaerythritol triacrylate (**PETA**), Rhodamine B, diphenyl iodonium hexafluorophosphate (**IOD**), (3, 4-Epoxy cyclohexane) méthyl 3, 4-époxy cyclohexylcarboxylate (**EPOX**, 98%) sont commandés chez Aldrich. Hexaméthylène diacrylate (**HDDA**, >98%) a été commandé chez Sartomer. Tous les solvants utilisés sont de qualité spectrophotométrique et ont été commandés chez Aldrich.

2. Mesures spectroscopiques.

Absorption UV/Visible.

Les spectres d'absorption ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceaux de type Perkin Elmer Lambda 2.

Fluorescence Stationnaire et Rendements Quantiques de Fluorescence.

Les spectres de fluorescence stationnaires (*Sc/R*) ont été enregistrés sur un fluorimètre de type Fluoromax 4 (Jobin-Yvon). Les mesures ont été réalisées à des absorbances (ou densité optique : DO) inférieures à 0.1. Les largeurs des fentes, identiques à l'excitation et à l'émission, ont été ajustées de manière à avoir un signal au maximum d'émission inférieur à 2 10⁶ cps pour ne pas saturer le détecteur. Les spectres de fluorescence, soustraits du background (solvant), sont corrigés de la fonction de réponse spectrale de l'appareil.

Les rendements quantiques de fluorescence ont été mesurés par actinométrie à partir de : *i*) la quinine bisulfate dans l'acide sulfurique à 0.05 M (Φ_{ref} : 0.52)¹ pour les ligands (**C**, **T** et **F**), les triphénylaminés (**AMK**, **AMO** et **AMS**) et toutes les pyrazolines. *ii*) le Ru(bpy)₃²⁺, 2PF₆⁻ dans l'ACN oxygéné ($\Phi_L = 0.018$)² pour tous les complexes de ruthénium. La mesure prend en compte la correction liée à l'indice de réfraction du solvant utilisé. Le rendement de fluorescence se calcule alors à partir de l'équation :

$$\frac{\Phi_f}{\Phi_{ref}} = \frac{DO_{ref}}{DO} \frac{n^2 \int F(\lambda) d\lambda}{n_{ref}^2 \int F_{ref}(\lambda) d\lambda}$$

Les intégrales correspondant à l'aire sous les spectres de fluorescence.

Rendements quantiques de croisement intersystème.

Le rendement quantique de croisement intersystème Φ_{ISC} des chromophores a été déterminé par la méthode de transfert d'énergie triplet-triplet en utilisant la camphorquinone (CQ) comme accepteur d'énergie ($E_T = 2.23$ eV, $\Phi_{ISC} = 1$)³. Φ_{ISC} a été obtenu en utilisant une méthode relative⁴ qui consiste en une comparaison de l'intégrale de la phosphorescence émise par la CQ sous excitation à 355 nm en présence du chromophore (A) à l'intégrale de la phosphorescence émise par la CQ en présence de la benzophénone (A°) utilisée comme référence et dont le rendement de croisement intersystème Φ_{ISC}° est proche de 1. On peut ainsi remonter à Φ_{ISC} en utilisant la relation suivante :

$$\frac{(1-10^{-OD})\Phi_{ISC}}{(1-10^{-OD^\circ})\Phi_{ISC}^\circ} = \frac{A}{A^\circ}$$

Où OD et OD[°] représentent les densités optiques des systèmes chromophore/CQ et benzophénone/CQ respectivement. Il faut noter qu'un dégazage des solutions au diazote pendant 15 minutes a été réalisé avant les mesures photophysiques. La concentration des composés donneurs d'énergie est suffisamment élevée ($c > 0.5$ mM) pour garantir un transfert d'énergie quantitatif.

Mesures 2PA par luminescence induite à deux photons (2PEL).

Les mesures 2PA ont été réalisées par un laser Ti:Sapphire femtoseconde (Coherent, Chameleon Ultra II, impulsions de 140 fs, taux de répétition de 80 MHz, et accordable entre 680 nm et 1040 nm). Une méthode de luminescence induite à deux photons relative a été appliquée pour mesurer les sections efficaces d'absorption à deux photons ; ces mesures sont faites par comparaison à une molécule de référence (r) : la fluorescéine^{5,6} dans l'eau à pH = 11. La valeur de δ pour une solution (s) contenant le chromophore est représentée par :

$$\delta_s = \frac{S_s \Phi_r \eta_r c_r}{S_r \Phi_s \eta_s c_s} \cdot \delta_r$$

Où S correspond à l'aire sous les spectres de luminescence enregistrés sous excitation à deux photons, c représente la concentration des chromophores, et Φ correspond au rendement quantique de luminescence des chromophores. η prend en compte la dépendance des

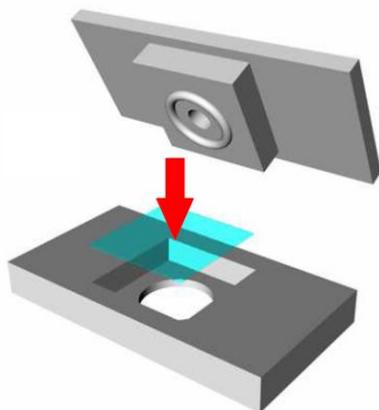
détecteurs et des optiques à la longueur d'onde et la différence entre les indices de réfraction des solvants utilisés pour la référence et le chromophore. Les mesures ont été réalisées dans un régime où on observe une relation quadratique entre l'intensité de la luminescence émise et la puissance incidente.

Microscopie d'épi-luminescence.

La luminescence en temps réel des formulations irradiées a été enregistrée en utilisant un microscope de type Olympus IX73 équipé d'une lampe Xe de 75 W. L'excitation des échantillons à 485 nm et 365 nm a été faite à travers un objectif x40, d'ouverture numérique 0.65 en utilisant un miroir de luminescence (U-FBN d'Olympus) associé à un filtre passe-bande centré à 485 nm (BP470-495), un miroir dichroïque (DM505) et un filtre passe long (BA510IF). Le signal d'épi-luminescence de l'échantillon est collecté par le même objectif, passe à travers le même miroir de luminescence et il est collecté soit par un spectromètre (USB4000-UV-Vis Ocean Optics) soit par une caméra CMOS (ORCA-Flash4.0 de Hamamatsu). Des filtres neutres sont placés sur la trajectoire d'excitation du microscope afin d'atténuer la puissance d'irradiation qui est ajustée à 100 μ W environ.

Imagerie de fluorescence.

Les réactions d'inhibition de la fluorescence en temps réel ont été suivies en utilisant un support composé de deux pièces de PTFE conçues pour contenir une lamelle de verre de dimension 18x18 mm sur laquelle sont fabriquées les microstructures. Deux aimants placés dans deux trous circulaires de chaque côté de la pièce inférieure assurent l'assemblage magnétique des deux pièces conduisant à un volume intérieur de $\sim 150 \mu$ l (figure ci-dessous).



Les microstructures immergées dans l'ACN sont irradiées en continu avec un objectif x40 d'ouverture numérique de 0.65 à $\lambda_{exc.} = 365$ nm sous le microscope de luminescence décrit ci-

dessus. Les images de fluorescence ont été enregistrées avec une caméra couleur CMOS. Le suivi de l'inhibition de fluorescence peut être décrit comme suit : i) 75 μl d'ACN sont injectés dans la chambre intérieure conduisant à un swelling des microstructures de polymère. ii) les images de fluorescence des micro-objets incubés sont collectées sous excitation à 365 nm. Afin de réduire les effets de blanchiment de la fluorescence, la puissance d'irradiation a été ajustée en utilisant des filtres neutres. iii) les images de fluorescence sont collectées juste après l'injection rapide de 75 μl d'ACN contenant Cu^{2+} à 4 mM. Pour garantir une reproductibilité des cinétiques, chaque mesure a été répétée avec trois échantillons identiques.

Mesures SERS.

Les taux de conversion de polymérisation des microstructures fabriquées à deux photons ont été évalués par spectroscopie de Raman exaltée de surface (Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)). Une matrice de carrés 5x5 ont été fabriqués par la polymérisation à deux photons à la surface d'un substrat SERS. La préparation et la caractérisation de ces substrats ont déjà été publiées⁷. Ces surfaces consistent en nanoparticules en or déposées sur un couvre-objet (22x22 mm). Les signaux SERS des microstructures ont été enregistrés avec un micro-Raman confocal (LabRam 300 de Jobin Yvon-Horiba) équipé d'un microscope optique BX40 de Olympus. Une diode laser à 532 nm est utilisée comme source d'excitation. Les signaux ont été collectés à travers un objectif x50 d'ouverture numérique de 0.50 avec un spectromètre équipé d'un capteur CCD. La puissance laser est fixée à 12.3 mW avec un temps d'intégration de 20 s pour chaque mesure SERS.

3. Mesures électrochimiques.

Voltammétrie cyclique.

Les potentiels rédox des chromophores ont été mesurés par la voltammétrie cyclique (CV) en utilisant un potentiostat de type Radiometer Voltlab 6. Les mesures ont été réalisées à 300 K dans l'acétonitrile contenant le n-tétrabutylammonium hexafluorophosphate **TBAPF₆** (0.1 M) comme électrolyte support. Le dispositif intègre 3 électrodes dont deux en platine qui constituent l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire, une au calomel saturée ECS utilisée comme électrode de référence et placée dans un compartiment séparé avec un pont aqueux contenant l'électrolyte support. Le couple ferrocène/ferricinium (Fc/Fc⁺) est utilisé en fin de mesure comme référence interne.

Spectroélectrochimie.

Les mesures de spectroélectrochimie ont été réalisées à la surface d'une électrode de travail en platine semi-transparente faisant partie d'une cellule en PEEK intégrant 3 électrodes dont la configuration est décrite dans la référence⁸ et achetée chez Rhd Instruments GmbH (Type : TSC Spectro). Un disque en platine ($\varnothing = 6$ mm) est utilisé comme contre-électrode et une électrode de référence (pseudo référence) est en argent. L'électrode de travail consiste en une électrode de Pt semi transparente ('gauze electrode') insérée entre deux fenêtres de quartz dont le chemin optique est de 500 μm . La cellule est connectée par deux fibres optiques à un spectromètre (AvaSpec-ULS2048 de Avantes) et à une lampe deutérium/halogène (AvaLight-DHc de Avantes). Le même potentiostat utilisé pour la voltammétrie cyclique est utilisé pour les mesures de spectroélectrochimie. Toutes les mesures ont été réalisées dans l'ACN (0.1 M de TBAPF₆) et calibrées en utilisant Fc/Fc⁺ comme référence interne.

Electrochimiluminescence.

Les mesures d'électrochimiluminescence ont été réalisées sur des électrodes en or sérigraphiées de chez Dropsens⁹ (type C223AT). Elles intègrent 3 électrodes miniaturisées sur un substrat en céramique : une électrode de travail en or en forme de disque (diamètre 1.6 mm), une contre-électrode en or et une électrode de référence en argent organisées sous la forme annulaire. Le dispositif ECL de type SpectroECL de chez Dropsens comprend un bipotentiostat/Galvanostat (gamme de potentiels ± 4 V, courant maximal mesurable ± 40 mA) et un capteur CMOS couplé à un microspectromètre dont la réponse spectrale est comprise entre 340 et 850 nm.

4. Photopolymérisation 1PA et 2PA.

Photopolymérisation 1PA suivie par FTIR.

Les cinétiques de photopolymérisation ont été suivies *in situ* en utilisant un spectromètre FT-IR de type Thermo-Nicolet 6700. Une goutte de la résine a été écrasée entre deux films en polypropylène et a été irradiée à 365 nm par une lampe Mercure-Xénon (LC 9588/02A de Hamamatsu) équipée d'un filtre passe bande à 365 nm (A9616-07 de Hamamatsu) et d'un filtre neutre afin d'ajuster la puissance d'irradiation et obtenir une irradiance de 10 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ à la surface de l'échantillon. Le taux de conversion et la vitesse de photopolymérisation ont été déterminés à partir du déclin de la bande de vibration d'élongation caractéristique de la liaison C=C du monomère située à 1630 cm^{-1} .

Fabrication par projection UV sous LED

La fabrication DLP (Digital Light Processing) a été réalisée en utilisant une formulation triacrylate **PETA** et **AMO/MDEA** (0.45 wt % / 3 wt %). La résine a été déposée sur une lamelle de verre 22x22 mm et puis positionnée sur un écran LCD (IkarusFull-HD DLP6500light engine module de Invision). Une projection lumineuse du logo digitalisé est réalisée sur la résine pendant 2 secondes ($\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$, $I = 10 \text{ mW cm}^{-2}$) suivie d'un rinçage à l'éthanol de la résine non polymérisée.

Fabrication sous fibre optique.

La fabrication de la micropointe a été faite à la surface d'une fibre optique (SMF-28e de Corning, $\text{Ø} : 8 \text{ }\mu\text{m}$) à partir de la formulation triacrylate. L'irradiation est réalisée par un laser UV ($\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$) traversant un objectif d'ouverture numérique 0.4, et la micropointe est générée après une irradiation de 10 s à une puissance de $1 \text{ }\mu\text{W}$ à la surface de la fibre.

Microfabrication 2PA.

La microfabrication 3D utilise un microscope de type Zeiss Axio Observer D1. L'excitation se fait par un laser Ti:Sapphire femtoseconde (Coherent, Chameleon Ultra II, impulsions de 140 fs, taux de répétition de 80 MHz, et accordable entre 680 nm et 1040 nm). Le faisceau incident est focalisé sur l'échantillon par un objectif x40, d'ouverture numérique 0.65. Une goutte de la résine est déposée sur une lamelle de verre ou sur une électrode en or sérigraphiée qui est ensuite positionnée sur une platine piézoélectrique 3D qui assure le déplacement relatif de l'échantillon par rapport au faisceau d'excitation. Un modulateur acousto-optique contrôle le ON-OFF ainsi que l'intensité du faisceau laser incident. La trajectoire de l'échantillon ainsi que les paramètres photoniques (puissance d'excitation, le temps d'exposition) sont contrôlés par l'ordinateur. La microstructure 3D est obtenue après rinçage de l'échantillon à l'éthanol afin d'éliminer la résine non phototransformée.

5. Microscopie à force atomique.

Les images AFM ont été enregistrées avec un microscope à force atomique de type PicoPlus 5500 utilisé sous atmosphère ambiante. La caractérisation a été obtenue en mode résonnant utilisant une sonde en silicone en mode sans contact (Arrow Silicon SPM Sensor).

6. Chromatographie liquide haute performance (HPLC).

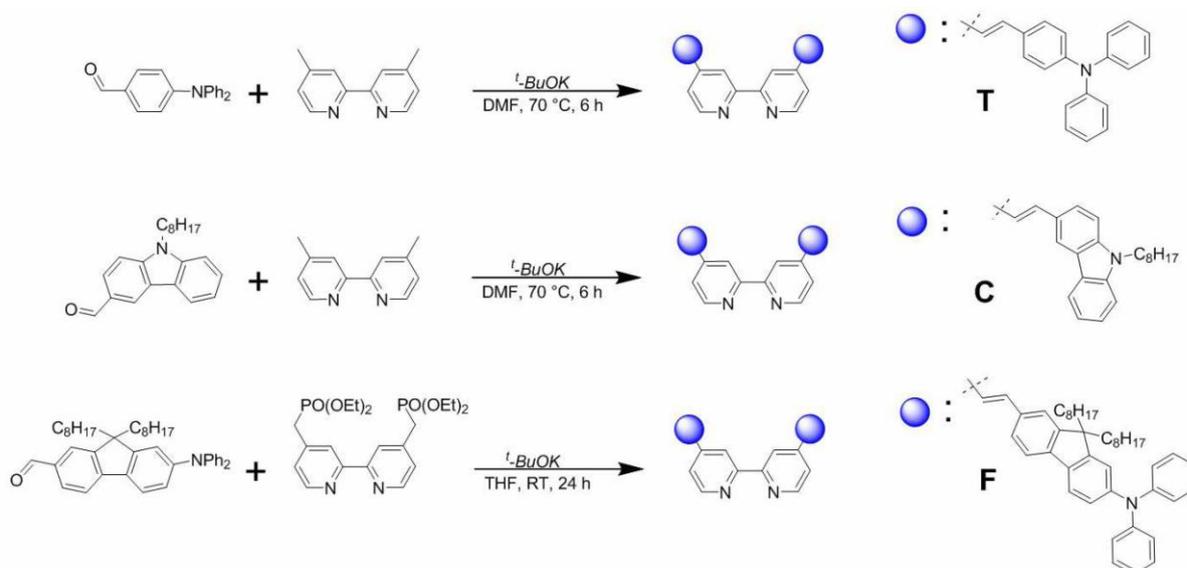
Le degré d'avancement des réactions de photocycloaddition des tétrazoles sur le **PETA** a été évalué en suivant la consommation des réactifs tétrazoles par chromatographie liquide inverse sur une colonne C18 de type XDB-C18 (\varnothing : 3.5 μm , 6.6 x 150 mm) de chez Agilent thermostatée dans une enceinte à 37 °C. La phase mobile est composée d'un mélange eau / acétonitrile (1 : 9 en volume) circulant avec un débit de 1 ml/min. Les mesures ont été réalisées en utilisant un Ultimate 3000 de chez Thermo Fischer intégrant deux modules de détection : *i*) un module d'absorption UV-Visible ($\lambda_1 = 320$ nm et $\lambda_2 = 390$ nm, fréquence d'échantillonnage = 5Hz) *ii*) un module de fluorimétrie ($\lambda_{exc.} = 320$ nm, $\lambda_{exc.} = 440$ nm, fréquence d'échantillonnage = 5Hz).

Annexe II

Synthèse et caractérisation des chromophores.

1. Synthèse et caractérisation des ligands L et complexes RuL_n.

The bipyridyl ligands **C**, **T** and **F** were synthesized according to the procedures reported by Bourgault *et al.*¹⁰. The synthetic route can be schematized as follows:



Scheme S1. Synthetic routes for the ligands.

First Method (Ligands C and T). In a Schlenk tube under an argon atmosphere, 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (300 mg, 1.6 mmol) and potassium *tert*-butoxide (1.1 g, 9.8 mmol) were dissolved in freshly distilled dimethylformamide (8 mL). The mixture was heated at 70 °C for 1 h and the corresponding aldehyde (3.6 mmol) was added as a solid at 70 °C and stirred for 6 h. The mixture was cooled down to room temperature and water (150 mL) was added. Then, the precipitate was collected by filtration and washed with water and diethylether (10 mL).

Second Method (Ligand F). In a Schlenk tube under an argon atmosphere, 4,4'-(diethylphosphonomethyl)-2,2'-bipyridine (300 mg, 0.7 mmol) and the corresponding aldehyde (1.4 mmol) were dissolved in freshly distilled tetrahydrofuran (15 mL). In a second Schlenk tube and under argon, potassium *tert*-butoxide (443 mg, 3.9 mmol) was dissolved in freshly distilled tetrahydrofuran (8 mL) and was added to the first mixture which was stirred at room temperature for 24 h. Then, the product was extracted with ethyl

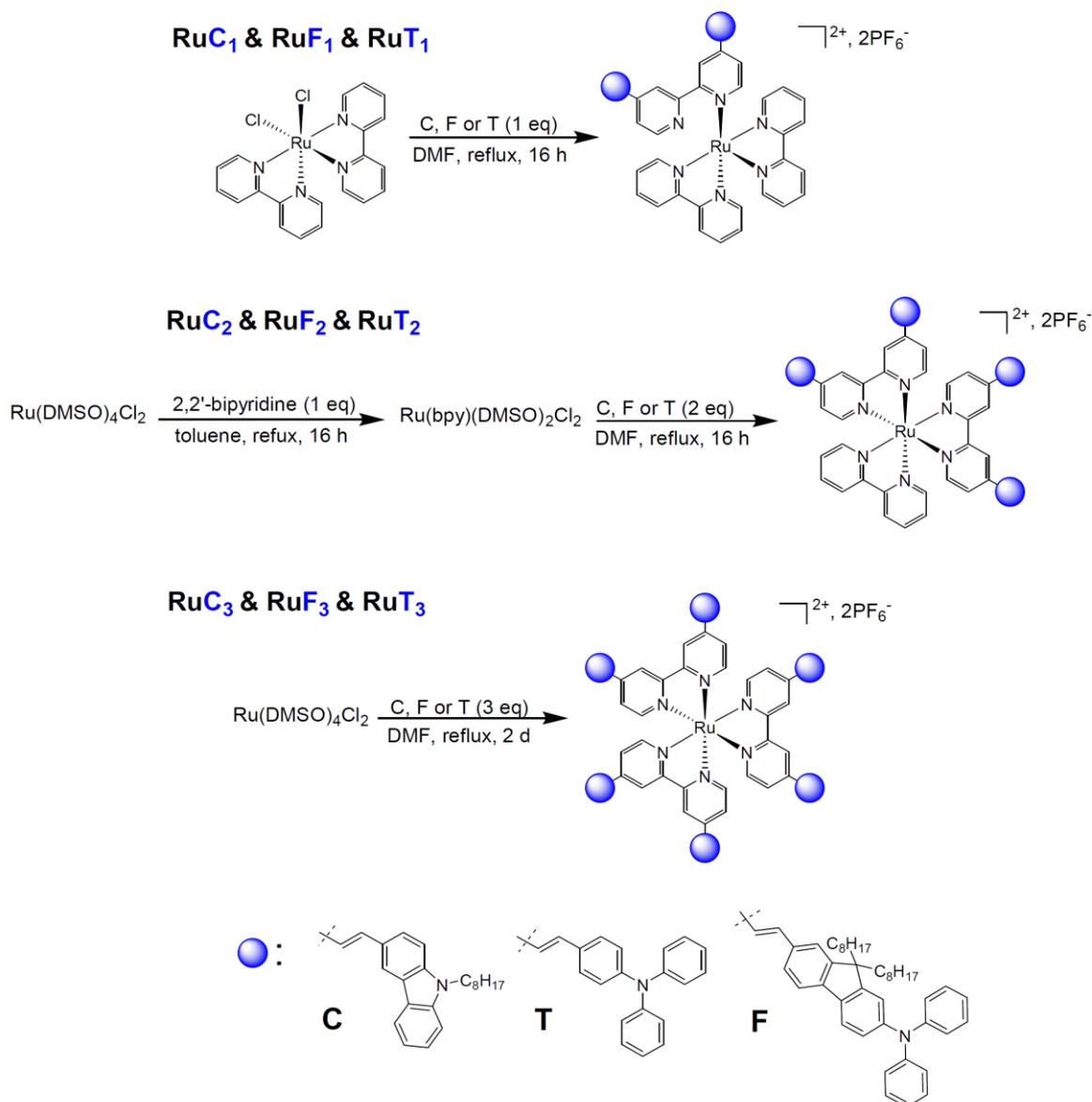
acetate (3 x 80 mL) and the solvent was removed under reduced pressure to give the product as a solid.

Ligand C. Yield: 755 mg, 67%, first method. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.71 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H, H6), 8.68 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H, H3), 8.37 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H, H_{Cbz}), 8.20 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, H_{Cbz}), 7.80 (dd, $J = 8.6, 1.7$ Hz, 2H, H5), 7.74 (d, $J = 16.3$ Hz, 2H, H8), 7.54 – 7.48 (m, 8H, H_{Cbz}), 7.32 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, H_{Cbz}), 7.27 (d, $J = 16.4$ Hz, 2H, H7), 4.36 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H), 1.92 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H), 1.48 – 1.22 (m, 20H), 0.90 (d, $J = 7.0$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) 157.42, 157.34, 157.30, 151.81, 151.81, 151.61, 151.19, 147.70, 141.43, 141.11, 137.97, 137.92, 127.91, 127.84, 126.92, 126.31, 125.41, 124.39, 123.87, 123.31, 122.65, 120.99, 120.56, 120.31, 120.21, 119.52, 109.71, 109.59, 109.43, 42.78, 31.59, 29.7, 29.5, 29.1, 26.90, 22.34, 13.41. MALDI-TOF-MS: calc. for ($\text{C}_{54}\text{H}_{58}\text{N}_4$) $m/z = 762.466$, found $m/z = 763.046$. Anal. Calcd. For $\text{C}_{54}\text{H}_{58}\text{N}_4$: C, 85.00; H, 7.66; N, 7.34. Found: C, 84.15; H, 7.49; N, 7.33.

Ligand T. Yield: 748 mg, 69 %, first method. ^1H NMR (400 MHz, CD_3Cl) δ 8.62 (d, 2H, H6), 8.49 (s, 2H, H3), 7.44 – 6.95 (m, 34H, H5 and H_{Ph}). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_3Cl) δ 156.5, 149.4, 148.4, 147.3, 146.1, 132.8, 130.0, 129.3, 128.0, 124.9, 124.1, 123.4, 122.8, 120.8, 118.0. MALDI-TOF-MS: calc. for ($\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{N}_4$) $m/z = 694.3096$, found $m/z = 694.824$. Anal. Calcd. For $\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{N}_4$: C, 86.42; H, 5.51; N, 8.06. Found: C, 85.13; H, 5.43; N, 8.15.

Ligand F. Yield: 748 mg, 65%, second method. ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.66 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H, H6), 8.63 (s, 2H, H3), 7.67 (d, $J = 15.8$ Hz, 2H, H8), 7.52 (m, 8H, H5 and H_{Fl}), 7.46 (dd, $J = 5.1, 1.7$ Hz, 2H, H_{Fl}), 7.26 (dd, $J = 8.6, 7.1$ Hz, 10H, H7 and H_{Fl}), 7.11 (d, $J = 7.6$ Hz, 10H, H21 and H_{Fl}), 7.02 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, H23 and H_{Fl}), 2.02 – 1.81 (m, 8H), 1.25 – 1.03 (m, 40H), 0.83 (t, $J = 6.9$ Hz, 12H), 0.68 (s, 8H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 156.5, 152.6, 151.3, 149.5, 147.9, 147.6, 145.9, 141.9, 135.6, 134.5, 133.7, 129.2, 126.5, 125.0, 123.9, 123.3, 122.6, 121.2, 120.7, 120.5, 119.3, 119.2, 117.9, 55.0, 40.2, 31.8, 30.0, 29.3, 29.2, 23.9, 22.6, 13.9. MALDI-TOF-MS: calc. for ($\text{C}_{96}\text{H}_{110}\text{N}_4$) $m/z = 1319.876$, found $m/z = 1320.836$. Anal. Calcd. For $\text{C}_{96}\text{H}_{110}\text{N}_4$: C, 87.36; H, 8.40; N, 4.24. Found: C, 87.35; H, 8.47; N, 4.18.

The general synthetic route for all the ruthenium complexes can be depicted as follows:



Scheme S2. General synthetic route for the Ru-complexes.

Synthetic procedure for the Ru(L)(bpy)₂ (PF₆)₂ complexes. Ru(bpy)₂Cl₂ (48.4 mg, 0.1 mmol) and the bipyridine L (0.1 mmol) were dissolved in degassed ethanol (3 mL) under argon. This solution was heated at 90°C overnight, before being allowed to cool down to room temperature and poured into heptane (150 mL). The products were extracted by chromatography on silica gel using a (CH₃)₂CO/H₂O/KNO₃sat, 95: 4.5: 0.5 to 90: 9.5: 0.5 mixture as eluant. The product was dissolved in a minimum amount of dimethylformamide (2

mL). A saturated solution of potassium hexafluorophosphate (5 mL) was added and the precipitate collected by filtration and washed with water and diethylether, before being solubilized in CH₂Cl₂ and dried under vacuum to give the expected products as red-orange powders.

RuC₁. Yield: 144.7 mg, 30 %. ¹H NMR (400 MHz, acetone-d₆) δ 9.11 (s, 2H, H₃), 8.88 (d, *J* = 8 Hz, 4H, H_{3'}), 8.53 (s, 2H, H₆), 8.26 – 8.23 (m, 8H, H_{4'}, H₅ and H_{Cbz}), 8.13 (d, *J* = 8 Hz, 2H, H_{Cbz}), 8.05 (d, *J* = 16 Hz, 2H, H₈), 7.95 (d, *J* = 8 Hz, 2H, H_{Cbz}), 7.90 (dd, *J* = 4 Hz, 8 Hz, 2H, H_{Cbz}), 7.75 – 7.60 (m, 12H, H_{5'}, H_{6'} and H_{Cbz}), 7.51 (d, *J* = 16 Hz, 2H, H₇), 7.30 (t, *J* = 8 Hz, 2H, H_{Cbz}), 4.53 (t, *J* = 8 Hz, 4H), 1.95 (m, 4H), 1.45 – 1.23 (m, 20H), 0.88 (t, *J* = 8 Hz, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, acetone-d₆) δ 157.42, 157.34, 157.30, 151.81, 151.81, 151.61, 151.19, 147.70, 141.43, 141.11, 137.97, 137.92, 127.91, 127.84, 126.92, 126.31, 125.41, 124.39, 123.87, 123.31, 122.65, 120.99, 120.56, 120.31, 120.21, 119.52, 109.71, 109.59, 109.43, 42.78, 31.59, 26.90, 22.34, 13.41. MALDI-TOF-MS: calc. for ([C₇₄H₇₄N₈F₆PRu]⁺) *m/z* = 1321.4722, found *m/z* = 1322.404. Anal. Calcd. For [C₇₄H₇₄N₈F₁₂P₂Ru, 0.5CH₂Cl₂]: C, 59.28; H, 5.01; N, 7.43. Found: C, 59.32; H, 5.52; N, 7.07.

RuT₁. Yield: 73 mg, 36 %. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.54 (s, 2H, H₃), 8.46 (d, *J* = 6 Hz, 4H, H_{3'}), 8.10 (t, *J* = 7.1 Hz, 4H, H_{4'}), 7.86 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H, H_{6'}), 7.75 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H, H₆), 7.59 – 7.48 (m, 14H, H₅, H_{5'}, H_{6'}, H₈ and H_{Ph}), 7.34 (t, *J* = 5.6 Hz, 8H, H_{Ph}), 7.17 – 7.12 (m, 14H, H₇, H_{Ph}), 7.27 (d, *J* = 5.6 Hz, 4H, H_{Ph}). ¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ 156.66, 156.49, 151.43, 149.28, 147.54, 146.91, 137.79, 129.48, 128.86, 128.63, 125.26, 123.94, 123.75, 121.92, 121.15. MALDI-TOF-MS: calc. for ([C₇₀H₅₄N₈F₆PRu]⁺) *m/z* = 1253.3157, found *m/z* = 1254.268. Anal. Calcd. For [C₇₀H₅₄N₈F₁₂P₂Ru]: C, 60.13; H, 3.89; N, 8.01. Found: C, 59.77; H, 3.86; N, 7.90.

RuF₁. Yield: 20 mg, 12 %. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.54 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H, H₃), 8.46 (d, *J* = 8.2 Hz, 6H, H_{3'}), 8.08 (t, *J* = 7.9 Hz, 6H, H_{4'}), 7.85 (dd, *J* = 5.8, 1.3 Hz, 2H, H_{6'}), 7.75 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H, H₆), 7.69 (d, *J* = 4.3 Hz, 2H, H_{Fl}), 7.66 – 7.59 (m, 6H, H_{5'}, H₈ and H_{Fl}), 7.54 – 7.47 (m, 10H, H₅, H_{Ph} and H_{Fl}), 7.27 (t, *J* = 7.7 Hz, 10H, H₇ and H_{Ph}), 7.10 (d, 6H, H_{Ph}), 7.03 (m, *J* = 6.7, 6.1 Hz, 6H, H_{Fl}), 2.02 – 1.81 (m, 8H), 1.25 – 1.03 (m, 40H), 0.83 (t, *J* = 6.9 Hz, 12H), 0.68 (s, 8H). ¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ 156.8, 156.8, 156.7, 152.8, 151.5, 151.2, 151.2, 150.7, 148.0, 147.8, 147.8, 147.4, 143.2, 137.9, 137.9, 137.8, 135.1, 133.4, 129.1, 128.0, 127.9, 127.3, 124.1, 124.1, 124.0, 123.1, 122.7,

122.1, 121.7, 120.7, 120.7, 119.4, 118.8, 55.1, 40.1, 31.7, 29.9, 29.3, 29.2, 23.9, 22.6, 13.8. MALDI-TOF-MS: calc. for $[(C_{116}H_{126}N_8F_6PRu)^+]$ $m/z = 1877.8791$, found $m/z = 1878.795$. Anal. Calcd. For $[C_{116}H_{126}N_8F_{12}P_2Ru], CH_2Cl_2$: C, 66.64; H, 6.12; N, 5.32. Found: C, 66.62; H, 5.97; N, 5.21.

Synthetic procedure for Ru(bpy)(L)₂(PF₆)₂. Ru(bpy)Cl₂(DMSO)₂ (35 mg, 0.072 mmol) and the bipyridine L (2 eq. , 0.144 mmol) were dissolved in degassed dimethylformamide (3 mL) under argon. The solution was heated at 90°C for two days. The reaction mixture was allowed to cool down to room temperature before being chromatographed on silica gel. The complexes were eluted with a (CH₃)₂CO/H₂O/KNO₃sat, 95: 4.5: 0.5 to 90: 9.5: 0.5 mixture. The solvents were evaporated and the residue dissolved in dimethylformamide (2 mL). A saturated solution of potassium hexafluorophosphate (5 mL) was added to this solution resulting in a precipitate that was collected by filtration and washed with water and diethylether, before being solubilized in CH₂Cl₂ and dried under vacuum to give the expected products as red powders.

RuC₂ Yield: 96 mg, 74 %. ¹H NMR (400 MHz, acetone-d₆) δ 9.13 (s, 4H, H₃), 8.90 (d, $J = 8$ Hz, 2H, H_{3'}), 8.55 (d, $J = 8$ Hz, 4H, H₆), 8.29-8.20 (m, 8H, H_{4'}, H₅ and H_{Cbz}), 8.11-8.04 (m, 6H, H₈ and H_{Cbz}) 7.97 (d, $J = 4$ Hz, 2H, H_{Cbz}), 7.92 (t, $J = 8$ Hz, 4H, H_{Cbz}), 7.79-7.62 (m, 14H, H_{5'}, H_{6'} and H_{Cbz}), 7.56-7.48 (m, 8H, H₇ and H_{Cbz}), 7.30-7.25 (m, 4H, H_{Cbz}), 4.53 (m, 8H), 1.94 (m, 8H), 1.42-1.24 (m, 40H), 0.87 (t, $J = 8$ Hz, 12H). ¹³C NMR (101 MHz, acetone-d₆) δ 151.22, 141.44, 141.12, 126.94, 126.32, 125.40, 123.32, 122.63, 121.06, 120.51, 120.29, 119.53, 109.72, 42.78, 31.59, 31.57, 26.91, 22.35, 22.33, 13.42, 13.40. MALDI-TOF-MS: calc. for $[(C_{118}H_{124}N_{10}F_6PRu)^+]$ $m/z = 1927.8696$, found $m/z = 1929.502$. Anal. Calcd. For $[C_{118}H_{124}N_{10}F_{12}P_2Ru]$: C, 68.36; H, 6.03; N, 6.76. Found: C, 67.44; H, 5.86; N, 6.94.

RuT₂. Yield: 45 mg, 68 %. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.42 (s, 4H, H₃), 8.36 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, H_{3'}), 8.10 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H, H_{4'}), 7.90 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H, H_{6'}), 7.80 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, H₆), 7.57 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, H₆), 7.50 – 7.41 (m, 18H, H₅, H_{5'}, H₈ and H_{Ph}), 7.35 – 7.26 (m, 16H, H_{Ph}), 7.28 – 7.23 (m, 28H, H₇, H_{Ph}), 6.95 (d, $J = 6.8$ Hz, 8H, H_{Ph}). ¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂) δ 156.78, 149.00, 146.70, 135.62, 129.39, 129.32, 129.32, 128.64, 128.32, 128.32, 125.30, 124.97, 124.97, 123.85, 123.85, 123.53, 121.38, 121.38, 121.28, 119.98. MALDI-TOF-MS: calc. for $[(C_{110}H_{84}N_{10}F_6PRu)^+]$ $m/z = 1791.5166$, found $m/z = 1793.365$. Anal. Calcd. For $[C_{110}H_{84}N_{10}F_{12}P_2Ru], 1.5 CH_2Cl_2$: C, 64.75; H, 4.26; N, 6.81. Found: C, 64.36; H, 4.67; N, 6.83.

RuF₂. Yield: 33 mg, 29 %. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.62 (s, 4H, H₃), 8.51 (d, *J* = 9 Hz, 2H, H_{3'}), 8.14 (t, *J* = 9 Hz, 2H, H_{4'}), 7.93 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, H_{6'}), 7.77 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, H₆), 7.67 – 7.52 (m, 30H, H_{5'}, H₆, H₈ and H_{F1}), 7.38 – 7.27 (m, 20H, H₇ and H_{Ph}), 7.17 (m, 20H, H_{Ph} and H_{F1}), 7.10 – 7.02 (m, 10H, H_{Ph} and H_{F1}), 2.02 – 1.81 (m, 16H), 1.25 – 1.03 (m, 80H), 0.83 (t, *J* = 6.9 Hz, 24H), 0.68 (s, 16H). ¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ 157.09, 152.86, 151.51, 150.73, 147.98, 147.88, 143.20, 137.59, 135.24, 133.54, 129.20, 127.30, 124.06, 123.20, 122.77, 120.78, 119.46, 118.93, 40.18, 31.80, 29.97, 29.32, 29.22, 23.92, 22.61, 18.35. MALDI-TOF-MS: calc. for ([C₂₀₂H₂₂₈N₁₀F₆PRu]⁺) *m/z* = 3042.6906, found *m/z* = 3046.996. Anal. Calcd. For [C₂₀₂H₂₂₈N₁₀F₁₂P₂Ru], 1.5 CH₂Cl₂: C, 73.73; H, 7.03; N, 4.23. Found: C, 73.18; H, 7.22; N, 4.12.

Synthetic procedure for the Ru(L)₃(PF₆)₂ complexes. RuCl₂(DMSO)₄ (20.5 mg, 0.042 mmol) and the bipyridine L (0.131 mmol) were dissolved in 3 mL degassed dimethylformamide, under argon. This mixture was heated at 90°C for one day and 130°C for two days. After the solution was cooled down to room temperature, the mixture was poured into heptane (195 mL) and dichloromethane (5 mL). The expected compounds were chromatographed on silica gel, using (CH₃)₂CO/H₂O/KNO₃sat, 95: 4.5: 0.5 to 90: 9.5: 0.5 as eluent. The solvents were evaporated and the residue dissolved in dimethylformamide (2 mL). A saturated solution of potassium hexafluorophosphate (5 mL) was added to this solution resulting in a precipitate that was collected by filtration and washed with water and diethylether, before being solubilized in CH₂Cl₂ and dried under vacuum to give the expected products as red powders.

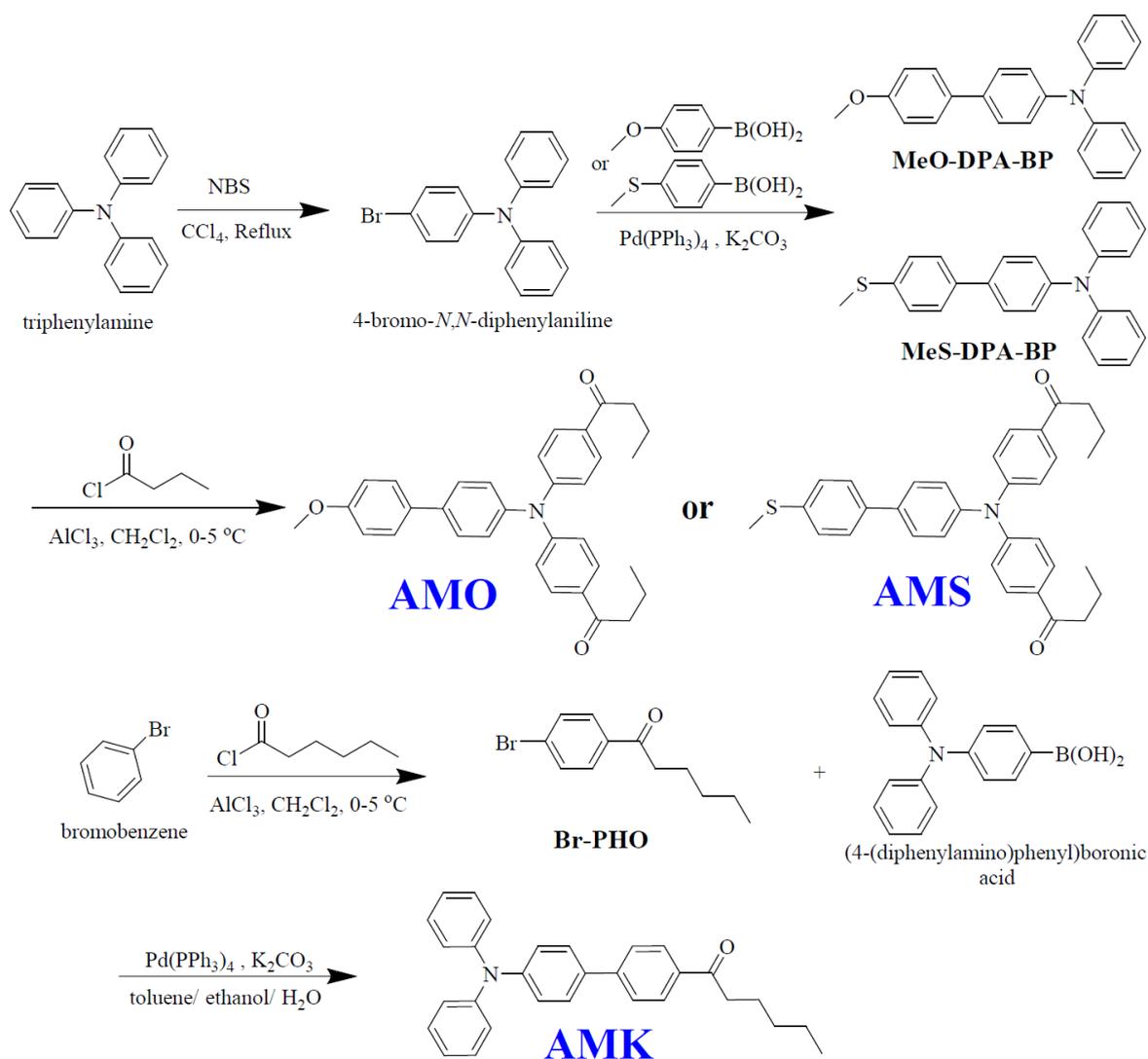
RuC₃. Yield: 68 mg, 60 %. ¹H NMR (400 MHz, acetone-d₆) δ 9.20 (s, 6H, H₃), 8.51 (s, 6H, H₆), 8.20 - 17 (dd, *J* = 6 Hz, 10H, H₅ and H_{Cbz}), 8.10 (d, *J* = 15 Hz, 6H, H₈), 7.91 (d, *J* = 9 Hz, 5H, H_{Cbz}), 7.84 (d, *J* = 6 Hz, 7H, H_{Cbz}), 7.73 (d, *J* = 6 Hz, 6H, H_{Cbz}), 7.69 (d, *J* = 9 Hz, 6H, H_{Cbz}), 7.55 (d, *J* = 6 Hz, 7H, H_{Cbz}), 7.53 (d, *J* = 15 Hz, 6H, H₇), 7.31 (t, *J* = 6 Hz, 7H, H_{Cbz}), 4.53 (t, *J* = 6 Hz, 12H), 1.93 (q, *J* = 7.1 Hz, 12H), 1.48 – 1.22 (m, 60H), 0.90 (d, *J* = 7.0 Hz, 18H). ¹³C NMR (101 MHz, acetone-d₆) δ 147.41, 141.42, 141.10, 127.13, 126.97, 125.37, 123.31, 122.63, 120.28, 119.52, 109.73, 109.61, 42.79, 31.68, 31.58, 26.90, 22.40, 22.34, 13.41, 13.25. MALDI-TOF-MS: calc. for ([C₁₆₂H₁₇₄N₁₂F₆PRu]⁺) *m/z* = 2534.2670, found *m/z* = 2538.8442. Anal. Calcd. For [C₁₆₂H₁₇₄N₁₂F₁₂P₂Ru].2C₇H₁₆.3.5CH₂Cl₂: C, 67.88; H, 6.76; N, 5.30. Found: C, 68.77; H, 6.68; N, 5.28.

RuT₃. Yield: 55 mg, 54 %. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.55 (s, 6H, H3), 7.66 (d, *J* = 5.8 Hz, 6H, H6), 7.56 (d, *J* = 16.0 Hz, 6H, H8), 7.53 (d, *J* = 7.6 Hz, 12H, H_{Ph}), 7.46 (d, *J* = 5.8 Hz, 6H, H5), 7.33 (t, *J* = 7.1 Hz, 24H, H_{Ph}), 7.15 (m, 24H, H_{Ph}), 7.14 (m, 12H, H_{Ph}), 7.13 (d, *J* = 16.0 Hz, 6H, H7), 7.04 (d, *J* = 7.6 Hz, 12H, H_{Ph}). ¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ 156.99, 150.29, 149.49, 147.20, 146.92, 136.43, 129.45, 128.70, 128.46, 125.38, 124.00, 123.46, 121.73, 121.69, 120.95. MALDI-TOF-MS: calc. for ([C₁₅₀H₁₁₄N₁₂Ru]⁺) *m/z* = 2184.8333, found *m/z* = 2186.331. Anal. Calcd. For [C₁₅₀H₁₁₄N₁₂F₁₂P₂Ru], CH₂Cl₂: C, 70.83; H, 4.57; N, 6.56. Found: C, 70.23; H, 4.47; N, 6.74.

RuF₃. Yield: 41 mg, 38 %. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.65 (s, 6H, H3), 7.81 – 7.60 (m, 48H, H5, H6, H8 and H_{Fl}), 7.40 – 7.28 (m, 36H, H7 and H_{Ph}), 7.17 – 7.03 (m, 36H, H_{Ph} and H_{Fl}), 2.02 – 1.80 (m, 24H), 1.25 - 1.03 (m, 120H), 0.83 (t, *J* = 8 Hz, 36H), 0.68 (s, 24H). ¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ 157.08, 152.89, 151.56, 147.99, 147.88, 147.16, 143.21, 137.60, 135.23, 133.52, 129.20, 127.30, 124.07, 123.93, 123.20, 122.78, 121.77, 120.79, & 119.46, 118.93, 40.17, 31.80, 29.97, 29.68, 29.31, 29.21, 23.91, 22.61, 13.85. MALDI-TOF-MS: calc. for ([C₂₈₈H₃₃₀N₁₂Ru]⁺) *m/z* = 4058.5235, found *m/z* = 4059.020. Anal. Calcd. For [C₂₈₈H₃₃₀N₁₂F₁₂P₂Ru], 1.5 CH₂Cl₂: C, 77.63; H, 7.50; N, 3.76. Found: C, 77.20; H, 7.80; N, 3.46.

2. Synthèse et caractérisation des dérivés triphénylamine.

The synthetic routes of the photoinitiators are depicted in **Scheme S3**. The preparation of 4-bromo-*N,N*-diphenylamine was performed according to the previous work of Wang et al.¹¹



Scheme S3. Synthetic routes for the triphenylamine-based photoinitiators.

Preparation of 4'-methoxy-N, N-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4-amine (MeO-DPA-BP) and 4'-(methylthio)-N, N-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4-amine (MeS-DPA-BP) :

4-bromo-N, N-diphenylaniline (3.25 g, 10 mmol), 4-(methoxy) phenylboronic acid (1.52 g, 10 mmol) or 4-(methylthio) phenylboronic acid (1.72 g, 10 mmol), potassium carbonate (4.18 g, 30 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.23g, 0.2 mmol) in toluene (50 mL), ethanol (30 mL) and water (10 mL) were stirred under N₂ atmosphere at 100°C for 24 h. The resulting solution was removed most of the solvent by vacuum distillation, and then extracted with dichloromethane (3×100 mL), washed with water and dried over anhydrous Na₂SO₄. The crude product was purified by column chromatography using ethyl acetate/petroleum ether (1:8, v/v) as eluent to afford the desired product as a white solid.

MeO-DPA-BP: 3.05g, 86.9%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.49(d, *J*=8.6, 2H, PhH), 7.42 (d, *J*=8.6, 2H, PhH), 7.25 (t, *J*=7.8, 4H, PhH), 7.12 (d, *J*=7.8, 6H, PhH), 7.01 (t, *J*=7.0, 2H, PhH), 6.96 (d, *J*=8.8, 3H), 3.84 (s, 3H, CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 159.01, 147.96, 146.79, 135.19, 133.47, 129.44, 127.89, 127.55, 124.43, 122.96, 114.38, 55.54. MS: *m/z* 351.3 [M + H⁺] (Calcd. for C₂₅H₂₁NO: 351.2).

MeS-DPA-BP: 3.21g, 87.2%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.45 (ddd, *J*=20.2, 5.3, 3.1, 4H, PhH), 7.32 – 7.23 (m, 6H, PhH), 7.16 – 7.07 (m, 6H, PhH), 7.06 – 6.96 (m, 2H, PhH), 2.49 (s, 3H, CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 147.85, 147.33, 137.74, 137.10, 134.60, 129.48, 127.64, 127.24, 127.18, 124.61, 124.12, 123.14, 16.20. MS: *m/z* 367.4 [M + H⁺] (Calcd. for C₂₅H₂₁NS: 367.1).

Preparation of 1,1'-(((4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-4-yl) azanediyl) bis (4,1-phenylene)) bis (butan-1-one) (AMO) and 1'-(((4'-(methylthio)-[1,1'-biphenyl]-4-yl) azanediyl) bis (4,1-phenylene)) bis (butan-1-one) (AMS) :

MeO-DPA-BP (2.11g, 6 mmol) or **MeS-DPA-BP** (2.20g, 6 mmol) and aluminium chloride (2.01g, 15 mmol) were quickly added in anhydrous dichloromethane to stir and dissolve under the nitrogen atmosphere, and injected slowly the *n*-butyryl chloride (1.62g, 15mmol) in 0°C, then stirred at room temperature for 2 h. The mixture was poured into the ice water, extracted with ethyl acetate and washed with water three times, respectively. The solution dried over anhydrous Na₂SO₄ and the crude product was purified by column chromatography using ethyl acetate/petroleum ether (1:4, v/v).

AMO : 2.05g, 69.6%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7.86 (d, $J=8.8$, 4H, PhH), 7.51 (dd, $J=8.6$, 1.3, 4H, PhH), 7.16 (d, $J=8.6$, 2H, PhH), 7.13 (d, $J=8.8$, 4H, PhH), 6.97 (d, $J=8.8$, 2H, PhH), 3.83 (s, 3H, CH_3), 2.88 (t, $J=7.3$, 4H, CH_2), 1.81 – 1.70 (m, 4H, CH_2), 0.98 (t, $J=7.4$ Hz, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 199.10, 159.50, 151.05, 144.74, 138.21, 132.85, 131.87, 129.91, 128.19, 128.12, 126.98, 122.71, 114.54, 55.57, 40.47, 18.20, 14.16. MS: m/z 492.2537 [$\text{M} + \text{H}^+$] (Calcd. for $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{NO}_3$:491.2460).

AMS: 2.21g, 72.6%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7.86 (d, $J=8.7$ Hz, 4H, PhH), 7.52 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, PhH), 7.49 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, PhH), 7.30 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, PhH), 7.17 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, PhH), 7.12 (d, $J=8.7$ Hz, 4H, PhH), 2.87 (t, $J=7.3$ Hz, 4H, CH_2), 2.49 (s, 3H, CH_3), 1.80 – 1.69 (m, 4H, CH_2), 0.99 (t, $J=7.4$ Hz, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 199.12, 150.96, 145.26, 138.07, 137.71, 137.03, 131.93, 129.92, 128.30, 127.38, 127.11, 126.86, 122.82, 40.47, 18.17, 16.01, 14.16. MS: m/z 508.2312 [$\text{M} + \text{H}^+$] (Calcd. for $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{NO}_2\text{S}$:507.2232).

Preparation of 1-(4-bromophenyl) hexan-1-one (Br-PHO):

Aluminium chloride (10.01g, 0.075 mol) was first added to a three-necked flask cooled under nitrogen atmosphere after drying at 100°C , anhydrous dichloromethane (50 mL) and bromobenzene (7.85g, 0.05 mol) were then injected and stir for dissolving under the nitrogen atmosphere. The hexanoyl chloride (10.09 g, 0.075mol) was then injected dropwise at 0°C by constant pressure dropping funnel, then stirred at room temperature for 2 h. The mixture was poured into the ice water, extracted with ethyl acetate and washed with water three times. The solution was then dried over anhydrous Na_2SO_4 and distilled under reduced pressure, the crude product was purified by recrystallization leading to a light gray flake solid (15.23g, 79.6%).

Br-PHO: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7.79 (d, $J=8.6$, 2H, PhH), 7.57 (d, $J=8.6$, 2H, PhH), 2.90 (dd, $J=15.6$, 8.3, 2H, CH_2), 1.70 (p, $J=7.3$, 2H, CH_2), 1.33 (dd, $J=8.9$, 5.3, 4H, CH_2), 0.88 (dd, $J=9.1$, 4.6, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 200.24, 136.53, 132.61, 130.36, 128.74, 39.30, 32.24, 24.71, 23.28, 14.71. MS: m/z 255.3 [$\text{M} + \text{H}^+$] (Calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BrO}$: 254.0).

Preparation of 1-(4'-(diphenylamino)-[1,1'-biphenyl]-4-yl) hexan-1-one (AMK) :

(4-(diphenylamino)phenyl)boronic acid (2.89 g, 10 mmol), **Br-PHO** (2.55 g, 10 mmol), potassium carbonate (4.14 g, 30 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.22g, 0.2 mmol) in toluene (50 mL),

ethanol (30 mL) and water (10 mL) were stirred under N₂ atmosphere at 100°C for 24 h. The resulting solution was removed most of the solvent by vacuum distillation, and then extracted with dichloromethane (3×100 mL), washed with water and distilled solvent under reduced pressure after drying with anhydrous Na₂SO₄. The crude product was purified by column chromatography using ethyl acetate/petroleum ether (1:6, v/v) as eluent to afford the desired product as a light yellow solid (3.57g, 85.1%).

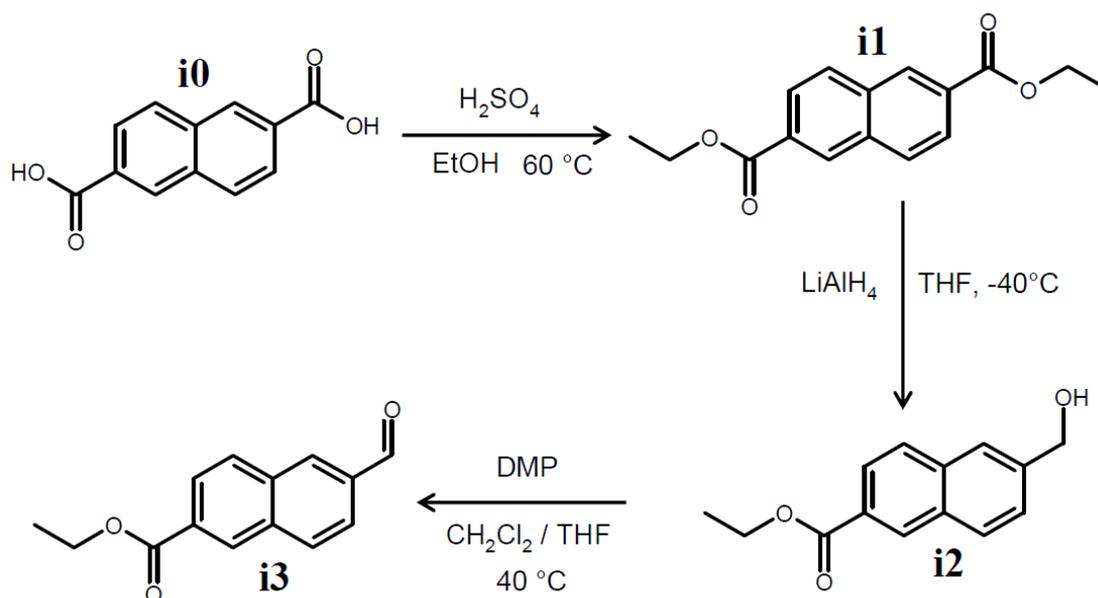
AMK : ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7.99 (d, *J*=8.4, 2H, PhH), 7.63 (d, *J*=8.4, 2H, PhH), 7.49 (d, *J*=8.7, 2H, PhH), 7.26 (dd, *J*=12.6, 5.1, 4H, PhH), 7.16 – 7.09 (m, 6H, PhH), 7.04 (t, *J*=7.3, 2H, PhH), 2.96 (t, *J*=7.4, 2H, CH₂), 1.75 (p, *J*=7.3, 2H, CH₂), 1.41 – 1.30 (m, 4H, CH₂), 0.90 (t, *J*=7.0, 3H, CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 200.37, 148.31, 147.63, 145.16, 135.45, 133.43, 129.58, 128.92, 128.10, 126.69, 124.96, 123.53, 123.52, 38.80, 31.81, 24.41, 22.77, 14.20. MS: *m/z* 420.2328 [M + H⁺] (Calcd. for C₃₀H₂₉NO: 419.2249).

3. Synthèse et caractérisation des dérivés tétrazoles.

Manipulations were performed under an Ar atmosphere. All solvents were dried and purified by standard procedures. NMR spectra were recorded on Bruker DPX-200, AV 300 or AV 500 MHz spectrometers. ^1H and ^{13}C chemical shifts are given versus SiMe_4 and were determined by reference to residual ^1H and ^{13}C solvent signals. Mass spectrometric measurements have been made on a MAXIS 4G (Method ASAP) at the Centre de Mesures Physiques de l'Ouest (CRMPO) in Rennes.

General procedure for the synthesis of the sulfonyl hydrazines **H1-H3**¹²:

To a solution of p-Toluenesulfonyl hydrazide (1eq. see below) in 15 mL of EtOH at 60°C (in an oil bath) is added the appropriate aldehyde (1eq.). After a few minutes a precipitate appears. The mixture is stirred for 5 hours. After cooling to ambient temperature, the precipitate is filtered, before being washed successively by 20mL of heptane and 20mL of pentane and dried under vacuum to yield the requested p-Toluenesulfonyl hydrazone **H1-H3**. Aldehydes come from commercial sources, excepted for Ethyl 6-formyl-2-naphthalenecarboxylate **i3** which was synthesized from 2,6-Naphthalenedicarboxylic acid as describe below (**Scheme S4**).



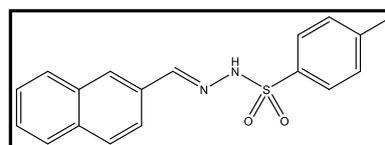
Scheme S4. Synthesis of the Ethyl 6-formyl-2-naphthalenecarboxylate **i3**.

Compound i1 : To a solution of 2,6-Naphthalenedicarboxylic acid **i0** (2.024 g, $9.36 \cdot 10^{-3}$ mol 1 eq.) in 200mL EtOH is added H_2SO_4 (8mL). The mixture is heated to reflux for 48h (in an oil bath). After concentration, the organic phase is extracted with CH_2Cl_2 (3 x 50mL) and dried on MgSO_4 . The solvent was removed under vacuum to get the intermediate product **i1**² with a 90% yield (2.286 g) as a white amorphous solid. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 8.67 – 8.60 (m, 2H), 8.13 (dd, $J = 8.5$ Hz, 1.8 Hz 2H), 8.00 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 4.46 (q, $J = 7.2$ Hz, 4H), 1.46 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H).

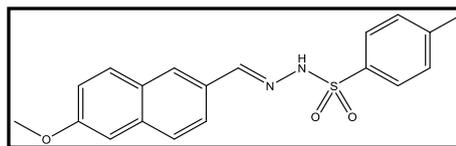
Compound i2 : To a solution of **i1** (0.500 g, $1.83 \cdot 10^{-3}$ mol 1eq.) in freshly distilled THF (20mL) at -40°C is added dropwise LiAlH_4 ($0.86 \cdot 10^{-3}$ mol 0.5eq.) (1M in solution in THF). The mixture is allowed to warm up to room temperature during the night. The reaction mixture is quenched by the addition of 10 mL of a saturated NH_4Cl solution and vigorously stirred (15 min). The organic phase is extracted with CH_2Cl_2 (3 x 50mL) and dried on MgSO_4 . The crude product is purified on silica gel, eluent Heptane / Et_2O (70/30 to 50/50) to yield the intermediate product **i2** with a 66% yield (0.263 g) as a white amorphous solid. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ ppm 8.59 (t, $J = 1.1$ Hz, 1H), 8.07 (dd, $J = 8.6$, 1.7 Hz, 1H), 7.95 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.91 – 7.82 (m, 2H), 7.54 (dd, $J = 8.5$, 1.7 Hz, 1H), 4.90 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H), 4.45 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.45 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H).

Compound i3 : To a solution of **i2** (0.504 g, $2.33 \cdot 10^{-3}$ mol 1 eq.) in freshly distilled THF (10mL) and CH_2Cl_2 at 40°C (in an oil bath) is added DMP (Dess Martin Periodiane) (0.989 g, $2.33 \cdot 10^{-3}$ mol, 1 eq.). The cloudy solution is stirred at this temperature overnight. The reaction mixture is quenched by the addition of 20 mL of a saturated NaHCO_3 solution and vigorously stirred (30 min). The mixture is filtrated and the organic phase is extracted with AcOEt (3x50mL), dried on MgSO_4 . The solvent is removed under vacuum to give the aldehyde **i3** with an 89% yield (0.473 g) as a white amorphous solid. ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 10.19 (s, 1H), 8.67 – 8.65 (m, 1H), 8.41 – 8.40 (m, 1H), 8.17 (dd, $J = 8.4$, 1.6 Hz, 1H), 8.11 – 8.07 (m, 2H), 8.00 (dd, $J = 8.4$, 1.6 Hz, 1H), 4.44 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.44 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H).

H1 was obtained from p-Toluenesulfonyl hydrazide (1.788 g, $9.6 \cdot 10^{-3}$ mol) and 2-Naphthaldehyde (1.506 g, $9.6 \cdot 10^{-3}$ mol) with a 95% yield (2.96 g) as a white amorphous solid. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ ppm 7.95 – 7.88 (m, 4H), 7.87 – 7.76 (m, 5H), 7.57 – 7.43 (m, 2H), 7.36 – 7.29 (m, 2H), 2.40 (s, 3H).

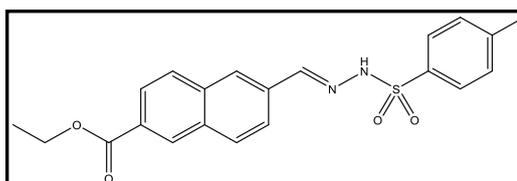


H2 was obtained from p-Toluenesulfonyl hydrazide (1.510 g, 8.05.10⁻³ mol) and 6-Methoxy-2-naphthaldehyde (1.499 g, 8.05.10⁻³mol) with a 90%



yield (2.56 g) as a white amorphous solid. ¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO) δ ppm 10.11 (s, 1H), 8.10 (s, 1H), 7.92 – 7.76 (m, 6H), 7.40 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.32 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 7.17 (dd, *J* = 9.0, 2.6 Hz, 1H), 3.93 (s, 3H), 2.38 (s, 3H).

H3 was obtained from p-Toluenesulfonyl hydrazide (0.502 g, 2.6.10⁻³ mol) ethyl 6-formylnaphthalene-2-carboxylate (0.612 g, 2.6.10⁻³) with a 62% yield (0.668 g) as a white

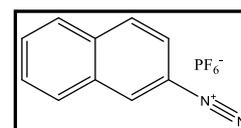


amorphous solid. ¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂CO) δ ppm 10.34 (s, 1H), 8.61 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 8.18 (s, 1H), 8.11 – 7.95 (m, 5H), 7.89 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.41 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 4.41 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.38 (s, 3H), 1.41 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H).

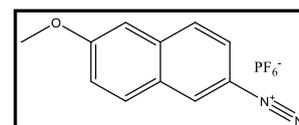
General procedure for the synthesis of the Diazonium hexafluorophosphate salts **D1-D3**:

HCl 37% (1.5mL) is added to a solution of a selected amine (1 eq. see below) in 15mL H₂O and 10mL THF. The solution is stirred during 30 minutes and cooled to -10°C before adding NaNO₂ (1.4 eq.). The mixture is stirred for 30 minutes, addition of KPF₆ (1.4 eq.) induce the formation of a yellow precipitate. The precipitate is filtered before being washed successively by H₂O, cold ethanol, cold ether and dried under vacuum to yield the requested diazonium **D1-D3**¹²⁻¹⁴.

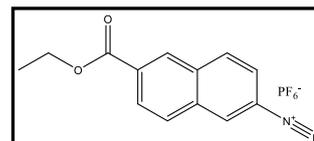
D1 was obtained from naphthylamine (0.702 g, 4.8.10⁻³ mol), HCl (1.5 mL), NaNO₂ (0.470 g, 6.8.10⁻³ mol) and KPF₆ (1.23 g, 6.8.10⁻³ mol) with a 78% yield (1.15 g) as a yellow amorphous solid. ¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂CO) δ ppm 9.73 (s, 1H), 8.63 – 8.53 (m, 2H), 8.42 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.35 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.19 – 8.11 (m, 1H), 8.05 – 7.98 (m, 1H).



D2 was obtained from 6-Methoxy-2-naphthylamine (0.520 g, 3.10⁻³ mol), HCl (1.2 mL), NaNO₂ (0.269 g, 3.9.10⁻³ mol) and KPF₆ (0.718 g, 3.9.10⁻³ mol) with a 68% yield (0.674 g) as a yellow amorphous solid. ¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂CO) δ ppm 9.57 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 8.50 (dd, *J* = 9.2, 2.2 Hz, 1H), 8.38 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H), 8.34 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H), 7.77 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 7.60 (dd, *J* = 9.1, 2.5 Hz, 1H), 4.13 (s, 3H).



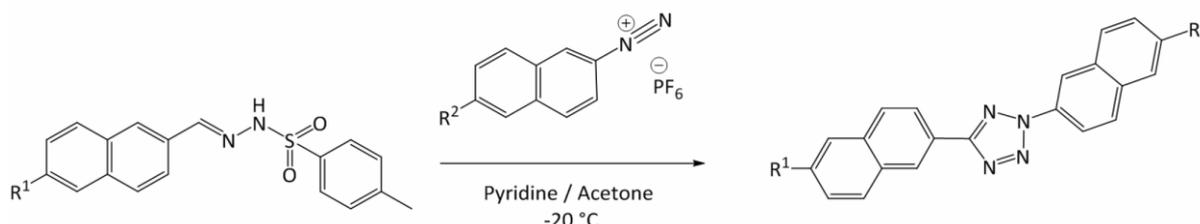
D3 was obtained from Ethyl 6-amino-2-naphthylcarboxylate (0.700 g, 3.2·10⁻³ mol), HCl (1.5 mL), NaNO₂ (0.314 g, 4.5·10⁻³ mol) and KPF₆ (0.837 g, 4.5·10⁻³ mol) with an 81% yield (0.986 g)



as a yellow amorphous solid. ¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂CO) δ ppm 9.80 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 8.96 (s, 1H), 8.78 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H), 8.69 (dd, *J* = 9.1, 2.2 Hz, 1H), 8.54 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 8.42 (dd, *J* = 8.7, 1.6 Hz, 1H), 4.49 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.44 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H).

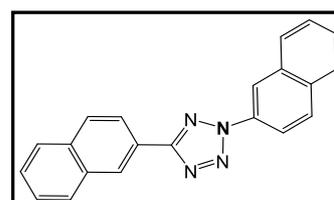
General procedure for the synthesis of the tetrazoles.

To a solution of a p-Toluenesulfonyl hydrazone **H1-H3** (1eq. see below) in 8mL of pyridine at -20°C is added a solution of Diazonium hexafluorophosphate salt **D1-D3** (1eq. see below) in 15mL of acetone dropwise (20min). The mixture is allowed to warm up to room temperature and stirred for 4 hours resulting in the formation of a precipitate. The precipitate is filtered before being washed successively by cold acetone and dry under vacuum to yield the requested tetrazole.



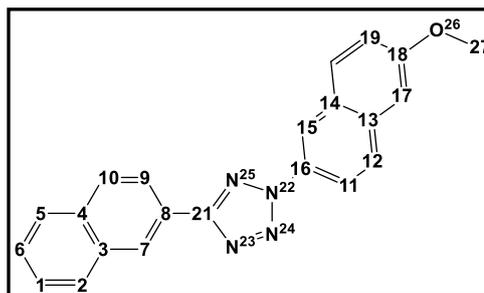
Scheme S5. Synthesis of the tetrazoles series.

TTZ¹⁵ was obtained from **H1** (0.210 g, 6.2·10⁻⁴ mol) and **D1** (0.185 g, 6.2·10⁻⁴ mol) (after removal of 50% of acetone under vacuum) with a 34% yield (71mg) as a purple amorphous solid.



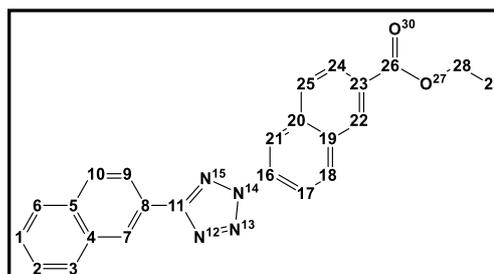
¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 8.84 (s, 1H), 8.73 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 8.37 (m, 2H), 8.10 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 8.07 – 8.03 (m, 3H), 7.99– 7.97 (m, 1H), 7.95 – 7.93 (m, 1H), 7.66 – 7.62 (m, 2H), 7.62 – 7.58 (m, 2H). ¹³C {¹H} NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm 165.8, 134.8, 134.8, 133.9, 133.7, 133.6, 130.4, 129.3, 129.1, 129.1, 128.4, 128.3, 128.0, 127.8, 127.7, 127.3, 127.2, 125.0, 124.3, 118.6, 118.3. HRMS (ASAP 130°C) *m/z*: [M+H]⁺ Calculated for (C₂₁ H₁₅ N₄): 323.12912 Found: 323.1296 (2ppm).

TNO was obtained from **H1** (0.301 g, $9.2 \cdot 10^{-4}$ mol) and **D2** (0.308 g, $9.2 \cdot 10^{-4}$ mol) with a 50% yield (0.167 g) as a white amorphous solid. ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 8.83 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H, [7]), 8.64 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, [15]), 8.35 (dd, $J = 8.5, 1.7$ Hz, 1H, [9]), 8.31 (dd, $J = 8.9, 2.3$ Hz, 1H [11]), 8.06



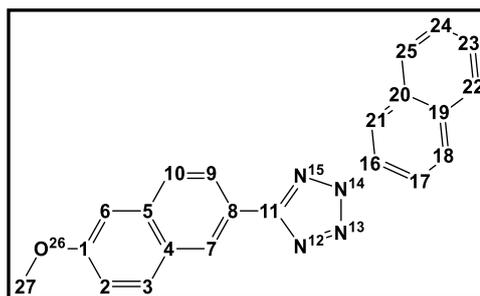
– 8.04 (m, 1H, [2]), 8.04 – 8.01 (m, 1H, [10]), 7.98 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H, [12]), 7.96 – 7.94 (m, 1H, [20]), 7.94 – 7.92 (m, 1H, [5]), 7.62 – 7.55 (m, 2H, [1], [6]), 7.32 – 7.26 (m, 2H [19], [17]), 3.97 (s, 3H, [27]). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 165.6, [21], 165.4, [18], 135.4, [13], 134.8, [4], 133.7, [3], 133.1, [16], 130.5, [20], 129.2, [2], 129.1, [10], 129.0, [12], 128.8, [14], 128.3, [5], 127.7, [1], 127.2, [6], 127.2, [7], 125.1, [8], 124.3, [9], 120.9, [19], 118.8, [11], 118.6, [15], 106.4, [17], 55.9, [27]. HRMS (ASAP 170°C) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ Calculated for ($\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}$): 353.13969 Found: 353.1401 (1ppm).

TNE was obtained from **H1** (0.201 g, $6.2 \cdot 10^{-4}$ mol) and **D3** (0.229 g, $6.2 \cdot 10^{-4}$ mol) with a 39% yield (91mg) as a white amorphous solid. ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 8.84 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H, [7]), 8.77 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, [21]), 8.70 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H, [22]), 8.45 (dd, $J = 8.9, 2.2$ Hz, 1H, [17]),



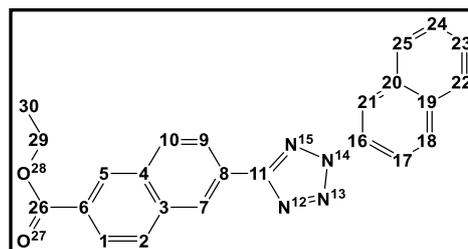
8.35 (dd, $J = 8.5, 1.7$ Hz, 1H, [9]), 8.22 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H, [18]), 8.19 (dd, $J = 8.6, 1.7$ Hz, 1H, [24]), 8.10 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, [25]), 8.06 – 8.02 (m, 2H, [3], [10]), 7.98 – 7.91 (m, 1H, [6]), 7.64 – 7.54 (m, 2H, [1], [2]), 4.45 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, [28]), 1.46z (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, [29]). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 166.5, [26], 165.9, [11], 136.3, [16], 135.7, [20], 134.9, [5], 133.7, [4], 133.0, [19], 131.9, [18], 131.0, [22], 129.8, [23], 129.3, [25], 129.3, [10], 129.1, [3], 128.3, [6], 127.8, [1], 127.4, [7], 127.3, [2], 127.3, [24], 124.8, [8], 124.3, [9], 119.0, [17], 118.3, [21], 61.8, [28], 14.6, [29]. HRMS (ASAP 170°C) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ Calculated for ($\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_2$): 395.15025 Found: 395.1510 (2ppm).

TCO was obtained from **H2** (0.200 g, $5.6 \cdot 10^{-4}$ mol) and **D1** (0.172 g, $5.6 \cdot 10^{-4}$ mol) with a 29% yield (58 mg) as a white amorphous solid. ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 8.75 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H, [7]), 8.72 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, [21]), 8.37 (dd, $J = 8.8, 2.1$ Hz, 1H, [17]), 8.31 (dd, $J = 8.5, 1.7$ Hz, 1H, [9]), 8.10



(d, $J = 8.8$ Hz, 1H, [18]), 8.08 – 8.04 (m, 1H, [25]), 8.00 – 7.96 (m, 1H, [22]), 7.95 – 7.90 (m, 2H, [3], [10]), 7.69 – 7.68 (m, 2H, [23], [24]), 7.28 – 7.21 (m, 2H, [6], [2]), 9.96 (s, 3H, [27]). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 165.9, [11], 159.3, [1], 136.3, [5], 134.8, [16], 133.8, [19], 133.6, [20], 130.6, [3], 130.4, [18], 129.1, [4], 129.0, [25], 128.4, [22], 128.0, [24], 128.0, [10], 127.8, [23], 127.1, [7], 124.9, [9], 122.8, [8], 120.1, [2], 118.6, [21], 118.3, [17], 106.3, [6], 55.8, [27]. HRMS (ASAP 160°C) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ Calculated for ($\text{C}_{22} \text{H}_{17} \text{N}_4$ O) T: 353.13969 Found: 353.1396 (0ppm).

TCE was obtained from **H3** (0.302 g, $7.6 \cdot 10^{-4}$ mol) and **D1** (0.233 g, $7.6 \cdot 10^{-4}$ mol) with a 48% yield (0.143 g) as a white amorphous solid. ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ ppm 8.83 (s, 1H, [7]), 8.68 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, [21]), 8.63 (s, 1H, [5]), 8.39 (dd, $J = 8.5, 1.8$



Hz, 1H, [9]), 8.33 (dd, $J = 8.9, 2.3$ Hz, 1H, [17]), 8.14 – 8.10 (m, 2H, [1], [10]), 8.07 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H, [18]), 8.06 – 8.02 (m, 2H, [2], [25]), 7.99 – 7.94 (m, 1H, [22]), 7.66 – 7.59 (m, 2H, [24], [23]), 4.43 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H, [29]), 1.45 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, [30]). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): 166.6 [26], 165.3 [11], 135.7 [3], 134.6 [16], 133.9 [19], 133.9 [4], 133.5 [20], 131.0 [5], 130.6 [10], 130.4 [18], 129.5 [6], 129.3 [2], 129.0 [25], 128.4 [22], 128.0 [24], 127.9 [23], 127.1 [8], 126.9 [7], 126.5 [1], 125.0 [9], 118.6 [21], 118.2 [17], 61.7 [29], 14.6 [30]. HRMS (ASAP 170°C) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ Calculated for ($\text{C}_{24} \text{H}_{19} \text{N}_4 \text{O}_2$): 395.15025 Found: 395.1503 (0ppm).

Références.

- (1) Meech, R.; Phillips, D. *J. Photochem.* **1983**, *23*, 193–217.
- (2) Suzuki, K.; Kobayashi, A.; Kaneko, S.; Takehira, K.; Yoshihara, T.; Ishida, H.; Shiina, Y.; Oishi, S.; Tobita, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9850-9860.
- (3) Montalti, M.; Credi, A.; Prodi, L.; Gandolfi, M. T. *Handbook of Photochemistry, Third Ed.*; CRC Press: Boca Raton, 2006.
- (4) Romani, A.; Favaro, G.; Masetti, F. *J. Lumi.* **1995**, *63*, 183-188.
- (5) Xu, C.; Webb, W. W. *J. Opt. Soc. Am. B* **1996**, *13*, 481-491.
- (6) Albota, M. A.; Xu, C.; Webb, W. W. *Appl. Opt.* **1998**, *37*, 7352-7356.
- (7) Khitous, A.; Lin, C.-F.; Kameche, F.; Zan, H.-W.; Malval, J.-P.; Berling, D.; Soppera, O. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4*, 8770-8780.
- (8) Malval, J.-P.; Cranney, M.; Achelle, S.; Akdas-Kilic, H.; Fillaut, J.-L.; Cabon, N.; Le-Guen, F. R.; Soppera, O.; Molard, Y. *Chem. Comm.* **2019**, *55*, 14331-14334
- (9) www.dropsens.com.
- (10) Bourgault, M.; Renouard, T.; Lognoné, B.; Mountassir, C.; Bozec, H. L. *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 318-325.
- (11) Wang, H.-Y.; Shi, J.-J.; Wang, C.; Zhang, X.-X.; Wan, Y.; Wu, H. *Dyes and Pigments* **2012**, *95*, 268-274.
- (12) Ye, F.; Hossain, M. L.; Xu, Y.; Ma, X.; Xiao, Q.; Zhang, Y.; Wang, J. *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 1404-1407.
- (13) Kolar, G. F. *Zeitschrift für Naturforschung B* **1972**, *27*, 1183-1185.
- (14) Xu, L.-H.; Zhang, Y.-Y.; Wang, X.-L.; Chou, J.-Y. *Dyes and pigments* **2004**, *62*, 283-289.
- (15) Ortiz-Rojano, L.; Rojas-Martin, J.; Rodriguez-Diaz, C.; Carreño, M. C.; Ribagorda, M. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 15050-15054.

Annexe III

1. Publications

- (1) R. Mhanna, R. Zhou, M. Jin, H. Pan, D. Wan, D.-L. Versace, N. Hobeika, A. Khitous, O. Soppera, P. Lamielle, J.-P. Malval, *J. Mater. Chem. C*, **2022**, *10*, 11983-11994.
- (2) R. Mhanna, N. Durand, P. Savel, H. Akdas-Kiliç, S. Abdallah, D.-L. Versace, O. Soppera, J.-L. Fillaut, N. Sojic, J.-P. Malval, *Chem. Commun.*, **2022**, *58*, 9678-9681.
- (3) R. Zhou, R. Mhanna, M. Jin, H. Pan, D. Wan, D.-L. Versace, C. Thomas, F. Morlet-Savary, O. Soppera, J.-P. Malval, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2021**, *3* (6), 3103–3113.
- (4) N. Durand, R. Mhanna, P. Savel, H. Akdas-Kiliç, J.-P. Malval, O. Soppera, J.-L. Fillaut, *Chem. Commun.*, **2020**, *56*, 12801-12804.
- (5) N. Gil, C. Thomas, R. Mhanna, J. Mauriello, R. Maury, B. Leuschel, J.-P. Malval, J.-L. Clément, D. Gigmes, C. Lefay, O. Soppera, Y. Guillaneuf, *Angew. Chem. Int. ed.*, **2022**, *61* (18).
- (6) N. Durand, A. Amar, R. Mhanna, H. Akdas-Kiliç, O. Soppera, J.-P. Malval, A. Boucekkine, J.-L. Fillaut, *Molecules*, **2022**, *27*, 1493.
- (7) L. Breloy, R. Mhanna, J.-P. Malval, V. Brezova, D. Jacquemin, S. Pascal, O. Siri, D.-L. Versace, *Chem. Commun.*, **2021**, *57*, 8973-8976.
- (8) R. Zhou, X. Sun, R. Mhanna, J.-P. Malval, M. Jin, H. Pan, D. Wan, F. Morlet-Savary, H. Chaumeil, C. Joyeux, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, *2*, 5, 2077-2085.
- (9) M. Romero-Ávila, A.F.L. Rojas, P. Lacroix, I. Malfant, N. Farfán, R. Mhanna, A. Spangenberg, R. Santillan, G. Ramos-Ortiz, J.-P. Malval, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2020**, *11* (16), 6487- 6491.
- (10) N. Hobeika, H. Chaumeil, R. Mhanna, M. Jin, X. Wu, A. Spangenberg, D.-L. Versace, F. Morlet-Savary, J.-P. Malval, *Chemphyschem.*, **2020**, *21* (20), 2301-2310.

2. Conférences.

Rana Mhanna, Nicolas Durand, Paul Savel, Huriye Akdas-Kiliç, Jean-Pierre Malval, Olivier Soppera, Jean-Luc Fillaut, « **Rupture dans l'effet de la dimensionnalité sur les propriétés d'absorption à deux photons d'une série de complexes de ruthénium tris(bipyridine) à conjugaison électronique étendue** ». Subdivision Photochimie, Photophysique et Photosciences (SP2P) -PhotOnline, 15 octobre 2020 (en ligne).

Rana Mhanna, Nicolas Durand, Paul Savel, Huriye Akdas-Kiliç, Jean-Pierre Malval, Olivier Soppera, Jean-Luc Fillaut, « **Unexpected Disruption of the Dimensionality-driven Two-Photon Absorption Enhancement within a Multipolar Ruthenium Complexes Series** ». SP2P-French Swiss Photochemistry Symposium, 21-22 Janvier 2021 (en ligne).

Rana Mhanna, Ruchun Zhou, Ming Jin, Haiyan Pan, Decheng Wan, Davy-Louis Versace, Nelly Hobeika, Amine Khitous, Olivier Soppera, Patrick Lamielle, Jean-Pierre Malval, «**Geometry-driven Mass Transport Dynamics within Permeable 3D-Microstructures fabricated by Two-Photon Polymerization with Y-shaped Triphenylamines Initiators**». PhotoIUPAC, Amsterdam, 17-22 Juillet 2022.

3. Posters.

Rana Mhanna, Ruchun Zhou, Ming Jin, Haiyan Pan, Decheng Wan, Davy-Louis Versace, Nelly Hobeika, Olivier Soppera, Patrick Lamielle, Jean-Pierre Malval, «**Geometry-driven Mass Transport Dynamics within Permeable 3D-Microstructures fabricated by Two-Photon Polymerization with Y-shaped Triphenylamines initiators**».
Young Scientist Day, IS2M, 12 avril 2022 (Prix du meilleur Poster).

Unexpected disruption of the dimensionality-driven two-photon absorption enhancement within a multipolar polypyridyl ruthenium complex series†

Cite this: DOI: 10.1039/d0cc05025c

Received 22nd July 2020,
Accepted 19th September 2020

DOI: 10.1039/d0cc05025c

rsc.li/chemcomm

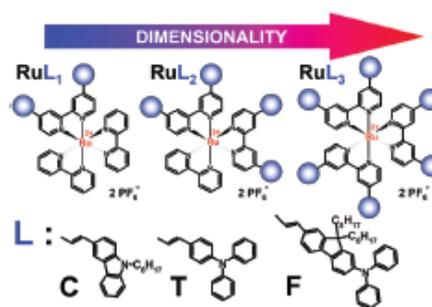
Nicolas Durand,^a Rana Mhanna,^b Paul Savel,^a Huriye Akdas-Kiliç,^{ac}
Jean-Pierre Malval,^{ib}*^{bd} Olivier Soppera,^{ib}*^{bd} and Jean-Luc Fillaut^{ac}

The dimensionality-driven two-photon absorption (2PA) enhancement effect is investigated in a series of functionalized bipyridyl Ru-complexes. Our design strategy leads to very high 2PA responses up to ~1500 GM. However, we highlight that the 2PA performance vs. dimensionality correlation reaches an unexpected limit stemming from 'anti-cooperative' interchromophoric couplings.

Molecules with optimized 2PA efficiency are highly demanded in the fields of photonics and biology.¹ Indeed, 2PA materials are extensively widespread across many applications including microfabrication,² high density data storage,^{3,4} bio-imaging⁵⁻⁷ or photodynamic therapy.⁸ Several critical factors determine the 2PA performances of full organic systems: the symmetry of the structure, the extent of the π -conjugation length, the occurrence of an efficient intramolecular charge transfer (ICT) both modulated by the nature and the position of electron donor and acceptor groups within the designed molecule.⁹ Alternatively, coordination chemistry offers a versatile strategy for designing two-photon absorbers whose NLO properties are associated with charge-transfer processes such as intraligand charge-transfer (ILCT) and metal-ligand charge-transfer (MLCT).¹⁰⁻¹³ The metal center acts as a powerful template for self-organizing 2PA chromophores in a three-dimensional arrangement.^{9,14} Very high 2PA amplifications can then be observed due to the synergistic interplay and extent of electronic couplings between the organic branches.¹⁵ In line with this strategy, we designed a series of homoleptic and heteroleptic

[RuL_n(bpy)_{3-n}]²⁺ ($n = 1, 2, 3$) complexes whose geometrical structuration accounts for two main objectives: (i) quantifying the 2PA enhancement upon a methodical change in the ligand conjugation length and the complex coordination number, n . (ii) Identifying the cooperative and/or 'anti-cooperative' electronic interactions emerging from this incremental metal-template building strategy. In this respect, we have designed several 2,2'-bipyridine-based ligands which are 4,4'-substituted by distinctive electron-rich arylamine groups such as triphenylamine (T), carbazoyl (C) and diphenylaminofluorenyl (F) subunits through a vinylic linker (Scheme 1). These peripheral π -conjugated subunits have been selected since their electron-donor ability as well as their π -conjugation length can be regulated through a planarization effect. Such a structural constraint together with the progressive increase of 3D-dimensionality will give rise to competing interactions between 'through-bond' and 'through-space' couplings^{16,17} within the complex series leading to a severe disruption in the dimensionality-induced 2PA enhancement effect.

The absorption spectra of the ligands along with their corresponding Ru-complexes in tetrahydrofuran (THF) are shown in Fig. 1. The absorption of Ru(bpy)₃²⁺ used as a reference complex is also displayed. The spectroscopic data



Scheme 1 Molecular structures of the Ru-complexes.

^a Université Rennes, Institut des Sciences Chimiques de Rennes CNRS UMR 6226, Rennes F-35000, France. E-mail: jean-luc.fillaut@univ-rennes.fr

^b Institut de Science des Matériaux de Mulhouse CNRS-UMR 7361, Université de Haute Alsace, 15 rue Jean Starcky, Mulhouse, 68057, France. E-mail: jean-pierre.malval@uha.fr

^c Department of Chemistry, Yıldız Technical University, Esenler 34220, Istanbul, Turkey

† Electronic supplementary information (ESI) available: Additional figures and tables. Experimental procedures. Synthesis and characterization of new compounds. See DOI: 10.1039/d0cc05025c

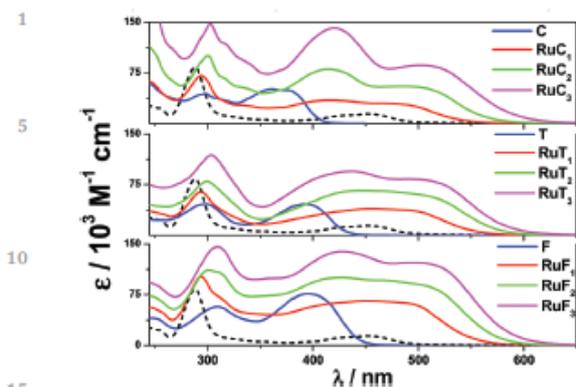


Fig. 1 Absorption spectra (full lines) of the ligands and their corresponding Ru-complexes in THF. Dashed lines: absorption spectrum of Ru(bpy)₃²⁺ in acetonitrile.

are summarized in Table 1. All the ligands present similar spectral features particularly with the presence of a longest wavelength absorption band located in the 330–450 nm range. This band is mainly dominated by the S₀ → S₁ electronic transition which implies a long range electronic delocalization within the π-conjugated structure with a significant ICT character from the peripheral donor amino groups to the central acceptor bipyridine moiety.^{12,18} This CT band is both sensitive to the nature of the donor subunit and the conjugation length. For instance, the better donor ability of the triphenylamine moiety as compared to the carbazole one^{19,20} leads to a clear bathochromic effect on going from C to T. Moreover, such a CT process is all the more amplified when considering the dipole moment change between the ground and the excited emitting state.

As shown in Fig. S1–S3 (ESI[†]), all the ligands are fluorescent and undergo very large amplitude Stokes shifts up to one order of magnitude on going from apolar to highly polar solvents. Based on these solvatochromic measurements, the dipole moment change between the ground and relaxed excited state (Δμ₀₁) has been estimated using the Lippert-Mataga

formalism^{21,22} (see Fig. S4 and Table S1, ESI[†]). Therefore, we show that all the ligands display very high Δμ₀₁ with values of 13.6 D for C, 18.5 D for T, and 27.9 D for F. Note that Δμ₀₁ is multiplied by a factor 2 between C and F which confirms the very strong ICT enhancement promoted by our proposed structural changes. Analogously, the coordination to Ru²⁺ strongly influences the ligand absorption spectra (Fig. 1). All the metal-complexes display a well distinctive band in the 270–320 nm range similar to that observed for Ru(bpy)₃²⁺. This band presumably corresponds to the ligand-centred (LC) π → π* transitions²³ (bipyridine-centred transitions). Note that this LC band shifts to the red region and increases in intensity with the coordination number of the functionalized-bipyridyl ligands (*n*). Similar effects can be observed when considering the lowest energy band which progressively developed in the 350–630 nm range. This very broad and structured band encompasses several electronic transitions:^{10,12} the intraligand charge transfer (ILCT) transitions and the metal-to-ligand charge transfer (MLCT) ones. The ILCT band is located at the blue side of the lowest energy band and increases in intensity with *n*.

When comparing the free ligand to its first heteroleptic complex, the ICT band clearly redshifts in concomitance with a substantial decrease in intensity. Whereas this bathochromic effect can be confidently attributed to the electron withdrawing exaltation of the branched bipyridine coordinated to Ru²⁺, the observed band decrease should be ascribed to a severe reduction of the conjugation length within the entire structure of the ligand probably due to a loss in planarity of the 2,2'-bipyridine which undergoes a *trans-to-cis* conformation change upon complexation. The MLCT bands which strongly overlap with the ILCT ones are typically positioned at the low energy side of the absorption band of the complexes. For all the heteroleptic complexes, two distinctive MLCT transitions can be observed due to the presence of two types of bipyridine ligands: (i) the dπ(Ru) → π*(bpy) transitions are presumably located in the 430–460 nm range as suggested by the MLCT band of Ru(bpy)₃²⁺ (see Fig. 1). This band has a moderate intensity (ε_{MAX} ~ 14 000 M⁻¹ cm⁻¹) and can be distinguished on the structured absorption band of the heteroleptic complexes. (ii) The dπ(Ru) → π*(bpy-substitute d)

Table 1 1PA and 2PA properties of the ligands and Ru-complexes (solvent: THF). The experimental uncertainty for δ is ±15%

	$g\lambda_{1PA}(\epsilon_{abs})/nm (10^3 M^{-1} cm^{-1})$	λ_{2PA}/nm	δ_{MAX}/GM	$\delta_{MAX}/N_{eff.}^2/GM$
C	362 (51)	705	200	0.25
RuC ₁	415 (34.5), 469 (29.9)	795	395	0.27
RuC ₂	415 (80.2), 485 (55.2)	840	655	0.37
RuC ₃	420 (141.4), 503 (86.1)	855	1381	0.58
T	392 (46.1)	780	187	0.35
RuT ₁	455 (39.5), 489 (37.3)	855	311	0.38
RuT ₂	445 (65.7), 505 (58.9)	855	822	0.67
RuT ₃	437 (94.5), 504 (82.0)	855	1465	0.91
F	395 (76.2)	800	208	0.22
RuF ₁	450 (66), 493 (61.7)	855	596	0.48
RuF ₂	426 (100.1), 507 (88.0)	870	889	0.44
RuF ₃	429 (138.9), 502 (122.1)	870	1315	0.46

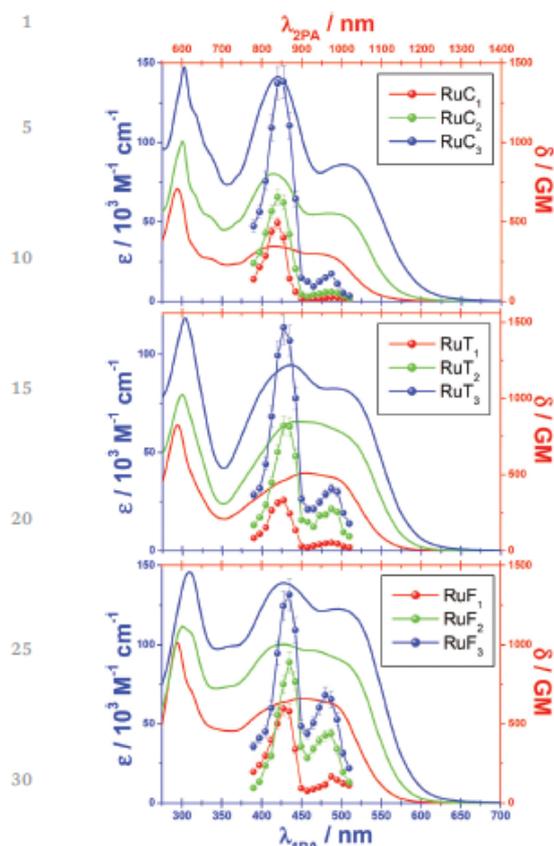


Fig. 2 1PA (full lines) and 2PA (symbols) spectra of Ru-complexes in THF. The one-photon molar absorption is shown at the 1PA wavelength (lower horizontal scale). The 2PA cross section is shown as a function of the excitation laser wavelength (upper horizontal scale).

transitions should correspond to the broad and intensive band at the red edge of the absorption spectrum. This red-shifted MLCT band grows incrementally with n in the same manner as for the ILCT band. The luminescence properties of the metal-complexes in THF are presented in Fig. S5 and in Table S2 (ESI[†]). All the complexes are weakly emissive with a luminescence quantum yield (Φ_L) lower than 10^{-2} in non-degassed THF. The luminescence is very sensitive to oxygen with values of Φ_L enhanced by factor ~ 10 when operating in N_2 -saturated THF. This is an indication that the luminescence of the complexes arises from the triplet $^3\text{MLCT}$ state. It is noteworthy that the luminescence bands are strongly redshifted with respect to that of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. This clearly underlines the electronic effect of the bipyridine functionalization. Indeed, the 4,4'-substitution of bipyridine with electron donating groups stabilizes the $^3\text{MLCT}$ state.^{24,25} This electronic configuration implies a drift of electron density from the metal to the ligands with a dominant electronic localization on the substituted bipyridines. This assumption is both

consistent with the observed luminescence spectral changes and the strong stabilization of the $^3\text{MLCT}$ state energy ($\Delta E = 0.18\text{--}0.26$ eV) as compared to $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Increasing the dimensionality of the complex with functionalized bipyridines also induces a 3-fold enhancement of the complexes emissivity (see Table S2, ESI[†]). This luminescence 'switch-on' of the 3D complexes presumably stems from a shielding effect of the peripheral donor branches from the dynamic oxygen quenching.

Increasing the dimensionality of metal-complexes also impacts the 2PA properties. Fig. 2 shows 2PA spectra of the metal-complexes in THF, alongside the corresponding one-photon absorption (1PA) spectra. Fig. S6 (ESI[†]) also presents the 1PA and 2PA spectra of the ligands in THF. According to our spectral resolution, the ligands display a 2PA band in the 700–900 nm range which reasonably matches their respective lowest energy 1PA band. However, the 2PA cross-sections are moderate for all ligands with δ_{MAX} hardly reaching ~ 200 GM whatever the conjugation length or the donor group nature (see Table 1). Such modest values presumably originate from the very dose centrosymmetric geometry of the ligands (*i.e.* D- π -A- π -D) leading to a theoretically two-photon forbidden character of the $S_0 \rightarrow S_1$ transition. By contrast, the complexation with Ru^{2+} induces a very strong amplification of the 2PA cross-sections by more than a factor 6 between the free ligands and their respective homoleptic complexes. Moreover, increasing the number of π -functionalized bipyridines gives rise to very high δ_{MAX} up to 1465 ± 220 GM for RuT_3 . Such a strong 2PA enhancement proceeds through a synergy effect which combines an effective increase of the intramolecular charge transfer per branch and the cooperative interbranch coupling within the entire multipolar structure.^{13,26} As illustrated in Fig. 2, the 2PA spectra of all the complexes feature a very intensive band which nicely coincides with the ILCT transitions and a second 2PA resonance in the lowest energy region which matches the MLCT transitions. However, the evolution of the relative intensities of these two bands all along our complex series suggests that the MLCT resonance increases to the detriment of the ILCT one especially for the F series. Of particular interest, the ILCT-to-MLCT band ratio undergoes very strong changes which both depend on the coordination number and the nature of the ligand. For instance, this ratio is about ~ 8 for RuC_3 but progressively decreases to 3.6 and 1.9 for RuT_3 and RuF_3 respectively.

Such a monotone spectral effect from the C to F series illustrates the increase of dipole-dipole interchromophoric couplings.¹⁶ However, in the present case, the magnitude and the orientation of the interbranch cross-talk within the complexes give rise to an unexpected disruptive effect of the 2PA enhancement course with dimensionality. In order to quantify such a disruption, one should first consider that δ_{MAX} increases quadratically with the effective number of π -electrons (N_{eff}) contributing to the nonlinear response.^{27,28} Therefore, δ_{MAX} has been normalized by N_{eff}^2 in order to access the intrinsic 2PA cross-section which indeed accounts for the real 2PA performance of a dye. For determining N_{eff} , we used the relevant counting method proposed by Kuzyk *et al.*^{27,28} which consists in calculating N_{eff} by geometrically weighting the number of electrons in each conjugated path of the molecular

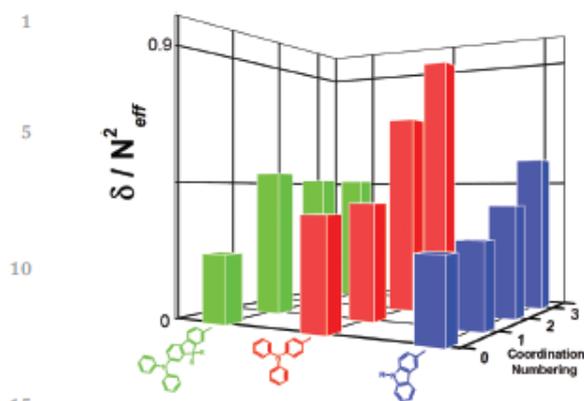


Fig. 3 Intrinsic 2PA performance of all the dyes as a function of ligand π -conjugation length and the coordination number of the complexes.

system. According to this methodology, Fig. 3 shows a histogram showing the 2PA performance of all the chromophores as a function of the ligand conjugation length and the coordination number. Note that these two coordinates respectively depict the 'through-bond' (via conjugation) and 'through-space' (via dipole-dipole coupling) interactions.^{15,16}

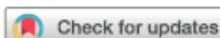
According to this methodology, it can be inferred that the triphenylamine series exhibits the optimal behaviour in terms of 2PA cooperative effect. Indeed, δ/N_{eff}^2 increases gradually with the coordination number (n) and **RuT₃** exhibits the highest 2PA performance amongst its homologues. The 2PA performance of the carbazole series presents a similar behaviour but with a much weaker 2PA amplification. Finally, one of the most striking results concerns the diphenylaminofluorenyl series whose 2PA performance rapidly saturates for $n = 2$ and 3. Even though **RuF₁** constitutes the most promising 2PA active candidate as compared to **RuC₁** and **RuT₁** with the highest 2PA enhancement (up to 118%), it is clearly demonstrated that the further addition of **F** ligands has no effect on the 2PA performance. By contrast to the other ligands, the increase of interchromophoric interactions emerging from the close proximity of **F** within **RuF₂** or **RuF₃** paradoxically generates 'anti-cooperative' effects¹⁶ which collapse the 2PA performance. These detrimental interactions should originate from the crowded and rigid character of **F** which drastically limits the fine orientation and the relative positioning of the polar branches within the complex. In this respect, there is no doubt that **T** appears as an optimal prototype which displays a good compromise between the large dipole moment change and reasonable flexibility within a sterically constrained architecture. Such structural conditions undoubtedly establish a

guideline for the future design of new multipolar metal-complexes allowing a real gain in terms of 2PA performance.

Conflicts of interest

Notes and references

- G. S. He, L.-S. Tan, Q. Zheng and P. N. Prasad, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 1245–1330.
- C. N. LaFratta, J. T. Fourkas, T. Baldacchini and R. A. Farrer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 6238–6258.
- C. C. Corredor, Z.-L. Huang, K. D. Belfield, A. R. Morales and M. V. Bondar, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 5165–5173.
- D. L. N. Kallepalli, A. M. Alshehri, D. T. Marquez, L. Andrzejewski, J. C. Sciano and R. Bhardwaj, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 26163.
- Q. Zhang, X. Lu, H. Wang, X. Tian, A. Wang, H. Zhou, J. Wu and Y. Tian, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 3771–3774.
- Z. Feng, D. Li, M. Zhang, T. Shao, Y. Shen, X. Tian, Q. Zhang, S. Li, J. Wu and Y. Tian, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 7228–7232.
- A. Picot, A. D'Aléo, P. L. Baldeck, A. Grichine, A. Duperray, C. Andraud and O. Maury, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 1532–1533.
- F. Bolze, S. Jenni, A. Sour and V. Heitz, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 12857–12877.
- M. Pawlicki, H. A. Collins, R. G. Denning and H. L. Anderson, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 3244–3266.
- O. Maury, L. Viau, K. Sénéchal, B. Corre, J.-P. Guégan, T. Renouard, I. Ledoux, J. Zyss and H. Le Bozec, *Chem. – Eur. J.*, 2004, **10**, 4454–4466.
- C. Feuvrie, O. Maury, H. Le Bozec, I. Ledoux, J. P. Morrall, G. T. Dalton, M. Samoc and M. G. Humphrey, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 8980–8985.
- H. Le Bozec, T. Renouard, M. Bourgault, C. Dhenaut, S. Brasselet, I. Ledoux and J. Zyss, *Synth. Met.*, 2001, **124**, 185–189.
- P. Savel, H. Akdas-Kilig, J.-P. Malval, A. Spangenberg, T. Roisnel and J.-L. Fillaut, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 295–305.
- G. Lemerrier, M. Four and S. Chevreux, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **368**, 1–12.
- F. Terenziani, C. Katan, E. Badaeva, S. Tretiak and M. Blanchard-Desce, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 4641–4678.
- F. Terenziani, V. Parthasarathy, A. Pla-Quintana, T. Maishal, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral and M. Blanchard-Desce, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 8691–8694.
- E. Collini, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 3725–3736.
- X.-B. Zhang, J.-K. Feng and A.-M. Ren, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 1328–1338.
- O. Yurchenko, D. Freytag, L. zur Borg, R. Zentel, J. Heinze and S. Ludwigs, *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 30–39.
- A. Kapturkiewicz, J. Herbich, J. Kapiuk and J. Nowacki, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 2332–2344.
- N. Mataga, Y. Kaifu and M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1955, **28**, 690–691.
- E. Lippert, *Z. Naturforsch., A: Phys., Phys. Chem., Kosmophys.*, 1955, **10**, 541–545.
- A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser and A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, 1988, **84**, 85–277.
- H. Song, X. Wang, W. Yang, G. He, Z. Kuang, Y. Li, A. Xia, Y.-W. Zhong and F. Kong, *Chem. Phys. Lett.*, 2017, **683**, 322–328.
- D. Bruce, J. McCall and M. M. Richter, *Analyst*, 2002, **127**, 125–128.
- S. Das, A. Nag, D. Goswami and P. K. Bharadwaj, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **128**, 402–403.
- M. G. Kuzyk, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 8327–8334.
- J. P. Moreno and M. G. Kuzyk, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 194101.


 Cite this: *Chem. Commun.*, 2022, 58, 9678

 Received 26th July 2022,
Accepted 3rd August 2022

DOI: 10.1039/d2cc04159f

rsc.li/chemcomm

Micropatterning of electrochemiluminescent polymers based on multipolar Ru-complex two-photon initiators†

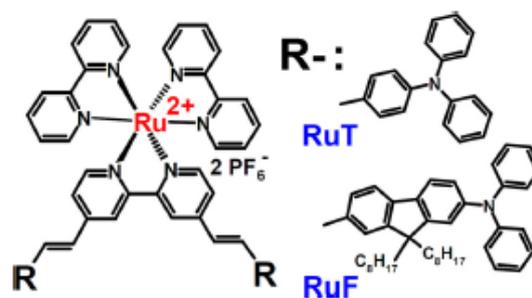
 Rana Mhanna,^a Nicolas Durand,^b Paul Savel,^b Huriye Akdas-Kiliç,^{b,c} Stephania Abdallah,^b Davy-Louis Versace,^{b,d} Olivier Soppera,^b Jean-Luc Fillaut,^b Neso Sojic^{b,e} and Jean-Pierre Malval^{b,*}

In this work, we present an original stereolithography strategy based on multibranching Ru-complexes with a high two-photon initiating ability allowing the 'one-pot' direct laser writing of ECL-active materials deposited onto electro-active surfaces at the μm scale.

Two-photon polymerization (2PP) has emerged as one of the most efficient maskless stereolithography technologies.^{1,2} Such a direct laser writing method allows the fabrication of intricate 3D-structures with a spatial resolution down to the sub- μm scale.³ 2PP technology, which is now commercially available, has been largely dedicated to the photopatterning of advanced functional materials with a plethora of applications such as photonic metamaterials, stimuli responsive devices, microelectromechanical systems or micromedicine.^{1,4} The unique capability of 2PP relies on its diffraction unlimited spatial confinement due to the non-linear absorption of the initiator component, which is photoactivated at the focus point of a tightly focalized fs-pulse laser. In this context, the photoinitiator clearly has a pivotal role and should both exhibit a high two-photon absorption (2PA) cross section as well as an efficient quantum yield for the generation of reactive species that promote monomer cross-linking.⁵ Contrary to the very large majority of 2PA initiators whose reactivity mainly relies on their hydrogen abstraction ability⁶ for free radical generation, very few examples depicting direct two-photon cleavable systems

have been reported to date.⁷ This contribution precisely presents one of these unusual examples corresponding to two π -conjugated ruthenium-based complexes with electrochemiluminescence (ECL⁸) (Scheme 1), which not only displays a sizeable 2PA cross section in the NIR range but also presents an intrinsic photoinitiation reactivity when directly associated with acrylate-based monomers. In addition, we demonstrate a covalent integration of the Ru-complex within the polymer matrix implementing for the first time an original ECL functionality^{8,9} into the two-photon patterned materials.

Fig. 1 shows the one- (1PA) and two-photon (2PA) absorption spectra of the complexes in acetonitrile (ACN). As described previously,¹⁰ these Ru-complexes exhibit significant 2PA cross sections (δ) in the NIR region with δ_{MAX} of about $312 \pm 47 \text{ GM}$ for RuT and $597 \pm 90 \text{ GM}$ for RuF. Note that these 2PA cross sections are more than one order of magnitude higher than that measured for $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ($\delta_{\text{MAX}} \sim 12 \pm 2 \text{ GM}^{11}$). As shown in Fig. 1, both complexes display similar 2PA spectra with two distinctive bands at $\lambda_{\text{MAX}} \sim 850 \text{ nm}$ and $\sim 980 \text{ nm}$, which, respectively, correspond to the intraligand charge transfer transition (ILCT) and to a metal-ligand charge-transfer (MLCT) one. These transitions both imply a long range electronic delocalization along the quadrupolar π -conjugated bipyridine,



Scheme 1 Molecular structures of the Ru-complexes.

^a Institut de Science des Matériaux de Mulhouse CNRS-UMR 7361, Université de Haute Alsace, Mulhouse, France. E-mail: jean-pierre.malval@uha.fr

^b Université de Rennes, Institut des Sciences Chimiques de Rennes CNRS UMR, Rennes, France

^c Yıldız Technical University, Department of Chemistry, Istanbul, Turkey

^d Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR-CNRS 7182, Université Paris-Est Créteil, Thiais, France

^e Université de Bordeaux, Institut des Sciences Moléculaires, UMR 5255 CNRS, Talence, France

 † Electronic supplementary information (ESI) available: Additional figures and tables. Experimental procedures. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d2cc04159f>

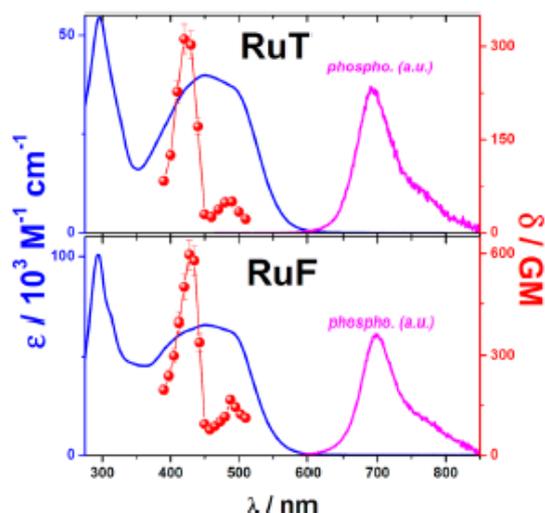


Fig. 1 1PA (blue lines), 2PA (circles) and luminescence spectra of **RuT** and **RuF** in ACN. The 2PA spectrum is plotted against half of the laser excitation wavelength.

which is mainly responsible for the observed 2PA enhancement. In the same manner, the presence of such a multi-branched bipyridine strongly affects the luminescence properties of the Ru-complexes as compared to that of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Indeed, both complexes display a similar phosphorescent spectrum with λ_{MAX} at ~ 700 nm, which positions their triplet state energy below that of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ($\Delta E_T \sim 0.2$ eV, see Fig. S1 and Table S1, ESI[†]). Such a significant energy gap underlines that the emissive $^3\text{MLCT}$ states of the complexes exhibit a distinctive electronic configuration as compared to that of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ with an excitation localized within the multi-branched bipyridine ligand. This electronic configuration should be responsible for the intrinsic photoinitiating reactivity of these Ru-complexes as described hereafter. The redox and ECL properties of the Ru-complexes were investigated in ACN. Fig. 2A and Fig. S2A (ESI[†]), respectively, depict the cyclic voltammograms (CV) of **RuF** and **RuT**. Their corresponding ECL-voltage curves (Fig. 2B and Fig. S2B, ESI[†]) were recorded in the presence of a large excess of tri-*n*-propylamine (**TrPA**) used as an anodic sacrificial co-reactant. Note that the ECL signals result from an oxidative-reductive sequence¹³ in which the oxidized species of the metal-complex and **TrPA** are both generated in the vicinity of the working electrode. The radical cation of **TrPA** is known to undergo a subsequent deprotonation¹⁴ with the formation of a neutral radical (**TPrA[•]**), which can readily reduce the oxidized species of the Ru-complexes. These electrogenerated intermediates can recombine with each other through an electron transfer (eT) reaction yielding the Ru-complex in its excited state that deactivates radiatively. For **RuF**, the anodic region of CV clearly displays two quasi-reversible oxidation waves with redox potentials at 0.47 V and 0.86 V vs. Fc/Fc^+ . These CVs reasonably correspond

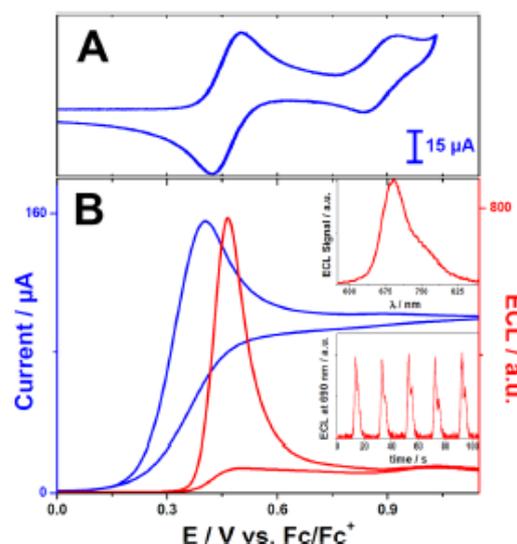


Fig. 2 (A) CV of **RuF** (1.1 mM) in ACN on a platinum electrode (0.1 M TBAPF_6 , 100 mV s^{-1}). (B) CV and ECL signal of **RuF** in ACN in the presence of **TrPA** (50 mM) on a screen-printed gold electrode (0.1 M TBAPF_6 , 50 mV s^{-1}). Insets: ECL spectrum of **RuF** in the presence of **TrPA** at 0.49 V vs. Fc/Fc^+ . OFF-ON of the ECL periodic signal recorded at 690 nm during 5 cycles of potential sweeps between 0.2 and 0.6 V.

to those observed for the branched bipyridine ligand and $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, respectively (see Fig. S3, ESI[†]). Interestingly, the peak current of the first oxidation wave is approximately twice higher than that of the second one suggesting a two-electron oxidation process that involves the two external arylamine groups of **RuF**. These two equivalent electrophores seem activated at very close oxidation potentials presumably due to the large distance separating these two redox centers and also due to a weak electronic communication between each π -conjugated branch.¹² Such an electrochemical equivalence is also corroborated by a single ECL peak whose maximum intensity at 0.49 V vs. Fc/Fc^+ matches the first oxidation potential of **RuF**.

By contrast, the length decrease of the arylamine branches on going from **RuF** to **RuT** disrupts such an electrochemical equivalence and gives rise to two anodic waves (0.57 V and 0.64 V vs. Fc/Fc^+) that echo two consecutive ECL peaks observed within the same potential range as shown in Fig. S2B (ESI[†]). Therefore, it can be derived that both complexes display ECL signals, which mainly proceed through the exergonic reduction of their arylamine-centred radical cations. It should also be underlined that the ECL-spectrum of each complex perfectly matches its corresponding phosphorescence band (see insets in Fig. 2B and Fig. S2B, ESI[†]). In addition to these 2PA and ECL properties, **RuT** and **RuF** also exhibit an interesting photoinitiation reactivity for free radical polymerization. To demonstrate this reactivity, each Ru-complex was mixed with a viscous pentaerythritol triacrylate resin (**PETIA**, see Scheme S1, ESI[†]). The photoinitiation reaction was then monitored by epiluminescence

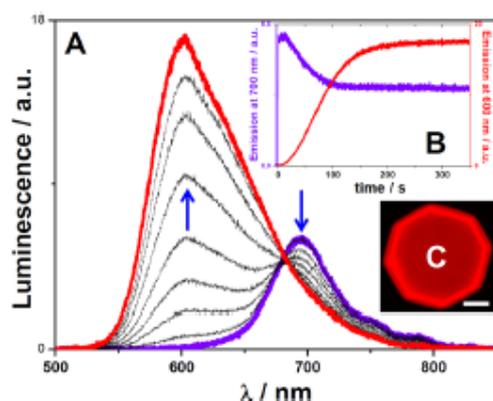


Fig. 3 (A) Evolution of the luminescence spectrum of **RuF** (0.3 wt%) in triacrylate resin irradiated under a microscope at 485 nm ($P = 102 \mu\text{W}$). (B) Time-dependent changes of the luminescence signal recorded at 600 nm and 700 nm. (C) Epiluminescence image of the resulting photo-polymerized octagonal microdot (scale bar: $20 \mu\text{m}$).

microscopy upon visible irradiation of a drop of each formulation using a $40\times$, 0.65-NA objective. Fig. 3 and Fig. S3 (ESI[†]), respectively, show the evolution of the luminescence and the absorption spectra of **RuF** in the resin during its irradiation. Similar measurements are presented in Fig. S6 (ESI[†]) for **RuT**.

Interestingly, both complexes behave in the same manner. Their luminescence spectra disappear concomitantly with the growth of a new band that perfectly matches that of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (see Fig. S7, ESI[†]). In the same manner, the longest wavelength absorption band of each complex collapses resulting in the appearance of the MLCT band of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (Fig. S5 and inset Fig. S6, ESI[†]). Note that the observed photoreactions are quantitative since the excitation spectra of the generated by-products match their corresponding final absorption spectra. Moreover these photoreactions only occur in the presence of acrylate-based resins and cannot be observed for instance in viscous glycerol using the same conditions. Finally, the irradiation of the formulation rapidly generates an emissive photo-polymerized microdot, which has been isolated by rinsing away the unexposed monomers as typically illustrated in Fig. 3C for **RuF**. All these spectral changes clearly indicate that the polymerization reaction proceeds through a photoinitiation step, which affects the integrity of the complexes by disrupting the π -conjugation of their multibranching bipyridine ligands. Such a disruption should specifically concern the 2-(4-vinyl) pyridine moieties whose olefinic bond is known to be photochemically unstable and prone to C=C breaking with concomitant dimerization or Michael addition reactions.¹⁵ In our case, the photoinitiation step should presumably stem from a direct addition of **RuF** or **RuT** onto a double bond of the triacrylate monomer consecutively to the olefinic bond breaking at the ³MLCT state. This mechanism at the excited triplet state is also in line with the presence of isoemissive points at 685 nm for **RuT** and 681 nm for **RuF**, which suggests the occurrence of a photochemical reaction at the triplet state manifold. Of particular

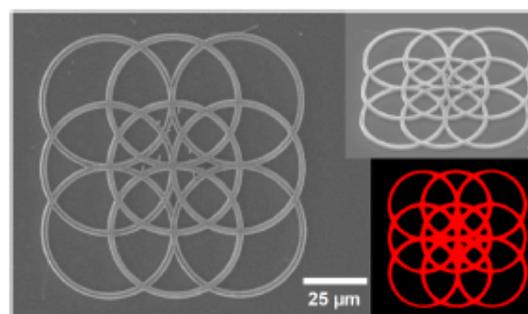


Fig. 4 SEM micrographs of a two-photon polymerized 2D microstructure with its corresponding epiluminescence image.

interest, this one-photon polymerization reaction can be perfectly extended to a two-photon activation process. For instance, Fig. 4 and Fig. S8 (ESI[†]) show different scanning electron microscopy (SEM) micrographs of microstructures with arbitrary geometries, which were two-photon fabricated at 800 nm using the previous resins. In Fig. 4 for instance, the μ -object consists in nine entangled circles of $50 \mu\text{m}$ diameter and $3 \mu\text{m}$ thick.

The μ -structure exhibits the same luminescent fingerprint as that observed after one photon polymerization. Such an equivalency clearly generalizes the initiation mechanism, which should promote a covalent integration of the $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ subunits into the photopatterned materials. In order to demonstrate this grafting effect, we have prepared similar acrylate formulations as previously described but with the incorporation of 70 wt% of a poly(ethylene glycol) diacrylate monomer (PEGDA, see Scheme S1, ESI[†]). As a result, the corresponding photopolymers become permeable to ACN and allow mass transport of embedded species when incubated into an imbibing solvent. Using the new formulation with **RuF**, Fig. S9 (ESI[†]) shows a polymerized microdot whose radius is typically multiplied by a factor ~ 1.2 when immersed in ACN. This swelling effect corroborates the solvent uptake process due to the permeability of the polymer. Moreover, the luminescence signal recorded from the microdot remains perfectly invariant during 20 min incubation in ACN, which excludes any dyes leaking from the microstructure. This demonstrates a covalent grafting of the emissive $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ by-products within the matrix. The same properties can also be derived from the **RuT** formulation (see Fig. S10, ESI[†]). As a comparative example, we also fabricated a similar microdot based on a bi-component system using the same monomers but associating $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ as a photosensitizer with an aliphatic amine as a co-initiator (*i.e.* the *N*-methyl diethanol amine). Fig. S11 (ESI[†]) illustrates the time-dependent decrease of the luminescence from this microdot when incubated in ACN. In parallel, the surrounding solvent becomes luminescent indicating an important leaking of the photosensitizer from the incubated object (inset Fig. S11, ESI[†]). This leaking effect underlines the crucial role of the π -conjugated branches of our complexes for their subsequent

Communication

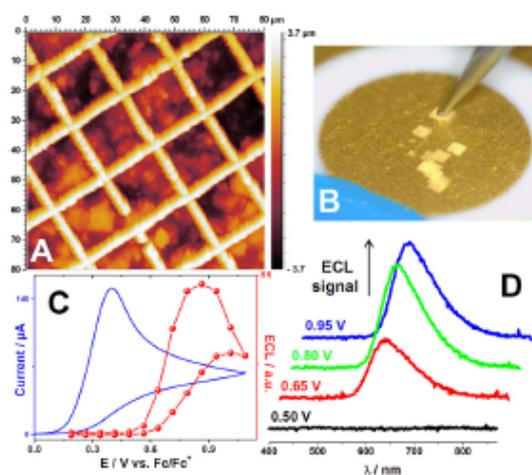


Fig. 5 (A) AFM image of a two-photon polymerized μ -grid fabricated on a screen-printed gold electrode. (B) Image of the gold working electrode with various μ -grids. (C) CV and ECL signal of the μ -grids in ACN in the presence of TPrA (50 mM) (0.1 M TBAPF₆, 30 mV s⁻¹). (D) ECL-spectrum as a function of the applied potential.

light-triggered grafting within the polymer structure. Interestingly, the permeability of the photopolymer also authorizes to probe the ECL ability of the Ru(bpy)₃²⁺ centers. In this respect, several microstructures (*i.e.* μ -grids) were two-photon patterned at the surface of a screen-printed gold electrode as depicted in Fig. 5 and Fig. S12 (ESI[†]) for RuF and RuT, respectively. Each μ -grid consists in periodic 20 × 20 μ m squares of 3.1 ± 0.5 μ m thick. For RuF, Fig. 5C both displays the CV and the ECL profile of the sample in the presence of TPrA in ACN. By scanning the potential up to 1.09 V, the ECL signal clearly increases with a maximum at 0.87 V vs. Fc/Fc⁺. This potential, significantly higher than that of the oxidation of TPrA ($E_{\text{ox}} \sim 0.40$ V in CV), should be ascribed to the oxidative activation of the Ru(bpy)₃²⁺ centers, which is subsequently responsible for the ECL generation. This effect agrees with the recorded ECL-spectra in Fig. 5D, which coincide with the luminescence of Ru-based by-products generated during the two-photon fabrication step. Note that the same ECL behaviour can be derived with μ -grids generated with RuT formulation (Fig. S12, ESI[†]), which generalizes our cross coupling demonstration between 2PA stereolithography and the ECL properties.

In conclusion, we have developed a multiphoton fabrication strategy based on highly two-photon active Ru-complex initiators. This simple 'one-pot' processing method allows the 2D-patterning of ECL-active materials directly integrated onto electro-active surfaces at the μ m-scale. This general approach

that judiciously combines two-photon stereolithography and ECL systems clearly paves the way to the future development of new miniaturized ECL-based microsensors and devices.⁹

Conflicts of interest

There are not conflicts to declare.

Notes and references

- C. Bamer-Kowolik, M. Bastmeyer, E. Blasco, G. Delaitre, P. Müller, B. Richter and M. Wegener, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2017, **56**, 15828–15845.
- C. N. LaFratta, J. T. Fourkas, T. Baldacchini and R. A. Farrer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 6238–6258.
- L. Li, R. R. Gattass, E. Gershgorin, H. Hwang and J. T. Fourkas, *Science*, 2009, **324**, 910–913.
- (a) G. Kenanakis, A. Xomalis, A. Selimis, M. Vamvakaki, M. Farsari, M. Kafesaki, C. M. Soukoulis and E. N. Economou, *ACS Photonics*, 2015, **2**, 287–294; (b) J. Torgersen, X.-H. Qin, Z. Li, A. Ovsianikov, R. Liska and J. Stampfl, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**, 4542–4554; (c) S. Ushiba, S. Shoji, K. Masui, J. Kono and S. Kawata, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 5653–5657; (d) M. Lunzer, L. Shi, O. G. Andriotis, P. Gruber, M. Markovic, P. J. Thurner, D. Ossipov, R. Liska and A. Ovsianikov, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2018, **57**, 15122–15127; (e) Y.-L. Sun, W.-F. Dong, R.-Z. Yang, X. Meng, L. Zhang, Q.-D. Chen and H.-B. Sun, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 1558–1562.
- K.-S. Lee, D.-Y. Yang, S. H. Park and R. H. Kim, *Polym. Adv. Technol.*, 2006, **17**, 72–82.
- (a) R. Nazir, P. Danilevicius, A. I. Ciuciu, M. Chatziniolaïdou, D. Gray, L. Flamigni, M. Farsari and D. T. Gryko, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 3175–3184; (b) Z. Li, N. Pucher, K. Cicha, J. Torgersen, S. C. Ligon, A. Ajami, W. Husinsky, A. Rosspeintner, E. Vauthey, S. Naumov, T. Scherzer, J. Stampfl and R. Liska, *Macromolecules*, 2013, **46**, 352–361; (c) R. Nazir, E. Balciunas, D. Buczynska, F. Bourquard, D. Kowalska, D. Gray, S. Mackowski, M. Farsari and D. T. Gryko, *Macromolecules*, 2015, **48**, 2466–2472.
- (a) R. Zhou, J.-P. Malval, M. Jin, A. Spangenberg, H. Pan, D. Wan, F. Morlet-Savary and S. Knopf, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 6233–6236; (b) P. Hu, W. Qiu, S. Naumov, T. Scherzer, Z. Hu, Q. Chen, W. Knolle and Z. Li, *ChemPhotoChem*, 2020, **4**, 224–232; (c) W. Qiu, P. Hu, J. Zhu, R. Liu, Z. Li, Z. Hu, Q. Chen, K. Dietliker and R. Liska, *ChemPhotoChem*, 2019, **3**, 1090–1094; (d) R. Nazir, P. Danilevicius, D. Gray, M. Farsari and D. T. Gryko, *Macromolecules*, 2013, **46**, 7239–7244.
- C. Ma, Y. Cao, X. Gou and J.-J. Zhu, *Anal. Chem.*, 2020, **92**, 431–454.
- X. Ma, W. Gao, F. Du, F. Yuan, J. Yu, Y. Guan, N. Sojic and G. Xu, *Acc. Chem. Res.*, 2021, **54**, 2936–2945.
- N. Durand, R. Mhanna, P. Savel, H. Akdas-Kilig, J.-P. Malval, O. Soppera and J.-L. Fillaut, *Chem. Commun.*, 2020, **56**, 12801–12804.
- C. W. Stark, A. Trummel, M. Uudsemaa, J. Palapill, M. Rammo, K. Petritsenko, M.-M. Sildoja and A. Rebane, *Commun. Chem.*, 2019, **2**, 108.
- D. H. Evans, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 2113–2144.
- Z. Liu, W. Qi and G. Xu, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 3117–3142.
- W. Miao, J.-P. Choi and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 14478–14485.
- (a) S. Bradamante, A. Facchetti and G. A. Pagani, *J. Phys. Org. Chem.*, 1997, **10**, 514–524; (b) R. Kannan, G. S. He, L. Yuan, F. Xu, P. N. Prasad, A. G. Dombroskie, B. A. Reinhardt, J. W. Baur, R. A. Vaia and L.-S. Tan, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 1896–1904.

Comparative Photoinitiating Performances of Donor–Acceptor Multibranch Triphenylamines Designed for Light-Triggered Micropatterning Applications

Ruchun Zhou, Rana Mhanna, Ming Jin,* Haiyan Pan, Decheng Wan, Davy-Louis Versace, Constance Thomas, Fabrice Morlet-Savary, Olivier Soppera, and Jean-Pierre Malval*



Cite This: *ACS Appl. Polym. Mater.* 2021, 3, 3103–3113



Read Online

ACCESS |

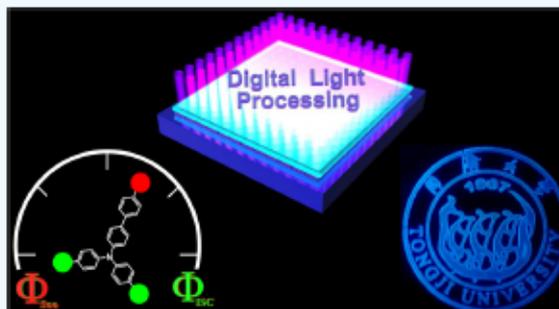
Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: The present investigation describes an original structure–reactivity relationship within a series of type II photoinitiators designed on the basis of a multibranch molecular engineering strategy. Each photoinitiator indeed incorporates a triphenylamine subunit decorated with a combination of para-substituents, implying anisole or thioanisole as π -conjugated donor groups and multiple reactive ketones as electron-acceptor functions. Interestingly, we demonstrate that the photoinitiating efficiency of such multipolar derivatives is mainly modulated by a solvent-mediated interplay between intersystem crossing and intramolecular charge transfer processes at the excited singlet state. Such a balancing mechanism drastically regulates the population of highly reactive excited triplet species in such a manner that the photoinitiation performance of the dyes can be enhanced by more than 1 order of magnitude within the series. Taking advantage of this amplified photoreactivity, we illustrated the versatile application potential of the best-performing photoinitiating prototype, which was both employed both in a rapid two-dimensional (2D) photopatterning process through liquid crystal display (LCD) image projection and in three-dimensional (3D) micro-optics fabrication at the surface of an optical fiber.

KEYWORDS: photoinitiators, multibranch dyes, photopolymerization, 2D and 3D micropatterning, polymer microtips



INTRODUCTION

Light-triggered polymerization, named photopolymerization, is witnessing a very impressive growth in the industrial fields due to the recent popularization of three-dimensional (3D) printing. In parallel, this technology is currently being widely used in many high-level applications such as surgery, regenerative medicine,¹ microfluidics, and micro-optics.^{1–5} Among the large variety of organic and inorganic materials available for 3D printing,^{2,3} photopolymers constitute the predominant branch and represent more than 30% of the additive manufacturing market.² Photopolymer-based materials indeed offer a versatile chemistry and easy processability, which perfectly fit the two dominant 3D printing techniques.⁴ The stereolithography (SLA) technology implies the local activation of the photopolymerization reaction through a point-by-point exposure method with the 3D translation of the focalized irradiation beam within the photocurable formulation. One of the main attractive aspects of this technique relies on its spatial resolution, which depends on the excitation spot size. For instance, well spatially resolved objects with a feature size of 10 μm are typically generated upon UV-light-induced SLA.⁴ This lateral size can be even more reduced by 2 orders

of magnitude (~ 100 nm) upon multiphoton 3D SLA.⁵ However, it should be underlined that this technology still suffers from long processing time issues. By contrast, the digital light processing (DLP) technology, which corresponds to dynamic mask photolithography, implies a sequential layer-by-layer illumination of a photosensitive resin. This photopatterning process drastically reduces the printing time as compared to SLA.⁶ Moreover, DLP maintains high fabrication accuracy with typical lateral resolutions in the 10–50 μm range, which corresponds to the pixel density of the digital emitting devices. Notably, both SLA and DLP technologies involve highly photosensitive resins whose photoreactivity depends on the nature of the monomer (acrylates, epoxides, thiol–enes, etc.) and on the photophysical properties of the photoinitiators. These latter systems play a pivotal role in

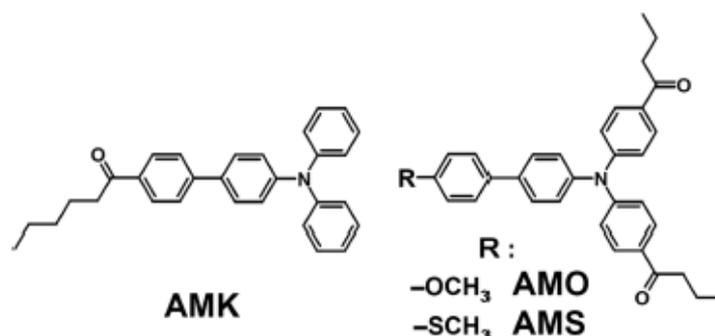
Received: March 7, 2021

Accepted: May 5, 2021

Published: May 19, 2021



Scheme 1. Structures of the Triphenylamine-Based Dyes



various photoinitiation strategies such as hydrogen abstraction reactions,^{7,8} energy transfer,^{9,10} or regenerative photoredox reactions.^{11,12} The development of highly reactive photoinitiating systems is a very active research area.¹³ Various innovative objectives have motivated the design of new photoinitiators: (i) increasing the dye absorption ability to reduce the irradiation exposure time,¹⁴ (ii) shifting the irradiation wavelength toward the visible or near-infrared (NIR) region to increase the photon penetration depth into the photocurable resin,¹⁵ (iii) ensuring better biocompatibility and low cytotoxicity for biomedical applications,¹⁶ and (iv) implementing an added functionality into the final photopatterned materials such as bactericidal effects¹⁷ and postprinting ability.¹⁸ When considering cationic or free-radical photopolymerizations, one of the dominant photoinitiating methods¹⁹ consists in associating a light-absorbing sensitizer (type II photoinitiator) with a co-initiator. This second reactant is used as a hydrogen donor for free-radical initiation or as a sensitized photoacid generator for cationic photopolymerization. However, for both mechanisms, kinetics of the photoreactions remains strongly diffusion-limited, especially in highly viscous environment of monomers. Therefore, a relevant strategy to enhance the photosensitizing efficiency is to promote the photoreaction from the long-living excited triplet state rather than from the excited singlet state. Following this very simple guideline, we have elaborated a new series of type II photoinitiators based on a multibranching design approach, which involves a triphenylamine core decorated with a combination of π -conjugated donor groups and multiple ketone substituents (see Scheme 1). In this molecular construction, methoxy and methylthio substituents were chosen as moderate donor groups, allowing a fine tuning of the intramolecular charge transfer (ICT) from the central biphenyl moiety to the external branches of the dyes. The ketone function plays a double role of an electron-acceptor group, which also promotes the intersystem crossing (ISC) from singlet to triplet states. These multibranching structures not only allow a strong absorption ability within the UV spectral range but the Y-shaped symmetry should also promote electronic coupling among the individual arms,^{20–24} thereby affecting the ISC process with subsequent impacts on the photoinitiating reactivity. This contribution first provides a detailed photophysical investigation, which rationalizes such a structure–photoreactivity relationship, and then demonstrates the application potential of these multibranching photoinitiators for distinctive two- and three-dimensional micro-fabrication applications.

RESULTS AND DISCUSSION

Ground-State Properties. Figure 1 shows the absorption spectra of all of the derivatives in acetonitrile (ACN). All of the

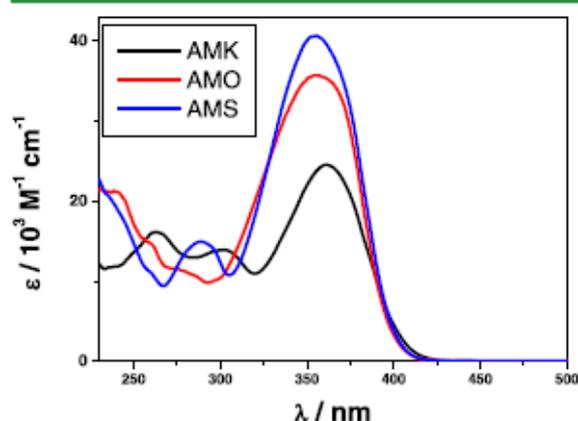


Figure 1. Absorption spectra of the compounds in acetonitrile (ACN).

chromophores present a structureless and intense band in the 300–425 nm range. For AMK, the corresponding ϵ_{MAX} displays a significant value of about $24\,600\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, which is quite comparable to extinction coefficients previously measured for similar donor–acceptor biphenyl derivatives.^{14,15} This also corroborates the allowed character of the S_0 – S_1 electronic transition ($\pi\pi^*$ type), which mainly dominates this absorption band. On going from AMK (dipolar dye) to AMO and AMS (multipolar dyes), the multibranching effect hardly affects the position of the absorption band. By contrast, the absorption band intensity is multiplied by a factor of 1.45 for AMO and 1.65 for AMS.

To identify the nature and the symmetry of the electronic transitions corresponding to this absorption band, the theoretical absorption spectra of the compounds have been calculated on the basis of the time-dependent density-functional theory (TD-DFT) method. Table 1 gathers the DFT theoretical data of all dyes and Figure 2 presents their theoretical and experimental absorption spectra. Figure 2 also presents the fluorescence anisotropy spectrum of each chromophore recorded in viscous medium²⁵ (i.e., triacetin).

It should be first underlined that the calculated vertical energy transitions are in agreement with the experimental

Table 1. Absorption Properties of the Derivatives (Solvent: ACN) Along With Their Corresponding Theoretical Data Derived from TD-DFT Calculations

	experimental			theoretical			
	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\epsilon_{\text{MAX}}/\text{M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$	E_{00}^a/eV	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$ (E^b/eV)	f	type	main transitions (fraction) ^b
AMK	361	24550	3.29	375 (3.30)	0.57	$\pi\pi^*$	H \rightarrow L (1)
				338 (3.67)	0.0006	$n\pi^*$	H ₋₂ \rightarrow L (0.92)
AMO	355	35720	3.30	364 (3.41)	0.52	$\pi\pi^*$	H \rightarrow L (1)
				337 (3.68)	0.58	$\pi\pi^*$	H \rightarrow L ₋₁ (1)
				334 (3.72)	0.06	$n\pi^*$	H ₋₂ \rightarrow L (0.56) H ₋₂ \rightarrow L ₋₁ (0.26)
				324 (3.83)	0.0035	$n\pi^*$	H ₋₃ \rightarrow L (0.63) H ₋₂ \rightarrow L ₋₁ (0.27)
AMS	355	40665	3.32	364 (3.41)	0.50	$\pi\pi^*$	H \rightarrow L (1)
				343 (3.62)	0.76	$\pi\pi^*$	H \rightarrow L ₋₁ (1)
				335 (3.71)	0.0113	$n\pi^*$	H ₋₂ \rightarrow L (0.61) H ₋₂ \rightarrow L ₋₁ (0.27)
				325 (3.82)	0.0023	$n\pi^*$	H ₋₃ \rightarrow L (0.64) H ₋₂ \rightarrow L ₋₁ (0.24)

^a $E_{00} \approx 1/2 (\nu_{\text{abs}} + \nu_{\text{fluo}})$ in apolar medium (hexane). ^bMolecular orbitals H and L stand for the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) for each derivative.

values. For the dipolar dye, AMK, the calculations confirm that the lowest energy absorption band is mainly dominated by the S_0 – S_1 transition as also suggested by the invariance of the excitation anisotropy in the 350–425 nm range. The frontier orbital diagram in Figure 3 confirms that this transition is a HOMO–LUMO transition with $\pi\pi^*$ character, implying an intramolecular charge transfer (CT) from the triphenylamine fragment (donor) to the phenone subunit (acceptor).

The calculations also indicate the presence of a weakly allowed S_0 – S_2 transition positioned at the blue side of the lowest energy band. This high-lying energy transition clearly presents an $n\pi^*$ character with an electronic localization typically centered on the ketone function (see Figure 3). If we consider the tribranched dyes AMO and AMS, the calculations clearly indicate that their main absorption band corresponds to two distinctive $\pi\pi^*$ -type transitions (namely, S_0 – S_1 and S_0 – S_2). Interestingly, the excitation anisotropy spectrum of these two dyes undergoes multiple sequential decreases in their low-energy absorption region, which corroborates the presence of several S_0 – S_n transitions (see Figure 2). For instance, the anisotropy of AMO is initially invariant at the red edge of its absorption band but drops significantly on going from 415 to 340 nm and then stabilizes again in the 330–340 nm range. Such a change in anisotropy is a clear indication of the presence of multiple transitions with distinctive electronic polarizations, which agrees very well with the theoretical calculations. As shown in Figure 3, the S_0 – S_1 transition of AMO corresponds to a pure HOMO–LUMO transition with an intramolecular charge transfer from the 4,4'-disubstituted biaryl group (donor) in the HOMO to the two phenone branches (acceptors) in the LUMO. By contrast, the S_0 – S_2 transition implies a long-range electronic delocalization within the entire Y-shaped π -conjugated structure without a significant charge separation. Similar conclusions can be drawn for AMS.

In addition, the presence of these two $\pi\pi^*$ transitions echoes the occurrence of two close-lying $n\pi^*$ ones located at the high-energy side of the absorption band. Similar to AMK, these $n\pi^*$ transitions are mainly localized on each external ketone (see Figure 3). It is noteworthy that this set of $n\pi^*$ and $\pi\pi^*$ transitions are closer in energy ($\Delta E < 0.1$ eV) than those observed for AMK ($\Delta E > 0.3$ eV). Such proximity of states should promote a vibronic coupling²⁶ and thereby would open efficient nonradiative deactivation channels at singlet excited states.

Excited-State Properties. The absorption and fluorescence spectra of all of the compounds recorded in apolar (HEX) and highly polar (ACN) media are shown in Figure 4. Moreover, the spectroscopic data of the dyes in various solvents with distinctive polarity are summarized in Table S1. For all dyes, the fluorescence band is very sensitive to solvent polarity with a significant red shift from HEX to ACN. By contrast, the absorption band exhibits a slight broadening with a very weak red shift in the same conditions. Such a solvent-induced spectral effect typically evidences a significant dipole moment enhancement from the S_0 to the S_1 emitting state. Unexpectedly, the bathochromic shift observed for the fluorescence band of AMO is divided by a factor of ~ 2 from HEX to ACN as compared to AMS. This solvatochromic effect suggests that the emitting S_1 state of AMO is less polar than that of its tribranched homologue.

The Lippert–Mataga formalism can be used to estimate the dipole moment change between the ground and excited singlet states ($\Delta\mu_{\text{gs}}$) as follows^{27–32}

$$\Delta\nu_{\text{ST}} = \nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{fluo}} = \frac{2\Delta\mu_{\text{gs}}^2}{4\pi\epsilon_0 h c a_0^3} \Delta f \quad (1)$$

$$\Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$$

In this dielectric continuum model, the solvent polarity function³³ (Δf) depends on the relative permittivity of the solvent (ϵ) and on its refractive index (n). In eq 1, h and c represent the Planck constant and the speed of light, respectively. Finally, the Onsager radius (a_0), which corresponds to the solvent shell surrounding the dye, was estimated to have a value of 5.5 Å for AMK and 6 Å for AMO and AMS according to the molecular dimension of the chromophores derived from our DFT calculations. The solvatochromic plots based on eq 1 are presented in Figure S1. The related solvatochromic slopes along with the estimated values of $\Delta\mu_{\text{gs}}$ are reported in Table S2. According to the Lippert–Mataga formalism, AMK exhibits a significant $\Delta\mu_{\text{gs}}$ of about 19 D. This dipole moment change is comparable to those measured previously for D–A biaryls such as 4-(9-acridyl)-*N,N'*-dimethylaniline³² or 4-cyanobenzene-4'-*N,N'*-dimethylaniline.³⁴ It also confirms the strong CT character of the emitting state of AMK. As shown in Table S1, AMK is weakly emissive in apolar solvents with a fluorescence quantum yield (Φ_f)

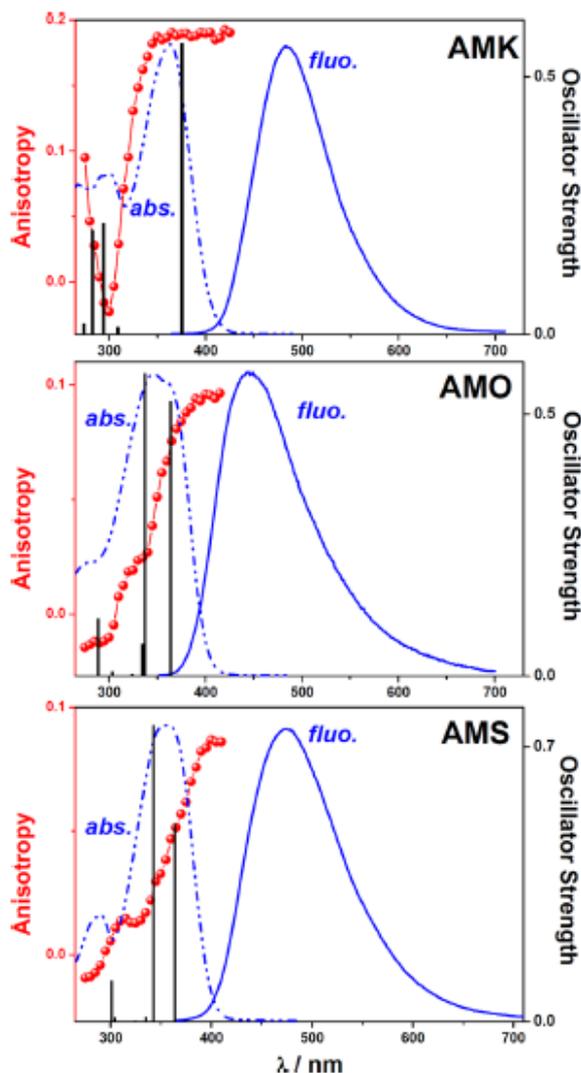


Figure 2. Excitation anisotropy spectra (circles), normalized absorption spectra, and fluorescence spectra of the compounds in triacetin. Theoretical absorption spectra of the compounds (vertical bars) calculated by the TD-DFT-MPW1PW91/6-31G(d,p) method.

lower than 0.1 in HEX but becomes highly fluorescent in moderate and polar media. Such a polarity-induced fluorescence “switch-on” together with the strong bathochromic effect clearly indicates that the locally excited (^1LE) state of **AMK** undergoes an electronic relaxation toward an emissive state, which is stabilized in a polar environment and presents an intramolecular charge transfer (^1ICT) character. This solvent-induced stabilization effect is obviously inactive in apolar medium in such a manner that the ^1LE state is alternatively deactivated through intersystem crossing (ISC) to triplet manifold as perfectly illustrated by the very high value of Φ_{ISC} (~ 1) in HEX.

Therefore, the proximity effect²⁶ between the ^1LE state and a high-lying $n\pi^*$ state should promote this nonradiative deactivation at the singlet excited state. On going from HEX to ACN, Φ_{ISC} drastically drops by a factor of ~ 7 concomitantly with a 14-fold increase of Φ_f . In this latter case, the ^1ICT state

stabilization by increasing the solvent polarity opens up the radiative deactivation channel to the detriment of the ISC one as illustrated in Scheme S1. The interplay between ISC and ICT relaxation processes mediated by solvent polarity can also be extended to **AMO** and **AMS** but with a lower fluorescence emissivity in polar media as compared to **AMK** (see Table S1). For multibranch octupoles, such a loss in emissivity can be typically ascribed to an electronic symmetry breaking^{20,21} between the ^1LE state whose electronic configuration implies a full delocalization within the entire π -conjugated tribranched structure and the relaxed fluorescent state whose excitation is centered more specifically on a single D- π -A branch. As shown in Table S2, this electronic relaxation leads to an unexpected 2-fold enhancement of the excited-state dipole moment for **AMS** ($\Delta\mu_{\text{eq}} \sim 26$ D) as compared to **AMO** ($\Delta\mu_{\text{eq}} \sim 12$ D). Such an important difference presumably stems from a better charge separation for the **AMS** emitting state due to a more twisted geometry of its D- π -A branch.³⁵ Reciprocally, the less polar character of the **AMO** emitting state should significantly reduce the impact of the ISC-ICT interplay. More precisely, the ISC process for **AMO** should remain active even in a highly polar environment. This effect is perfectly illustrated by the significant Φ_{ISC} of **AMO** in ACN ($\Phi_{\text{ISC}} = 0.28$). Note that this value is twice higher than that measured for **AMS**. As a consequence, it clearly appears that the excitation of **AMO** leads to a more efficient photogeneration of triplet species as compared to its sulfur homologue. The phosphorescence measurements also corroborate this assumption. Figure S2 presents the low-temperature emission spectra of all of the dyes recorded in 2-MTHF at 77 K. The tribranched dyes exhibit similar fluorescence and phosphorescence bands, which are located, respectively, in the 375–465 and 450–700 nm ranges. However, one clearly observes that the relative phosphorescence intensity of **AMO** is 2-fold higher than that recorded for **AMS**. Since both derivatives display similar phosphorescence lifetimes in the 350–400 ms range (see insets in Figure S2), it can be inferred that the higher phosphorescence emissivity observed for **AMO** should be ascribed to a more efficient population of its T_1 level as compared to **AMS**. The time-gated phosphorescence spectra of all of the dyes exhibit a clear vibrational structuration (see Figure S2). According to the position of the phosphorescence 0–0 band, the values for the lowest triplet state (T_1) energy can be estimated to be 2.39 eV for **AMK** and 2.59 eV for **AMO** and **AMS**. This latter T_1 energy agrees reasonably with that of *p*-dimethylaminoacetophenone³⁶ ($E_T \sim 2.70$ eV), which suggests a localization of the excitation on a single D- π -A branch. It is also worth noting that the phosphorescence maximum intensity of **AMS** is centered on the 0–1 vibronic band in contrast to **AMO** for which the maximum phosphorescence is located on its 0–0 vibronic band. Such a spectral distortion observed for the phosphorescence spectrum of **AMS** features a geometrical change between the ground and T_1 states. This is also in line with the photoinduced conformational twisting of **AMS** suggested previously.

All of the dyes display long phosphorescence lifetimes ($\tau_p > 100$ ms), which indicates that their lowest triplet states have a $^3\pi\pi^*$ character. However, the phosphorescence of all of the compounds shows a characteristic vibrational pattern³⁷ with a regular progression of the bands separated by ~ 1200 – 1300 cm^{-1} . This spectral effect suggests the occurrence of a $\pi\pi^*$ – $n\pi^*$ state mixing presumably promoted by the “so-called” proximity effect.²⁶ Such vibronic couplings should also have a

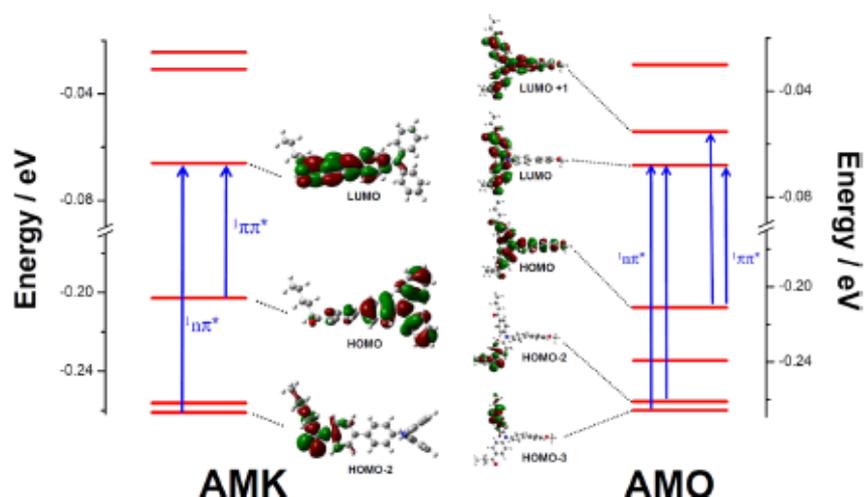


Figure 3. Frontier orbital diagrams of AMK and AMO with the electronic symmetries of their corresponding lowest energy transitions.

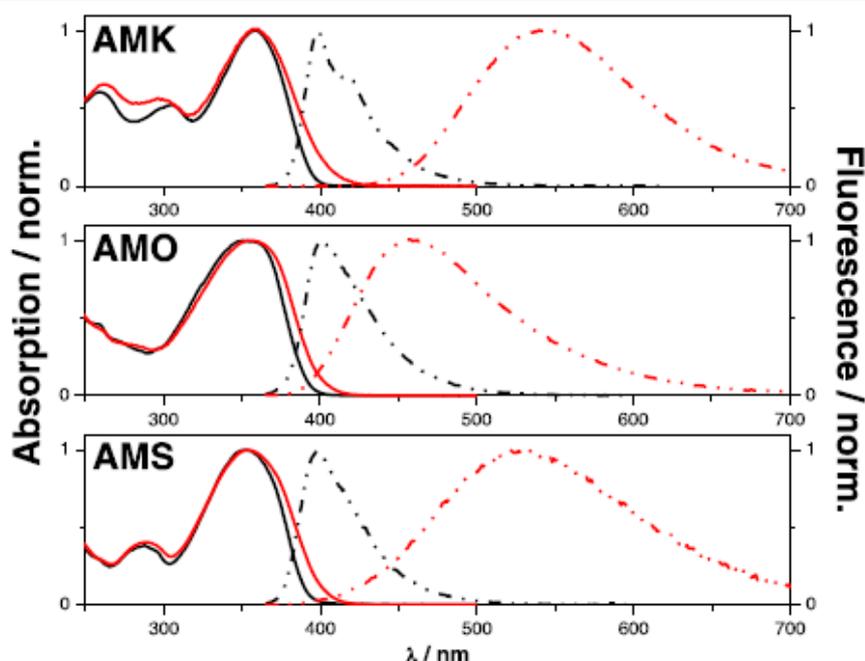


Figure 4. Absorption (solid lines) and fluorescence (dashed lines) of the dyes in an apolar solvent (hexane; black color) and in a highly polar one (acetonitrile; red color).

very strong impact on the photoreactivity of the dyes as presented hereafter.

Photoreactivity and Mechanism. The relevant strategy consisting in the derivatization of a triphenylamine subunit with ketone-based groups paves the way to the construction of type II photoinitiators with versatile photoreactivities. In this context, we have associated the chromophores with two distinctive co-reactants: (i) a H-donor reactant such as the N-methyl diethanol amine (MDEA) and (ii) a photoacid generator such as the diphenyl iodonium salt (IOD). In both cases, the strategy consists in promoting phototriggered reaction sequences that generate ultimately reactive species such as free radicals or protons. The kinetics and the efficiency

of these reactions were first investigated by monitoring the changes of the dye absorption spectra in N_2 -degassed acetonitrile during their photolysis in the presence of the co-reactants added in a large excess (1000 equiv). Figure 5 typically shows the evolution of the absorption spectrum of AMK in the presence of MDEA and IOD. Note that all of the solutions were initially isoabsorbing at $\lambda_{exc} = 365$ nm to compare directly the dynamics of the photoreactions. Depending on the nature of the co-reactant, the photolysis of AMK clearly leads to distinctive spectral evolutions. In the presence of MDEA, the main absorption band of the dye decreases in concomitance with the growth of a new one in the high-energy region with a λ_{MAX} at 325 nm. This photoreaction maintains

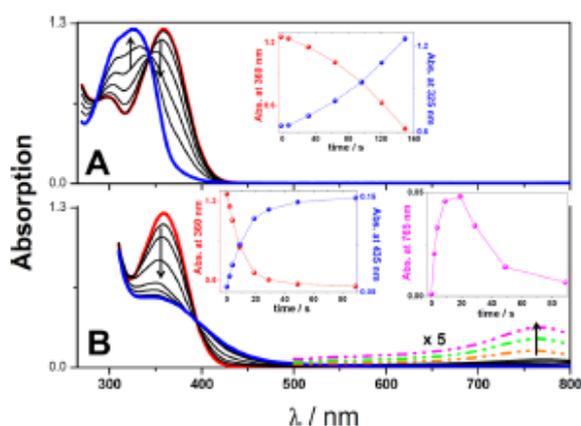


Figure 5. Time-dependent changes of the absorption spectrum of AMK (50 μM) during its photolysis at $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$ ($P = 60 \text{ mW}$) in N_2 -degassed solutions of ACN mixed with (A) MDEA and (B) IOD at 1000 equiv. Insets: Time-dependent changes of the absorbances at distinctive wavelengths. The dashed lines in panel (B) show the expanded absorption spectrum of AMK in the 500–800 nm range during the first few seconds of the photoreaction.

two isosbestic points at 286 and 343 nm. The presence of a new product whose main absorption band is blue-shifted with regard to the CT band of AMK is in line with the occurrence of a photoreduction reaction, which affects specifically the ketone function and thereby reduces its electron-withdrawing ability. By contrast, the photolysis of AMK in the presence of IOD induces a very fast decrease of the last absorption band with a slight band broadening. This photoreaction also gives rise to a weak absorption band in the near-infrared (NIR) region, which can be detected during the first steps of the photolysis (see Figure 5B). This NIR absorption band typically corresponds to a radical cation centered on the triphenylamine core^{38,39} and thereby evidences a photo-oxidation reaction, implying the triarylamine donor group of AMK. It should be emphasized that similar spectral effects can be observed for both photoreduction and photo-oxidation reactions of AMO and AMS as illustrated in Figures S3 and S4.

Interestingly, the initial rates of dye photobleaching (k_0) have been measured for each photoredox reaction. This important kinetics parameter, which refers to the quantum yield of the photoreaction, can be calculated as follows^{40,41}

$$k_0 = \left(\frac{dA}{dt} \right)_0 (\epsilon_{365} (1 - 10^{-A_0}))^{-1} \quad (2)$$

In this equation, $\left(\frac{dA}{dt} \right)_0$ denotes the slope at $t = 0 \text{ s}$ for the absorbance decrease during the dye photolysis recorded at 365 nm and ϵ_{365} and A_0 represent, respectively, the molar extinction coefficient and the initial absorbance of the chromophore at 365 nm. Figure 6 presents the histograms of the initial photobleaching rates for each chromophore and Table S3 gathers all of the related values of k_0 as well as the redox potentials of all dyes measured in ACN. As shown in Figure 6, AMO clearly displays the highest photoreactivity among the series for both photoreduction and photo-oxidation reactions. For instance, if we compare the photoreaction efficiencies of the tribranched dyes, one clearly observes that the photobleaching rate of AMO in the presence of MDEA is ~ 7 times higher than that of AMS. However, this large difference in the photobleaching dynamics is substantially reduced when considering the photo-oxidation reaction whose photobleaching rate is only ~ 2.3 times higher for AMO as compared to AMS.

For the tribranched chromophores, it is clear that such strong differences in the photoreactivity with MDEA can neither be explained by the electrochemical properties of AMO and AMS whose redox potentials are clearly similar (see Table S3) nor by their respective excited-state energies, which are also of the same range. In fact, the higher photoreactivity of AMO perfectly agrees with its higher intersystem crossing quantum yield as compared to its homologue. As a consequence, the photoreactions observed in the presence of MDEA should mainly proceed from the triplet excited states of the dyes. Table S4 presents the Stern–Volmer constants (K_{SV}) relative to the fluorescence quenching of the chromophores by MDEA and IOD in ACN. All of the quenching constants are very weak for MDEA ($K_{\text{SV}} < 5 \text{ M}^{-1}$), which confirms the minor contribution of the S_1 state to the dye photobleaching reactions. It is well established that the excited triplet states of ketone derivatives¹⁹ are efficient hydrogen abstractor species when associated with H-donor co-reactants such as aliphatic amines. The H-transfer reaction generates both the chromophore ketyl radical and an α -aminoalkyl radical. This latter species can be identified by electron spin resonance spectroscopy using spin-trapping methods. Figure S5 typically shows the ESR spectrum of spin trap adducts generated from UV

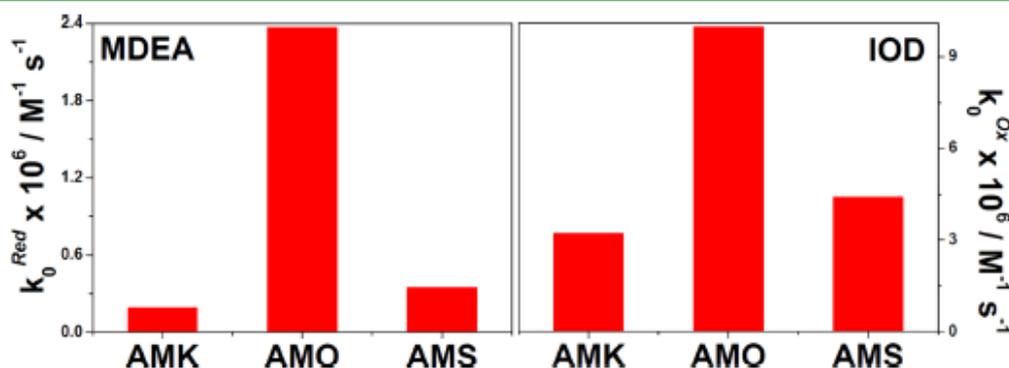


Figure 6. Histograms of the dye photoreaction initial rates (k_0) for both H-transfer reactions with MDEA and photo-oxidation reactions with IOD in ACN.

photolysis of AMO mixed with MDEA and α -phenyl-*N*-tert-butyl nitron (PBN). The ESR spectrum clearly indicates the presence of a spin trap adduct formed by PBN with the α -aminoalkyl radical with hydrogen and nitrogen hyperfine splitting constants of about 3.8 and 15.1 G, respectively. These values agree very well with those previously reported.⁴² Moreover, the α -aminoalkyl radicals are readily reducible^{43,44} and can lead to a further reduction of a second ketone derivative, thereby accelerating the dye photobleaching. As shown in Table S4, the Stern–Volmer constants for the dye fluorescence quenching by IOD are globally 10 times higher than those measured for MDEA. Therefore, the photo-oxidation reactions of the dyes should proceed through a photoinduced electron transfer (PeT) involving both T_1 and S_1 states as electron donors. Note that the weighted contribution of the S_1 route to the photo-oxidation of AMS is more significant than that of AMO. This effect is perfectly in line with the levelling in photoreactivity between AMO and AMS when comparing ratios of their photobleaching rates on going from the photoreduction with MDEA (ratio ~ 7) for which the T_1 route prevails to the photo-oxidation with IOD (ratio ~ 2.3) where both T_1 and S_1 routes are possible. The photosensitizing mechanism of IOD is also well known.¹⁹ In the present case, it first generates a triphenylamine radical cation and a diphenyliodine neutral radical, which subsequently dissociates and leads to an iodobenzene byproduct and a phenyl radical. Such a highly reactive radical recombines with the dye cation, which accelerates the dye photobleaching with a concomitant release of a proton byproduct. The photoacid generation quantum yields (Φ_{H^+}) for the photosensitizing reaction have been measured in ACN according to a method previously proposed by Scaiano et al.⁴⁵ The values for Φ_{H^+} are presented in Table S3. Here also, AMO appears as the most efficient photosensitizer of the series with a value of Φ_{H^+} which is more than three times higher than those measured for AMK and AMS. It is also worth noting that the photobleaching rates of the dyes (k_0^{ox}) correlate relatively well with Φ_{H^+} suggesting that the final recombination step of the phenyl radical with the triphenylamine cation mainly contributes to the acid generation.

Photopolymerization Efficiencies and Applications. A comparative analysis of the photoinitiating performances of the dyes has been performed for both cationic and free-radical polymerizations. Similar to the photolysis experiments, isoabsorbing formulations at $\lambda_{irr} = 365$ nm have been prepared for a direct comparison of the photoinitiation kinetics. In this respect, HDDA (a diacrylate monomer) and EPOX (a diepoxide monomer) were mixed with the two-component system comprising the chromophore and the co-initiator: MDEA (3 wt %) for the free-radical polymerization and IOD (2 wt %) for the cationic one. The laminate films of each formulation were irradiated at low irradiance ($I_{365\text{ nm}} = 10$ mW cm⁻²) and the monomer conversion rates were monitored using Fourier transform real-time IR (FT-RTIR) spectroscopy. Figure 7 presents the related FT-RTIR kinetics curves. Table S5 gathers the corresponding photopolymerization data such as the polymerization rates ($R_p/[M]$) and the final conversions after 180 s irradiation. As shown in Figure 7, most of the conversion curves present an initial induction step whose duration significantly decreases on going from AMK to AMO. This induction time should be attributed to the occurrence of inhibition reactions between the photogenerated species and the residual dissolved oxygen present in the resin. Such

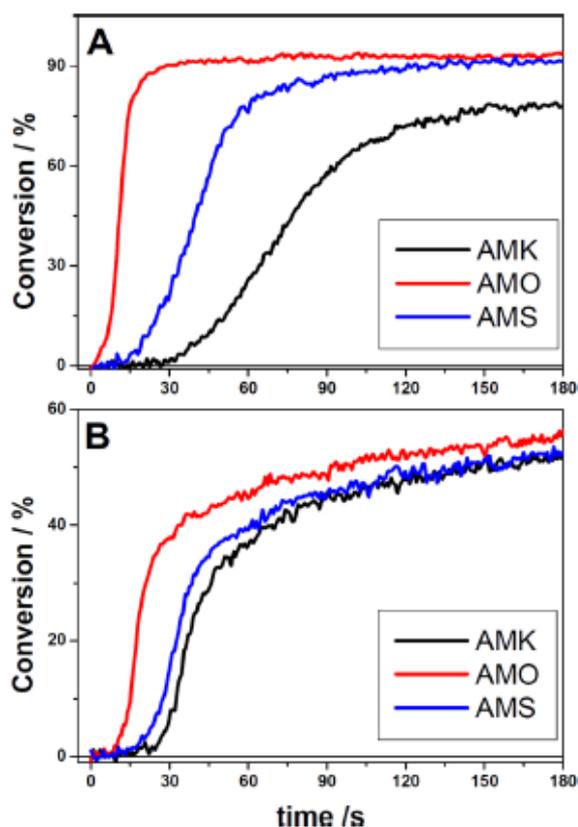


Figure 7. Kinetics of the monomer conversion: (A) Free-radical photopolymerization of the acrylate-based monomer based on isoabsorbing formulations at 365 nm: AMK/MDEA (0.60/3 wt %); AMO/MDEA (0.47/3 wt %); and AMS/MDEA (0.45/3 wt %). (B) Cationic photopolymerization of the diepoxide monomer based on isoabsorbing formulations at 365 nm: AMK/IOD (0.6/2 wt %); AMO/IOD (0.47/2 wt %); and AMS/IOD (0.45/2 wt %) ($\lambda_{irr} = 365$ nm, irradiance = 10 mW cm⁻²).

inhibiting reactions mainly correspond to two distinctive processes. The first one corresponds to the quenching of the dye T_1 state by oxygen, whereas in the second process the dissolved oxygen can react with primary free radicals (R^*) to form less reactive peroxy radicals (ROO^*) with subsequent detrimental effects toward the propagation step of the polymerization reaction. As expected, the photopolymerization rates reported in Table S5 confirm that AMO has the highest efficiency for both cationic and free-radical polymerizations. This holds especially true when considering the free-radical photoinitiation whose polymerization rate is amplified by a factor of 8.6 and 4 as compared to AMK and AMS, respectively. The initiation efficiency of a free-radical polymerization Φ_i can be connected to $R_p/[M]$ according to the following relationship¹⁹

$$\Phi_i = \frac{k_t}{k_p^2} \left(\frac{R_p}{[M]} \right)^2 \frac{1}{I_{abs}} \quad (3)$$

In this equation, the rates for polymerization propagation (k_p) and termination (k_t), which depend on the nature of the monomer, can be considered as invariant for our acrylate

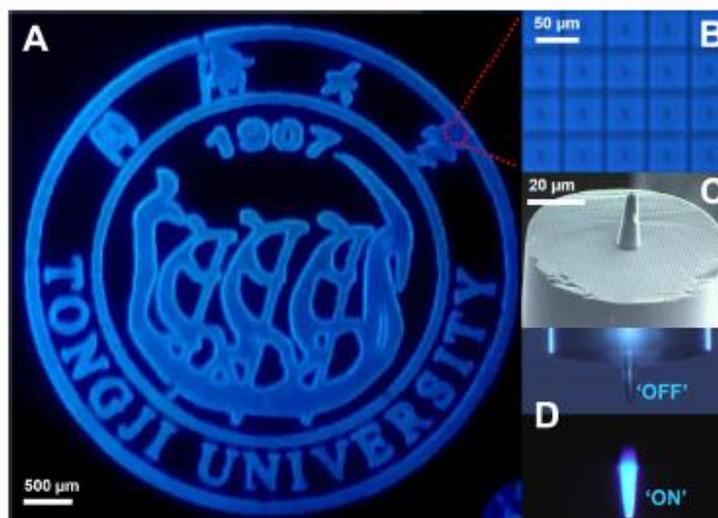


Figure 8. (A) Luminescence image of a polymer-based 2D logo fabricated by the projection image method using a monochrome DLP projector of 2980×1080 pixels ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm, irradiance = 10 mW cm^{-2} , exposure time = 2 s). (B) Expanded area of the logo, which displays the periodic polymerized voxels constituting the photopatterned emitting materials. (C) SEM image of a photopolymerized microtip at the surface of an optical fiber with an $8 \mu\text{m}$ core. (D) Off–on luminescence of the microtip excited by the UV light emerging from the optical fiber surface.

resins. In the same manner, I_{abs} , which corresponds to the light absorbed by the sample, can also be considered equivalent for our isoabsorbing formulations. According to these assumptions, we can estimate that AMO displays a photoinitiating efficiency that is 74 times higher than that of AMK and 16 times higher than that of AMS. This high photoinitiating performance results from an efficient photogeneration of triplet species associated with the high hydrogen abstractability of the T_1 state of AMO. For the cationic photopolymerizations, all of the photoinitiation rates undergo a levelling-off effect (Figure 7B). For instance, the diepoxide formulations with AMK and AMS present a similar photoinitiation rate, whereas the rate for AMO is hardly multiplied by a factor of 1.7 as compared to the other resins. Such a levelling observed for the photoinitiation performances is a direct consequence of a photosensitization, which concomitantly proceeds from S_1 and T_1 routes for all dyes. Due to the relatively low Φ_{ISC} of AMK and AMS, the S_1 route constitutes the predominant channel for acid generation. By contrast, AMO offers two parallel reactional pathways, resulting in an additive effect, which accounts for the higher reactivity of the dye toward cationic photopolymerization.

Hence, it is clearly demonstrated that AMO exhibits the highest photoinitiating performance in the series. This holds especially true when considering the free-radical photopolymerization for which AMO exhibits a photoinitiation efficiency amplified by more than a factor of 10 with respect to the other triphenylamine derivatives. To demonstrate the application potential of AMO as a highly reactive type II photoinitiator for free-radical polymerization, we used a triacrylate-based formulation composed of pentaerythritol triacrylate (PETA) as a monomer, which was associated with the bicomponent system (i.e., AMO/MDEA: 0.45/3 wt %) for two distinctive photopatterning applications. The first application concerns the rapid fabrication of a two-dimensional microstructure, which was directly photopatterned through a “one shot” image projection similarly to the digital light processing method used for 3D printing.⁴ As a typical example, Figure 8A presents the luminescence image of a two-

dimensional (2D) logo, which was projected into the acrylate formulation during 2 s at low-irradiance exposure (e.g., 10 mW cm^{-2}). A monochrome DLP projector composed of 2980×1080 pixels was used as a UV-light projector ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm). The final 2D structure was developed by dissolving the nonpolymerized monomer in ethanol. It is interesting to remark that if we expand the luminescence image, the polymerized elementary subunits constituting the photopatterned materials can be clearly observed. As shown in Figure 8B, this array of polymerized voxels perfectly replicates the periodicity and geometry of liquid crystal display (LCD) emitters, which display a feature size of $50 \mu\text{m}$. A second example illustrating the application potential of the resin concerns the one-step fabrication of micro-optics at the surface of a light-emitting optical fiber. The main advantage of this photopatterning strategy relies on the inherent self-positioning^{46,47} of the generated optical objects at the surface of the emitting source, allowing an optimal coupling at the micrometer scale. Such an optical processing issue constitutes one of the major technological challenges for the fabrication and rapid integration of telecommunication microdevices.⁴⁸ In the present case, the beam of a 375 nm laser diode was injected into a standard telecommunication optical fiber with an $8 \mu\text{m}$ core diameter. A drop of the resin was then deposited on the other extremity of the optical fiber, allowing the inner irradiation of the drop from the fiber surface to the external surface of the drop. After 10 s of irradiation with an output power of $10 \mu\text{W}$, the fiber was rinsed in ethanol giving rise to a very thin and sharp polymer-based microtip whose scanning electron microscopy (SEM) image is presented in Figure 8C. This $20 \mu\text{m}$ height microtip is conical shaped with a size base that matches the dimension of the core fiber. Consequently, the UV beam from the fiber's emitting surface is perfectly guided by the microtip whose luminescence can be switched on by the actinide light as illustrated in Figure 8D.

CONCLUSIONS

We have thoroughly characterized the electronic and photo-physical properties of three type II photoinitiators designed on the basis of a triphenylamine core derivatized by an anisole or a thioanisole π -conjugated donor and by multiple ketone acceptor groups. The resulting multibranching dyes exhibit photoinitiating reactivity, which is closely dependent on the photogeneration efficiency of triplet excited species whose population is regulated by a solvent-mediated interplay between ISC and ICT processes at the S_1 state. From this relevant structure–reactivity relationship, we demonstrated that AMO displays the highest photoinitiating reactivity among the series for both cationic and free-radical photopolymerization. Interestingly, we showed that this photoreactivity is amplified by more than 1 order of magnitude for free-radical photopolymerization as compared to the other triphenylamine derivatives. We finally demonstrated the versatile applied potentials of AMO as a highly reactive photoinitiator whose acrylate resin allows both a very fast 2D microstructure through digital light processing and the 3D fabrication of self-positioned microtips at the surface of optical fibers.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscapm.1c00316>.

Solvatochromic plots of the Stokes shift ($\Delta\nu_{ST}$) measurements as a function of the Lippert–Mataga solvent polarity (Figure S1), low-temperature luminescence spectrum of the dyes (Figure S2), changes of the absorption spectrum of AMO during its UV photolysis in the presence of a large excess (1000 equiv) of IOD or MDEA (solvent: N_2 -saturated ACN, λ_{exc} : 365 nm) (Figure S3), changes in the absorption spectrum of AMS during its UV photolysis in the presence of a large excess (1000 equiv) of IOD or MDEA (solvent: N_2 -saturated ACN, λ_{exc} : 365 nm) (Figure S4), ESR spectrum of AMO mixed with MDEA in the presence of PBN during irradiation at 365 nm (Figure S5), spectroscopic properties of the chromophores in various solvents with increasing polarity (Table S1), solvatochromic data and dipole moment changes between S_0 and S_1 states (Table S2), redox potentials (E_{red} , E_{ox}) of the chromophores recorded in ACN; initial rates for dye photobleaching during their photoredox reactions in the presence of MDEA (k_0^{red}) or IOD (k_0^{ox}); quantum for acid generation (Φ_{H^+}) during the dye photo-oxidation with IOD (Table S3), Stern–Volmer constants for the fluorescence quenching of the dyes in the presence of MDEA and IOD (Table S4), photopolymerization data relative to the irradiated diacrylate and diepoxide formulations (Table S5), multiple deactivation processes occurring for each excited chromophore in apolar and polar environments (Scheme S1), 1H NMR, ^{13}C NMR, and MS spectra of intermediate products and all chromophores in $CDCl_3$ (Figures S5–S13) (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Ming Jin – Department of Polymer Materials, School of Materials Science and Engineering, Tongji University,

Shanghai 201804, P. R. China; orcid.org/0000-0002-8014-2812; Email: mingjin@tongji.edu.cn

Jean-Pierre Malval – Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, UMR CNRS 7361, Université de Haute-Alsace, Mulhouse 68057, France; orcid.org/0000-0002-7642-6636; Email: jean-pierre.malval@uha.fr

Authors

Ruchun Zhou – Department of Polymer Materials, School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, P. R. China

Rana Mhanna – Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, UMR CNRS 7361, Université de Haute-Alsace, Mulhouse 68057, France

Haiyan Pan – Department of Polymer Materials, School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, P. R. China

Decheng Wan – Department of Polymer Materials, School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, P. R. China; orcid.org/0000-0002-5749-6153

Davy-Louis Versace – Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR-CNRS 7182, Equipe Systèmes Polymères Complexes, Thiais 94320, France; orcid.org/0000-0002-4272-5021

Constance Thomas – Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, UMR CNRS 7361, Université de Haute-Alsace, Mulhouse 68057, France

Fabrice Morlet-Savary – Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, UMR CNRS 7361, Université de Haute-Alsace, Mulhouse 68057, France

Olivier Soppera – Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, UMR CNRS 7361, Université de Haute-Alsace, Mulhouse 68057, France; orcid.org/0000-0001-5250-2254

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscapm.1c00316>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the meso-centre “EQUIPEX@MESO” of Strasbourg University for access to High Performance Calculation resources. This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (51873154 and 51573139).

REFERENCES

- (1) Wang, M. O.; Vorwald, C. E.; Dreher, M. L.; Mott, E. J.; Cheng, M.-H.; Cinar, A.; Mehdizadeh, H.; Somo, S.; Dean, D.; Brey, E. M.; Fisher, J. P. Evaluating 3D-Printed Biomaterials as Scaffolds for Vascularized Bone Tissue Engineering. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 138–144.
- (2) Ligon, S. C.; Liska, R.; Stampfl, J.; Gurr, M.; Mühlaupt, R. Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 10212–10290.
- (3) Layani, M.; Wang, X.; Magdassi, S. Novel Materials for 3D Printing by Photopolymerization. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, No. 1706344.
- (4) Bagheni, A.; Jin, J. Photopolymerization in 3D Printing. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1*, 593–611.
- (5) LaFratta, C. N.; Fourkas, J. T.; Baldacchini, T.; Farrer, R. A. Multiphoton Fabrication. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6238–6258.

- (6) Tumbleston, J. R.; Shirvanyants, D.; Ermoshkin, N.; Januszewicz, R.; Johnson, A. R.; Kelly, D.; Chen, K.; Pinschmidt, R.; Rolland, J. P.; Ermoshkin, A.; Samulski, E. T.; DeSimone, J. M. Continuous liquid interface production of 3D objects. *Science* **2015**, *347*, 1349–1352.
- (7) Xiao, P.; Frigoli, M.; Dumur, F.; Graff, B.; Gimes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J. Julolidine or Fluorenone Based Push-Pull Dyes for Polymerization upon Soft Polychromatic Visible Light or Green Light. *Macromolecules* **2014**, *47*, 106–112.
- (8) Hobeika, N.; Chaumel, H.; Mhanna, R.; Jin, M.; Wu, X.; Spangenberg, A.; Versace, D.-L.; Morlet-Savary, F.; Malval, J. P. Two-Photon Initiating Efficiency of a Ditopic Alkoxy nitro stilbene Reacting through a Self-Regenerative Mechanism. *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 2301–2310.
- (9) Erdur, S.; Yilmaz, G.; Goen Colak, D.; Cianga, I.; Yagci, Y. Poly(phenylenevinylene)s as Sensitizers for Visible Light Induced Cationic Polymerization. *Macromolecules* **2014**, *47*, 7296–7302.
- (10) Jin, M.; Malval, J.-P.; Versace, D.-L.; Morlet-Savary, F.; Chaumel, H.; Defoin, A.; Allonas, X.; Fouassier, J.-P. Two-photon absorption and polymerization ability of intramolecular energy transfer based photoinitiating systems. *Chem. Commun.* **2008**, *48*, 6540–6542.
- (11) Garra, P.; Dumur, F.; Mokbel, H.; Monnier, V.; Morlet-Savary, F.; Dietlin, C.; Gimes, D.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. New Synthetic Route to an Highly Efficient Photoredox Catalyst by Mechanosynthesis. *ACS Omega* **2018**, *3*, 10938–10944.
- (12) Telitel, S.; Dumur, F.; Soppera, O.; Lepeltier, M.; Guillauneuf, Y.; Poly, J.; Morlet-Savary, F.; Fioux, P.; Fouassier, J.-P.; Gimes, D.; Lalevée, J. Photoredox catalysis using a new iridium complex as an efficient toolbox for radical, cationic and controlled polymerizations under soft blue to green lights. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 613–624.
- (13) Zhang, J.; Xiao, P. 3D printing of photopolymers. *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 1530–1540.
- (14) Tehfe, M.-A.; Lalevée, J.; Telitel, S.; Contal, E.; Dumur, F.; Gimes, D.; Bertin, D.; Nechab, M.; Graff, B.; Morlet-Savary, F.; Fouassier, J.-P. Polyaromatic Structures as Organo-Photoinitiator Catalysts for Efficient Visible Light Induced Dual Radical/Cationic Photopolymerization and Interpenetrated Polymer Networks Synthesis. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4454–4460.
- (15) Shanmugam, S.; Xu, J.; Boyer, C. Light-Regulated Polymerization under Near-Infrared/Far-Red Irradiation Catalyzed by Bacteriochlorophyll a. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 1036–1040.
- (16) Williams, C. G.; Malik, A. N.; Kim, T. K.; Manson, P. N.; Elisseff, J. H. Variable cytocompatibility of six cell lines with photoinitiators used for polymerizing hydrogels and cell encapsulation. *Biomaterials* **2005**, *26*, 1211–1218.
- (17) Versace, D.-L.; Moran, G.; Belqat, M.; Spangenberg, A.; Meallet-Renault, R.; Abbad-Andaloussi, S.; Brezova, V.; Malval, J.-P. Highly Virulent Bactericidal Effects of Curcumin-based μ -Cages Fabricated by Two-Photon Polymerization. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 5050–5057.
- (18) Baron, M.; Morris, J. C.; Telitel, S.; Clément, J.-L.; Lalevée, J.; Morlet-Savary, F.; Spangenberg, A.; Malval, J.-P.; Soppera, O.; Gimes, D.; Guillauneuf, Y. Light-Sensitive Alkoxyamines as Versatile Spatially- and Temporally-Controlled Precursors of Alkyl Radicals and Nitroxides. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3339–3344.
- (19) Fouassier, J. P.; Lalevée, J. *Photoinitiator for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.: Weinheim, 2012.
- (20) Davydov, A. S. *Theory of Molecular Excitons*; Plenum Press: New York, 1971.
- (21) Beljonne, D.; Wenseleers, W.; Zojer, E.; Shuai, Z.; Vogel, H.; Pond, S. J. K.; Perry, J. W.; Marder, S. R.; Brédas, J. L. Role of Dimensionality on the Two-Photon Absorption Response of Conjugated Molecules: The Case of Octupolar Compounds. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 631–641.
- (22) Jin, M.; Xie, J.; Malval, J.-P.; Spangenberg, A.; Soppera, O.; Versace, D.-L.; Leclerc, T.; Pan, H.; Wan, D.; Pu, H.; Baldeck, P.; Poizat, O.; Knopf, S. Two-photon lithography in visible and NIR ranges using multibranch-based sensitizers for efficient acid generation. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 7201–7215.
- (23) Malval, J.-P.; Achelle, S.; Bodiou, L.; Spangenberg, A.; Gomez, L. C.; Soppera, O.; Robin-Le Guen, F. Two-photon absorption in a conformationally twisted D- π -A oligomer: a synergic photosensitizing approach for multiphoton lithography. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 7869–7880.
- (24) Romero Ávila, M.; Leon-Rojas, A. F.; Lacroix, P. G.; Malfant, L.; Farfan, N.; Mhanna, R.; Santillan, R.; Ramos-Ortiz, G.; Malval, J.-P. Two-Photon-Triggered NO Release via a Ruthenium Nitrosyl Complex with a Star-Shaped Architecture. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 6487–6491.
- (25) Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2001.
- (26) Lim, E. C. Proximity effect in molecular photophysics: dynamical consequences of pseudo-Jahn-Teller interaction. *J. Phys. Chem. A* **1986**, *90*, 6770–6777.
- (27) Mataga, N.; Kaifu, Y.; Koizumi, M. The Solvent Effect on Fluorescence Spectrum, Change of Solute-Solvent Interaction during the Lifetime of Excited Solute Molecule. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1955**, *28*, 690–691.
- (28) Lippert, E. Spectroscopic determination of the dipole moment of aromatic compounds in the first excited singlet state. *Z. Elektrochem.* **1957**, *61*, 962–975.
- (29) Böttcher, C. J. F. *Theory of Electric Polarization*; Elsevier: Amsterdam, 1973; Vol. 1.
- (30) Kapturkiewicz, A.; Nowacki, J. Properties of the Intramolecular Excited Charge-Transfer States of Carbazol-9-yl Derivatives of Aromatic Ketones. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 8145–8155.
- (31) Kapturkiewicz, A.; Herbich, J.; Karpiuk, J.; Nowacki, J. Intramolecular Radiative and Radiationless Charge Recombination Processes in Donor-Acceptor Carbazole Derivatives. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2332–2344.
- (32) Herbich, J.; Kapturkiewicz, A. Electronic Structure and Molecular Conformation in the Excited Charge Transfer Singlet States of 9-Acridyl and Other Aryl Derivatives of Aromatic Amines. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1014–1029.
- (33) Tomasi, J.; Persico, M. Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2027–2094.
- (34) Maus, M.; Rettig, W.; Bonafoux, D.; Lapouyade, R. Photo-induced Intramolecular Charge Transfer in a Series of Differently Twisted Donor-Acceptor Biphenyls As Revealed by Fluorescence. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3388–3401.
- (35) Braun, D.; Rettig, W.; Delmond, S.; Letard, J. F.; Lapouyade, R. Amide Derivatives of DMABN: A New Class of Dual Fluorescent Compounds. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6836–6841.
- (36) Dobkowski, J.; Karkor-Kaminska, E.; Koput, J.; Sziemczak, A. Excited and ground state conformations of *p*-dimethylamino-benzaldehyde and *p*-dimethylaminoacetophenone. *J. Lumin.* **1982**, *27*, 339–355.
- (37) Turro, N. *Modern Molecular Photochemistry*; University Science Books: Sausalito, 1991.
- (38) Kirchgessner, M.; Sreenath, K.; Gopidas, K. R. Understanding Reactivity Patterns of the Dialkylaniline Radical Cation. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9849–9852.
- (39) Yurchenko, O.; Freytag, D.; zur Borg, L.; Zentel, R.; Heinze, J.; Ludwig, S. Electrochemically Induced Reversible and Irreversible Coupling of Triarylamines. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 30–39.
- (40) Tonne, J.; Prinzbach, H.; Michl, J. Double actinometry for rigorous evaluation of quantum yields of clean photoreversible photochemical reactions. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2002**, *1*, 105–110.
- (41) Amar, A.; Savel, P.; Akdas-Kilig, H.; Katan, C.; Meghezzi, H.; Boucekkine, A.; Malval, J.-P.; Filaut, J.-L. Photoisomerisation in Aminoazobenzene-Substituted Ruthenium(II) Tris(bipyridine) Complexes: Influence of the Conjugation Pathway. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 8262–8270.

- (42) Kotake, Y.; Kuwata, K. Electron Spin Resonance Study on the Difference of Structure in Diastereomeric Nitroxyl Radicals. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 394–398.
- (43) Wayner, D. D. M.; Griller, D. Oxidation and reduction potentials of transient free radicals. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7764–7765.
- (44) Malval, J.-P.; Morlet-Savary, F.; Chaumeil, H.; Balan, L.; Versace, D.-L.; Jin, M.; Defoin, A. Photophysical Properties and Two-Photon Polymerization Ability of a Nitroalkoxystilbene Derivative. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20812–20821.
- (45) Pohlars, G.; Scaiano, J. C.; Sinta, R. A Novel Photometric Method for the Determination of Photoacid Generation Efficiencies Using Benzothiazole and Xanthene Dyes as Acid Sensors. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 3222–3230.
- (46) Jrad, S.; Soppera, O.; Lougnot, D. J.; Bachelot, R.; Royer, P. Tailoring the geometry of polymer tips on the end of optical fibers via control of physico-chemical parameters. *Opt. Mater.* **2009**, *31*, 640–646.
- (47) Soppera, O.; Turck, C.; Lougnot, D. J. Fabrication of micro-optical devices by self-guiding photopolymerization in the near IR. *Opt. Lett.* **2009**, *34*, 461–463.
- (48) Bardinal, V.; Reig, B.; Camps, T.; Daran, E.; Doucet, J. B.; Turck, C.; Malval, J. P.; Lougnot, D. J.; Soppera, O. A microtip self-written on a vertical-cavity surface-emitting laser by photopolymerization. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, No. 051114.



Cite this: DOI: 10.1039/d2tc00331g

Geometry-driven mass transport dynamics within permeable 3D-microstructures fabricated *via* two-photon polymerization†

Rana Mhanna,^a Ruchun Zhou,^b Ming Jin,^b Haiyan Pan,^b Decheng Wan,^b Davy-Louis Versace,^c Nelly Hobeika,^a Amine Khitous,^a Olivier Soppera,^a Patrick Lamielle^a and Jean-Pierre Malval^{a*}

The geometric scalability offered by two-photon stereolithography (2PS) has contributed to its rapidly becoming widespread in multiple well-established or emerging applications. Taking advantage of this flexible parameterization, we have developed an original fluorescence imaging method that enables mapping the real-time diffusion of quenching species moving throughout permeable three-dimensional (3D) microstructures with modular geometries (cones, pyramids, squares, etc.) fabricated by 2PS. In this strategy, we first methodically characterize the 2P polymerization performances of a Y-shaped triphenylamine photoinitiator series whose initiation efficiency perfectly echoes that measured upon one-photon excitation. In particular, we show that the photoinitiation mechanism implies a covalent integration of the triphenylamine-based fluorophores into the photopolymer leading to the microfabrication of blue emissive 3D-objects which can be spatially 'switched-off' during the inner diffusion of copper(ii) cations used as oxidative quenchers. The modulation of microstructure geometry not only regulates the global symmetry of diffusion profiles but also accounts for a topological control of the quenching propagation dynamics at the local scale.

Received 22nd January 2022,
Accepted 12th July 2022

DOI: 10.1039/d2tc00331g

rsc.li/materials-c

1. Introduction

Two-photon polymerization (2PP) constitutes one of the most promising maskless stereolithography technologies^{1–3} allowing the production of truly 3D-structures with high spatial resolution. The generated 3D-architectures can display a very high degree of structural detail which are tailored specifically using a very flexible computer assisted parameterization which is now routinely proposed in commercially available two-photon 3D-printing systems.⁴ From a fundamental point of view, the exceptionally high writing accuracy of 2PP is achieved by tightly focusing a fs-pulse laser into the photoactive materials. This simple optical configuration promotes an intrinsic spatial confinement of the photopolymerization reaction due to the synergistic combination

of a low probable two-photon absorption process scaling quadratically with the excitation intensity and a polymerization threshold effect which can reduce drastically the elementary polymerized volume to far below the focus optical dimension.^{5,6} In this respect, the typical resolution for near infrared 2PP fabrication is about 100–200 nm^{2,3} which clearly makes this technique an ideal toolbox for the production of intricate 3D-objects from the nano- to the microscale. In this context, a very large panel of functional materials have been successfully oriented toward 2PP stereolithography including molecularly imprinted polymers,⁷ metamaterials,⁸ stimuli responsive materials,⁹ hydrogels,^{10–16} bactericidal agents,¹⁷ photoclickable dyes^{12,18} or magnetic nanoparticles.¹⁹ Such cross-coupling strategies give rise to a new generation of integrated micro/nano devices whose functionality performance can be modulated and amplified through geometrical and/or topological effects driven by scale reduction. For instance, Lu *et al.*²⁰ have developed a 2PP method generating polymer-based 3D architectures incorporating a large amount of aligned carbon nanotubes whose orientation is both driven by the spatial confinement effect²¹ and the laser scanning direction. As a result, it was demonstrated that the electrical conductivity of a linear microstructure fabricated using a parallel laser scanning direction was impressively amplified by three orders of magnitude as compared to that of a similar linear

^aInstitut de Science des Matériaux de Mulhouse, UMR CNRS 7361, Université de Haute Alsace, 15 rue Jean Starcky, Mulhouse, 68057, France.
E-mail: jean-pierre.malval@uha.fr

^bDepartment of Polymer Materials, School of Materials Science and Engineering, Tongji University, 4800 Caoan Road, Shanghai, 201804, P. R. China.
E-mail: mingjin@tongji.edu.cn

^cInstitut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR-CNRS 7182, Equipe Systèmes Polymères Complexes, 94320 Thiais, France

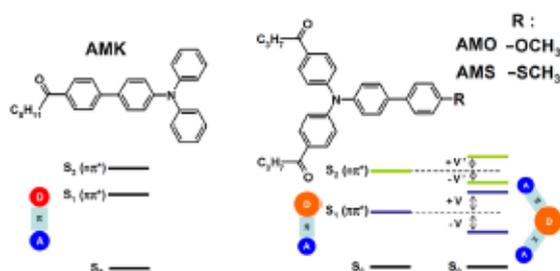
† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d2tc00331g>

microstructure fabricated in a perpendicular direction. A very versatile strategy to introduce specific functionalities within the final two-photon patterned materials consists in implementing the added value either into the cross-linkable prepolymer or into the two-photon activable initiator. Concerning the first approach, Sun *et al.*⁹ fabricated for instance a biomimetic microlens whose focal distance can be reversibly tuned by changing the pH value. The corresponding 2PP-compatible formulation comprised a bovine serum albumin used as the cross-linkable stimuli responsive protein and the methylene blue as a two-photon sensitizer. In the second alternative method, Versace *et al.*¹⁷ have for instance developed a light-triggered antimicrobial approach based on the 2PP fabrication of 3D polyacrylate microcages with embedded curcumin dyes which led to 95% bacteria mortality after only 10 min of visible-light exposure. In this highly virulent bactericidal strategy, the 2PP formulation simply consists of a triacrylate monomer associated with the curcumin dye playing a pivotal role as two-photon initiator and as a reactive oxygen species photogenerator. In line with this latter methodology, we present herein a multifunctional two-photon initiator series whose 2PP properties and performances are first methodically investigated. We show that the free radical photoinitiation mechanism of these Y-shaped multipolar dyes (see Scheme 1) leads to an efficient covalent integration of the triphenylamine fluorophores into the native two-photon generated macrostructure. By cross-coupling such an unexpected blue emissive property with the permeability of the 3D-microstructure, we develop an original fluorescence mapping method to probe at the local scale, the real-time diffusion of an oxidative quenching reaction whose propagation dynamics can be judiciously modulated *via* the geometry and topology of the 3D-microstructures.

2. Experimental section

2.1 Materials

The synthesis and the characterization of all the triphenylamine-based chromophores are described elsewhere.²² *N*-Methyl diethanolamine (MDEA), copper(II) perchlorate hexahydrate, Rhodamine B, polyethylene glycol diacrylate monomer (PEGDA, M_n 575) and pentaerythritol triacrylate (PETIA) were purchased from Aldrich. All the solvents which are of spectroscopic grade were also purchased from Aldrich.



Scheme 1 Molecular structures of the chromophores and their electrochemical level diagrams connected to the excitonic model.

2.2 Steady-state absorption and fluorescence spectra

The absorption and fluorescence spectra were recorded using a PerkinElmer Lambda 2 spectrometer and a FluoroMax-4 spectrofluorometer.

2.3 Cyclic voltammetry and spectroelectrochemistry

The redox potentials of all triphenylamines were measured by cyclic voltammetry using a Radiometer Voltalab 6 potentiostat. All measurements were performed in N_2 -saturated acetonitrile with 0.1 M of $(tBu)_4NPF_6$ used as the supporting electrolyte. The cyclic voltammograms (CVs) were recorded using a three-electrode cell with a platinum disk as the working electrode. A platinum wire was used as the auxiliary electrode. All cell potentials were measured based on a saturated calomel electrode (SCE) reference which was placed in a separate compartment with a salt bridge containing the supporting electrolyte. The spectroelectrochemical measurements were carried out at the surface of a semi-transparent platinum gauze working electrode using a PEEK-based microcell in a three-electrode configuration which is described in ref. 23. Similarly to cyclic voltammetry, the spectroelectrochemical measurements were performed in N_2 -saturated ACN with 0.1 M of $(tBu)_4NPF_6$.

2.4 Two-photon excitation fluorescence

The two-photon absorption (2PA) spectra of the dyes in dichloromethane (DCM) were recorded using the two-photon excitation fluorescence (2PEF) method²⁴ based on femtosecond pulse laser excitation with a mode-locked Ti: sapphire laser (Coherent, Chameleon Ultra II; pulse duration: ~ 140 fs; repetition rate: 80 MHz; wavelength range: 680–1040 nm). The technical details relative to the 2PEF set-up are described elsewhere.²⁵ All 2PA cross-sections (δ) were determined using fluorescein in water at pH = 11 as the standard.^{26,27} The experimental error on the reported δ is 15%.

2.5 Free radical one-photon polymerization

The kinetics for free radical photopolymerization was conducted *in situ* using a FT-IR Thermo-Nicolet 6700 spectrometer. A drop of each acrylate-based formulation was sandwiched between two polypropylene films to reduce the oxygen inhibition effect. A 30 μ m-thick Teflon spacer was also positioned to guarantee a constant thickness of the sample which is then inserted between two BaF_2 pellets and irradiated at 365 nm using a mercury-xenon Lamp (LC 9588/02A from Hamamatsu) equipped with a 365 nm band pass filter (A9616-07 from Hamamatsu). The photopolymerization rate was determined based on the time-dependent decrease of the vinyl C=C stretching vibration band recorded at 1630 cm^{-1} .

2.6 Two-Photon Microfabrication

A detailed description of the 3D-stereolithography set-up and the methodology can be found in ref. 28. All the microstructures were fabricated upon two-photon polymerization using the same mode-locked Ti: sapphire oscillator as employed for 2PEF. Each microstructure was fabricated based

on a systematic procedure: (i) deposition of the formulation drop on a 18×18 mm glass coverslip, (ii) direct laser writing inside the resin, and (iii) development of a 3D-structure by rinsing with ethanol to wash away the unexposed resin.

2.7 Polymerization conversion rates of two-photon fabricated microstructures

The polymerization conversion rates from two-photon patterned microstructures were evaluated by surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectroscopy. Multiple 5×5 arrays of polymer squares (20×20 μm) were two-photon fabricated on SERS-active metal surfaces. The preparation and characterization of these substrates are detailed elsewhere.²⁹ These surfaces consist of gold nanoparticles deposited on glass coverslips (22×22 mm) using a thermal dewetting method from a sputtered gold film. The SERS signals from the polymerized microstructures were recorded using a confocal micro-Raman system (LabRam 300 from Jobin Yvon-Horiba) equipped with a BX40 optical microscope from Olympus. A 532 nm diode-pumped solid-laser (CW) was used as an excitation source. The signals were collected through a 50X, 0.50-NA objective in a back-scattering optical configuration on a spectrometer equipped with a thermoelectrically cooled CCD detector. The laser power was fixed at 12.3 mW with an integration time of 20 s for each SERS measurement.

2.8. Atomic force microscopy (AFM)

AFM images were recorded using a PicoPlus 5500 atomic force microscope used in an ambient atmosphere. The characterization was obtained in resonant mode using a silicon noncontact probe (Arrow Silicon SPM Sensor).

2.9 Fluorescence image microscopy

The time-dependent fluorescence quenching reactions within the 3D-microstructures were monitored using a home-made chamber composed of two PTFE pieces which were designed in order to sandwich the 18×18 mm glass coverslips containing the two-photon polymerized microstructures on their upper surface (see Scheme S1A, ESI†). The PTFE cell was magnetically assembled using a sealing gasket leading to an inner volume of ~ 150 μl . The chamber is then positioned with an Olympus IX73 inverted microscope equipped with a 75 W Xe lamp housing. The microstructures immersed in ACN solution were continuously excited from the bottom of the chamber at $\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm through a 40X, 0.65-NA objective using an Olympus U-FUN fluorescence mirror unit composed of a 365 nm band pass filter (BP360-370), a dichroic mirror (DM410) and a long pass filter (BA420IF). The epifluorescence images were recorded on a CMOS colour camera. The procedure for fluorescence image monitoring can be described as follows: (i) 75 μl of ACN are first introduced into the chamber leading to the swelling equilibrium of the polymer microstructures. (ii) The fluorescence images from the incubated μm -objects are collected upon excitation at 365 nm. To minimize fluorescence bleaching effects, the excitation power is then adjusted using neutral filters placed on the excitation optical path. (iii) Fluorescence images

collection is then triggered just after the rapid injection of 75 μl of an ACN of Cu^{2+} at 8 mM into the chamber. To guarantee a reliable reproducibility of the kinetics, each measurement was repeated with three similar samples (see Scheme S1B, ESI†).

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the one- and two-photon absorption spectra of the chromophores in dichloromethane (DCM). The 1PA spectra of these derivatives have been extensively characterized elsewhere on the basis of excitation anisotropy measurements and TD-DFT calculations.²² Briefly, each absorption spectrum is

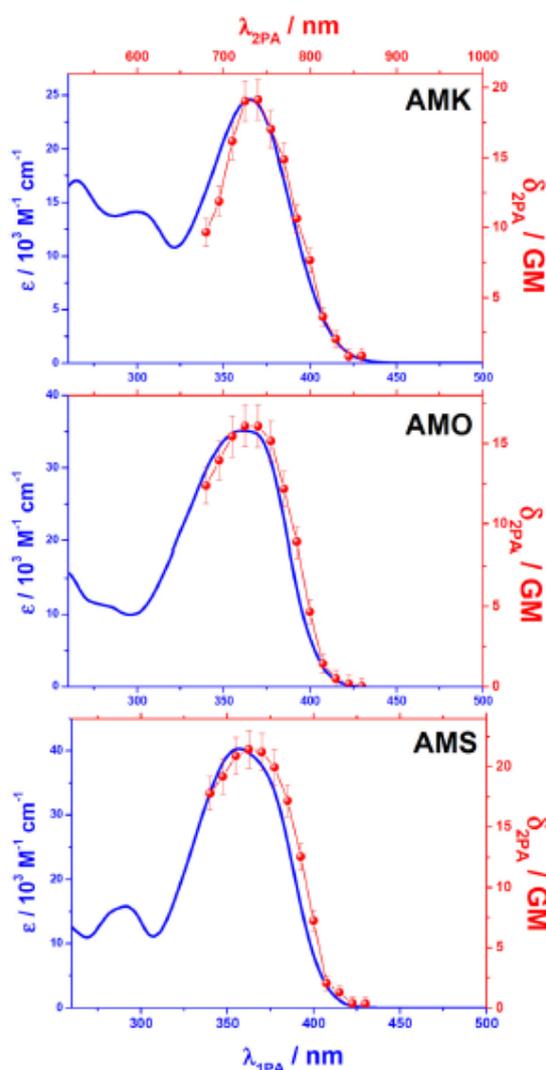


Fig. 1 One- (full lines) and two-photon (circles) absorption spectra of the dyes in DCM.

dominated by an intensive and structureless band in the 320–430 nm range.

For the dipolar dye **AMK**, the absorption band mainly corresponds to a $\pi\pi^*$ -type transition (S_0 – S_1 transition) implying an electronic delocalization along the D– π –A structure with a charge transfer (CT) character from the N,N' -diphenylamino group (D) to the ketone function (A). In its high energy side, the band of **AMK** also comprises a weakly allowed $n\pi^*$ -type transition (S_0 – S_2 transition) which is localized on the ketone function. It should be emphasized that the proximity of these two transitions leads to a S_1 – S_2 vibronic coupling. This so-called 'proximity effect'³⁰ is responsible for the photoinitiating reactivity of **AMK** used as a hydrogen abstractor reactant for free radical photopolymerization. The same structure–reactivity relationship has been derived for the Y-shaped chromophores, **AMO** and **AMS**. In this case, the absorption bands of the dyes encompass two sets of two $\pi\pi^*$ transitions (namely S_0 – S_1 and S_0 – S_2 transitions) and two high-lying $n\pi^*$ ones. Due to their quadrupolar symmetry (*i.e.* A– π –D– π –A), **AMO** and **AMS** can be seen as the juxtaposition of two equivalent dipoles whose interbranch coupling gives rise to a splitting of the initially degenerate S_n levels associated with each arm as depicted in Scheme 1. According to the Frenkel exciton model,^{31,32} the magnitude of this interbranching coupling (V and V' in Scheme 1) can drastically reduce the $n\pi^*$ – $\pi\pi^*$ energy gap with a subsequent amplification of the 'proximity effect'. As shown in Fig. 1, the 2PA band of **AMK** matches well with its 1PA one. However, the corresponding δ_{MAX} presents a low value of *ca.* 19 ± 3 GM. The weak 2PA ability of **AMK** presumably stems from the twisted geometry of its biphenyl subunit which does not guarantee an optimal π -conjugation along the dipole molecule. As a comparative example, it has been demonstrated that the value of δ_{MAX} can be enhanced by one order of magnitude³³ upon changing the biphenyl linker to a stilbenyl one. However, at the same time, the S_1 -state ($\pi\pi^*$ -type) level is strongly lowered by 0.34 eV with respect to that of **AMK**. Such a significant change in the S_1 state energy should dramatically reduce the 'proximity effect' with a detrimental impact on the

photoinitiating reactivity of the dye. Therefore, the choice of a biphenyl subunit as a π -electron relay constitutes a structural compromise that both guarantees two-photon activation and free radical photoinitiating ability. As displayed in Fig. 1, the Y-shaped dyes also exhibit a weakly intensive 2PA band ($\delta_{\text{MAX}} \sim 16$ – 21 GM) which globally matches their 1PA one with a very slight redshift. This 2PA band mainly corresponds to the S_0 – S_1 transition of **AMO** and **AMS**. According to the dipole selection rule, the low 2PA ability observed for these quadrupolar structures^{31,34,35} (*i.e.* A– π –D– π –A) is perfectly in line with the theoretically two-photon forbidden character of their lowest energy transition. Hence, despite their distinctive multipolar organisation (see Scheme 1), it is clearly demonstrated that all these three dyes exhibit equivalent two-photon absorption abilities in the NIR region. However, such an equivalence does not remain true when comparing the electrochemical properties of these triphenylamine derivatives. Fig. 2A shows the cyclic voltammograms (CVs) relative to the oxidation of the compounds in ACN.

The CV of **AMK** presents a reversible oxidation wave ($E_{\text{ox}} = 0.95$ V vs. SCE) which leads to the generation of a N-centered radical cation whose stability is in contrast to that of the triphenylamine ($\text{TPA}^{\bullet+}$). Indeed, it is well known that $\text{TPA}^{\bullet+}$ is unstable due to its rapid dimerization reaction yielding a subsequent tetraphenylbenzidine by-product.^{36,37} The rate of this oxidative radical–radical coupling can be drastically reduced by *para*-substitution effects on the triphenylamine group.^{38–40} **AMK** typically exemplifies such a structural change with the introduction of a *para* π -conjugated substituent (*i.e.* phenone moiety). The absorption spectrum of $\text{AMK}^{\bullet+}$ can be easily observed by spectroelectrochemistry as presented in Fig. 2B. The radical cation in ACN exhibits an intensive band in the NIR region with a maximum at 760 nm. This band is clearly redshifted with respect to that of the tri-*p*-tolylamine radical cation⁴⁰ ($\Delta\lambda_{\text{MAX}} \sim 90$ nm) which confirms the extension of the charge delocalization along the biphenyl branch. As shown in Fig. 2A, the electrochemical behaviours of **AMO** and **AMS** are similar. Both derivatives present reversible CVs which comprise

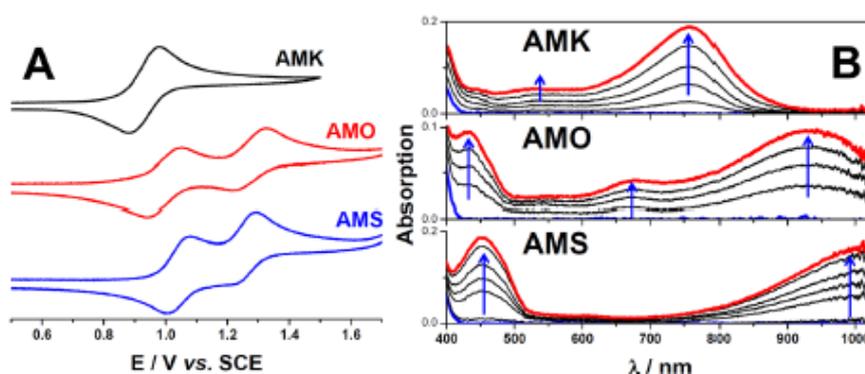


Fig. 2 A) Cyclic voltammograms of the compounds in ACN + $(t\text{Bu})_4\text{NPF}_6$ (0.1 M) on platinum electrode at 100 mV s^{-1} (concentration of chromophores: 10^{-3} M). (B) Spectroelectrochemical spectra of the triphenylamine derivatives during the progressive generation of their radical cations when applying an oxidation potential at their respective E_{ox} value (Solvent: ACN + $(t\text{Bu})_4\text{NPF}_6$ (0.1 M)).

two successive one-electron oxidation waves. The first oxidation step corresponds to the formation of a stable amine-centered radical cation similarly to that observed for **AMK** whereas the second wave leads to the generation of dication whose second positive charge is presumably located on the external anisole (**AMO**) or the thioanisole (**AMS**) moiety. It is worth noting that whereas **AMO**^{•+} ($E_{\text{ox}}^1 = 1.00$ V vs. SCE) is generated at lower potential than **AMS**^{•+} ($E_{\text{ox}}^1 = 1.05$ V vs. SCE), **AMO**²⁺ ($E_{\text{ox}}^2 = 1.28$ V vs. SCE) is produced at higher one than **AMS**²⁺ ($E_{\text{ox}}^2 = 1.23$ V vs. SCE). This reverse electrochemical trend suggests the planarization of the **AMS** biphenyl branch which results in a higher first oxidation potential due to an extent of the π -conjugation but leads to a decrease of E_{ox}^2 consecutive to a lower coulombic repulsion between the two positive charges of **AMS**²⁺ displaying a near planar quinoid-type structure.^{41,42} Interestingly, such a planarization is also in line with the bathochromic shift observed for the longest wavelength absorption band of **AMS**^{•+} ($\lambda_{\text{MAX}} \sim 1020$ nm) as compared to that of **AMO**^{•+} ($\lambda_{\text{MAX}} \sim 930$ nm). A comparable bathochromic shift can be derived when comparing the absorption spectra of the dications (see Fig. S1, ESI†). Therefore, one clearly shows that the simple change from a methoxy *p*-substituent by a thiomethyl one significantly affects the biphenyl twisted geometry upon dye oxidation. Upon light excitation, we have previously demonstrated²² that the deactivation of the singlet excited state of the dyes mainly proceeds through two competing relaxation processes: (i) a radiative deactivation process from an emissive intramolecular charge transfer state (¹ICT), and (ii) an intersystem crossing (ISC) process generating reactive triplet species available for free radical photoinitiation. Interestingly, we showed that the ¹ICT state of **AMS** was highly polar with a dipole moment twice higher than that of **AMO**. This distinctive property at the excited state corroborates the consecutive electronic and geometrical changes of **AMS** during its oxidation as compared to **AMO**. Within our series, we also showed that polarity of the ¹ICT state indirectly regulates the ISC efficiency with a subsequent impact on the dyes photoreactivity. This original structure-reactivity relationship gives rise to a clear photoreactivity hierarchy within this triphenylamine series. More precisely we showed that **AMO** exhibits the highest reactivity when used as type II photoinitiator for free radical photopolymerization. For example, Fig. 3 shows the double bond conversion time-profiles for different triacrylate formulations upon irradiation at 365 nm. Each bicomponent formulation comprises a viscous triacrylate monomer, the pentaerythritol triacrylate (**PETIA**, see the structure in Scheme S2, ESI†), which was mixed with the chromophores at isomolar concentration and an aliphatic amine, the *N*-methyl diethanol amine (**MDEA**). The first step of the photoinitiation corresponds to a hydrogen abstraction from **MDEA** to the excited triplet state of the photoinitiator which generates both a α -aminoalkyl radical (**MDEA**[•]) and the chromophore ketyl one. Due to its very high reactivity,⁴³ **MDEA**[•] is mainly responsible for a rapid addition reaction onto the double bonds of the triacrylate monomer. In Table 1 are summarized all the photopolymerization data such as the polymerization rates ($R_p/[M]$) and the final conversions after 90 s irradiation.

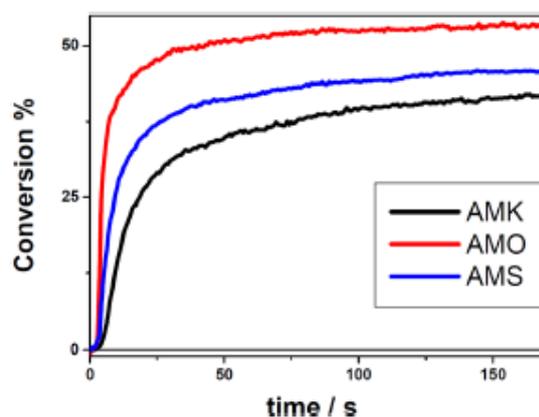


Fig. 3 Real-time FTIR kinetics of C=C bond conversion curves upon irradiation of triacrylate formulations ($I_{365\text{nm}} = 15 \text{ mW cm}^{-2}$). Photoinitiating systems prepared at isomolar concentration of dyes (7 mM) and co-initiator **MDEA** (25 mM).

As illustrated in Fig. 3, the conversion time-profile of **AMO** formulation presents the fastest dynamics with a C=C conversion reaching its maximum only after 90 s of irradiation. In contrast, the polymerization rate ($R_p/[M]$) for **AMK** formulation is the lowest one among the series with a value divided by a factor ~ 3.8 and ~ 2.1 as compared to those of **AMO** and **AMS** respectively. In order to compare the intrinsic photochemical reactivity of the three photoinitiators, we have estimated the values for the relative initiation efficiency Φ_i of each formulation according the following relationship:⁴⁴

$$\Phi_i = \frac{k_t}{k_p^2} \left(\frac{R_p}{[M]} \right)^2 \frac{1}{I_{\text{abs}}} \quad (1)$$

In this equation, I_{abs} corresponds to the light absorbed by the sample. k_p and k_t are the rates of the polymerization propagation and termination steps respectively. These two latter parameters which mainly depend on the nature of the monomer (**M**) remain constant for our triacrylate formulations. The relative values for Φ_i are gathered in Table 1. As previously demonstrated,²² **AMO** is the highest efficient photoinitiator of the series with an initiation efficiency multiplied by a factor is 11.8 and 3.3 as compared to

Table 1 One- and two-induced polymerization data relative to the triacrylate resins (Isomolar formulations of photoinitiators: 7 mM/**MDEA**: 25 mM)

	1PA polymerization at 365 nm			2PA polymerization at 740 nm		
	I_{abs}^a (a.u.)	$R_p^b/[M]$ s ⁻¹	Conversion at $t = 90$ s (%)	Φ_i^c (a.u.)	P_{th}/mW	$1/\delta P_{\text{th}}^2/10^{-2} \text{ GM}^{-1} \text{ mW}^{-2}$
AMK	0.55	3.2	39	18.6	2.47	19
AMO	0.68	12.2	53	219	0.94	16
AMS	0.72	6.6	44	61	1.34	21

^a $I_{\text{abs}} \approx I_0 \phi_{\text{abs}} [\text{PI}]$. ^b $R_p/[M]$: maximum of the first derivative of the conversion rate time profile. ^c Relative value which comprises the constant factor k_t/k_p^2 (see eqn (1)).

that of **AMK** and **AMS** respectively. Note that these amplification factors measured in highly viscous resin ($\eta_{25^\circ\text{C}} \sim 1200$ cps) are significantly lower than those measured previously in low viscous diacrylate formulations²² ($\eta_{25^\circ\text{C}} \sim 15$ cps). Therefore, it can be derived that the medium viscosity appears an important parameter which also drives the output of the balancing mechanism between ICT and ISC relaxation processes.

This hierarchy in the photoreactivity observed for this photoinitiator series can be also extended to the two-photon polymerization. For this purpose, the two-photon initiation efficiencies of the same formulations were determined using a methodology based on the two-photon fabrication of polymer lines upon varying the laser excitation power. Fig. S2 (ESI†) typically shows a set of a photopatterned lines written by tightly focusing a fs-pulse laser beam ($\lambda_{\text{exc}}: 780$ nm) into the triacrylate formulation of **AMS** using a 40X, 0.65-NA objective. By gradually decreasing the excitation power, it is possible to determine the value of the two-photon polymerization threshold power (P_{th}) for a given excitation wavelength. This fundamental parameter corresponds to the minimum local absorbed-energy density required to promote the two-photon polymerization (see star pictogram in Fig. S2, ESI†). Interestingly, the value of P_{th} echoes the minimum concentration of radicals $[R_0]$ which ensures the degree of monomer conversion to reach the gelation point at the macromolecular scale. Therefore, $[R_0]$ and P_{th} are connected by the following relationship:^{2,45}

$$[R_0] \propto C \cdot \delta \cdot \Phi_1 P_{\text{th}}^2 \quad (2)$$

where $\delta \Phi_1$ and C respectively correspond to the two-photon initiation efficiency and to the concentration of the photoinitiator in the formulations. It is also assumed that the initiation sequences consecutive to one- or two-photon absorption are similar in such a manner that Φ_1 remains constant for both photoactivation processes. $[R_0]$ is also considered as the invariant for a given monomer. Therefore, it can be derived from

eqn (2) that $\delta \Phi_1$ is proportional to $1/P_{\text{th}}^2$ for our isomolar formulations. Fig. 4A shows the two-photon polymerization action spectra of the formulations (*i.e.* $1/P_{\text{th}}^2$ vs. $\lambda_{2\text{PA}}$). Table 1 gathers the corresponding two-photon polymerization data upon excitation at $\lambda_{2\text{PA}} = 740$ nm.

As shown in Fig. 4A, each two-photon polymerization action spectrum matches very well the red edge of its corresponding 2PA spectrum (see Fig. 1). This spectral effect clearly indicates that Φ_1 is wavelength-independent upon two-photon excitation. Similarly to one-photon polymerization, **AMO** exhibits the highest initiation efficiency ($\Phi_1 \sim 1/\delta P_{\text{th}}^2$) with a relative value at 740 nm which is enhanced by a factor 8.2 and 3.1 as compared to that of **AMK** and **AMS** (see Table 1). Interestingly, these amplification factors agree those measured for one photon polymerization as nicely illustrated in Fig. 4B where the initiation efficiencies of dyes upon two-photon polymerization at 740 nm ($1/\delta P_{\text{th}}^2$) correlate very well their respective initiation efficiencies upon one-photon irradiation at 365 nm (Φ_1 in Table 1). This correlation clearly confirms that the one- and two-photon polymerization reactions both proceed through an equivalent initiation mechanism.

From a practical point of view, we have previously shown that our triphenylamine derivatives constitute relevant type II photoinitiators for one-photon 3D-printing.²² In the present case, we can extend their application to the domain of multi-photon 3D-stereolithography. As an illustrating example, we used **AMS** formulation with **PETIA** monomer to fabricate μm objects of arbitrary geometries. The microstructures were directly impressed into the triacrylate formulation by 3D translation of the fs-laser focus point. The final object is finally obtained through a development step using ethanol which dissolves away the unexposed monomer. Due to its very efficient cross-linking ability, **PETIA** monomer leads to a very rigid macromolecular structure which guarantees the mechanical and geometrical integrity of the photopatterned structures.

For instance, Fig. 5A shows a scanning electron micrograph (SEM) depicting an array of two-photon polymerized cubes

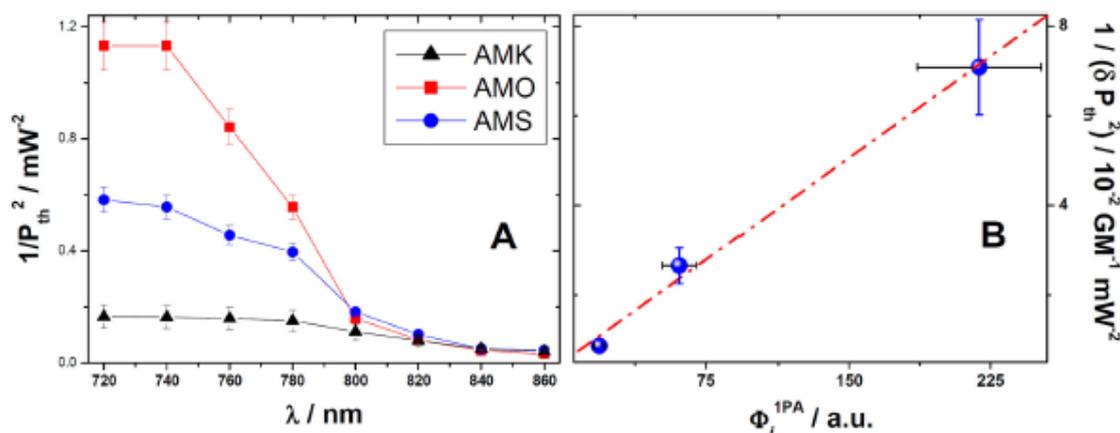


Fig. 4 (A) 2PA action polymerization spectra of the triacrylate formulations. (B) Linear correlation between one- and two-photon polymerization efficiencies of the formulations. ($\lambda_{1\text{PA}} = 365$ nm and $\lambda_{2\text{PA}} = 740$ nm).

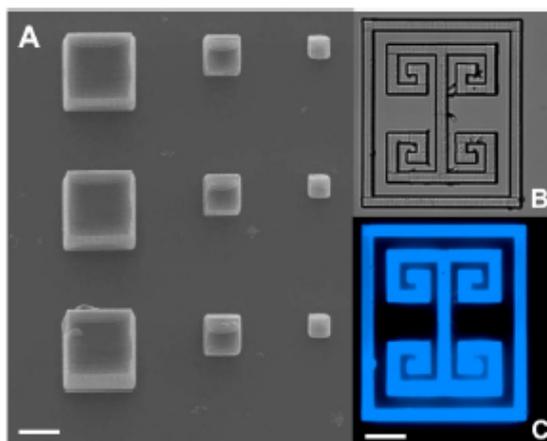


Fig. 5 (A) SEM images of representative 3D cube structures fabricated by 2P induced polymerization. (PETIA with AMS/MDEA: 7 mM/25 mM, λ_{exc} : 780 nm, $P = 5$ mW, $\tau_{exp} = 2$ ms). (B and C) Transmitted light microscopy image and corresponding fluorescence image of a 2D logo using the same acrylate-based formulation and the same microfabrication conditions (scale bars: 10 μ m).

spatially organized into a 3×3 matrix. On going from the left to right columns of the matrix, each cube of 15 μ m side was periodically replicated applying a 1.5 homothetic size reduction factor. The SEM images of a more intricate 3D structure depicting a μ m-gear with 26 cogs is also shown in Fig. S3 (ESI †). Such a geometrical architecture is typically employed for MEMS applications.^{45,47} Two other microstructures are also shown in Fig. S4 and S5 (ESI †). The first one presents a hollow icosahedral architecture positioned on a circular polymerized pedestal. Such a 3D microstructure which is more sophisticated than the previous one is also more fragile since its lateral edges are formed by suspended thin polymerized lines (1 μ m diameter) which can be deformed due to surface tension during the final washing process. The second hollow structure in Fig. S5 (ESI †) exhibits an interesting waffle-like topology composed by multiple 20 μ m-high vertical walls with a length of 50 μ m and a very thin thickness of 450 nm which leads to a high-aspect-ratio of 44. Finally, a last example consisting in a 2D logo is depicted in Fig. 5B and C. Interestingly, this logo is highly fluorescent when excited at 365 nm. This blue emission presumably stems from the excitation of AMS by-products whose integrity of the π -conjugated triphenylamine core is preserved during the photoinitiation step. Moreover, this triphenylamine subunit should be covalently connected to the polymer network due to the addition of AMS ketyl radical to acrylate double bonds. To demonstrate the occurrence of this parallel reaction, Fig. S6 (ESI †) depicts the progressive change in the AMS fluorescence spectrum during the photopolymerization of the triacrylate formulation at 365 nm. The photopolymerization reaction induces both a total collapse of AMS fluorescence ICT band located at $\lambda_{MAX} = 480$ nm and the concomitant rise of a new emission band in the high energy region ($\lambda_{MAX} = 390$ nm). The significant band blueshift observed between the fluorescence

spectra of AMS and its by-product corroborates the reduction of AMS ketone functions consecutive to the addition of the ketyl radical to the acrylate C=C bonds. It should be noted that an alternative radical-radical coupling process is less likely here because the resulted by-product would not be covalently linked within the polymer. To demonstrate such an effective grafting, we have prepared a new acrylate-based formulation associating the same bi-component system (*i.e.* AMS and MDEA) mixed with a poly(ethylene glycol) diacrylate monomer (PEGDA, see Scheme S2, ESI †). Contrary to PETIA resin, photopolymerization with PEGDA formulation leads to a permeable polymer which allows mass transport of embedded species when incubating the polymer into an imbibing solvent. According to this methodology, it is therefore possible to evaluate whether the by-products are grafted within the photopolymer or can be leached out from the macrostructure. Fig. S7 (ESI †) depicts the evolution of the fluorescence signal recorded from a polymerized dot during its incubation in acetonitrile (ACN). This object was fabricated by one photon polymerization at 365 nm with PEGDA resin and corresponds to an impressed half focus point using a 0.65-NA objective. As shown in Fig. S7 (ESI †), the polymer dot radius increases by a factor ~ 1.31 in ACN which confirms the solvent uptake during the polymer swelling. In parallel, the fluorescence signal from the polymer dot as well as its fluorescence image remains perfectly invariant during 20 min incubation in ACN. Therefore, it can be derived that all the fluorophores are immobilized within the photopolymer presumably due to their covalent linkage within the matrix. Hence, the photopolymerization of AMS formulations leads to a photopatternable polymer that becomes emissive due to a concomitant covalent integration of the fluorophore into the native macrostructure. Such an unexpected emission property can be oriented for the real-time mapping of a well-chosen quencher diffusing within the permeable microstructure whose dimensions and geometries can be easily tuned by 3D-stereolithography. As a first example, Fig. 6C depicts the time-dependent changes of the fluorescence spatial distribution within the previous polymer dot incubated in ACN solution in the presence of 4 mM of Cu^{2+} . The presence of the metal cation clearly induces a progressive fluorescence 'switch-off' of the emissive μ m-object. The mechanism associated with this fluorescence quenching is well-known^{37,48,49} and corresponds to a one-electron oxidation of the triarylamine derivatives in presence of Cu^{2+} used as the chemical oxidant. In the present case, we judiciously orient this fluorescence ON-OFF redox reaction to spatially map the real-time propagation of the quenching front into the microstructure. As shown in the SEM micrograph of Fig. 6B, the polymer dot corresponds to a truncated cone with an octagonal base of 45 μ m radius. This geometry clearly leads to a radial diffusion process (see Fig. 6C) in line with a global a cylindrical symmetry of the microstructure.

Fig. 6D presents various normalized fluorescence profiles for distinctive diffusion times. The propagation rate of the quenching front can be derived from the time-dependent change of the radius at half-fluorescence quenching ($R_{1/2}$) which decreases linearly at a rate of about 1.7 $\mu\text{m s}^{-1}$. Moreover, the half-time fluorescence switch-off ($t_{1/2}$) of the cone is short

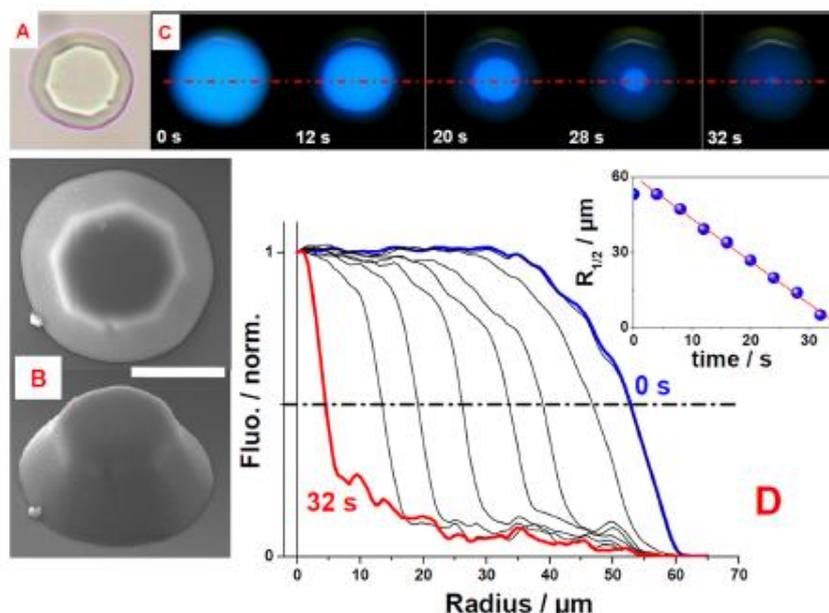


Fig. 6 (A) Optical transmitted image of the photopolymerized cone incubated in ACN. (B) SEM images of the cone (scale bar: 45 μm). (C) Time-dependent fluorescence images of the polymer cone in ACN upon progressive diffusion of Cu^{2+} within the polymer network. (D) Evolution of the fluorescence profile during the diffusion quenching process. Inset: plot of the radius at fluorescence quenching half-time ($R_{1/2}$) as a function of the diffusion time of Cu^{2+} within the polymer cone.

with $t_{1/2} \sim 15$ s. Despite this very good permeability, the strong swelling of PEGDA gel will clearly lead to a severe loss in the spatial resolution for more intricate 3D-microstructures fabricated by two-photon polymerization. Therefore the PEGDA formulation has been associated with its isomolar PETIA homologue to reach a reasonable compromise between polymer permeability and geometrical integrity. With this respect, we prepared a new

PEGDA formulation comprising 0.33 molar fraction of PETIA cross-linking resin which leads to a two-fold reduction of the gel swelling. With this new formulation, it is also possible to demonstrate the covalent integration of AMS fluorophore within the polymer network during the two-photon initiation process. For instance, Fig. S8A (ESI[†]) illustrates the invariance of the fluorescence signal recorded from a polymer square

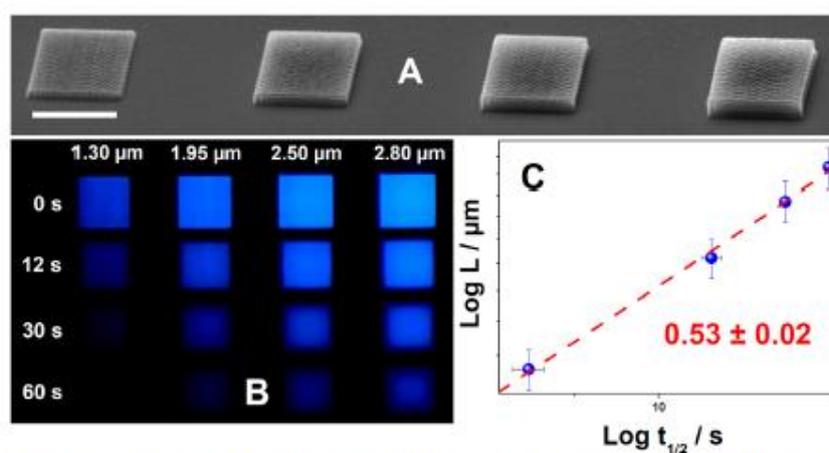


Fig. 7 (A) SEM micrographs of four polymer square planes fabricated with distinctive thicknesses. (Scale bar: 20 μm). (B) Corresponding time-dependent fluorescence quenching images of the excited squares during their incubation in the same ACN solution with 4 mM Cu^{2+} . (C) Log-log plots of the square thicknesses vs. their corresponding quenching half-times.

plane incubated in an ACN solution. As a comparative example, we also fabricated a similar microstructure using the same monomers but comprising **Rhodamine B (RhB)** as a two-photon sensitizer associated with **MDEA**. As shown in Fig. S8B (ESI[†]), the fluorescence of the corresponding two-photon patterned structure undergoes a significant decrease when incubated in ACN. In parallel, the surrounding solvent becomes fluorescent (see the inset of Fig. S8B (ESI[†])) which indicates a leaking of the photosensitizer residue from the incubated microstructure. Using the resin with **AMS**, Fig. 7A shows a SEM image relative to four $20 \times 20 \mu\text{m}$ square planes which were two-photon polymerized with an incremental variation of their thicknesses (L) in the 1–3 μm range.

Fig. 7B displays fluorescence images for each square at different diffusion times. According to the symmetry of the microstructures, a z -diffusion process (*i.e.* perpendicular to the plane) is clearly privileged. For instance, the time-dependent decrease of images lateral size is ~ 3 -times lower as compared to that observed along z -coordinate. This dominant z -diffusion process also follows a Fickian regime as nicely illustrated by the square-root relationship connecting planes thicknesses with their corresponding quenching half-times (see Fig. 7C). It is worth noting that the stability and the morphology of the two-photon polymerized squares remain globally invariant after the quenching reaction. This is typically illustrated in Fig. S9 (ESI[†]) which presents the AFM images of a dried square plane whose fluorescence emission was quenched upon incubation of the structure in an ACN solution with 4 mM Cu^{2+} . Note that the shrinkage of the polymer after drying the microstructure gives rise to a surface roughness with an arithmetic average value of about 120 nm. Interestingly, the diffusivity of the quenchers within these microstructures can be modulated with the writing laser intensity. Indeed, such a photonic parameter can be adjusted in order to regulate the conversion rate of the acrylates $\text{C}=\text{C}$ bonds and thereby the corresponding crosslink density of the two-photon patterned materials. In this respect, a set of two distinctive $20 \times 20 \mu\text{m}$ square planes were fabricated on a SERS-active substrate using two different laser

writing intensities (*i.e.* 22 μJ and 51 μJ). Fig. 8A displays the corresponding SERS spectra along with the spectrum of the non-polymerized resin which was used as a reference.

As shown in Fig. 8A, the intensity of the SERS band located at 1631 cm^{-1} which corresponds to the stretching vibration mode of the acrylate vinyl bond decreases by a factor 1.74 when increasing the laser intensity from 22 μJ to 51 μJ . Moreover, it can be derived that the $\text{C}=\text{C}$ bond conversion reaches a value of 61% for the microstructures fabricated at 22 μJ whereas this conversion rate is about 78% for structures generated at 51 μJ . Such an increase of the polymer crosslink density with the laser intensity should presumably impact the mass transport dynamics within the permeable polymer. To illustrate this effect, Fig. 8B compares the fluorescence quenching kinetics of the corresponding square planes when incubated in an ACN solution with Cu^{2+} . Note that the thickness of each microstructure was adjusted to a similar value of $L = 2.1 \pm 0.2 \mu\text{m}$. As depicted in Fig. 8B, the fluorescence quenching dynamics within the polymer network is significantly reduced when increasing the polymer crosslink density. For instance, the quenching half-time for the polymer square plane fabricated at 51 μJ is multiplied by a factor ~ 3 as compared to its homologue fabricated at 22 μJ . In order to determine the diffusion coefficient for the quenchers, the fluorescence quenching kinetics of each microstructure were analyzed according to a planar diffusion model proposed by Winnik *et al.*^{50,51} In this formalism which assumes that the time-dependent fluorescence quenching is mainly controlled by the progressive z -diffusion of the quenchers along the microstructure thickness, the emission intensity from the entire structures at time t can be expressed by

$$I(t) = \frac{I_0}{L} \int_0^L \frac{dz}{1 + B\rho(z, t)} \quad (3)$$

where I_0 and L denote the initial fluorescence intensity and the microstructure thickness respectively. B corresponds to a parameter connected to the response of the system at the equilibrium state ($B = I_0/I_{\text{eq}} - 1$). Since we consider that all the microstructures are initially incubated in an ACN solution with a constant

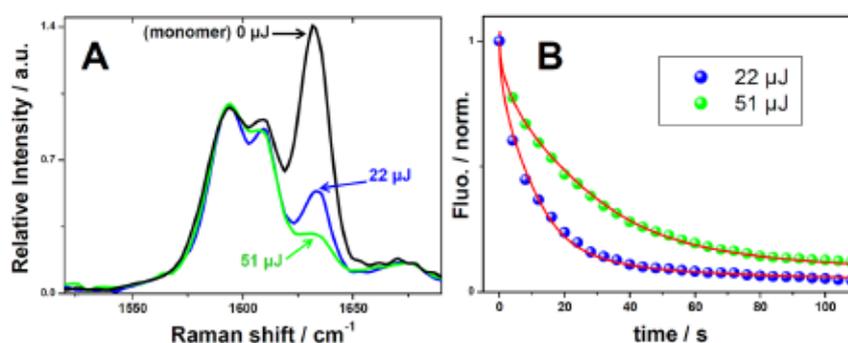


Fig. 8 (A) SERS spectra in the $1520\text{--}1690 \text{ cm}^{-1}$ range for two $20 \times 20 \mu\text{m}$ square planes which were two-photon polymerized using two distinctive laser excitation energies. All SERS spectra were normalized by the intensity of 1730 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ mode). (B) Normalized fluorescence quenching kinetics of the corresponding excited squares during their incubation in an ACN solution with 4 mM Cu^{2+} . The solid lines correspond to the best-fitting curves using eqn (3).

concentration of quenchers, the boundary condition appropriate for calculating the integral in eqn (3) leads to

$$\rho(z, t) = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n} \exp\left(-\left(\frac{n\pi}{2L}\right)^2 Dt\right) \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{2L}z\right) \quad (4)$$

In eqn (4), D corresponds to the global diffusion coefficient of the quencher in the photopolymer. The solid lines in Fig. 8B show the best-fitting curves to the experimental data using least squares analysis. According to this methodology, the diffusion coefficient (D) of the quencher has a calculated value of $2.02 \pm 0.04 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ for the microstructures generated at $22 \mu\text{J}$ whereas D is about $0.79 \pm 0.05 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ for the square planes fabricated at $51 \mu\text{J}$. Therefore, the diffusivity of the quenchers within the two-photon patterned materials can be regulated by the laser writing intensity which indirectly drives the crosslink density of the polymer network. In the same manner, the modulation of microstructures geometry can also drive mass transport dynamics of the quenchers and consecutively the symmetry of their diffusion profiles within these permeable objects. As an illustrating example, Fig. 9 shows different time-dependent diffusion profiles within four 3D-microstructures which were two-photon polymerized with specific geometries (see insets of Fig. 9C): (i) A square plane of $20 \mu\text{m}$ side and $1.5 \mu\text{m}$ thick. (ii) A square base pyramid of $20 \mu\text{m}$ side and $20 \mu\text{m}$ height. (iii) A similar pyramid was fabricated but with a truncation at $h = 10 \mu\text{m}$. The upper side of this truncated pyramid comprises a conical-shaped hollow with $5 \mu\text{m}$ radius and $7 \mu\text{m}$ deepness. (iv) A $1 \mu\text{m}$ -thick polymer disk associated with two concentric annular structures of $3 \mu\text{m}$ height and with radii of 3 and $10 \mu\text{m}$ respectively. The quenching reaction progress within each microstructure has been monitored by subtracting the fluorescence image at a given diffusion time to the initial fluorescence one (i.e. $I_0(x, y) - I_t(x, y)$). According to this methodology, the real-time propagation front of diffusing

quenchers can be mapped over the entire structure as depicted in Fig. 9B.

Considering the propagation mode of the quenchers within the square plane, all diffusion profiles are globally independent of xy lateral coordinates. As shown in Fig. 9C, such an invariance has been rationalized by plotting the x -dependency of the normalized quenching half-time ($t_{1/2}/t_{1/2}^{\text{MAX}}$) measured by recording the fluorescence 'switch-off' kinetics at distinctive x coordinates from the center ($x = 0$) to the edge ($x = L_{\text{MAX}}$) of the microstructure (see Fig. S10, ESI†). As expected, this quenching half-time globally remains invariant along the x -coordinate which confirms an equivalent quenching dynamics irrespective of the lateral position in the square. Interestingly, the introduction of a relief within the materials clearly promotes significant changes in the symmetry of the diffusion profiles. Considering the two pyramidal structures, the quenching reaction propagates concentrically from the edge to center due to the xy -dependence of the material thickness which has been purposely programmed by 3D-stereolithography. For instance, the quenching half-time for both pyramids exhibits their lowest value at $x = L_{\text{MAX}}$ in line with a very fast quenching dynamics at the thinnest zone of the structure. On going to the center of the pyramids (i.e. $x \rightarrow 0$), a significant lengthening of $t_{1/2}$ is observed as a result of the progressive increase of the thickness (see Fig. S10, ESI†). Interestingly, the presence of a deep hollow in the center of the truncated pyramid can be evidenced not only by the quenching diffusion maps (Fig. 9B) but also by the x -profile of $t_{1/2}$ (Fig. 9C). Indeed, one can observe that the quenching half-time reaches its maximum at the middle x -path of the pyramid side then gradually decreases on going to the center. This is clearly in line with a reduction of the pyramid thickness when probing this hollow zone. Therefore, the evolution of $t_{1/2}$ and thereby the quenching reaction dynamics along the x coordinate clearly accounts for the z -topology of the 3D-object. Using a pyramidal architecture, we

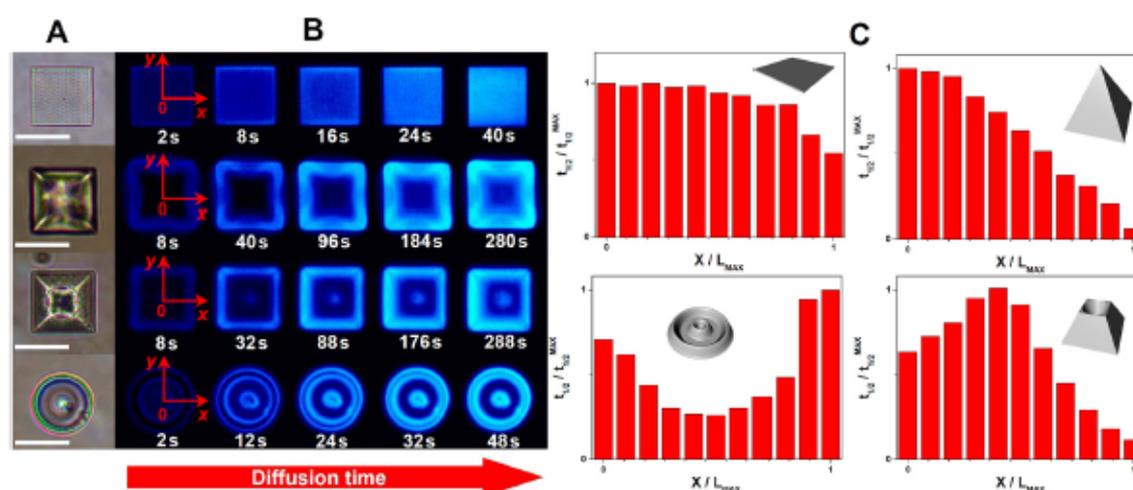


Fig. 9 (A) Optical transmitted images of various microstructures recorded in ACN solution (scale bar: $20 \mu\text{m}$). (B) Differential quenching diffusion profiles within each microstructure as function of the diffusion time. (C) Mapping of normalized quenching half-time as function of the lateral normalized x -coordinate for each μm -object (the xy -cartesian referential is shown in the image B).

showed that the quenching propagation occurs from the edge to the center with a $t_{1/2}$ maximum close to $x = 0$. As shown in Fig. 9C, the diffusion response of two concentric annular structures with different radii results in two $t_{1/2}$ maxima for $x \approx 0$ and $\approx L_{\text{MAX}}$. As a result, the quenching dynamics alternatively accelerates and decelerates on going from the center to edge of the structure. This dynamics modulation nicely demonstrates a geometry-driven process which can be easily regulated at the μm scale by 3D-multiphoton fabrication.

4. Conclusion

The two-photon polymerization ability of a Y-shaped triphenylamine-based series has been methodically investigated from the dye electronic properties to the quantification of their two-photon initiation performances. These type II photoinitiators which were initially designed for free radical one-photon polymerization in the UV-Visible range clearly display a transposable reactivity upon two-photon activation in the NIR region. In particular, we showed that the comparative polymerization performances upon two-photon absorption parallel those measured upon one photon activation which confirms a similar initiation mechanism for both light activation processes. It is noteworthy that this mechanism implies the covalent integration of the fluorescent triphenylamine subunit into the native macromolecules giving rise to a two-photon patternable blue emissive polymer. Taking benefit of these valuable properties, we developed an original methodology using fluorescence imaging microscopy to spatially probe the real-time progress of a fluorescence quenching reaction diffusing throughout permeable 3D-microstructures whose geometry and topology are modulated by two-photon stereolithography. This strategy authorizes not only the local regulation for the reaction dynamics but also the control of the global symmetry associated with the diffusion profiles. This geometry-driven approach can be undoubtedly extended to drug delivery applications with, for instance, the 3D-fabrication of a μm -reservoir whose specific geometry can presumably regulate the dynamics of drugs release at the local scale.

Author contributions

Ruchun Zhou, Haiyan Pan, Decheng Wan, Min Jin: molecular engineering, synthesis and full characterizations of the two-photon activable photoinitiators. Rana Mhanna, Nelly Hobeika, Davy-Louis Versace: linear and nonlinear photophysical properties of the series. *In situ* FTIR-photopolymerization. 3D-stereolithography. Olivier Soppera, Amine Khitous: SEM and AFM characterizations. SERS measurements. Patrick Lamielle: fabrication and performances of the PTFE homemade chamber for fluorescence quenching kinetics measurements. Jean-Pierre Malval, Ming Jin: initiated the investigations. Draft writing, review and editing.

Conflicts of interest

The authors declare no competing financial interest.

Acknowledgements

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (51873154 and 51573139).

References

- 1 C. Barner-Kowollik, M. Bastmeyer, E. Blasco, G. Delaittre, P. Müller, B. Richter and M. Wegener, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2017, **56**, 15828–15845.
- 2 C. N. LaFratta, J. T. Fourkas, T. Baldacchini and R. A. Farrer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 6238–6258.
- 3 S. Koji and C. Ya, *Appl. Phys. Rev.*, 2014, **1**, 041303.
- 4 S. C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr and R. Mülhaupt, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 10212–10290.
- 5 L. Li, R. R. Gattass, E. Gershgoren, H. Hwang and J. T. Fourkas, *Science*, 2009, **324**, 910–913.
- 6 J. Fischer and M. Wegener, *Laser Photonics Rev.*, 2012, **7**, 22–44.
- 7 L. P. C. Gomez, A. Spangenberg, X.-A. Ton, Y. Fuchs, F. Bokeloh, J.-P. Malval, B. Tse Sum Bui, D. Thuau, C. Ayela, K. Haupt and O. Soppera, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 5931–5937.
- 8 G. Kenanakis, A. Xomalis, A. Selimis, M. Vamvakaki, M. Farsari, M. Kafesaki, C. M. Soukoulis and E. N. Economou, *ACS Photonics*, 2015, **2**, 287–294.
- 9 Y.-L. Sun, W.-F. Dong, R.-Z. Yang, X. Meng, L. Zhang, Q.-D. Chen and H.-B. Sun, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 1558–1562.
- 10 R. Nazir, P. Danilevicius, A. I. Ciuciu, M. Chatziniokolaidou, D. Gray, L. Flamigni, M. Farsari and D. T. Gryko, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 3175–3184.
- 11 K. Parkatzidis, M. Chatziniokolaidou, M. Kaliva, A. Bakopoulou, M. Farsari and M. Vamvakaki, *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 2019, **5**, 6161–6170.
- 12 A. Ovsianikov, Z. Li, J. Torgersen, J. Stampfl and R. Liska, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 3429–3433.
- 13 J. Torgersen, X.-H. Qin, Z. Li, A. Ovsianikov, R. Liska and J. Stampfl, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**, 4542–4554.
- 14 A. I. Ciuciu and P. J. Cywinski, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 45504–45516.
- 15 X.-C. Sun, H. Xia, X.-L. Xu, C. Lv and Y. Zhao, *Sens. Actuators, B*, 2020, **322**, 128620.
- 16 C. Lv, X.-C. Sun, H. Xia, Y.-H. Yu, G. Wang, X.-W. Cao, S.-X. Li, Y.-S. Wang, Q.-D. Chen, Y.-D. Yu and H.-B. Sun, *Sens. Actuators, B*, 2018, **259**, 736–744.
- 17 D.-L. Versace, G. Moran, M. Belqat, A. Spangenberg, R. Meallet-Renault, S. Abbad-Andaloussi, V. Brezova and J.-P. Malval, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 5050–5057.
- 18 Z. Yu, T. Y. Ohulchanskyy, P. An, P. N. Prasad and Q. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 16766–16769.
- 19 H. Xia, J. Wang, Y. Tian, Q.-D. Chen, X.-B. Du, Y.-L. Zhang, Y. He and H.-B. Sun, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 3204–3207.

- 20 W. Xiong, Y. Liu, L. J. Jiang, Y. S. Zhou, D. W. Li, L. Jiang, J.-F. Silvain and Y. F. Lu, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 2002–2009.
- 21 S. Ushiba, S. Shoji, K. Masui, J. Kono and S. Kawata, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 5653–5657.
- 22 R. Zhou, R. Mhanna, M. Jin, H. Pan, D. Wan, D. L. Versace, C. Thomas, F. Morlet-Savary, O. Soppera and J. P. Malval, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2021, **3**, 3103–3113.
- 23 J.-P. Malval, M. Cranney, S. Achelle, H. Akdas-Kilic, J.-L. Fillaut, N. Cabon, F. R. Le-Guen, O. Soppera and Y. Molard, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 14331–14334.
- 24 C. Xu and W. W. Webb, *J. Opt. Soc. Am. B*, 1996, **13**, 481–491.
- 25 J.-P. Malval, S. Achelle, L. Bodiou, A. Spangenberg, L. C. Gomez, O. Soppera and F. Robin-Le Guen, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 7869–7880.
- 26 S. De Reguardati, J. Pahapill, A. Mikhailov, Y. Stepanenko and A. Rebane, *Opt. Express*, 2016, **24**, 9053–9066.
- 27 N. S. Makarov, M. Drobizhev and A. Rebane, *Opt. Express*, 2008, **16**, 4029–4047.
- 28 M. Jin, J. Xie, J.-P. Malval, A. Spangenberg, O. Soppera, D.-L. Versace, T. Leclerc, H. Pan, D. Wan, H. Pu, P. Baldeck, O. Poizat and S. Knopf, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 7201–7215.
- 29 A. Khitous, C.-F. Lin, F. Kameche, H.-W. Zan, J.-P. Malval, D. Berling and O. Soppera, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021, **4**, 8770–8780.
- 30 E. C. Lim, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 6770–6777.
- 31 F. Terenziani, C. Katan, E. Badaeva, S. Tretiak and M. Blanchard-Desce, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 4641–4678.
- 32 A. S. Davydov, *Theory of molecular excitons*, Plenum Press, New York, 1971.
- 33 T.-C. Lin, G. S. He, P. N. Prasad and L.-S. Tan, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 982–991.
- 34 D. Beljonne, W. Wenseleers, E. Zojer, Z. Shuai, H. Vogel, S. J. K. Pond, J. W. Perry, S. R. Marder and J. L. Brédas, *Adv. Funct. Mater.*, 2002, **12**, 631–641.
- 35 M. Rumi, J. E. Ehrlich, A. A. Heikal, J. W. Perry, S. Barlow, Z. Hu, D. McCord-Maughon, T. C. Parker, H. Röckel, S. Thayumanavan, S. R. Marder, D. Beljonne and J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 9500–9510.
- 36 S. C. Creason, J. Wheeler and R. F. Nelson, *J. Org. Chem.*, 1972, **37**, 4440–4446.
- 37 K. Sreenath, C. V. Suneesh, V. K. Ratheesh Kumar and K. R. Gopidas, *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 3245–3251.
- 38 T. A. Schaub, T. Mekelburg, P. O. Dral, M. Michlich, F. Hampel, K. Meyer and M. Kivala, *Chem – Eur. J.*, 2020, **26**, 3264–3269.
- 39 K. Y. Chiu, T. X. Su, J. Li, T.-H. Lin, G. S. Liou and S.-H. Cheng, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, **575**, 95–101.
- 40 O. Yurchenko, D. Freytag, L. zur Borg, R. Zentel, J. Heinze and S. Ludwigs, *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 30–39.
- 41 N. B. Teran, G. S. He, A. Baev, Y. Shi, M. T. Swihart, P. N. Prasad, T. J. Marks and J. R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 6975–6984.
- 42 J. P. Malval, J. P. Morand, R. Lapouyade, W. Rettig, G. Jonusauskas, J. Oberlé, C. Trieflinger and J. Daub, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2004, **3**, 939–948.
- 43 S. C. Ligon, B. Husar, H. Wutzel, R. Holman and R. Liska, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 557–589.
- 44 J. P. Fouassier and J. Lalevée, *Photoinitiator for Polymer Synthesis-Scope, Reactivity and Efficiency*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2012.
- 45 T. Baldacchini, C. N. LaFratta, R. A. Farrer, M. C. Teich, B. E. A. Saleh, M. J. Naughton and J. T. Fourkas, *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**, 6072–6076.
- 46 H.-B. Sun, T. Kawakami, Y. Xu, J.-Y. Ye, S. Matuso, H. Misawa, M. Miwa and R. Kaneko, *Opt. Lett.*, 2000, **25**, 1110–1112.
- 47 S. Koo, *Appl. Sci.*, 2020, **10**, 8563.
- 48 M. Jin, J.-P. Malval, F. Morlet-Savary, H. Chaumeil, A. Defoin, P. Batat and G. Jonusauskas, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 2622–2630.
- 49 C. Quinton, V. Alain-Rizzo, C. Dumas-Verdes, F. Miomandre, G. Clavier and P. Audebert, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 34332–34342.
- 50 Z. Masoumi, V. Stoeva, A. Yekta, Z. Pang, I. Manners and M. A. Winnik, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **261**, 551–557.
- 51 X. Lu, I. Manners and M. A. Winnik, *Macromolecules*, 2001, **34**, 1917–1927.