



Institut de Chimie Radicalaire – UMR 7273

École Doctorale des Sciences Chimiques de Marseille ED250

THÈSE

Présentée et soutenue le 13 mars 2017 par :

Nicolas ZIVIC

En vue d'obtenir le grade de
Docteur de l'Université d'Aix-Marseille, Mention Sciences

Synthèse de Naphtalimides et Dicétopyrrolopyrroles Originaux pour les Photopolymérisations Radicalaire et Cationique dans des Conditions d'Irradiation Douces

Directeur de thèse : Dr. Didier GIGMES
Co-directeur de thèse : Dr. Frédéric DUMUR

Devant un jury composé de :

Muriel HISSLER	Professeur, Université de Rennes 1	<i>Rapporteur</i>
Norbert HOFFMANN	Directeur de Recherche, Université de Reims	<i>Rapporteur</i>
Chantal ANDRAUD	Directeur de Recherche, ENS de Lyon	<i>Examineur</i>
Jacques LALEVÉE	Professeur, Université de Haute-Alsace	<i>Examineur</i>
Didier GIGMES	Directeur de Recherche, Université d'Aix-Marseille	<i>Directeur de thèse</i>
Frédéric DUMUR	Maître de Conférences, Université d'Aix-Marseille	<i>Co-directeur de thèse</i>

Remerciements

Je tiens à remercier, dans un premier temps, les membres du jury le Pr Muriel HISSLER, le Dr Norbert HOFFMANN et le Dr Chantal ANDRAUD pour avoir accepté de donner de leur temps pour expertiser et juger mon travail de thèse.

Je tiens à remercier tout particulièrement mes directeurs de thèse le Dr Didier GIGMES et le Dr Frédéric DUMUR.

Tout d'abord, merci Didier de m'avoir donné l'opportunité de travailler dans ton équipe. J'ai pris beaucoup de plaisir à travailler dans celle-ci, que ce soit sur le plan professionnel ou humain. Merci également pour ta disponibilité et ton expérience scientifique. Tu as su me rassurer dans des moments de doutes et j'ai beaucoup appris de ta capacité de valorisation.

Ensuite, merci Fred pour les nombreuses discussions scientifiques que l'on a pu entretenir. J'ai beaucoup appris de ton savoir-faire et de tes larges connaissances en chimie organique qui m'ont souvent permis de faire face aux problèmes auxquels j'ai été confronté. Merci également pour la confiance que tu as su me porter en me laissant pouvoir explorer différents horizons.

Je remercie également et témoigne toute ma reconnaissance aux personnes suivantes, pour l'expérience enrichissante et pleine d'intérêt qu'elles m'ont fait vivre durant ces trois années de thèse :

Le Pr Jacques LALEVEE de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse ainsi que sa doctorante Mariem BOUZRATI-ZERELLI et le Dr Jing ZHANG. Merci Jacques de m'avoir fait partager ton savoir sur le domaine de la photopolymérisation. Expert dans ce domaine et toujours ouvert à la discussion, tu m'as permis de cultiver des connaissances dans un domaine qui m'était presque inconnu. Merci également de m'avoir accueilli dans ton laboratoire durant un mois. Cette expérience m'a été très bénéfique pour la compréhension des différents concepts liés à la photopolymérisation.

Merci Mariem et Jing pour tout le temps que vous avez consacré aux tests et caractérisations des molécules qui ont été synthétisées au cours de cette thèse.

Le directeur de l'école doctorale des Sciences Chimiques le Pr Thierry CONSTANTIEUX ainsi que Corinne ESQUIVA CRIADO pour leur accompagnement tout le long de la thèse et la qualité des formations qui sont proposées.

La responsable RMN Roseline ROSAS et les responsables de la spectrométrie de masse le Dr Christophe CHENDO et Valérie MONNIER ainsi que le Dr David BARDELANG de l'équipe SREP pour le temps qu'ils m'ont consacré tout au long de cette période.

Tous les membres de l'équipe CROPS le Dr Jean Louis CLEMENT, le Dr Marion ROLLET, le Dr Trang PHAN, le Dr Yohann GUILLANEUF, le Dr Cathy LEFAY, le Dr Sebastien MARIA, le Dr Kamel MABROUK, Laurent AUTISSIER et le Dr Thomas TRIMAILLE pour leur accueil chaleureux et leur coopération professionnelle tout au long de ces trois ans.

Les gestionnaires de l'équipe CROPS Julia BOUSSAT, Nathalie BLANCHI et Marie-Thérèse VIALLE pour leur accompagnement dans toutes les démarches administratives et pour leur gentillesse.

Le Dr Damien CAMPOLO et le Dr Anthony KERMAGORET, mes anciens voisins de paillasse, avec qui j'ai eu des discussions constructives et ce même en soirées autour d'un verre.

Le Dr Vincent PERTICI, mon voisin de bureau pendant une période importante de ma vie, pour avoir contribué fortement à la bonne ambiance au sein de celui-ci et pour avoir pris le temps de relire ma thèse malgré toutes les tâches qui lui étaient confiées.

Le Dr Alexander ZOLLER, Adèle FERRAND, le Dr Kawtar MOUHAT et Chloé MOLLET avec qui j'ai passé entièrement ces trois années. Merci pour votre bonne humeur, l'ambiance et votre aide. Ce fut un plaisir de travailler et de découvrir Marseille avec vous. Nous avons passé beaucoup de moments agréables malgré les étapes difficiles que peut rencontrer un doctorant.

Les anciens doctorants de l'équipe CROPS le Dr Julien BOSSON, le Dr Guillaume MOREIRA, le Dr Thomas FAURY, le Dr Elodie CHAUVET, le Dr Antoine TARDY, le

Dr Nicolas GENEVAZ, le Dr Bérengère PELLETIER et le Dr Marion VERDONI pour m'avoir très vite intégré au sein de l'équipe. Merci également pour tous les moments que l'on a pu partager en dehors du Labo.

Les anciens et actuels post-doctorants de l'équipe CROPS le Dr Dao LE, le Dr David RAYEROUX, le Dr Cédric YSACCO, le Dr Hien HO THE, le Dr Gwenaëlle BONZI, le Dr Marc BARON et le Dr Christophe GOMES pour avoir contribué à la bonne ambiance au sein de l'équipe.

Les nouveaux doctorants de l'équipe CROPS Daniel RAKOTONIRINA, Ségolène VILLOTTE, Anna LIN, Avner SIMEONI, Marine BONNEVIDE et Jean-Claude HONORE pour votre motivation et pour continuer à entretenir une bonne entente au labo.

Maxime DOUSSET, Ronan ROCABOY, le Dr Fabien PEREZ, Camille MODOLO, le Dr Lionel BOSCO, le Dr Cyril BORIE, le Dr David PIERROT, le Dr Julien BOTTON, Hugo LINGUA, le Dr Cyrielle DOL, le Dr Myriam DEKHIL, le Dr Lamy REZIG, le Dr Cyril FRANCOIS, le Dr Mylène ROUDIER, le Dr François VIBERT, le Dr Claire SAUVEE, Cecilia SASSO D'ELIA, le Dr Sébastien ABEL, le Dr Kévin JOUVIN, Patxi GARRA et Aurélien STUTZMANN, anciens et nouveaux doctorants ou post-doctorants que j'ai pu rencontrer par le biais de collaboration, d'événements MODOCC ou de match de foot. Merci pour tous les moments que nous avons partagé. J'ai été très heureux de vous rencontrer.

François THIERRY, Dario COZZA, Javier ALVAREZ MARQUEZ, Samuel QUIRET, Juliette SOULLIE, Marie PLISSONNEAU, Dorine HERAULT, Antoine FERMENT, Margo JOKE, Debora PELLICCIA et Antonio BIT, personnes que j'ai rencontrées par le biais de relations et qui ont contribué fortement aux moments agréables que j'ai vécus durant ces trois années à Marseille.

Mes amis de longue date, qui m'ont toujours encouragé et dont certains sont venus me rendre visite à Marseille.

Elisabetta FEDELI que j'ai rencontrée dans l'équipe CROPS et avec qui je vis actuellement des jours heureux. Merci pour tous les moments que l'on a passés. Merci pour ton soutien et ton apaisement. Merci pour ton aide qui m'a été très bénéfique. Merci

d'avoir été auprès de moi pendant ces trois années de thèse car il est toujours plus facile de vivre les choses à deux.

Enfin je tiens à remercier immensément ma marraine, ma sœur et mes parents. Vous avez toujours été là pour moi et souvent fait passer mes envies avant les vôtres. Vous avez toujours accepté mes choix et m'avez toujours fait confiance. L'aboutissement de toutes ces années d'études n'aurait jamais pu être possible sans vous, votre générosité et votre soutien. Je ne vous remercierai jamais assez.

Production scientifique

Publications acceptées des revues indexées à comité de lecture

- Novel Naphthalimide-Amine Based Photoinitiators Operating under Violet and Blue LEDs and Usable for Various Polymerization Reactions and Synthesis of Hydrogels.

N. Zivic, J. Zhang, D. Bardelang, F. Dumur, P. Xiao, T. Jet, D. L. Versace, C. Dietlin, F. Morlet-Savary, B. Graff, J. P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, *Polym. Chem.*, **2016**, 7, 418-429.

- A novel naphthalimide scaffold based iodonium salt as a one-component photoacid/photoinitiator for cationic and radical polymerization under LED exposure.

N. Zivic, M. Bouzrati-Zerelli, S. Villotte, F. Morlet-Savary, C. Dietlin, F. Dumur, D. Gigmes, J. P. Fouassier, J. Lalevée, *Polym. Chem.*, **2016**, 7, 5873-5879.

- Photocatalysts in Polymerization Reactions.

N. Zivic, M. Bouzrati-Zerelli, A. Kermagoret, F. Dumur, J. P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, *ChemCatChem*, **2016**, 8, 1617-1631.

- Panchromatic Photoinitiators for Radical, Cationic and Thiol-Ene Polymerization Reactions: A Search in the Diketopyrrolopyrrole or Indigo Dye Series.

J. Zhang, N. Zivic, F. Dumur, C. Guo, Y. Li, P. Xiao, B. Graff, D. Gigmes, J. P. Fouassier, J. Lalevée, *Materials Today Communications*, **2015**, 4, 101-108.

- A Benzophenone-Naphthalimide Derivative as Versatile Photoinitiator of Polymerization Under Near UV and Visible Lights.

J. Zhang, N. Zivic, F. Dumur, P. Xiao, B. Graff, D. Gigmes, J. P. Fouassier, J. Lalevée, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2015**, 53, 445-451.

- UV-Violet-Blue LED Induced Polymerizations: Specific Photoinitiating Systems at 365, 385, 395 and 405 nm.

J. Zhang, N. Zivic, F. Dumur, P. Xiao, B. Graff, J. P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, *Polymer*, **2014**, 55, 6641-6648.

Communication dans des congrès internationaux

- Synthesis and study of naphthalimides chromophores as photopolymerization initiators.

N. Zivic, F. Dumur, D. Gigmes, J. Lalevée, *Communication orale au 43^{ème} congrès des Journées d'Etudes des Polymères, San Sebastian, Espagne, 14-18 septembre 2015.*

Communication dans des congrès nationaux

- Synthesis and study of naphthalimides chromophores as photopolymerization initiators.

N. Zivic, F. Dumur, D. Gigmes, J. Lalevée, *Communication orale au 6^{ème} congrès des Rencontres Scientifiques des Doctorants en Chimie de Marseille, Marseille, France, 19-20 mai 2016.*

- Synthèse et étude de photoamorceurs de polymérisation de type naphthalimide.

N. Zivic, F. Dumur, D. Gigmes, J. Lalevée, *Communication orale au 14^{ème} congrès des Journées du Groupe Français des Polymères Section Méditerranée, Nice, France, 22-23 octobre 2015.*

- Synthesis and study of naphthalimides chromophores as photopolymerization initiators.

N. Zivic, F. Dumur, J. Lalevée, D. Gigmes, *Communication par affiche au congrès « Chimie et transition énergétique » de la Société Chimique de France, Lille, France, 04-09 juillet 2015.*

- Synthesis and study of naphthalimides chromophores as photopolymerization initiators.

N. Zivic, F. Dumur, D. Gigmes, J. Lalevée, *Communication par affiche au 5^{ème} congrès des Rencontres Scientifiques des Doctorants en Chimie de Marseille, Marseille, France, 23-24 avril 2015.*

Liste des abréviations

A	Absorbance	DBC	Double bond conversion
AC	α -Aminocétone	DE	Donneur d'électron
AcOEt	Acétate d'éthyle	DFT	Density functional theory
AE	Accepteur d'électron	DH	Donneur d'hydrogène
Anth	Anthracène	DIPS	Succinate de diisopropyle
Anth-Si	9,10-Bis[(triisopropylsilyl)éthynyl]anthracène	DMF	Diméthylformamide
Ar	Aromatique	DMPA	2,2-Diméthoxy-2-phénylacétophénone
B	Benzoïne	DPP	Dicétopyrrolopyrrole
BDE	Bond dissociation energy	DVE-3	Ether divinyle de triéthylène glycol
BisGMA	Diméthacrylate de bisphénylglycidyle	ϵ	Coefficient d'extinction molaire
BP	Benzophénone	eV	Electronvolt
c	Concentration molaire d'une solution	E	Energie
C	Terme coulombique	EDB	Ethyldiméthylamino-benzoate
Catal.	Catalyseur	E⁰_{ox}	Potentiel d'oxydation
Cf	Taux de conversion du groupement fonctionnel caractéristique du monomère formant la résine photoréticulable	Eo Y	Eosine Y
CQ	Camphorquinone	EPOX	3,4-Epoxycyclohexane-carboxylate de 3,4-époxy-cyclohexylméthyle
CI	Conversion interne	Eq.	Equivalent
CIS	Conversion intersystème	E⁰_{red}	Potentiel de réduction
ΔG	Variation d'enthalpie libre	E_s	Energie de l'état singulet

ESR-ST	Electron spin resonance spin trapping	k_r	Constante de vitesse de désactivation par fluorescence
E_T	Energie de l'état triplet		
Fl	9-Fluorénone	k_{react}	Constante de vitesse de désactivation par réaction photochimique
Frag	Fragment		
FRPCP	Free radical promoted cationic polymerization	λ	Longueur d'onde
G	Gauss	l	Longueur du trajet optique
h	Constante de Planck	L	Litre
HAAP	α -hydroxyalkylacétophénone	LED	Light-emitting diode
HOMO	Highest occupied molecular orbital	LFP	Laser flash photolysis
I_{abs}	Quantité de photons absorbés	LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
ICT	Transfert de charge intramoléculaire	m-CPBA	Acide <i>m</i> -chloroperbenzoïque
IPN	Interpenetrated Polymer Networks	M	Mole par litre
IR	Infrared	np	Non polymérisé
ITX	Isopropylthioxanthone	Napht	Naphtalimide
k	Constante de vitesse	Napht-Ph	5,12-Bis(phényléthynyl)-naphthacène
k_{CIS}	Constante de vitesse de désactivation par conversion intersystème	NVK	<i>N</i> -vinylcarbazole
k_{CI}	Constante de vitesse de désactivation par conversion interne	OAP	Oxyde d'acylphosphine
k_m	Constante de vitesse de désactivation par réaction bimoléculaire	OLED	Organic light-emitting diode
		OPV	Organic photovoltaic
		ϕ	Rendement quantique
		ϕ_{CI}	Rendement quantique de conversion interne
		ϕ_{CIS}	Rendement quantique de conversion intersystème

Φ_r	Rendement quantique de fluorescence	t.a.	Température ambiante
PA	Photoamorceur	T₁	Etat triplet d'ordre 1
PBN	Phényl- <i>N-tert</i> -butylnitron	TBAHS	Hydrogénosulfate de tétrabutylammonium
PC	Photocatalyseur	TBAI	Iodure de tétrabutylammonium
Pent	Pentane	TC	Transition de transfert de charge
Pent-Si	6,13-Bis(triisopropylsilyl-éthynyl)pentacène	TE	Transfert d'électron
PET	Photoinduced electron transfer	TEGDMA	Diméthacrylate de triéthylène glycol
Photo-DSC	Photo differential scanning calorimetry	Temp.	Température
PS	Photosensibilisateur	TfOH	Acide triflique
PTZT	Phényltetrazolethiol	THF	Tétrahydrofurane
Py	Pyrène	TP	Transfert de proton
Q	Quinone	Tr	Truxène
RB	Rose Bengale	TTMSS	Tris(triméthylsilyl)silane
RMN	Résonance magnétique nucléaire	TX-SH	2-Mercaptothioxanthone
S₀	Etat fondamental	TX	Thioxanthone
S₁	Etat singulet d'ordre 1	ν	Fréquence de l'onde électromagnétique
SDS	Laurylsulfate de sodium	UV	Ultraviolet
τ	Durée vie de l'état excité	V	Volt
t	Temps		

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

CHAPITRE 1 : Etude bibliographique	7
---	----------

1.1 Activation et désactivation du photoamorceur.....	9
--	----------

1.1.1 Génération et évolution des états excités du photoamorceur.....	9
---	---

1.1.2 Cinétique des processus de désactivation des états excités	12
--	----

1.1.3 Analyses des processus de désactivation des états excités par LFP	13
---	----

1.2 Mécanismes réactionnels de photoamorçage.....	15
--	-----------

1.2.1 L'amorçage de la photopolymérisation radicalaire	15
--	----

1.2.2 L'amorçage de la photopolymérisation cationique.....	24
--	----

1.2.3 Photosensibilisation et systèmes à trois composants	27
---	----

1.3 De l'UV vers le visible par modification structurale.....	31
--	-----------

1.3.1 Modification de photoamorceurs conventionnels sensibles à l'UV	31
--	----

1.3.2 Développement de PS/PC	39
------------------------------------	----

1.4 Verrous actuels, objectifs et stratégies adoptées	43
--	-----------

1.4.1 Photoamorceurs à chromophore naphthalimide	44
--	----

1.4.2 Photoamorceurs à chromophore dicétopyrrolopyrrole	46
---	----

1.5 Bibliographie.....	48
-------------------------------	-----------

CHAPITRE 2 : Synthèse de photoamorceurs dérivés de chromophores de type naphthalimide	53
--	-----------

2.1 Rappel bibliographique sur le chromophore naphthalimide.....	55
---	-----------

2.2 Synthèse et étude de photoamorceurs de type II monocomposant....	60
---	-----------

2.2.1 Synthèse des dérivés de naphthalimide	61
---	----

2.2.2 Etude de la modification du motif naphthalène et de la fonction imide des dérivés de 1,8-naphthalimide par spectroscopie d'absorption UV-visible	72
--	----

2.2.3 Efficacité pour un procédé de photopolymérisation radicalaire	76
---	----

2.2.4 Etude mécanistique	80
--------------------------------	----

2.3 Synthèse et étude de nouveaux photoamorceurs par modification de photoamorceurs UV conventionnels.....	88
2.3.1 Ingénierie moléculaire autour de la camphorquinone : diverses stratégies de greffage d'un photoamorceur de type II.....	88
2.3.2 Ingénierie moléculaire autour d'un photoamorceur de type Norrish I : l'Irgacure 1173	103
2.3.3 Synthèse et étude d'un nouveau sel d'iodonium pour la photopolymérisation cationique	111
2.4 Conclusion.....	125
2.5 Bibliographie.....	126

CHAPITRE 3 : Synthèse de photoamorceurs dérivés de chromophores de type dicétopyrrolopyrrole131

3.1 Rappel bibliographique sur le chromophore dicétopyrrolopyrrole	133
3.2 Synthèse et étude de photoamorceurs de type II monocomposant....	137
3.2.1 Synthèse des dérivés de dicétopyrrolopyrrole.....	138
3.2.2 Spectroscopie d'absorption des dérivés de type II monocomposant à chromophore DPP	146
3.2.3 Efficacité pour un procédé de photopolymérisation radicalaire.....	147
3.2.4 Etude mécanistique.....	152
3.3 Synthèse et étude d'un nouveau photoamorceur dérivé d'oxyde d'acylphosphine	155
3.3.1 Greffage de l'oxyde de diphenylphosphine.....	157
3.3.2 Spectroscopie d'absorption du dérivé d'oxyde d'acylphosphine à chromophore DPP.....	160
3.3.3 Efficacité pour un procédé de photopolymérisation radicalaire.....	161
3.4 Conclusion.....	162
3.5 Bibliographie.....	164

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES167

EXPERIMENTAL SECTION	175
A Experimental procedures for the synthesis of the photoinitiators.....	177
A.1 General procedure.....	177
A.2 Synthesis of naphthalimide derivatives	177
A.3 Synthesis of diketopyrrolopyrrole derivatives.....	205
B UV-visible absorption spectroscopy.....	216
C Fourier Transform Infrared Spectroscopy	216
C.1 Instrument.....	217
C.2 Samples preparation.....	217
C.3 Results interpretation	218
D Laser Flash Photolysis.....	218
E Fluorescence spectroscopy	219
F Measuring the redox potential	220

Introduction générale

Depuis le développement de la bakélite en 1909 par le chimiste belge Leo Baekeland et son utilisation pour ses propriétés isolantes et thermorésistantes dans la première moitié du XX^{ème} siècle, les matériaux polymères de synthèse sont devenus indispensables au quotidien. Si depuis longtemps le chercheur essaie de comprendre l'effet néfaste de la lumière sur les polymères, c'est seulement au cours de la deuxième moitié du XX^{ème} siècle qu'il l'utilise pour la synthèse de nouveaux matériaux.^[1,2]

Aujourd'hui, la photopolymérisation joue un rôle prééminent dans l'industrie comme en témoigne son nombre d'applications croissant. Les photopolymères sont déjà très présents dans des domaines classiques tels que les revêtements, la médecine, les encres et les adhésifs et de plus en plus dans des domaines de haute technologie comme l'optoélectronique, l'imagerie laser, la stéréolithographie et la nanotechnologie.^[3-8]

Cette technique consiste à transformer une résine liquide de monomères en un matériau polymère à l'aide d'une source lumineuse. Les espèces actives capables d'amorcer une réaction de polymérisation (*i.e.* les radicaux ou les ions), sont formées par un processus photochimique contrairement à une réaction de polymérisation classique thermique où ces mêmes espèces sont générées à partir de la chaleur (schéma I.1).

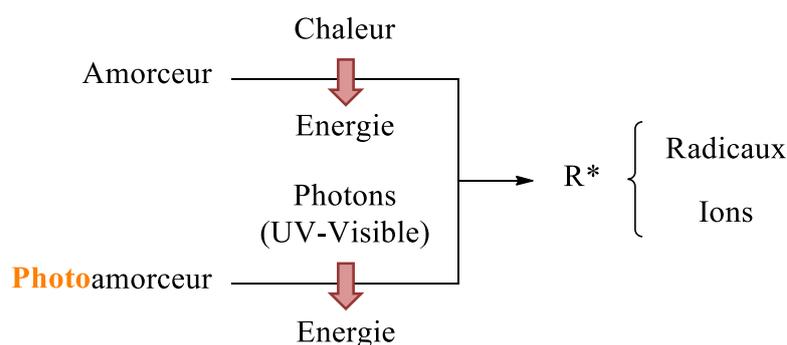


Schéma I.1 : Mode d'activation de la polymérisation thermique et de la photopolymérisation

La photopolymérisation se présente alors comme une alternative à la polymérisation classique thermique dans des domaines d'applications où le durcissement par la chaleur est quasiment impossible. En effet, ce mode d'activation s'est révélé approprié pour le

durcissement de revêtements sur des substrats sensibles à la température tels que le bois, le papier et les plastiques et même dans des applications d'imagerie où seules des zones sélectionnées doivent être polymérisées.

Une fois activée, la réaction de polymérisation photoinduite se poursuit comme dans une polymérisation thermique classique. En effet, celle-ci se compose des trois étapes successives que sont l'amorçage, la propagation et la terminaison (schéma I.2).

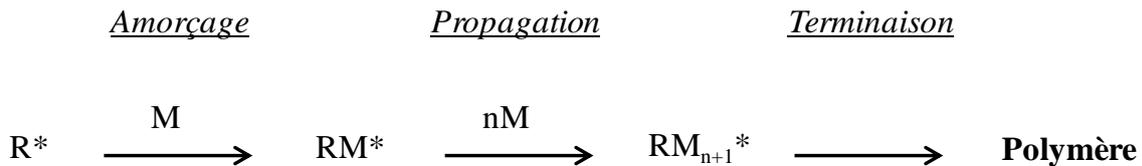


Schéma I.2 : Les différentes étapes de la polymérisation

Comparée à la polymérisation thermique qui requiert généralement des températures élevées et la présence de solvant, la photopolymérisation peut se montrer avantageuse pour les raisons suivantes :

- Elle peut être réalisée à température ambiante et sans solvant. Elle limite ainsi le relargage de composés organiques volatils (COV) et est plus respectueuse de l'environnement.
- C'est un procédé rapide. La transformation d'une résine photoréticulable est généralement quasi-instantanée. De ce fait, cette transformation nécessite très peu d'énergie.
- Enfin, la réticulation peut être spatialement bien définie puisqu'elle se fait seulement sur les parties exposées au rayonnement lumineux.

Un tel procédé est possible *via* l'introduction dans la résine d'une molécule photosensible, nommée photoamorceur. En effet, dans la plupart des cas, la structure du monomère n'interagit pas avec la source d'irradiation utilisée et par conséquent ne produit pas assez d'espèces actives pour amorcer la réaction de photopolymérisation.^[9] Suivant la nature du photoamorceur utilisé, des radicaux, des cations ou des anions sont générés et peuvent amorcer différents types de polymérisation selon des mécanismes précis. Ces mécanismes sont régis par les groupements fonctionnels présents sur la structure du photoamorceur dont certains nécessitent l'ajout d'autres espèces communément nommées additifs et/ou co-amorceurs. Dans ce cas, le photoamorceur ne

sera pas capable d'amorcer seul une réaction de polymérisation, mais le sera à travers un système photoamorceur constitué de celui-ci et d'autres espèces réactives. Le photoamorceur est donc un des éléments clés d'une réaction de photopolymérisation. Outre le fait qu'il permet d'amorcer la réaction, il conditionne largement l'efficacité du processus et par conséquent les propriétés finales du polymère.

Les systèmes photoamorceurs, actuellement utilisés dans l'industrie, sont typiquement actifs sous intensité lumineuse élevée possédant une énergie dans la gamme de l'ultraviolet (UV). Malheureusement, les rayonnements UV sont très énergétiques, peuvent être dangereux pour le manipulateur et sont en général produits par des équipements photochimiques très coûteux.

Le développement de nouveaux amorceurs efficaces dans des conditions d'irradiation douces est donc un enjeu important. C'est précisément dans ce contexte que s'inscrit mon sujet de thèse. Plus particulièrement, nos recherches se sont tournées vers la synthèse de photoamorceurs originaux intégrant un chromophore naphthalimide ou dicétopyrrolopyrrole (figure I.1) et sur leur capacité à amorcer une réaction de photopolymérisation sous l'action de la lumière émise dans le domaine du visible.



Figure I.1 : Structures des chromophores naphthalimide (à gauche) et dicétopyrrolopyrrole (à droite)

La lumière visible est moins énergétique, plus sûre et pénètre les échantillons à polymériser plus profondément. De plus, elle peut être produite par des équipements nettement moins chers tels que les diodes électroluminescentes basse consommation appelées plus communément LEDs (« *Light-Emitting Diodes* »), les diodes lasers ou encore le soleil qui est une source d'énergie inépuisable à l'échelle de l'humanité.

Les photoamorceurs qui seront synthétisés devront être en particulier efficaces sous le rayonnement lumineux émis par les LEDs. Ces sources d'irradiation offrent les avantages de générer qu'une très faible chaleur, de consommer très peu d'énergie, d'avoir une longue durée de vie et une forme compacte qui les rendent attractives dans le domaine de l'industrie. Par ailleurs, elles ont déjà montré un potentiel intéressant pour

l'impression par jet d'encre, le durcissement d'adhésifs, le durcissement de feuilles minces de plastique sensibles à la chaleur, et la dentisterie.^[10]

Ainsi, ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres qui sont brièvement décrits ci-dessous.

Un chapitre d'introduction rappellera dans un premier temps, quelques notions sur l'activation et la désactivation d'un photoamorceur. Après avoir défini ces processus, les différents mécanismes réactionnels de photoamorçage pour la polymérisation radicalaire et cationique seront abordés. Enfin, la dernière partie de ce chapitre rapportera quelques exemples précis de la littérature qui ont mené à nos travaux de recherche.

Le second chapitre portera sur la synthèse de photoamorceurs originaux de type naphthalimide. L'effet des substituants, positionnés sur le noyau aromatique ou sur l'azote de la fonction imide, sur la capacité d'amorçage sera étudié ainsi que les mécanismes impliqués lors de la formation des espèces actives.

Le troisième chapitre sera consacré à la synthèse de photoamorceurs originaux de type dicétopyrrolopyrrole. Les dérivés de dicétopyrrolopyrrole ont la particularité d'absorber la lumière potentiellement à toutes les longueurs d'onde du domaine du visible et ce avec une très forte intensité. La capacité d'amorçage de ces composés ainsi que les mécanismes impliqués lors de la formation des espèces actives seront aussi étudiés.

Enfin, une dernière partie réunira l'ensemble des protocoles expérimentaux qui ont permis l'obtention et la caractérisation des photoamorceurs décrits dans ce manuscrit.

Bibliographie

- [1] X. Allonas, D. Burget, C. Croutxe-barghorn, C. Ecoffet, J.-P. Fouassier, P. Jacques, J. Lalevée, D.-J. Lougnot, J. Malval, F. Morlet-savary, et al., *Actual. Chim.* **2008**, *317*, 16–22.
- [2] S. Moulay, *Actual. Chim.* **1999**, 31–43.
- [3] Y. Ichihashi, M. Kaji, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2004**, *17*, 135–138.
- [4] X. Zeng, J. Plain, S. Jradi, C. Darraud, F. Louradour, R. Bachelot, P. Royer, *Opt. Express* **2011**, *19*, 4805–4814.
- [5] S. Asmusen, G. Arenas, W. D. Cook, C. Vallo, *Dent. Mater.* **2009**, *25*, 1603–1611.
- [6] L. Keller, C. Decker, K. Zahouily, S. Benfarhi, J. M. Le Meins, J. Miehe-Brendle, *Polymer (Guildf)*. **2004**, *45*, 7437–7447.
- [7] C. Decker, *Polym. Int.* **1998**, *45*, 133–141.
- [8] C. Decker, K. Moussat, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *55*, 359–369.
- [9] C. Decker, *Prog. Polym. Sci.* **1996**, *21*, 593–650.
- [10] J. P. Fouassier, J. Lalevée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2012**.

Chapitre 1 :

Etude bibliographique

1.1 Activation et désactivation du photoamorceur	9
1.1.1 Génération et évolution des états excités du photoamorceur.....	9
1.1.2 Cinétique des processus de désactivation des états excités	12
1.1.3 Analyses des processus de désactivation des états excités par LFP	13
1.2 Mécanismes réactionnels de photoamorçage	15
1.2.1 L'amorçage de la photopolymérisation radicalaire	15
1.2.2 L'amorçage de la photopolymérisation cationique.....	24
1.2.3 Photosensibilisation et systèmes à trois composants	27
1.3 De l'UV vers le visible par modification structurale	31
1.3.1 Modification de photoamorceurs conventionnels sensibles à l'UV	31
1.3.2 Développement de PS/PC.....	39
1.4 Verrous actuels, objectifs et stratégies adoptées.....	43
1.4.1 Photoamorceurs à chromophore naphthalimide	44
1.4.2 Photoamorceurs à chromophore dicétopyrrolopyrrole	46
1.5 Bibliographie	48

Afin de développer de nouveaux photoamorceurs, il est nécessaire de comprendre le fonctionnement de ces derniers. Dans un premier temps, nous rappellerons donc les processus susceptibles de se produire lorsqu'un photoamorceur ou un système photoamorceur est soumis à un rayonnement lumineux. Dans un second temps, nous présenterons les mécanismes généraux à l'origine de la formation des espèces actives (*i.e.* capables d'amorcer une réaction de polymérisation). Dans un troisième temps, nous aborderons les problématiques liées aux rayonnements UV et les stratégies développées pour étendre les propriétés d'absorption d'un photoamorceur dans le domaine du visible.

1.1 Activation et désactivation du photoamorceur

Il est important de rappeler dans une première partie tous les processus qui conduisent ou altèrent la formation des espèces actives lorsqu'un photoamorceur ou un système photoamorceur est soumis au rayonnement lumineux. Les étapes de la génération, l'évolution et l'analyse des états excités seront donc décrites dans la suite de ce chapitre.

1.1.1 Génération et évolution des états excités du photoamorceur

1.1.1.1 Absorption et transition optiques

Lorsqu'un photoamorceur est soumis à l'irradiation d'une source lumineuse, l'onde électromagnétique incidente de la lumière (*i.e.* les photons) peut entrer en résonance avec le nuage électronique du composé et ainsi être absorbée. L'absorption d'un photon d'énergie $E = h\nu$ (où h : constante de Planck et ν : fréquence de l'onde électromagnétique), provoque ensuite le passage d'un électron du composé, dans son état fondamental, vers une orbitale vide et antiliante de plus haute énergie. Le composé est alors dans un état excité. Dans la plupart des cas, cette transition correspond à un transfert d'électron de l'orbitale occupée de plus haute énergie (« *Highest Occupied Molecular Orbital* » ou HOMO) à l'orbitale moléculaire non occupée de plus basse énergie (« *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* » ou LUMO). Dans le cadre de l'amorçage de la polymérisation par des photoamorceurs exclusivement organiques, trois principales transitions électroniques peuvent se produire. Celles-ci sont propres à chaque composé et dépendent des groupements fonctionnels présents sur la structure :

- **Transition $n \rightarrow \pi^*$** : Cette transition électronique se produit entre une orbitale moléculaire non-liante n et une orbitale moléculaire anti-liante π^* de symétrie différente (figure 1.1). Ce type de transition a lieu dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un système insaturé tel qu'une fonction carbonyle. La longueur d'onde d'absorption de cette transition est généralement située aux alentours de 300-380 nm avec un faible coefficient d'extinction molaire car la transition est symétriquement défavorable.

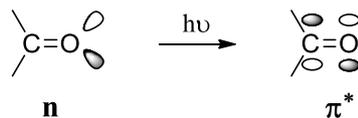


Figure 1.1 : Représentation des orbitales moléculaires n et π^*

- **Transition $\pi \rightarrow \pi^*$** : Cette transition électronique se produit entre une orbitale moléculaire liante π et une orbitale moléculaire anti-liante π^* de même symétrie (figure 1.2). Ce type de transition a lieu dans le cas des molécules comportant une double liaison C=C. La longueur d'onde d'absorption de cette transition est généralement située aux alentours de 165-200 nm avec un fort coefficient d'extinction molaire car la transition est symétriquement favorable.



Figure 1.2 : Représentation des orbitales moléculaires π et π^*

- **Transition de transfert de charge (TC)** : Cette transition électronique est le résultat d'une énergie d'excitation délocalisée sur l'ensemble de la molécule. Elle est généralement visible sur des molécules substituées polarisées ou des molécules possédant des électrons fortement délocalisés. La longueur d'onde d'absorption de cette transition est généralement décalée vers le rouge avec un fort coefficient d'extinction molaire vis-à-vis d'une même structure non substituée. Cette transition peut également avoir lieu selon un mécanisme du type donneur/accepteur par lequel un électron, appartenant à la HOMO, est transféré vers la LUMO de l'accepteur.

Les états excités étant par nature instables, la durée de vie d'un électron dans cette situation est de l'ordre de quelques nanosecondes. Néanmoins, dans ce laps de temps, le photoamorceur devient le siège d'une série de processus dont les manifestations peuvent être variées, jusqu'à son retour à l'état stable.

Il faut noter que la concentration des espèces à l'état fondamental ($[S_0]$) ou à l'état état excité ($[S_1]$) en solution (mol.L^{-1}) dépend de la quantité de photons absorbés I_{abs} ($\text{photons.s}^{-1}.\text{L}^{-1}$) et peut s'écrire selon l'équation (1.1).

$$-d[S_0]/dt = d[S_1]/dt = I_{\text{abs}} \quad (1.1)$$

1.1.1.2 Evolution des états excités

Le retour de l'état excité à l'état fondamental peut être illustré suivant le diagramme de Jablonski (figure 1.3). D'une part, des processus photophysiques peuvent se produire impliquant des transitions radiatives et/ou non radiatives. Ces transitions correspondent à l'émission d'un photon ou non lors d'un retour d'un état excité vers un état fondamental. Un état excité singulet S_1 , peut retourner à l'état fondamental ($S_1 \rightarrow S_0$) par émission de fluorescence selon une transition radiative ou par conversion interne (CI) selon une transition non radiative (*i.e.* l'excès d'énergie est dissipé sous forme de chaleur). Il peut également passer à un état excité triplet T_1 par conversion intersystème (CIS) selon une transition non radiative. Dans ce cas, le spin de l'électron change d'orientation et la durée de vie l'état excité est environ mille fois plus élevée que celle d'un état excité singulet. Un état excité triplet T_1 retourne à l'état fondamental ($T_1 \rightarrow S_0$) par émission de phosphorescence selon une transition radiative ou par conversion interne selon une transition non radiative. Ces processus n'apportent pas de modification sur la structure chimique de la molécule.

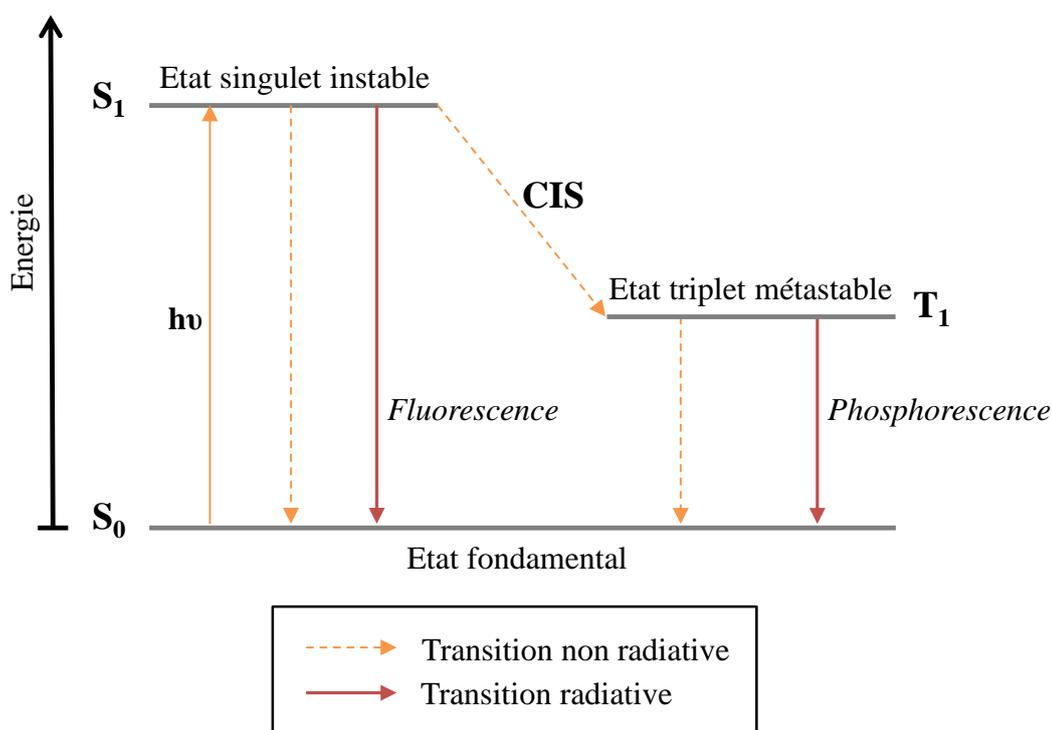


Figure 1.3 : Diagramme de Jablonski

D'autre part, des processus photochimiques peuvent conduire, par un transfert de proton, d'électron ou d'énergie, à la formation d'espèces actives à partir de l'état excité

singulet S_1 et/ou de l'état excité triplet T_1 et ainsi amorcer une réaction de photopolymérisation. Ces deux processus (*i.e.* photophysiques et photochimiques) sont en compétition.^[1,2]

1.1.2 Cinétique des processus de désactivation des états excités

Chaque processus décrit précédemment dans le diagramme de Jablonski, qu'il soit photophysique ou photochimique, correspond à une réaction qui suit une cinétique de premier ordre selon une constante de vitesse k . Par exemple, la disparition d'un état singulet S_1 par conversion intersystème comme dans l'équation chimique (1.2) peut s'écrire selon l'équation (1.3).



$$d[S_1]/dt = -k_{CIS} [S_1] \quad (1.3)$$

Si, seuls les processus de désactivation photophysique sont pris en compte alors l'état excité singulet S_1 a une durée de vie τ_s^0 qui dépend de la désactivation par conversion intersystème (k_{CIS}), conversion interne (k_{CI}) et fluorescence (k_r). τ_s^0 peut alors s'écrire selon l'équation (1.4).

$$1/\tau_s^0 = k_{CIS} + k_{CI} + k_r \quad (1.4)$$

Une réaction photochimique peut aussi être générée (k_{react}). La durée de vie de l'état excité singulet S_1 est alors plus courte et peut s'écrire selon l'équation (1.5).

$$1/\tau_s' = 1/\tau_s^0 + k_{react} \quad (1.5)$$

L'ajout d'une autre molécule peut aussi désactiver un état excité comme dans l'équation chimique (1.6). La réaction, suit dans ce cas, une cinétique de pseudo-premier ordre selon une constante de vitesse k_m correspondant au produit de la constante de vitesse de la désactivation bimoléculaire k_m et la concentration en molécule ajoutée M .



La durée de vie τ_s^0 est donc réduite à τ_s en présence d'une autre molécule capable de désactiver un état excité. τ_s peut donc s'écrire selon l'équation (1.7), nommée équation de Stern-Volmer.

$$1/\tau_S = 1/\tau_S^0 + k_m [M] \quad (1.7)$$

Enfin, le rendement quantique φ permet d'évaluer l'efficacité d'un processus par rapport à un autre et peut être exprimé en multipliant la constante de vitesse de désactivation par la durée de vie d'un état excité considéré. Par exemple, lors de la désactivation d'un excité singulet S_1 seulement par des processus photophysiques, le rendement quantique de fluorescence peut s'exprimer selon l'équation (1.8) et la somme de tous les rendements quantiques (*i.e.* $\varphi_{CIS} + \varphi_{CI} + \varphi_r$) est égale à 1.

$$\varphi_r = k_r \tau_S^0 \quad (1.8)$$

1.1.3 Analyses des processus de désactivation des états excités par LFP

Pour une meilleure compréhension des chapitres suivants, il est important de rappeler ici le principe d'une technique d'analyse permettant d'identifier et de suivre l'évolution d'un état excité. Cette technique d'analyse, connue sous le nom de photolyse éclair au laser (« *Laser Flash Photolysis* » ou LFP), permet de classer les photoamorceurs selon leur mécanisme de décomposition, la nature des espèces actives formées et la durée de vie à l'état excité. Depuis sa découverte, cette technique est largement utilisée dans le domaine de la photopolymérisation.

La LFP a été mise au point et développée en 1949 par R. G. W. Norrish et G. Porter pour mettre en évidence les espèces instables intermédiaires qui se forment au cours d'une réaction photochimique.^[3] A cette époque, les équipements utilisés permettaient d'analyser les espèces avec une durée de vie de l'ordre de quelques milli- ou microseconde (*i.e.* des radicaux ou des espèces à l'état excité triplet). Il faut noter qu'une méthode d'analyse directe d'une espèce intermédiaire doit avoir une échelle de temps plus courte ou comparable à la durée de vie de l'espèce intermédiaire. Depuis l'invention du laser en 1960, les espèces ou les processus avec une durée de vie de l'ordre de la nano- ou la picoseconde (*i.e.* des espèces à l'état excité singulet et des processus de transfert d'électron ou d'énergie) peuvent être observés.^[4]

Cette technique consiste dans un premier temps à produire une forte concentration d'espèces transitoires au moyen d'un laser pulsé. Le laser présente l'avantage de produire un nombre de photons très élevé en un temps très court (*i.e.* de l'ordre de la nano- ou

picoseconde). L'évolution des espèces transitoires peut ensuite être suivie dans le temps par différentes méthodes spectroscopiques synchronisées avec la source d'excitation. L'appareil d'enregistrement doit posséder une résolution temporelle assez grande pour pouvoir observer cette évolution. Un schéma simplifié du dispositif est représenté ci-dessous (figure 1.4).

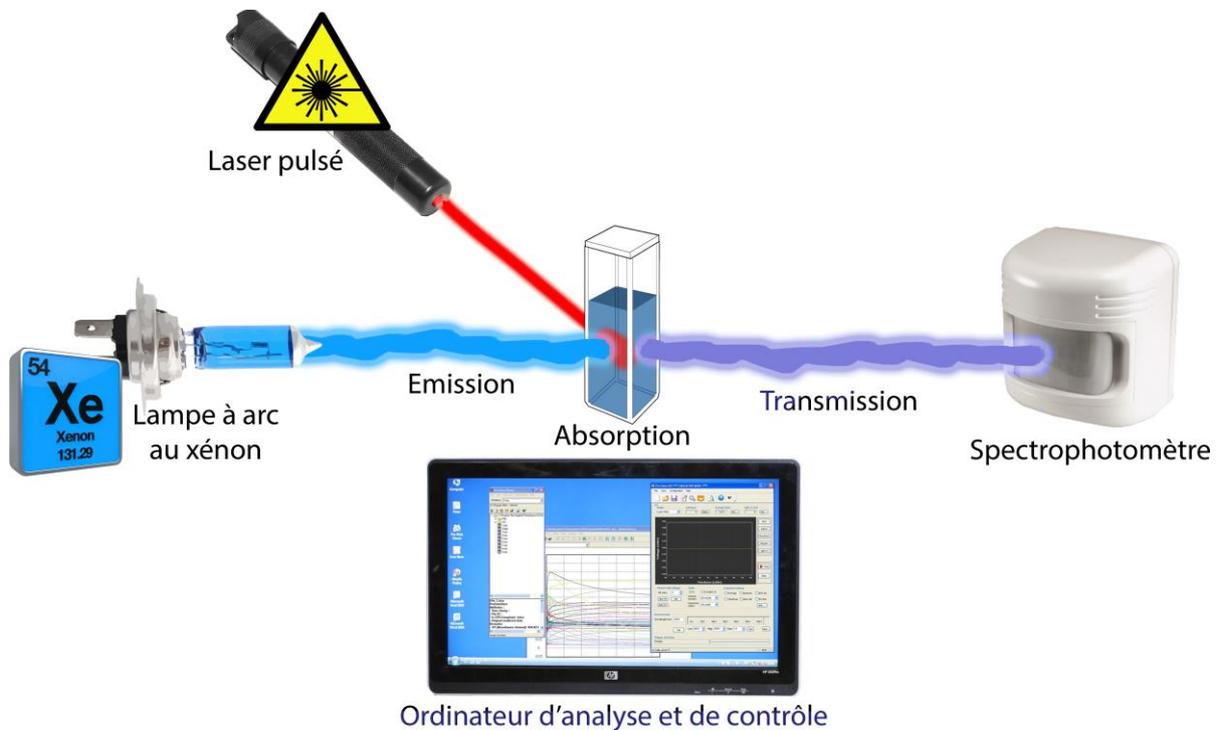


Figure 1.4 : Dispositif simplifié d'un montage de LFP

En général, la méthode spectroscopique la plus utilisée pour la détection est la spectroscopie d'absorption. L'absorbance est mesurée par l'équation (1.9) qui correspond à la loi de Beer-Lambert avec cependant la concentration qui varie en fonction du temps. L'absorbance est alors fonction de deux variables qui sont la longueur d'onde et le temps.

$$A_{(\lambda, t)} = \varepsilon l c(t) \quad (1.9)$$

A : absorbance, ε : coefficient d'extinction molaire, l : longueur du trajet optique,
c : concentration molaire de la solution, λ : longueur d'onde et t : temps

La longueur d'onde apporte des informations spectrales alors que le temps fournit des informations relatives à la cinétique des processus qui se produisent au sein de l'échantillon. Les données sont principalement obtenues selon deux types d'expériences. La première est la technique spectroscopique qui permet l'enregistrement d'un spectre d'absorption à un moment donné après excitation. La deuxième est la technique cinétique

qui mesure la décroissance de l'absorbance des espèces transitoires en fonction du temps à une longueur d'onde donnée.

1.2 Mécanismes réactionnels de photoamorçage

Un photoamorceur ou un système photoamorceur peut générer un ensemble d'espèces actives sous la forme de radicaux, de cations ou d'anions. Cependant, seuls les photoamorceurs et les systèmes photoamorceurs, générant des espèces actives sous la forme de radicaux ou de cations, seront présentés. Ils ont largement été étudiés et sont actuellement les plus performants. Quant aux photoamorceurs pour la polymérisation anionique, ces derniers sont quasiment inexistantes dans le domaine de l'industrie. En effet, en raison de la grande réactivité des espèces propageantes, la polymérisation anionique doit être effectuée en l'absence d'impuretés et de composés sensibles aux réactions nucléophiles.^[1] Enfin, nous aborderons l'optimisation des performances de ces photoamorceurs par le biais de la photosensibilisation et de l'ajout d'un troisième composant. La photosensibilisation est basée sur l'ajout d'un chromophore supplémentaire afin d'étendre la gamme des longueurs d'onde absorbées.

1.2.1 L'amorçage de la photopolymérisation radicalaire

Les photoamorceurs qui permettent d'amorcer une réaction de polymérisation radicalaire sont, aujourd'hui, les plus utilisés. Ces composés peuvent être classés selon deux types de mécanismes d'amorçage appelés Norrish I et II.^[5-7] Ces deux types de mécanismes et les principales familles de molécules impliquées seront décrits dans la suite de ce document. Enfin, une approche combinant les divers avantages des mécanismes précédemment décrits sera abordée.

1.2.1.1 Mécanisme de type Norrish I

L'amorçage de type Norrish I est un processus unimoléculaire de génération de radicaux. La majorité des photoamorceurs répondant à ce mécanisme sont typiquement des cétones aromatiques, reliées à des fonctions appropriées, absorbant la lumière à des longueurs d'ondes situées aux alentours de 320-330 nm. L'activation de ce type de photoamorceurs s'effectue donc sous l'irradiation de sources émettant dans le domaine de l'UV. Les familles de molécules les plus représentatives de ce type de composé sont les α -hydroxyalkylacétophénone (HAAP), les dérivés de la benzoïne (B), les oxydes

d'acylphosphine (OAP) et les α -aminocétone (AC). Un exemple pour chaque famille est donné ci-dessous (figure 1.5).

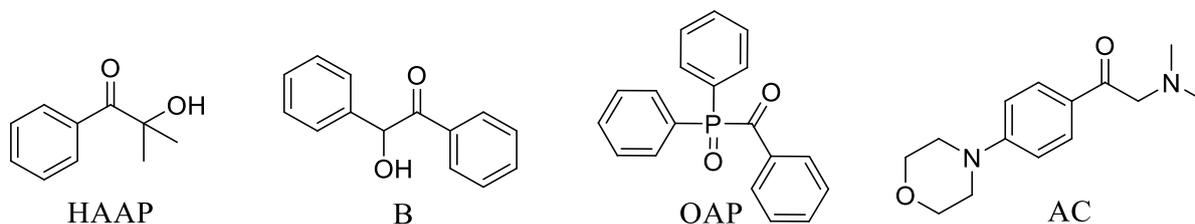


Figure 1.5 : Sélection de photoamorceurs de type Norrish I : 2-Hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropan-1-one (HAAP), 2-Hydroxy-1,2-diphényléthanone (B), (Diphénylphosphoryl)(phényl)méthanone (OAP), 2-(Diméthylamino)-1-(4-morpholinophényl)éthanone (AC)

Les radicaux issus de ce type de molécules sont formés par rupture homolytique de la liaison en position α de la fonction carbonyle à partir de leur état excité triplet.^[8] L'efficacité de cette rupture repose sur plusieurs critères. D'une part, l'énergie de l'état excité qui est susceptible de provoquer la rupture de la liaison doit être plus élevée que l'énergie de dissociation de la liaison (« *Bond Dissociation Energy* » ou BDE). D'autre part, la BDE doit être assez forte afin d'éviter une dégradation de la molécule initiale par voie thermique. Un exemple du processus de décomposition photochimique est donné pour la benzoïne (schéma 1.1).

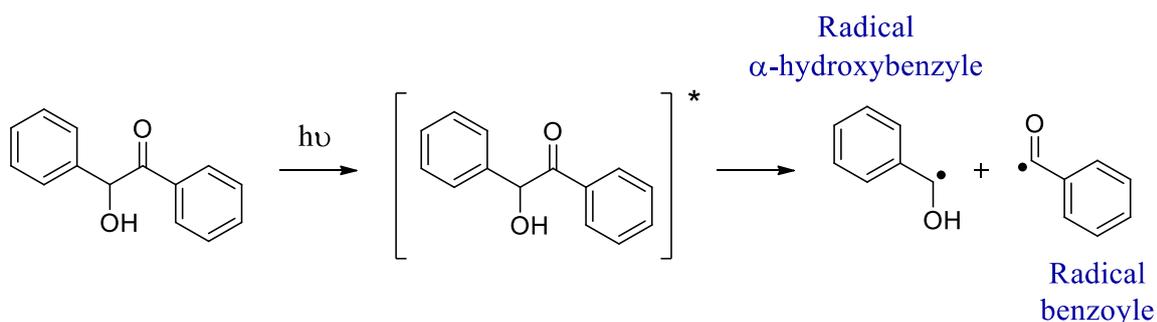


Schéma 1.1 : Mécanisme de rupture de type Norrish I

Le radical benzoyle ainsi formé est apprécié pour sa forte réactivité envers les monomères vinyliques et acryliques, l'autre fragment (*i.e.* le radical α -hydroxybenzyle) peut également participer à l'amorçage de la polymérisation. La benzoïne et ses dérivés sont les photoamorceurs les plus utilisés pour la polymérisation radicalaire, notamment

pour la polymérisation de monomères styrènes, car ils montrent une grande réactivité et un rendement quantique de formation de radicaux important.^[9,10]

1.2.1.2 Mécanisme de type II

Contrairement à l'amorçage de type Norrish I, l'amorçage de type II est en général un processus bimoléculaire. Les molécules impliquées dans cette réaction concernent un large panel de cétones aromatiques (figure 1.6). Elles peuvent également amorcer une réaction de photopolymérisation dans le domaine de l'UV et dans certains cas dans le domaine du visible. En effet, certaines cétones comme l'isopropylthioxanthone ou la camphorquinone, respectivement utilisées dans les couches protectrices et dans le domaine de la dentisterie, présentent une absorption significative au-dessus de 400 nm.

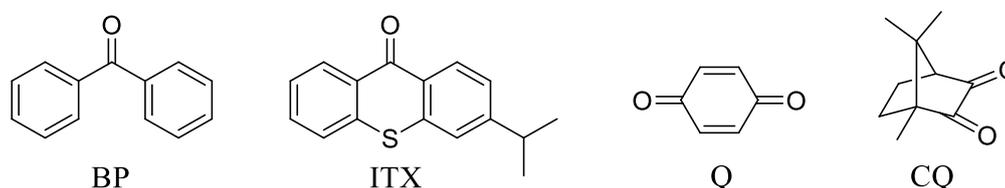


Figure 1.6 : Sélection de photoamorceurs de type II : Benzophénone (BP), Isopropylthioxanthone (ITX), Quinone (Q), Camphorquinone (CQ)

Lors d'un processus de type II, les radicaux sont formés selon un transfert d'hydrogène entre la fonction cétone du photoamorceur et un donneur d'hydrogène qui n'absorbe pas la lumière, appelé co-amorceur (figure 1.7). Deux mécanismes distincts peuvent se produire. Dans un cas, le transfert d'hydrogène se produit directement pour former deux radicaux alors que dans l'autre cas, les radicaux sont produits par un transfert d'électron suivi d'un transfert de proton.

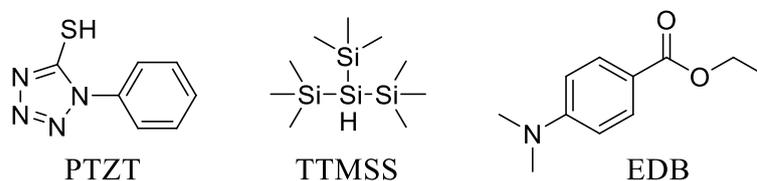


Figure 1.7 : Sélection de co-amorceur : Phényltetrazoethiol (PTZT), Tris(triméthylsilyl)silane (TTMSS), Ethyldiméthylaminobenzoate (EDB)

i. Mécanisme par abstraction directe d'hydrogène

Le transfert d'hydrogène par arrachement direct s'effectue à partir de l'état excité triplet d'une molécule, en présence d'un donneur d'hydrogène (DH) (*i.e.* un éther, un alcool, ou un thiol) pour créer un radical cétyle et un second radical issu du co-amorceur comme illustré ci-dessous pour la benzophénone (schéma 1.2).

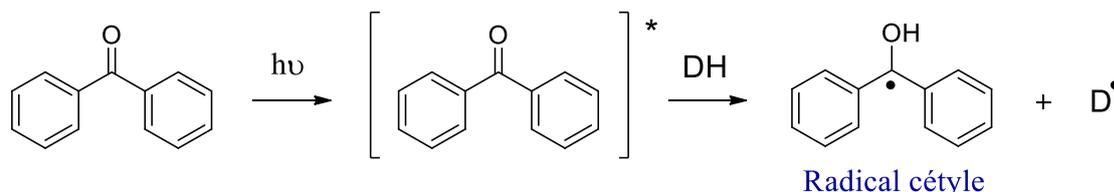


Schéma 1.2 : Mécanisme de type II par abstraction d'hydrogène

La polymérisation est ensuite amorcée par le radical D^\bullet produit à partir du donneur d'hydrogène. En revanche, le radical cétyle, stabilisé par délocalisation et stériquement encombré, n'est généralement pas capable d'amorcer la polymérisation. Celui-ci disparaît donc par réaction de couplage ou par réaction avec les chaînes de polymères en croissance.^[11]

ii. Mécanisme par transfert d'électron/proton

Le transfert d'hydrogène par transfert d'électron/proton peut s'effectuer à partir des états excités singulet ou triplet d'une molécule en présence d'un donneur d'hydrogène. Un transfert d'électron se produit du co-amorceur vers le photoamorceur pour former un complexe de transfert de charge. Celui-ci est ensuite désactivé par transfert de proton pour créer un radical cétyle et un second radical issu du co-amorceur (schéma 1.3). Dans ce type de mécanisme, le donneur d'hydrogène est généralement une molécule avec un caractère électrodonneur comme par exemple une amine tertiaire portant un atome d'hydrogène labile en α de l'atome d'azote.

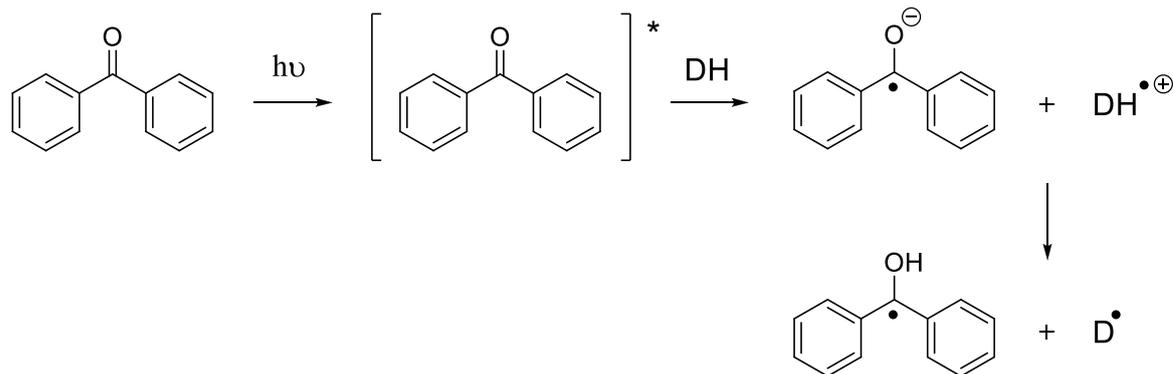


Schéma 1.3 : Mécanisme de type II par transfert d'électron/proton

La polymérisation est ensuite amorcée de la même manière que lors d'un mécanisme par abstraction directe d'hydrogène, c'est-à-dire par le radical produit à partir du donneur d'hydrogène. Ce mécanisme présente l'avantage de créer des radicaux α -aminoalkyles avec une forte réactivité envers des fonctions vinyliques. Cependant, l'efficacité de ce processus est régie par une association cétone/amine dont le couple idéal est difficilement accessible. En effet, la formation des radicaux peut être affectée par un transfert d'électron défavorable, un retour de transfert d'électron en compétition avec le transfert de proton, une faible réactivité du radical α -aminoalkyle ainsi que par des réactions secondaires pouvant inhiber les états excités triplet du photoamorceur et les espèces radicalaires actives ^[12,13]

1.2.1.3 Mécanisme de type II monocomposant

Un des problèmes majeurs du processus de type II classique en industrie est la migration de molécules de faibles masses molaires (*e.g.* espèces aminées, thiols, benzophénone), souvent très odorantes, au sein de la matrice du polymère. Cette migration peut conduire à une perte des propriétés du matériau (*e.g.* la perte d'adhésion d'un revêtement). De plus, elle peut s'avérer nocive lorsque le polymère trouve des applications dans le domaine agro-alimentaire et/ou pharmaceutique. Pour pallier à ce problème, plusieurs stratégies ont été exploitées. La première consiste à introduire une fonction polymérisable sur le photoamorceur (*i.e.* photoamorceur polymérique). La deuxième est basée sur la synthèse de photoamorceurs de type II monocomposant. ^[14,15] Un photoamorceur de type II monocomposant combine au sein de sa structure le chromophore et le donneur d'hydrogène. Ainsi, l'association des deux permet aussi bien d'augmenter la solubilité d'un photoamorceur et son efficacité par interaction intramoléculaire que de limiter la migration des espèces moins réactives à travers la

matrice. En effet, ces espèces sont liées de manière covalente à la partie qui est susceptible d'interagir directement avec le monomère. De plus, cette technique à l'avantage d'employer des espèces de plus hautes masses molaires, donc moins volatiles.

Les premiers photoamorceurs de type II monocomposant ont été synthétisés par le groupe de N. S. Allen (figure 1.8).^[16] En combinant un chromophore benzophénone et une amine tertiaire au sein d'une même molécule, ce groupe de recherche a démontré que ces nouveaux photoamorceurs sont plus efficaces comparés à la benzophénone seule. Cette efficacité dépend de la nature de l'amine tertiaire (*i.e.* son potentiel d'ionisation) et de la taille de la chaîne aliphatique qui constitue le lien. En effet, la benzophénone substituée par une amine aromatique offre une efficacité supérieure comparée à celles substituées par une amine aliphatique ou cyclique. Les benzophénones substituées par une amine cyclique se révélant les moins performantes. Enfin, les benzophénones liées à l'amine tertiaire par l'intermédiaire d'une chaîne aliphatique à trois carbones mènent dans ce cas à une meilleure réactivité vis-à-vis de celles qui possèdent une chaîne aliphatique à deux carbones. La taille de chaîne aliphatique à trois carbones favoriserait alors le transfert d'hydrogène par réaction intramoléculaire.

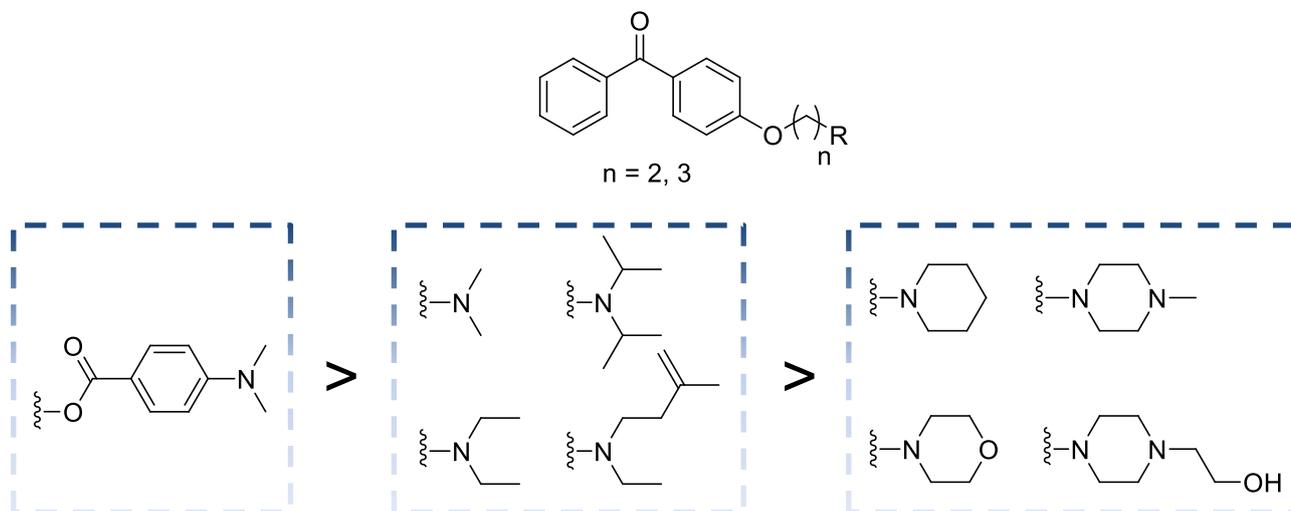


Figure 1.8 : Dérivés de benzophénone de type II monocomposant proposés par le groupe de Norman S. Allen rangés par ordre de réactivité décroissante

L'étude de ces nouveaux dérivés par LFP couplée à une analyse des produits de photolyse par spectrométrie de masse indique que la formation des radicaux est à même de s'effectuer selon un mécanisme inter- ou intramoléculaire.^[17] Ces mécanismes sont régis principalement par la taille de la chaîne aliphatique, la concentration en

photoamorceur et la viscosité du milieu dans lequel il a été introduit. En effet, une taille de chaîne adéquate peut faciliter les interactions entre l'amine tertiaire et la fonction cétone d'une même molécule et par conséquent favoriser le transfert d'hydrogène intramoléculaire. De plus, une faible concentration en photoamorceur et/ou une viscosité du milieu élevée diminuent le coefficient de diffusion du photoamorceur et ainsi limitent son interaction avec un autre photoamorceur. A l'inverse, le transfert d'hydrogène intermoléculaire est favorisé par une concentration élevée en photoamorceur et une viscosité du milieu faible.

Par la suite, le groupe de R. Liska a observé le même genre de comportement en développant diverses camphorquinones substituées par une amine tertiaire aromatique (figure 1.9).^[18] A travers une étude de photocalorimétrie différentielle à balayage (« *Photo Differential Scanning Calorimetry* » ou Photo-DSC) sur une résine d'acrylate de lauryle, le groupe de recherche a montré que les composés monomoléculaires présentent une efficacité similaire ou supérieure comparée à celle des systèmes bimoléculaires équivalents. L'effet de la variation de la taille de la chaîne aliphatique qui relie l'amine tertiaire à la camphorquinone a été évaluée. Les dérivés de camphorquinone liés à l'amine tertiaire aromatique par l'intermédiaire d'une chaîne aliphatique à $n = 1$ carbone offrent de meilleurs résultats vis-à-vis de ceux qui possèdent une chaîne aliphatique à $n = 2$ carbones. L'effet de l'agencement de l'amine tertiaire a aussi été étudié. Les dérivés de camphorquinone, liés à une amine tertiaire aromatique substituée par deux groupements méthyles, se sont montrés dans l'ensemble les plus performants. Cette amine, stériquement moins encombrée, réagit plus facilement avec la fonction cétone de la camphorquinone, et par conséquent facilite la génération de radicaux. Cependant, le dérivé de la camphorquinone lié à l'amine tertiaire aromatique par l'intermédiaire de chaînes aliphatiques à $n = 1$ et $m = 2$ carbones a révélé la meilleure réactivité. L'augmentation de la taille de la chaîne aliphatique entre la fonction ester et l'amine tertiaire, lorsque cette dernière est disposée dans cette configuration, conduirait alors à un arrangement spatial plus favorable au transfert d'hydrogène intramoléculaire.

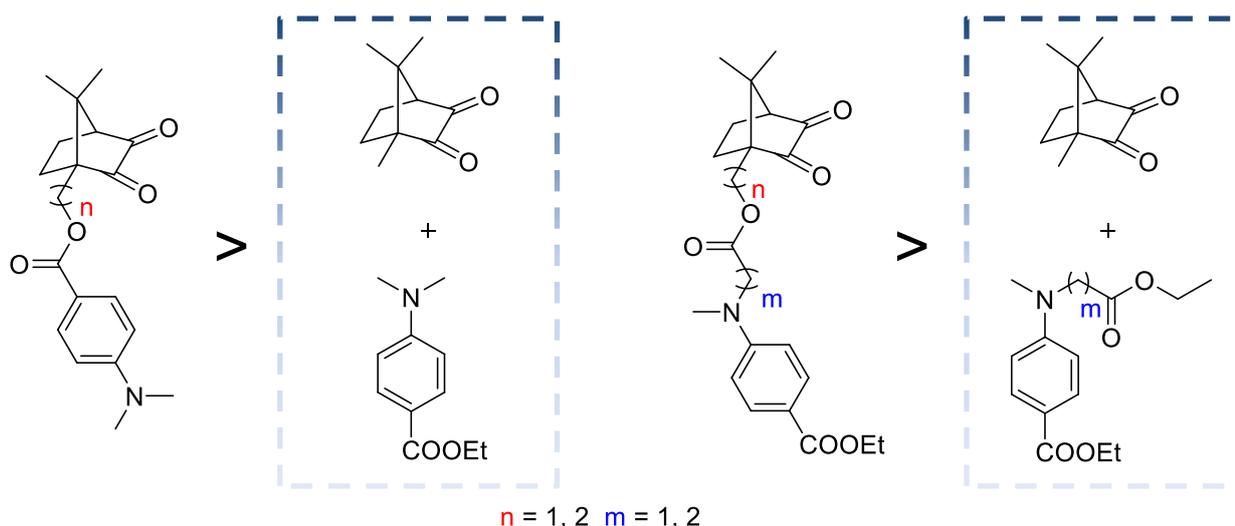


Figure 1.9 : Dérivés de camphorquinone de type II monocomposant proposés par le groupe de R. Liska et leurs systèmes équivalents en version bimoléculaire

Afin de mettre en évidence le processus de formation des radicaux, l'évolution du taux de conversion de la double liaison (« *Double Bond Conversion* » ou DBC) du monomère en fonction de la concentration en photoamorceur a été évaluée. Celle-ci indique que ces composés forment principalement leurs radicaux à travers un transfert d'hydrogène intramoléculaire (figure 1.10). En effet, le taux de conversion de la double liaison est nettement moins affecté par la diminution de la concentration des dérivés de la camphorquinone liés directement à une amine comparé à la diminution des systèmes à deux composants CQ/EDB ou CQ/dérivés d'EDB.

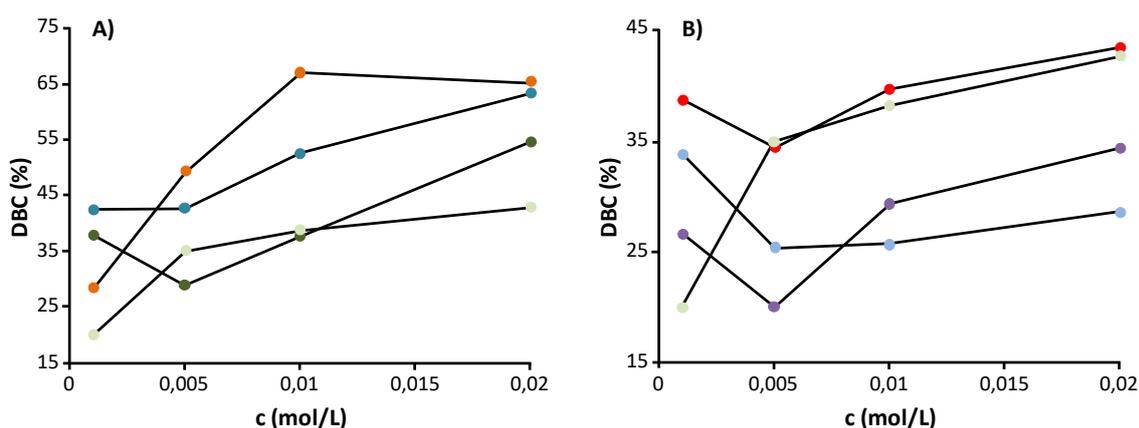


Figure 1.10 : Taux de conversion de la double liaison du monomère acrylate de lauryle en fonction de la concentration en photoamorceur A) (●) $n = 1$ (●) $n = 1, m = 1$ (●) $n = 1, m = 2$ (●) CQ/EDB B) (●) $n = 2$ (●) $n = 2, m = 1$ (●) $n = 2, m = 2$ (●) CQ/EDB

En parallèle, le groupe d'Y. Yagci élargit cette classe de composés en proposant deux nouvelles thioxanthonnes dont l'une est fonctionnalisée avec un thiol et l'autre avec un acide carboxylique par l'intermédiaire d'un groupement thioéther (figure 1.11).^[19,20] Ainsi, la formation d'un radical thiyle et d'un radical alkyle en α d'un atome de soufre est possible par un processus de type II monocomposant. Le radical thiyle présente l'avantage d'être plus réactif envers les monomères à base de styrène et peut également agir comme un agent de transfert de chaîne.^[21]

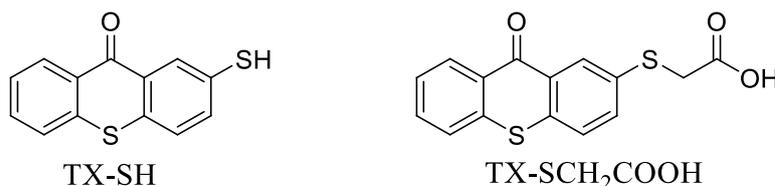


Figure 1.11 : Dérivés de thioxanthone de type II monocomposant
proposés par l'équipe d'Y. Yagci

Le 2-mercaptothioxanthone (TX-SH) et l'acide 2-thioxanthone-thioacétique (TX-SCH₂COOH) montrent tous les deux une efficacité supérieure comparée à celle obtenue avec un mélange de thioxanthone et de *N*-méthyldiéthanolamine en résine d'acrylate. Afin de mettre en évidence le processus de formation des radicaux, la durée de vie des composés à l'état excité triplet a été mesurée par LFP. A très faible concentration, la durée de vie du 2-mercaptothioxanthone à l'état excité triplet est proche de celle de la thioxanthone. Cette similitude révèle alors que le 2-mercaptothioxanthone forme ses radicaux à travers un transfert d'électron et de proton intermoléculaire (schéma 1.4). En effet, la rigidité de la structure aromatique rend difficile l'interaction entre la fonction thiol et la fonction cétone d'une même molécule.

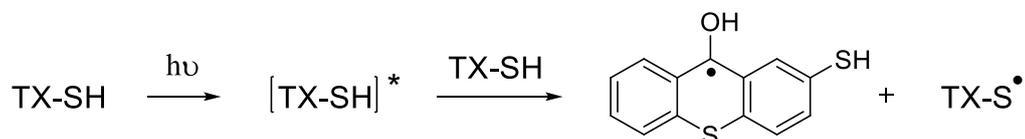


Schéma 1.4 : Mécanisme de formation des radicaux du 2-mercaptothioxanthone

Néanmoins, à haute et basse concentrations, la durée de vie de l'acide 2-thioxanthone-thioacétique à l'état excité triplet reste la même, indiquant qu'une interaction intramoléculaire est possible au sein de cette structure.^[22] Deux mécanismes, régis par la concentration en photoamorceurs dans la formulation, sont alors proposés. Au-dessus de 5 mM, les radicaux seraient formés à travers un processus intermoléculaire

alors qu'en-dessous de 5 mM, les radicaux seraient formés selon un processus intramoléculaire. Un dégagement de dioxyde de carbone se produit dans les deux cas (schéma 1.5).

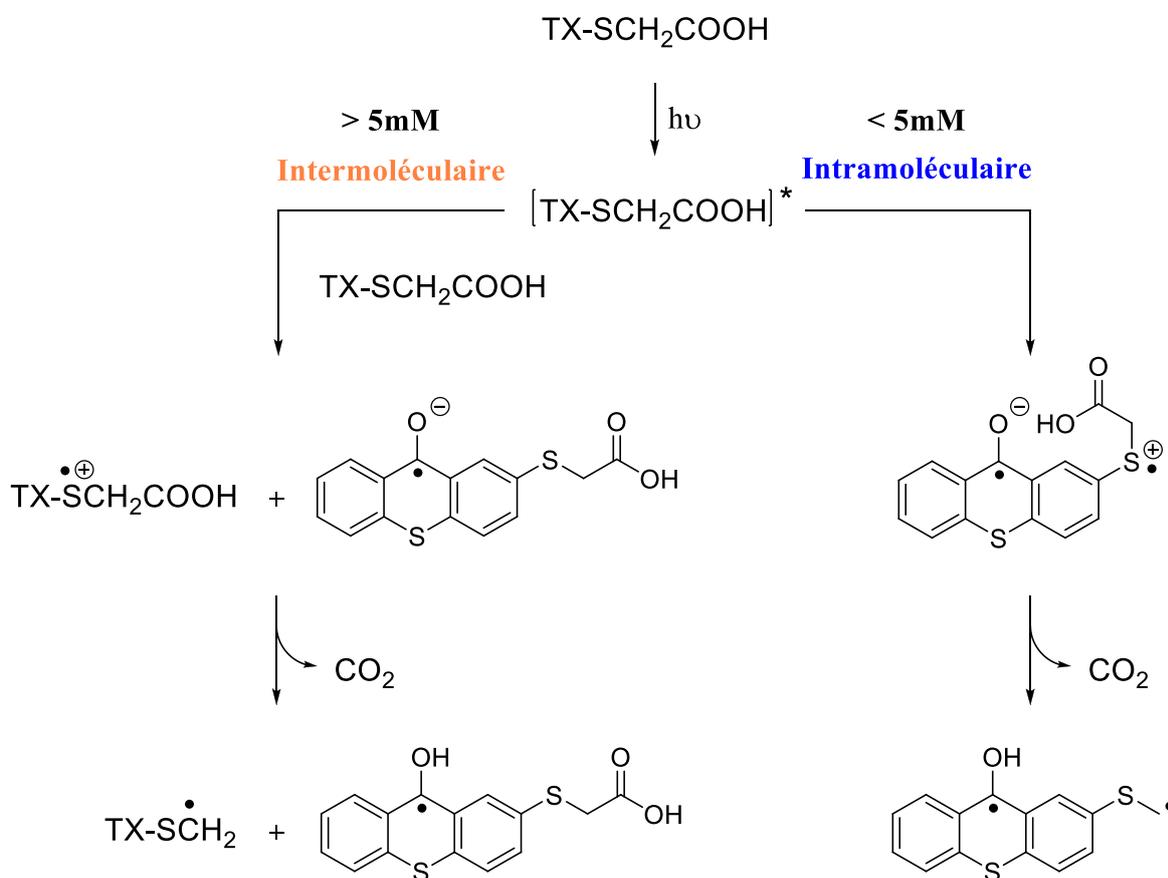


Schéma 1.5 : Mécanismes de formation des radicaux de l'acide 2-thioxanthone-thioacétique

1.2.2 L'amorçage de la photopolymérisation cationique

Le processus de formation d'espèces actives par voie ionique le plus utilisé est la photopolymérisation cationique. D'une part, cette technique présente l'avantage de pouvoir amorcer la polymérisation de résines époxydes et d'éthers vinyliques qui se montrent moins volatiles, moins toxiques et caractérisées par de bonnes propriétés rhéologiques comparées aux résines acrylates.^[23-25] D'autre part, contrairement à l'amorçage de type radicalaire, elle permet de former des espèces actives insensibles à l'oxygène et par conséquent de se poursuivre jusqu'à consommation totale du monomère.^[26] En effet, elle se termine généralement en présence d'eau, par réaction intramoléculaire ou en présence d'un contre ion. Les photoamorçeurs impliqués dans ce

type de réaction peuvent être classés selon trois types de structure chimique : les sels d'onium, les sels de diazonium et les composés à bases de métaux de transition (figure 1.12).^[27-30]

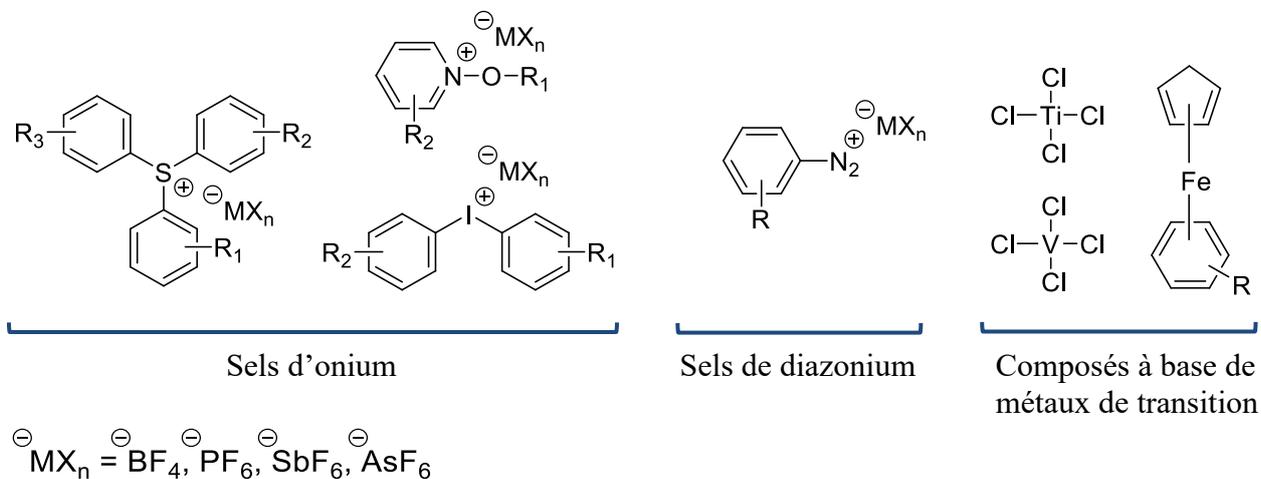
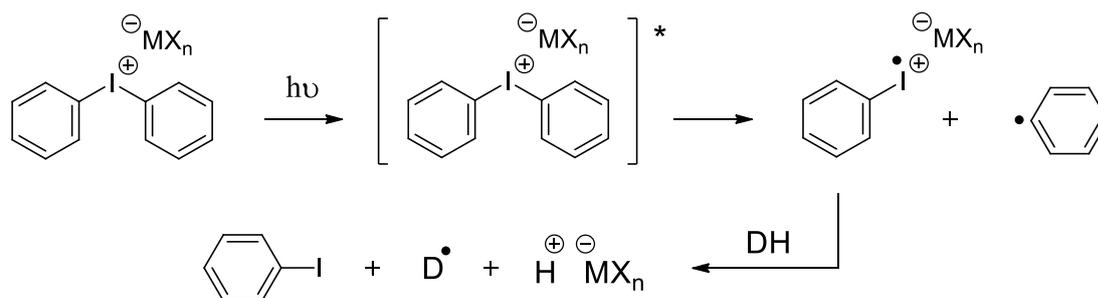


Figure 1.12 : Sélection de photoamorceurs représentatifs des sels d'onium, des sels de diazonium et des composés à base de métaux de transition

Seule la formation des espèces actives par les sels d'onium et plus particulièrement par les sels d'iodonium sera présentée dans cette partie. Les sels d'onium, tels que les sels de triarylsulfonium ou les sels de diaryliodonium font partie des composés les plus employés en photopolymérisation cationique depuis leur première utilisation dans ce domaine par le groupe de J. V. Crivello.^[31] Leur structure est composée d'un atome d'iode (*i.e.* les sels d'iodonium) ou d'un atome de soufre (*i.e.* les sels de sulfonium) chargé positivement et relié généralement à deux cycles aromatiques et un contre ion. La plupart de ces composés sont capables d'absorber la lumière entre approximativement 230 et 300 nm.^[32]

Sous irradiation UV, les sels d'iodonium conduisent à la formation d'un radical cation iodonium et d'un radical phényle par rupture homolytique de la liaison C-I. Puis en présence d'un donneur d'hydrogène, ce dernier peut réagir avec le radical cation pour former un acide de Brønsted comme illustrée dans le mécanisme ci-dessous pour un sel de diphenyliodonium (schéma 1.6).^[33,34]

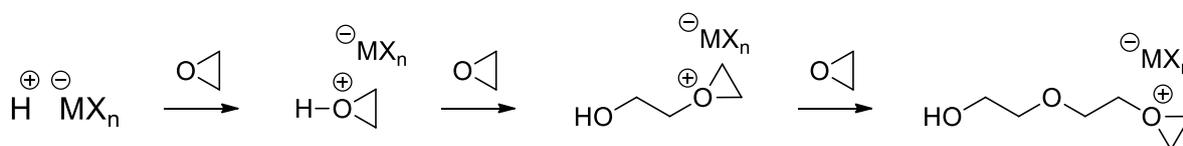


DH = Monomère ou solvant

Schéma 1.6 : Mécanisme de photolyse d'un sel de diaryliodonium

Dans le cas d'une résine époxyde, l'acide de Brønsted s'additionne sur le monomère pour former un ion oxonium secondaire. Celui-ci s'ouvre par addition d'un autre monomère pour former un ion oxonium tertiaire puis la réaction s'enchaîne formant ainsi le polymère. Dans le cas d'une résine d'éther vinylique, l'acide de Brønsted s'additionne sur la double liaison pour former un carbocation qui devient l'espèce propageante (schéma 1.7).

Processus d'activation en résine époxyde :



Processus d'activation en résine d'éther vinylique :

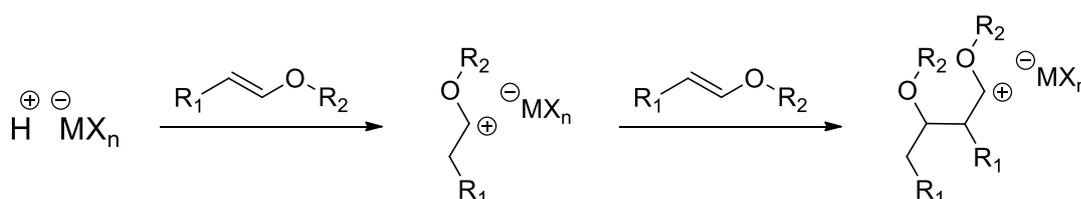


Schéma 1.7 : Mécanismes de propagation des espèces actives en résines d'époxydes et d'éthers vinyliques

L'acide de Brønsted est donc l'espèce active responsable de l'amorçage de la polymérisation par voie cationique. L'anion joue également un rôle important sur l'efficacité du processus. En effet, pour que l'anion puisse se propager sur différentes paires d'ions, celui-ci doit aisément se dissocier. Sa dissociation est régie par sa taille et sa densité électronique. Plus l'anion sera large et faiblement nucléophile, plus la

constante de vitesse de propagation du monomère sera élevée. Typiquement, les anions les plus utilisés sont $\text{SbF}_6^- > \text{AsF}_6^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$ classés par ordre de réactivité décroissante pour un même sel d'iodonium. Cependant l'anion n'a aucune influence sur la constante de décomposition du photoamorceur.^[31,35]

La très faible absorption des sels d'onium à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm limite souvent leur utilisation. La plupart des sources d'irradiation UV ne permettent pas de délivrer assez d'énergie dans cette gamme de longueur d'onde. De plus, la photolyse de ce type de photoamorceur peut former des produits secondaires aromatiques qui absorbent à des longueurs d'onde similaires. Cet effet, connu sous le nom de filtre interne, peut affecter l'absorption du photoamorceur et par conséquent limiter la formation des espèces actives.

1.2.3 Photosensibilisation et systèmes à trois composants

1.2.3.1 Photosensibilisation

La photosensibilisation permet de solliciter indirectement l'efficacité d'un photoamorceur (PA) à une longueur d'onde souhaitée par l'intermédiaire d'une molécule nommée photosensibilisateur (PS). En effet, celui-ci est capable d'absorber l'énergie lumineuse à une longueur d'onde où le photoamorceur n'absorbe pas et la transférer à ce dernier par un mécanisme de transfert d'énergie ou un mécanisme de transfert d'électron (schéma 1.8).^[36,37]

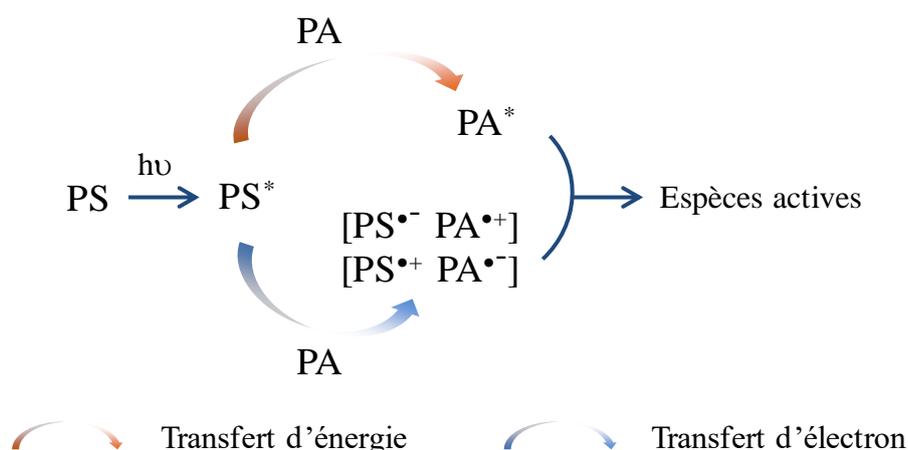


Schéma 1.8 : Mécanismes du processus de photosensibilisation

Lors d'une activation par un mécanisme de transfert d'énergie, le photosensibilisateur à l'état excité triplet (ou singulet) transmet son énergie, par collision

ou par échange d'électrons, au photoamorceur à l'état fondamental. Celui-ci passe à son tour à l'état excité triplet (ou singulet dans le cas d'un transfert d'énergie à partir du PS à l'état excité singulet) pendant que le photosensibilisateur retourne à l'état fondamental.^[13] Le photoamorceur peut ainsi former des espèces actives de la même manière que s'il avait été irradié directement. Dans ce processus, il est impératif que le niveau d'énergie de PA* soit inférieur (ou à la limite très proche) du niveau de PS*.

Dans le cas d'une activation par un mécanisme de transfert d'électron, un électron est transféré du photosensibilisateur au photoamorceur, ou l'inverse, pour former une paire [PS^{•ion} PA^{•ion}] ou une paire [PS^{•ion} PA[•]] ([PS[•] PA^{•ion}]) dans le cas d'un PS ou PA possédant une charge (*e.g.* un sel d'onium). Le transfert d'électron est favorable lorsque la variation d'enthalpie libre (ΔG) est négative. Celle-ci se calcule à partir du potentiel d'oxydation du donneur d'électron (E_{ox}^0), du potentiel de réduction de l'accepteur d'électron (E_{red}^0), de l'énergie d'excitation électronique du photosensibilisateur (E_T ou E_S) et du terme coulombique (C) suivant l'équation de Rehm-Weller (équation (1.10)).^[38] Le terme coulombique représente l'énergie gagnée lorsque deux ions solvatés se rencontrent. Il est généralement négligeable dans les solvants polaires.

$$\Delta G = E_{ox}^0 - E_{red}^0 - E_T \text{ (ou } E_S) + C \quad (1.10)$$

A ce jour, diverses familles de photosensibilisateurs, incluses dans un système à plusieurs composants (*e.g.* (PS /PA), (PS/Co-amorceur) ou (PS/PA/Co-amorceur)), peuvent amorcer différents types de polymérisation.^[39,40] Parmi les plus représentatives, les familles de composés à base de colorants organiques ou encore d'hydrocarbures aromatiques polycycliques peuvent être citées (figure 1.13).^[41-47]

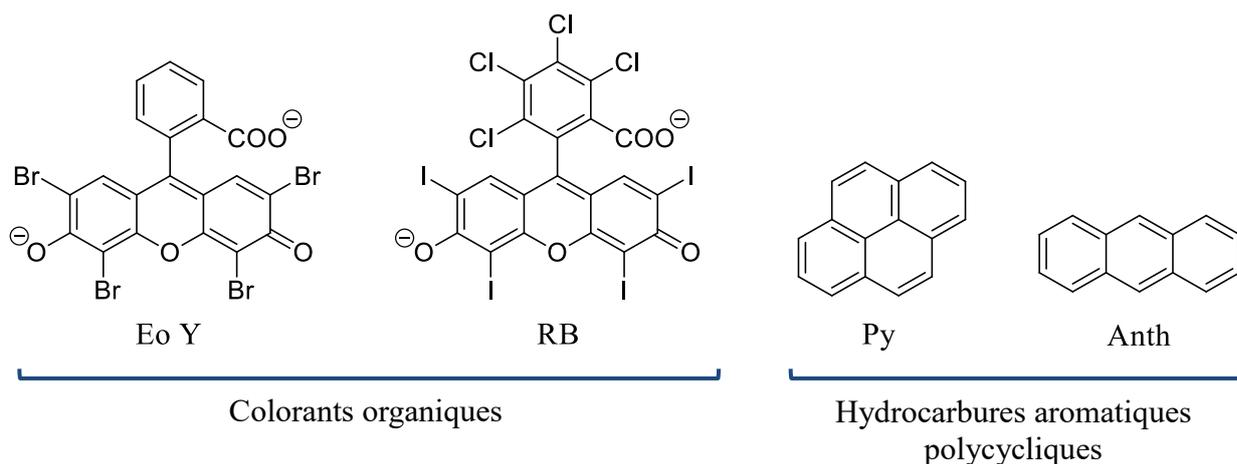


Figure 1.13 : Sélection de photosensibilisateurs représentatifs des colorants organiques : Éosine Y (Eo Y) et Rose Bengale (RB), et des hydrocarbures aromatiques polycycliques : Pyrène (Py) et Anthracène (Anth)

1.2.3.2 Systèmes à trois composants

L'utilisation de systèmes à trois composants s'est fortement développée pour améliorer l'efficacité des photoamorceurs conventionnels sensibles à l'UV (*e.g.* type II) et des systèmes impliquant un photosensibilisateur. L'introduction d'un accepteur d'électron (AE), typiquement un sel d'iodonium ou un dérivé halogéné (*e.g.* CBr₄), dans un système de type II (*e.g.* PA/DH) permet de consommer un radical PAH[•] inactif, en produisant d'autres espèces susceptibles d'être plus actives, et ainsi de régénérer le photoamorceur tout en limitant la production d'espèces inefficaces responsables des réactions de recombinaison irréversibles (Schéma 1.9).^[48-50]

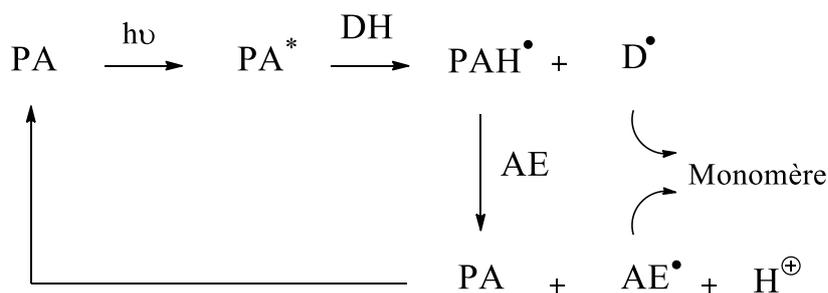


Schéma 1.9 : Système à trois composants incluant un PA de type II, un co-amorceur DH et un AE

Par la suite, les systèmes à trois composants, incluant un photosensibilisateur, un donneur d'électron (DE), typiquement une amine ou un dérivé du silane, et un accepteur d'électron se sont montrés très performants par leur capacité à amorcer une réaction de photopolymérisation à partir de sources d'irradiation émettant dans le domaine du

visible.^[51,52] De plus, parfois ces systèmes peuvent amorcer une réaction de photopolymérisation à travers un cycle catalytique où le photosensibilisateur se comporte comme un photocatalyseur (PC) (schéma 1.10).^[53] Celui-ci a la particularité de posséder un potentiel d'oxydoréduction très élevé à l'état excité ce qui lui permet de réagir facilement avec un oxydant et un réducteur pour former une variété d'espèces actives. En effet, des espèces radicalaires ou cationiques peuvent être générées respectivement par un cycle réductif ou oxydatif permettant la polymérisation d'un vaste choix de monomères acrylates, vinyliques ou époxydes.

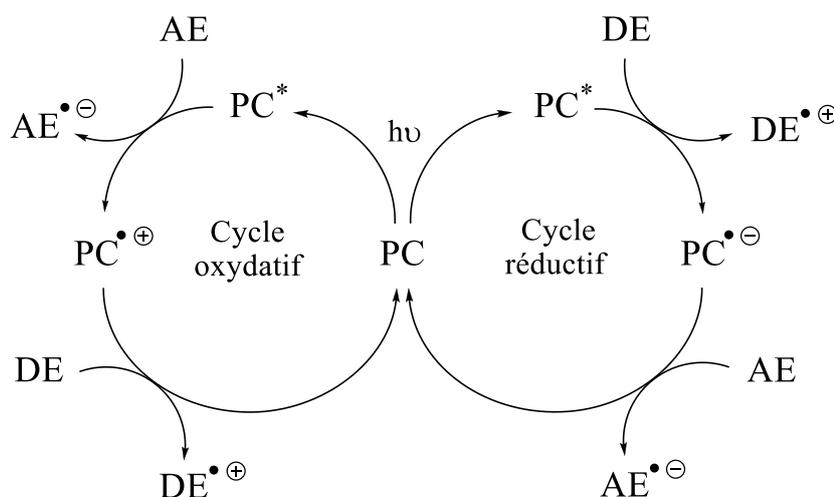


Schéma 1.10 : Systèmes à trois composants incluant un PC, un DE et un AE

A ce jour, les systèmes à trois composants les plus efficaces sont ceux qui incluent un composé à base de métaux de transition comme photocatalyseur. Parmi cette classe de molécules, des complexes à base de ruthénium ou d'iridium peuvent être cités (figure 1.14).

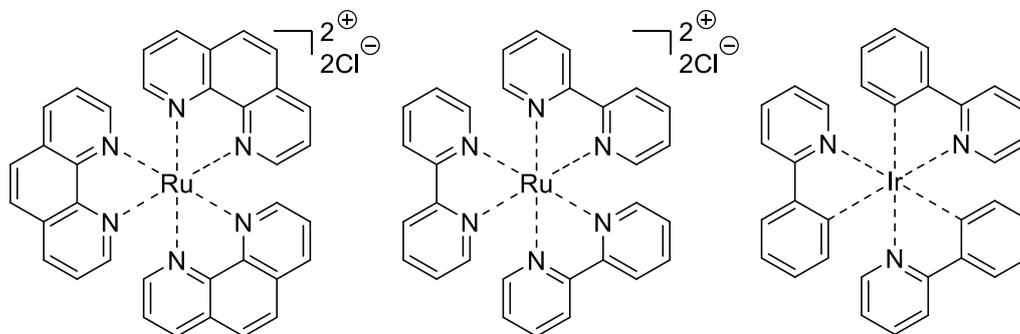


Figure 1.14 : Exemples de PC à base de métaux de transition

L'utilisation de ce type de composés a été initiée par le groupe de A. Deronzier puis renouvelée par le groupe de D.W.C. MacMillan dans le domaine de la chimie organique

pour aboutir à une multitude de transformations telles que la formation de liaison C-C, la réduction d'halogénures organiques ou la conversion d'alcools en halogénures correspondants.^[54-56] Cette approche s'est ensuite développée dans le domaine des polymères à travers l'élaboration de nouveaux systèmes photoamorceurs sensibles à des sources d'irradiation plus douces.^[57-61] En effet, ces composés présentent l'avantage d'avoir d'excellentes propriétés d'absorption modulables à différentes longueurs d'onde, des états excités de longue durée et des potentiels d'oxydoréduction associés à une bonne réversibilité.

1.3 De l'UV vers le visible par modification structurale

La recherche de nouveaux systèmes photoamorceurs, efficaces sous l'irradiation douce de sources telles que les LEDs, les lampes halogènes ou les diodes lasers, suscite actuellement un intérêt croissant dans les domaines académiques et industriels. Ces dispositifs d'irradiation sont plus écoénergétiques que les lampes à mercure conventionnelles et présentent des avantages pour l'environnement, la santé et la sécurité. L'innovation peut non seulement résider, comme décrit précédemment (section 1.2.3), dans la photosensibilisation mais également dans la conception de structures moléculaires inédites et dans la fonctionnalisation judicieuse de molécules déjà reportées. En effet, le greffage de groupements appropriés (*e.g.* chromophores), l'augmentation de la conjugaison et l'élaboration de composés dits « *push-pull* » (*i.e.* « donneur-accepteur ») se sont déjà avérés être des stratégies efficaces pour obtenir des photoamorceurs avec des bonnes propriétés d'absorption dans le domaine du visible.

Dans les sections suivantes, une brève description des principales stratégies mises au point pour moduler l'absorption des photoamorceurs vers le domaine du visible est proposée.

1.3.1 Modification de photoamorceurs conventionnels sensibles à l'UV

La modification de la gamme d'absorption de photoamorceurs de type Norrish I, de type II ou dérivés de sels d'iodonium fut souvent l'objet d'intenses recherches. Généralement, celle-ci passe par l'introduction de groupements électrodonneurs (*e.g.* méthoxy, méthylthio, diméthylamino), placés en position quatre sur le cycle aromatique par rapport à la fonction qui est susceptible de former les espèces actives.^[31,62-64] Par

cette méthode, des déplacements des bandes d'absorption caractéristiques ont été obtenus. Néanmoins, ces derniers ont été insuffisants pour aboutir à une absorption dans le visible. Cette capacité a été possible que très récemment par le greffage de chromophore et/ou l'augmentation de conjugaison. Ces deux stratégies sont décrites dans cette partie.

1.3.1.1 Photoamorces de types Norrish I et II

Parmi les photoamorces qui forment des espèces actives sous forme de radicaux, la benzophénone (BP) et l'isopropylthioxanthone (ITX), photoamorces de type II, et la 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone (DMPA), photoamorces de type Norrish I, ont été substitués par un groupement pyrène ou greffés en périphérie d'une unité truxène (Tr).^[65-67] Dans les cas de la benzophénone et de la DMPA, ces modifications ont permis d'augmenter fortement les maximums d'absorption avec un déplacement bathochrome d'une dizaine de nanomètres. En outre, la modification de l'isopropylthioxanthone ne décale pas le maximum d'absorption mais améliore tout de même la capacité d'absorption sur la totalité du spectre (tableau 1.1).

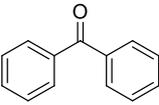
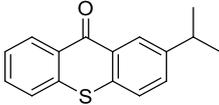
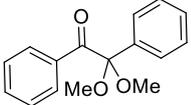
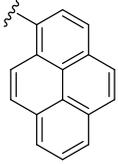
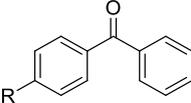
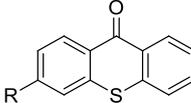
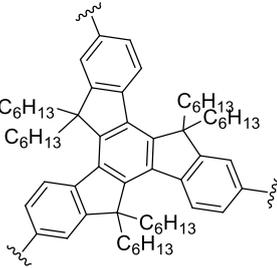
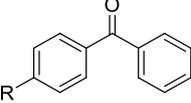
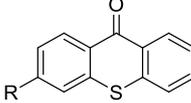
	PA de type II		PA de type Norrish I
			
	BP	ITX	DMPA
λ_{\max} (nm)	335	383	332
ϵ_{\max} ($M^{-1}.cm^{-1}$)	150	4700	400
R =			
	Py	Py-BP	Py-TX
λ_{\max} (nm)	348	357	345
ϵ_{\max} ($M^{-1}.cm^{-1}$)	26000	32000	35000
R =			
	Tr	Tr-BP	Tr-DMPA
λ_{\max} (nm)	345	353	338
ϵ_{\max} ($M^{-1}.cm^{-1}$)	105000	123000	63000

Tableau 1.1 : Propriétés optiques de photoamorceurs de types Norrish I et II avant et après substitution

Malgré un certain décalage vers le rouge pour la plupart d'entre elles, l'ensemble de ces molécules possède encore un maximum d'absorption situé dans le domaine de l'UV. Leur maximum d'absorption est toutefois largement amélioré et permet une absorption significative aux alentours de 400 nm (Figure 1.15).

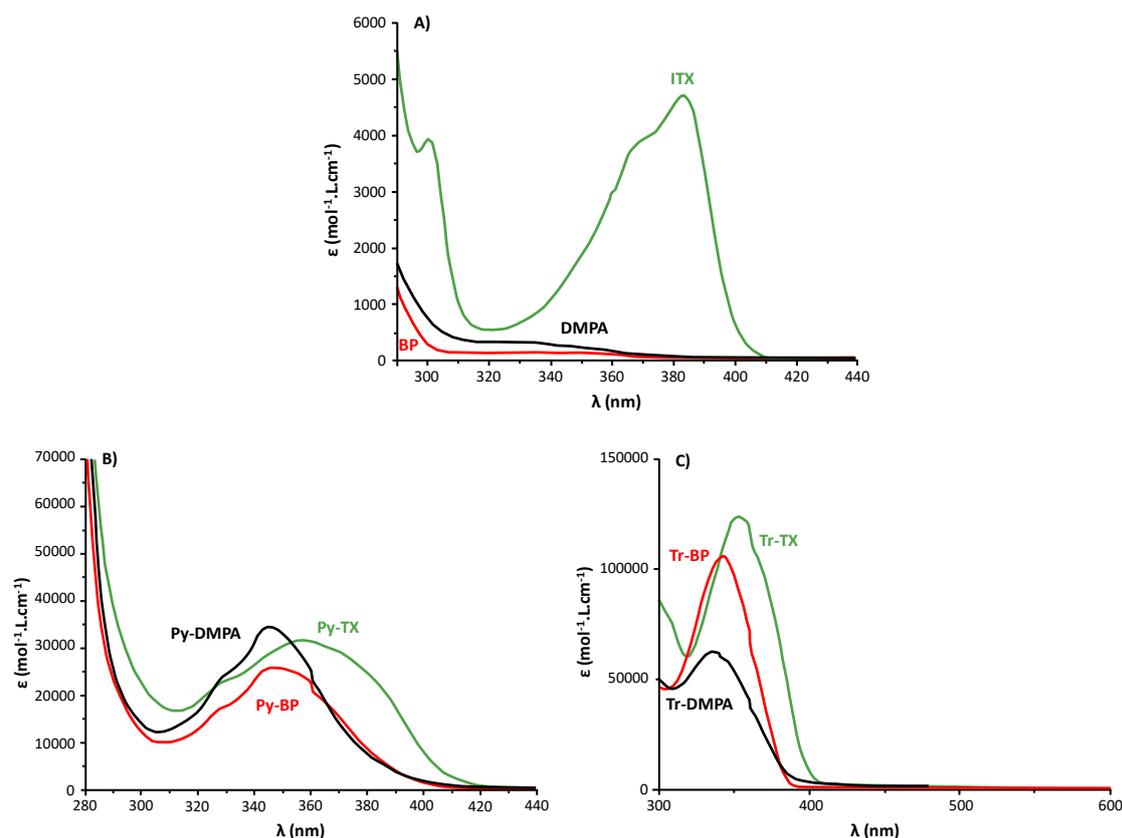


Figure 1.15 : A) Spectres d'absorption de BP, ITX et DMPA B) Spectres d'absorption de Py-BP, Py-TX et Py-DMPA C) Spectres d'absorption de Tr-BP, Tr-TX et Tr-DMPA

Les expériences de modélisation moléculaire, effectuées par la théorie de la fonctionnelle de la densité (« *Density Functional Theory* » ou DFT), ont permis de déterminer l'origine de cette amélioration et d'attribuer ces nouvelles bandes d'absorption aux transitions énergétiques correspondantes (tableau 1.2). En effet, celles-ci montrent que les orbitales π et π^* des unités photoamorçantes sont fortement couplées aux différents chromophores greffés. Un système hautement conjugué est alors formé, introduisant à la transition π - π^* initiale un caractère à transfert de charge. Les niveaux d'énergies sont donc plus nombreux comparés aux photoamorceurs non modifiés. Cela entraîne une diminution de la différence énergétique entre la HOMO et la LUMO, et par conséquent un décalage du spectre d'absorption vers des plus grandes longueurs d'onde et un coefficient d'extinction molaire plus élevé.

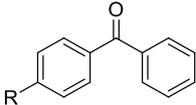
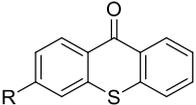
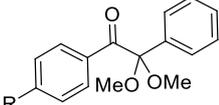
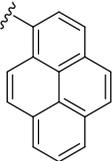
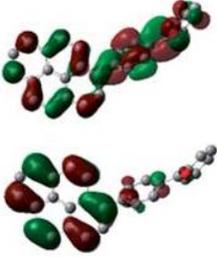
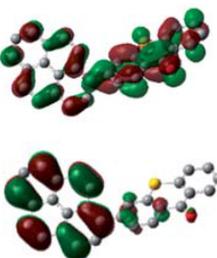
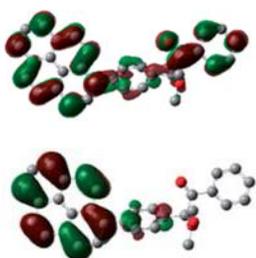
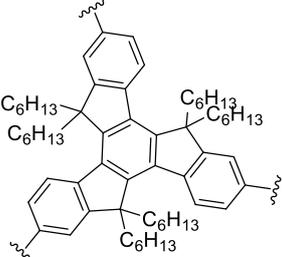
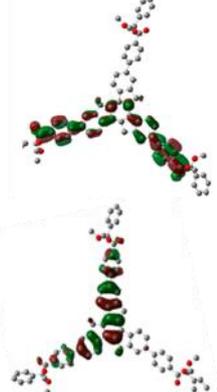
			
R = 			
R = 			

Tableau 1.2 : Modélisation moléculaire des HOMO et LUMO de photoamorceurs de types Norrish I et II modifiés

L'influence des substitutions sur le niveau d'énergie de l'état triplet et l'énergie de dissociation de la liaison C-C qui est susceptible de se casser (*i.e.* la liaison située entre le groupement carbonyle et le carbone formant les deux fonctions éther) sur les dérivés de DMPA a aussi été évaluée (tableau 1.3).

	DMPA	Py-DMPA	Tr-DMPA
BDE (Kcal.mol⁻¹)	56	53,1	54,5
E_T (Kcal.mol⁻¹)	68,2	46,3	57,5

Tableau 1.3 : Energies de la BDE et de l'état excité triplet (*i.e* E_T) obtenues par modélisation moléculaire

D'une part, le niveau d'énergie de l'état triplet diminue avec l'augmentation de la conjugaison. Ceci est en accord avec la diminution de la différence énergétique lorsque le nombre des niveaux d'énergie augmente. Dans le cas du DMPA substitué par le pyrène, le processus de décomposition de la liaison C-C à partir de l'état triplet est endothermiquement défavorable car le niveau d'énergie de l'état triplet est inférieur à la BDE. La rupture de la liaison est alors provoquée à partir de l'état singulet qui est situé à un niveau d'énergie plus élevé de 71,5 Kcal.mol⁻¹.

D'autre part, la modification n'affecte quasiment pas la BDE de la liaison C-C potentiellement clivable. En effet, les orbitales moléculaires qui constituent cette liaison (*i.e.* σ) sont perpendiculaires au système π et par conséquent ne subissent aucune interaction à la délocalisation des électrons.

1.3.1.2 Photoamorçeurs dérivés de sels d'iodonium

A ce jour, seulement deux dérivés de sels d'iodonium possédant un chromophore ont été synthétisés, testés en photopolymérisation et comparés à l'hexafluorophosphate de diphenyliodonium (Iod) généralement utilisé pour la polymérisation cationique. Le premier a été synthétisé à partir de la 9-fluorénone (Fl) et le deuxième plus récemment à partir de la coumarine (P3C) (figure 1.16).^[68,69]

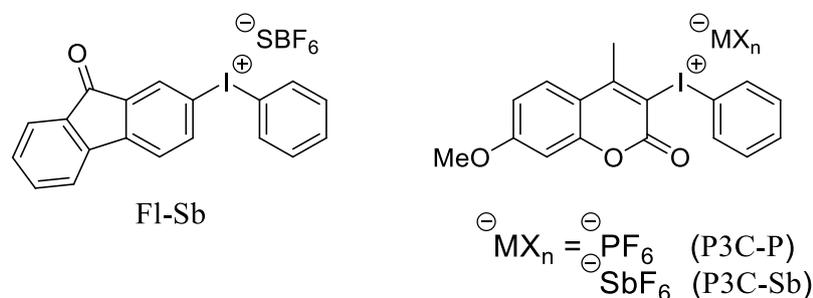


Figure 1.16 : Dérivés de sels d'iodonium à chromophore fluorénone (*i.e.* Fl-Sb) et coumarine (*i.e.* P3C-P et P3C-Sb)

D'après les coefficients d'extinction molaire renseignés à quelques longueurs d'onde pour le dérivé de la fluorénone et les spectres d'absorption des deux dérivés de la coumarine, la modification de sels d'iodonium permet un déplacement bathochrome de la longueur d'onde d'absorption maximale (figure 1.17).

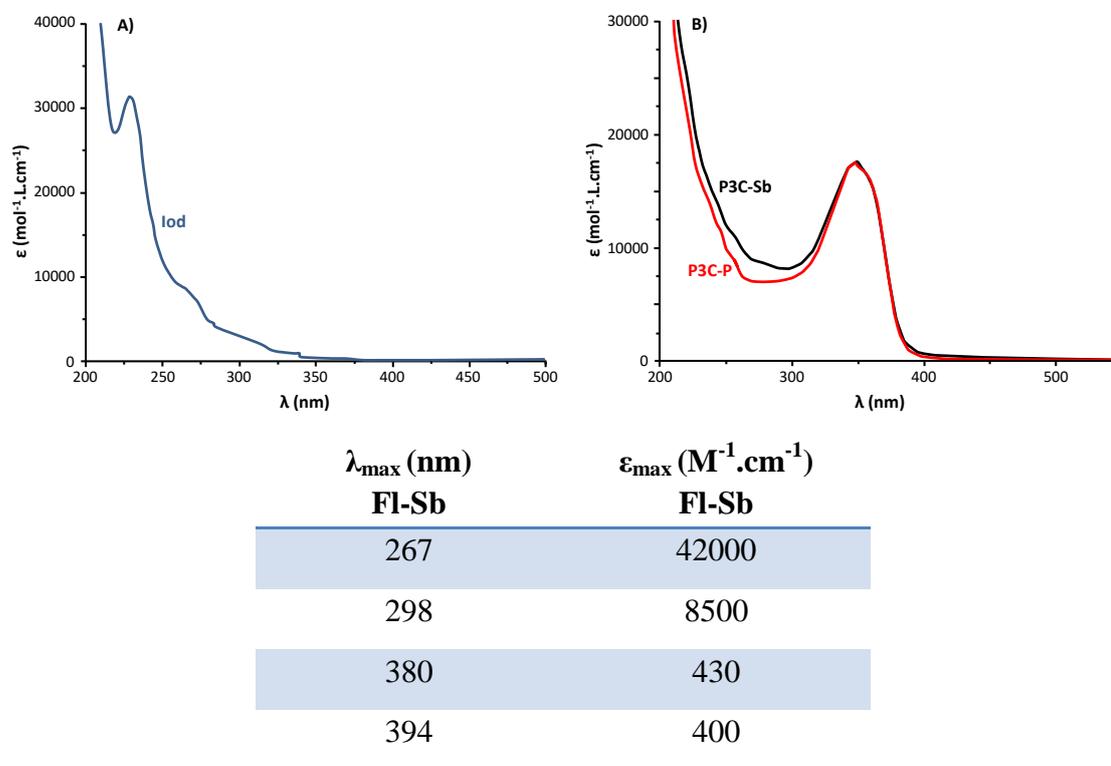


Figure 1.17 : A) Spectre d'absorption de Iod B) Spectres d'absorptions de P3C-P et P3C-Sb **Tableau :** ϵ_{\max} pour quelques λ_{\max} de FI-Sb

La substitution d'un groupement fluorénone à la place du benzène pour le dérivé de la fluorénone, a permis de multiplier par deux les valeurs des coefficients d'extinction molaire à 267, 298, 380 et 394 nm. En effet, la délocalisation des électrons π est plus importante dans la fluorénone vis-à-vis du benzène.

Une amélioration plus prononcée a été obtenue en remplaçant le benzène par une coumarine. Dans ce cas, une nouvelle bande d'absorption est visible aux alentours de 350 nm avec un fort coefficient d'extinction molaire d'environ $17000 M^{-1} \cdot cm^{-1}$. Les expériences de modélisation moléculaire montrent que les électrons sont délocalisés sur tout le motif coumarine. De plus, un caractère de transfert de charge est induit par le groupement électrodonneur méthoxy et l'atome d'iode chargé positivement qui de par nature se comporte comme un groupement électroattracteur (figure 1.18). Par ailleurs, il peut être noté que le contre-anion a une légère influence sur le spectre d'absorption. En

effet, le sel d'iodonium dérivé de la coumarine avec l'hexafluoroantimonate (SbF_6^-) comme contre-anion présente pour certaines longueurs d'onde une capacité d'absorption plus élevée. L'hexafluoroantimonate, moins nucléophile que l'hexafluorophosphate (PF_6^-), stabilise moins la charge positive sur l'atome d'iode.^[70] Par conséquent, le transfert de charge est plus important.

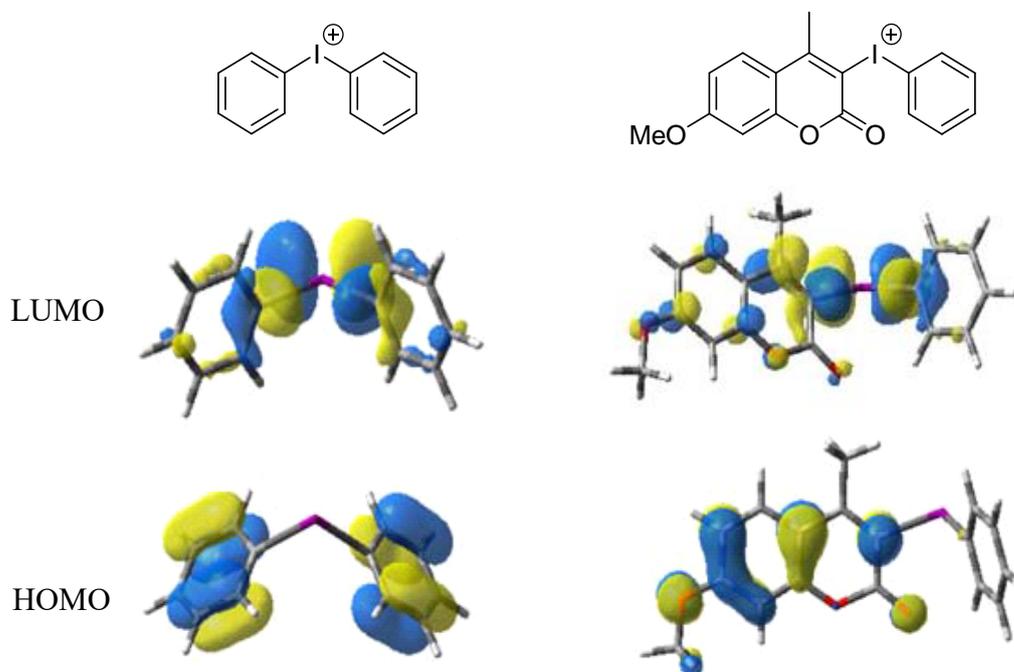


Figure 1.18 : Modélisation moléculaire des HOMO et LUMO du diphenyliodonium et de l'iodonium dérivé de la coumarine

L'introduction d'un chromophore influence également l'énergie de dissociation de la liaison C-I. Aucune BDE n'est donnée pour le sel d'iodonium dérivé de la fluorénone. Cependant, la caractérisation des espèces obtenues après photolyse par spectroscopie RMN ^1H , montrant seulement la présence d'iodobenzène et de 9-fluorénone, a permis d'indiquer que la coupure C-I s'effectue de manière régiosélective du côté de la fluorénone.

Pour le sel d'iodonium dérivé de la coumarine, les BDE calculées par modélisation moléculaire, $45,66 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ pour la liaison Ph-I et $61,37 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ pour la liaison Coumarine-I, indiquent que la rupture de liaison est susceptible de se produire seulement du côté du benzène. Dans ce cas, le chromophore stabilise la liaison qui le relie à l'atome d'iode.

1.3.2 Développement de PS/PC

Le développement de photosensibilisateurs ou de photocatalyseurs, comme alternative à l'amélioration de photoamorceurs conventionnels, s'est avéré souvent plus efficace pour obtenir des structures qui absorbent fortement dans le visible. En effet, la modification de photoamorceurs conventionnels sensibles à l'UV est parfois délicate. La présence de groupements, nécessaire à la formation d'espèces actives, peut parfois gêner la fonctionnalisation comme en témoigne par exemple la très faible proportion de dérivés de sel d'iodonium. La recherche s'est donc tournée très récemment vers l'élaboration de nouveaux photosensibilisateurs par le greffage de groupements appropriés sur des structures déjà existantes ou la synthèse de composés dits « *push-pull* ». Parmi ceux-ci, certains ont même montré une capacité à se régénérer. Cet aspect est actuellement très recherché pour remplacer les photocatalyseurs à base d'iridium et de ruthénium qui sont certes très actifs mais qui révèlent une toxicité très importante et un coût élevé.

1.3.2.1 Modification d'hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les exemples qui décrivent la modification d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (*e.g.* pyrène) et leur capacité à amorcer une réaction de photopolymérisation sont nombreux.^[71-73] Par des modifications élémentaires de ces hydrocarbures, des systèmes hautement conjugués présentant une absorbance dans le visible ont été obtenus. Un exemple assez marquant est l'utilisation d'une série d'acènes, linéairement condensés et symétriquement fonctionnalisés de chaque côté, capables d'absorber la lumière entre 400 et 700 nm (Figure 1.19).^[74,75] Déjà connus pour leurs propriétés remarquables dans le domaine de l'électronique organique, ces composés se sont montrés appropriés pour l'amorçage de la photopolymérisation.^[76-78]

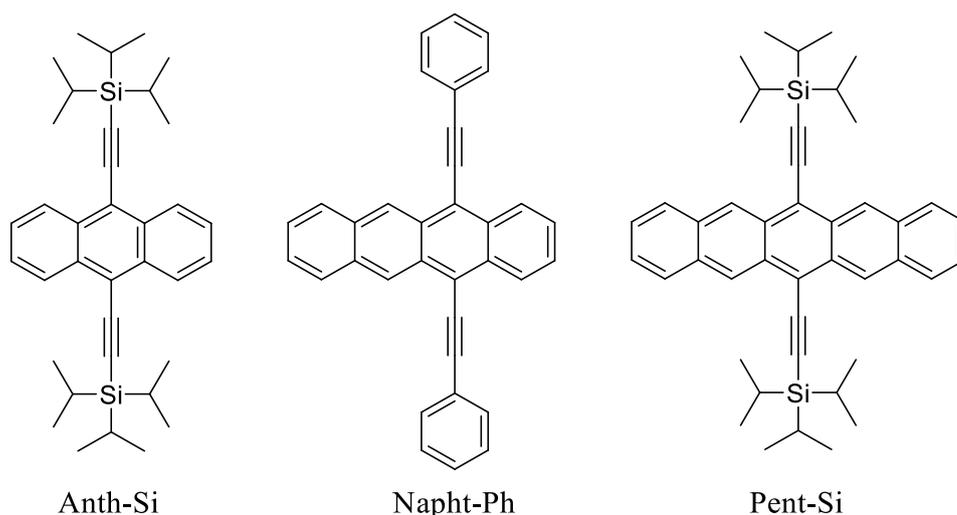


Figure 1.19 : Dérivés d'hydrocarbures aromatiques polycycliques : 9,10-bis[(triisopropylsilyl)éthynyl]anthracène (Anth-Si), 5,12-bis(phényléthynyl)naphthacène (Napht-Ph) et 6,13-bis(triisopropylsilyléthynyl)pentacène (Pent-Si)

En particulier, le greffage de deux groupements triisopropylsilyles par l'intermédiaire d'une fonction alcyne sur l'anthracène et le pentacène, ou de deux groupements phényles par l'intermédiaire d'une fonction alcyne sur le naphthacène a permis d'atteindre des spectres d'absorption couvrant efficacement les spectres d'émission de LEDs bleue, vert, jaune et rouge (figure 1.20).

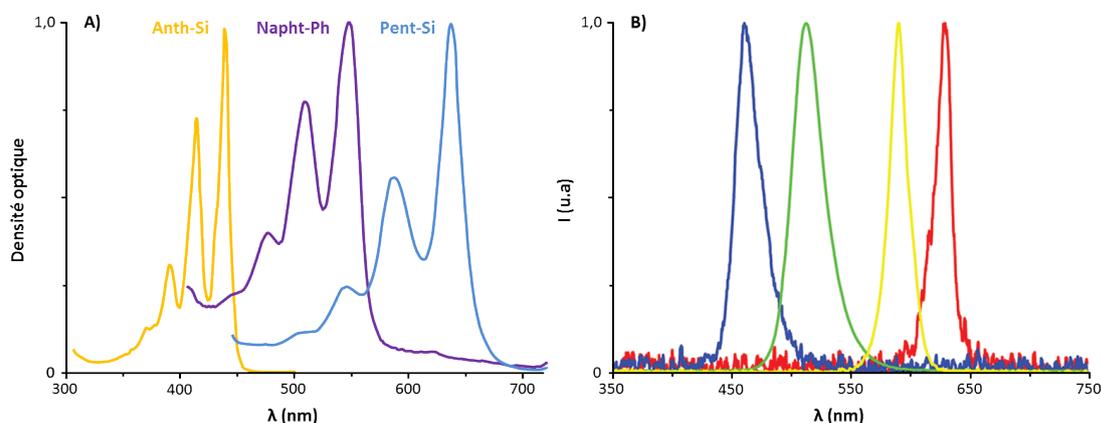


Figure 1.20 : A) Spectres d'absorption UV-visible de Anth-Si, Napht-Ph et Pent-Si B) Spectres d'émission de LEDs bleue, verte, jaune et rouge

Ces composés se sont montrés efficaces à travers différents systèmes à trois composants, en présence d'un donneur et d'un accepteur d'électron, avec la particularité de se régénérer en fin de réaction. D'une part, en présence d'un sel d'iodonium (*i.e.* AE) et d'un silane R_3SiH (*i.e.* DE), suivant un cycle oxydatif, ces composés peuvent conduire

à la formation de cations R_3Si^+ responsables de la polymérisation d'une résine époxyde par ouverture de cycle. D'autre part, en présence d'une amine tertiaire (*i.e.* DE) et d'un halogénure d'alkyle (*i.e.* AE), suivant un cycle réductif, ces composés peuvent générer des radicaux alkyles et par conséquent amorcer la polymérisation radicalaire d'une résine acrylate.

1.3.2.2 Les composés « *push-pull* »

Les composés dits « *push-pull* » présentent, sur leur structure, un groupement électrodonneur et un groupement électroattracteur qui peuvent interagir ensemble à travers un système plan π -conjugué. Cette configuration induit une délocalisation importante des électrons, facilitée par la conjugaison, du groupement donneur vers le groupement attracteur, et conduit ainsi à des états électroniques excités de faible énergie. L'excitation d'un électron sera alors d'autant plus facile qu'elle pourra se produire sous l'action de la lumière dans le domaine du visible. La position de la bande caractéristique d'absorption (*i.e.* bande de transfert de charge) dépend de la nature des groupements donneur/accepteur et du nombre de double liaison impliqué dans l'espace π -conjugué.^[79]

L'utilisation de molécules « *push-pull* », dans le domaine de la photosensibilisation, a été initiée depuis peu par les groupes de J. Lalevée et de D. Gigmes en proposant deux dérivés de l'acide barbiturique (figure 1.21).^[80]

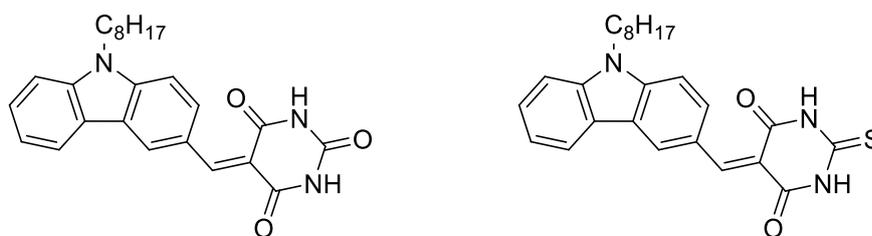


Figure 1.21 : Premiers composés *push-pull* utilisés en photosensibilisation par les groupes de J. Lalevée et de D. Gigmes

Ces composés ont des maximums d'absorption situés aux alentours de 440 nm pour le dérivé de l'acide barbiturique et de 470 nm pour le dérivé de l'acide thiobarbiturique. Un effet bathochrome est observé pour le dérivé de l'acide thiobarbiturique car la présence d'un atome de soufre sur celui-ci délocalise davantage les électrons. Seul le composé dérivé de l'acide thiobarbiturique révèle une réactivité sous l'irradiation d'une diode laser à 473 nm. Celui-ci est capable, en présence d'un sel d'iodonium (*i.e.* AE) et de *N*-vinylcarbazole (*i.e.* NVK), comme donneur d'électron, de conduire à la formation

de cations NVK^+ responsables de la polymérisation d'une résine époxyde par ouverture de cycle. Alors qu'en présence d'une amine tertiaire (*i.e.* DE) et d'un halogénure d'alkyle (*i.e.* AE), ce composé conduit à la formation de radicaux alkyles permettant la polymérisation radicalaire d'une résine acrylate. Des taux de conversion d'environ 50 % sont obtenus dans les deux cas.

Par la suite, de nouvelles générations de molécules « *push-pull* » ont été développées par les mêmes groupes, comme par exemple les dérivés de cétones de Michler.^[81] Ces molécules ont été nommées comme des dérivés de cétones de Michler car la fonction cétone est changée par une double liaison $C=C-R$ selon une réaction de condensation de Knoevenagel. Cette réaction a permis d'introduire différents groupements R électroattracteurs comme un aldéhyde, un dicyanovinyl, un acide barbiturique, un indanedione et un acide thiobarbiturique (figure 1.22).^[81]

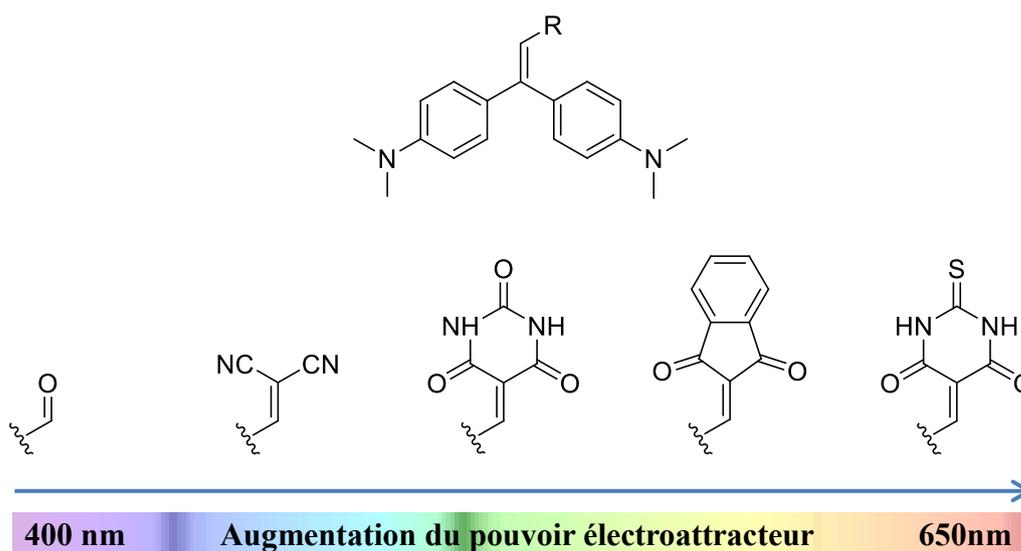


Figure 1.22 : Composés *push-pull* dérivés de cétones de Michler

En changeant seulement le groupement électroattracteur, des capacités d'absorption entre 400 et 650 nm ont pu être obtenues. En effet, plus le groupement électroattracteur attire les électrons plus le niveau d'énergie correspondant à la LUMO est bas. L'écart d'énergie entre la HOMO et la LUMO est ainsi diminué et se traduit par un effet bathochrome.

1.4 Verrous actuels, objectifs et stratégies adoptées

Actuellement, les systèmes photoamorceurs, élaborés pour générer des radicaux ou des ions dans des conditions d'irradiation douce, sont caractérisés par un manque de réactivité et par conséquent peuvent être difficilement proposés comme alternative aux systèmes UV conventionnels. Bien que certains travaux antérieurs répondent en partie à ce défi et que des applications pratiques peuvent déjà être visées, le développement de photoamorceurs plus performants est essentiel. En effet, les systèmes proposés engendrent souvent des taux de conversion trop faibles et/ou des vitesses de polymérisation trop lentes. De plus, les mécanismes associés à la formation des espèces amorçantes sont parfois méconnus. Enfin, ces systèmes reposent généralement sur des systèmes multicomposants souvent à l'origine d'une faible réactivité ou d'espèces indésirables pouvant migrer à travers la matrice du polymère (*e.g.* odeurs nauséabondes, espèces toxiques).

Néanmoins, comme décrit dans les études préliminaires évoquées précédemment, l'élaboration de nouvelles structures (*e.g.* systèmes hautement conjugués, greffage de groupements appropriés) pourrait permettre l'accès à des caractéristiques photochimiques novatrices (*e.g.* $400 \leq \lambda_{\max} \leq 800$ nm, ϵ très élevé). Cette démarche, associée à la catalyse photoredox, mêlerait plusieurs aspects qui seraient bénéfique aussi bien pour le domaine de la science des matériaux que celui de la synthèse organique. L'emploi de sources d'irradiation douce telles que la lumière du soleil, les LEDs, les diodes lasers ou les ampoules de fluorescence verte vise à proposer une alternative à l'utilisation de lampe à mercure UV conventionnelles potentiellement nuisibles à l'environnement et à la santé des manipulateurs. De plus, l'aspect catalytique vise à optimiser la productivité tout en minimisant les quantités de produits, à haute valeur ajoutée, introduites dans les formulations des résines.

L'objectif de ce travail s'inscrit dans cet axe de recherche et vise à synthétiser diverses séries de photoamorceurs, au sens large du terme, exclusivement organiques. Afin d'évaluer l'efficacité des composés synthétisés pour la photopolymérisation, ce projet a été mené dans le cadre d'un programme de recherche financé par l'ANR et impliquant le professeur J. Lalevée de l'Institut des Sciences des Matériaux de Mulhouse et la société « Photon & Polymers ».

Pour assurer le bon fonctionnement du photoamorçage, les photoamorceurs synthétisés devront répondre aux critères suivants :

- Ils devront présenter une forte absorption dans le domaine d'émission de la source d'irradiation utilisée.
- Les états excités singulet et triplet devront avoir une courte durée de vie (*i.e.* quelques nano- ou microsecondes) afin d'éviter leurs désactivations par l'oxygène ou le monomère.
- Les espèces actives issues des états excités devront être produites avec un rendement quantique aussi élevé que possible et être réactives vis-à-vis du monomère.

Afin de respecter ce cahier des charges, nous nous sommes intéressés à la synthèse de photoamorceurs intégrant un chromophore naphthalimide ou dicétopyrrolopyrrole, connus pour leurs fortes propriétés d'absorption dans le domaine du visible.

1.4.1 Photoamorceurs à chromophore naphthalimide

Les groupes de J. Lalevée et de D. Gigmes ont récemment reporté plusieurs dérivés de naphthalimide et d'anhydride naphthalique sensibles à la lumière bleue (*e.g.* diodes lasers, LEDs) capables d'amorcer efficacement des réactions de photopolymérisation cationiques et radicalaires.^[82-84] Encouragés par ces résultats prometteurs, nous avons souhaité améliorer les performances de cette famille de composés et mieux appréhender les processus associés à l'excitation de ce chromophore en proposant quatre nouvelles séries de photoamorceurs pouvant opérer selon différents mécanismes.

L'originalité de ce travail porte tout d'abord sur la mise au point d'une première série de composés opérant à travers un mécanisme de type II monocomposant (figure 1.23). L'analyse des données de la littérature nous a permis, d'une part, de constater que l'association du photoamorceur et du co-amorceur au sein d'une même structure permettait d'obtenir des systèmes plus efficaces et mieux adaptés et, d'autre part, que l'emploi de ce type de structure dans le visible n'avait jamais été décrit. Notre stratégie consiste donc à greffer une amine tertiaire sur deux positions bien distinctes de différents chromophores naphthalimides afin d'évaluer aussi bien l'influence de l'agencement de l'amine tertiaire que l'effet des substituants sur les résultats en photopolymérisation.

L'effet de la taille de la chaîne carbonée qui sépare le chromophore de l'amine tertiaire, lorsque celle-ci est placée sur l'atome d'azote de la fonction imide, a aussi été évalué.

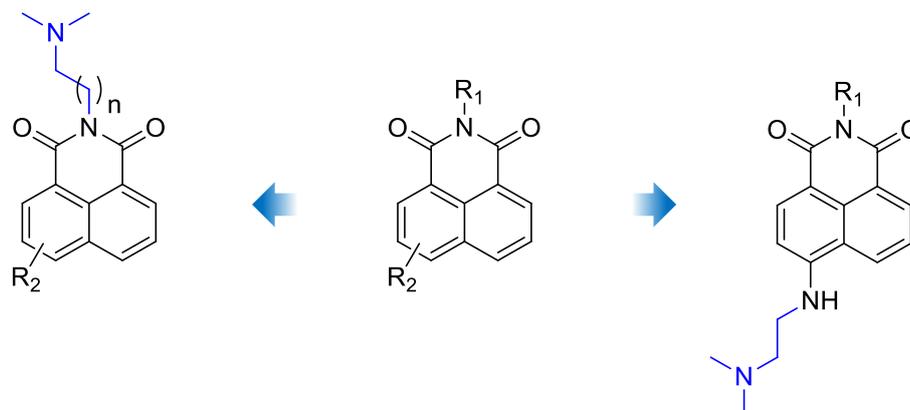


Figure 1.23 : Photoamorçeurs de type II monocomposant, intégrant un chromophore naphthalimide, envisagés

Par la suite, nous nous sommes aussi intéressés à la synthèse de trois nouvelles séries de composés dérivés de photoamorçeurs conventionnels performants dans le domaine de l'UV (figure 1.24). Notre stratégie consiste, ici, à greffer directement ou par l'intermédiaire d'un cycle aromatique le chromophore naphthalimide sur la camphorquinone (*i.e.* photoamorçeur de type II), l'Irgacure 1173 (*i.e.* photoamorçeur de type Norrish I) ou sur un sel d'iodonium, connu pour amorcer une réaction de polymérisation cationique. Un décalage des maximums d'absorption des photoamorçeurs est attendu avec le souhait d'obtenir des réactivités similaires à celles observées dans le domaine de l'UV.

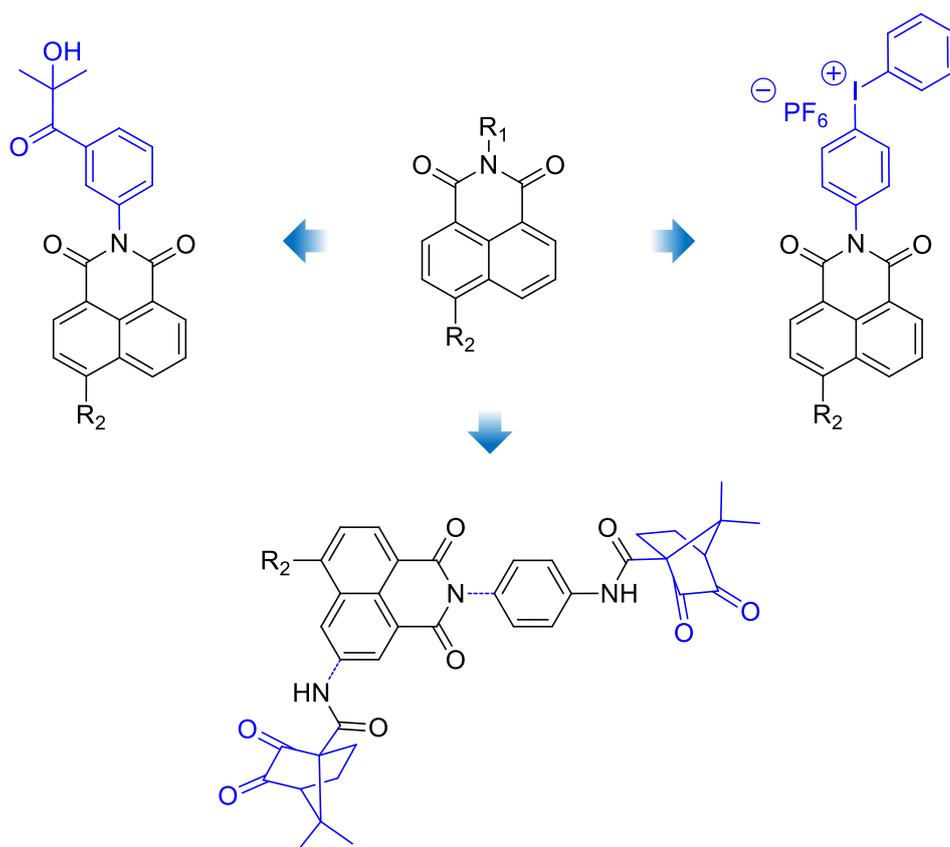


Figure 1.24 : Composés dérivés de photoamorceurs conventionnels UV, intégrant un chromophore naphthalimide, envisagés

1.4.2 Photoamorceurs à chromophore dicétopyrrolopyrrole

Dans un second temps, nous nous sommes tournés vers la synthèse d'une autre famille de molécules basée sur des motifs dicétopyrrolopyrroles. Les dicétopyrrolopyrroles ont l'avantage de posséder de très bonnes propriétés d'absorption fortement décalées vers le rouge. De plus, la présence d'un centre de symétrie sur ce type de structure permet une difonctionnalisation et donc potentiellement de multiplier par deux la production d'espèces actives.

De la même manière que pour les naphthalimides, nous nous sommes tout d'abord intéressés à synthétiser des photoamorceurs de type II monocomposant (figure 1.25). Notre méthode consiste à greffer deux amines tertiaires sur les deux azotes des fonctions lactames toujours en faisant varier la taille de la chaîne carbonée. Deux sites actifs de productions de radicaux seraient alors formés au sein d'une même molécule. Afin de moduler la gamme d'absorption de nos photoamorceurs, nous nous sommes aussi intéressés à l'introduction de différents groupements aromatiques.

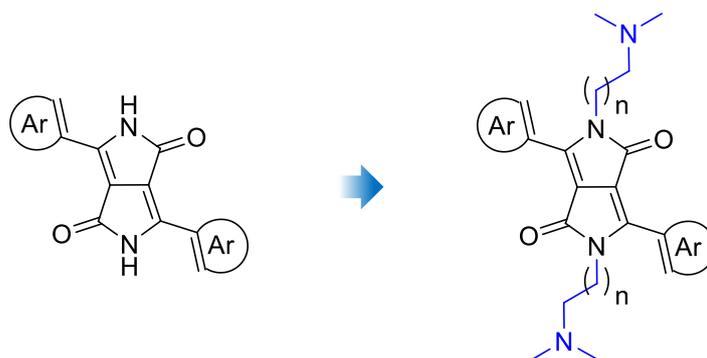


Figure 1.25 : Photoamorceurs de type II monocomposant, intégrant un chromophore dicétyrrolopyrrole, envisagés

Enfin, pour clore cette famille de composés nous nous sommes dirigés vers la synthèse d'un dérivé d'oxyde de diphenylphosphine à chromophore dicétyrrolopyrrole (figure 1.26). Pour atteindre cet objectif, nous avons d'abord choisi de greffer deux chaînes alkyles sur les deux atomes d'azote des fonctions lactames pour augmenter la solubilité du composé lors de sa synthèse et dans les résines photopolymérisables. En effet, nous verrons que si les atomes d'azote des fonctions lactames ne sont pas substitués, ces composés sont caractérisés par une très faible solubilité. Puis, un motif oxyde de diphenylphosphine sera introduit sur chaque cycle aromatique, situé en périphérie. Deux radicaux phosphinoyles, connus pour leur forte réactivité en photopolymérisation radicalaire envers les monomères acrylates, pourraient alors être formés selon un mécanisme de type Norrish I.

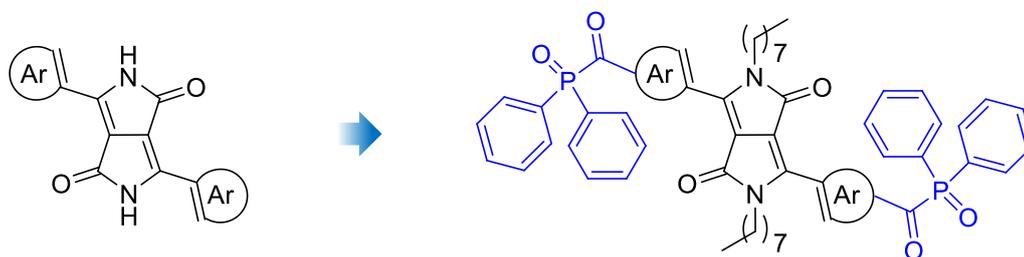


Figure 1.26 : Photoamorceur de type Norrish I dérivé d'oxyde de diphenylphosphine, intégrant un chromophore dicétyrrolopyrrole, envisagé

1.5 Bibliographie

- [1] J. P. Fouassier, J. Lalevée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2012**.
- [2] S. Chatani, C. J. Kloxin, C. N. Bowman, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 2187–2201.
- [3] R. G. W. Norrish, G. Porter, *Nature* **1949**, *164*, 658.
- [4] T. H. Maaiman, *Nature* **1960**, *187*, 493.
- [5] B. M. Monroe, G. C. Weed, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 435–448.
- [6] H. F. Gruber, *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 953–1044.
- [7] H. J. Hageman, *Prog. Org. Coatings* **1985**, *13*, 123–150.
- [8] C. H. Bamford, R. G. W. Norrish, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1504–1511.
- [9] Y. Yagci, S. Jockusch, N. J. Turro, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6245–6260.
- [10] N. K. Shrestha, E. J. Yagi, Y. Takatori, A. Kawai, Y. Kajii, K. Shibuya, K. Obi, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1998**, *116*, 179–185.
- [11] J. Hutchison, M. C. Lambert, A. Ledwith, *Polymer (Guildf)*. **1973**, *14*, 250–254.
- [12] D. Kim, J. W. Stansbury, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2009**, *47*, 887–898.
- [13] G. J. Kavarnos, N. J. Turro, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 401–449.
- [14] Y. Wang, X. Jiang, J. Yin, *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 437–447.
- [15] Y. Wen, X. Jiang, J. Yin, *Polym. Eng. Sci.* **2009**, *49*, 1608–1615.
- [16] N. S. Allen, E. Lam, E. M. Howells, P. N. Green, A. Green, F. Catalina, C. Penado, *Eur. Polym. J.* **1990**, *26*, 1345–1353.
- [17] N. S. Allen, E. Lam, J. L. Kotecha, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1990**, *54*, 367–388.
- [18] G. Ullrich, D. Herzog, R. Liska, P. Burtscher, N. Moszner, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2004**, *42*, 4948–4963.
- [19] L. Cokbaglan, N. Arsu, Y. Yagci, S. Jockusch, N. J. Turro, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2649–2653.
- [20] M. Aydin, N. Arsu, Y. Yagci, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 718–723.
- [21] F. Karasu, N. Arsu, Y. Yagci, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *103*, 3766–3770.

- [22] M. Aydin, N. Arsu, Y. Yagci, S. Jockusch, N. J. Turro, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4133–4138.
- [23] Y. Yagci, *Macromol. Symp.* **2006**, *240*, 93–101.
- [24] J.-D. Cho, J.-W. Hong, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *97*, 1345–1351.
- [25] M. Sangermano, G. Malucelli, R. Bongiovanni, A. Priola, U. Annby, N. Rehnberg, *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 655–659.
- [26] C. Decker, M. K., *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1990**, *28*, 3429–3443.
- [27] S. I. Schlesinger, *Polym. Eng. Sci.* **1974**, *14*, 513–515.
- [28] M. Marek, L. Toman, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **1973**, *42*, 339–343.
- [29] L. Toman, M. Marek, J. Jokl, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1974**, *12*, 1897–1903.
- [30] B. Klingert, M. Riediker, A. Roloff, *Comments Inorg. Chem.* **1988**, *7*, 109–138.
- [31] J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *Macromolecules* **1977**, *10*, 1307–1315.
- [32] Z. Gomurashvili, J. V. Crivello, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1187–1197.
- [33] Y. Yagci, W. Schnabel, *Makromol. Chemie Macromol. Symp.* **1988**, *13/14*, 161–174.
- [34] J. V Crivello, *Adv. Polym. Sci.* **1984**, *62*, 1–48.
- [35] J. V Crivello, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1999**, *37*, 4241–4254.
- [36] D. F. Eaton, *Adv. Photochem.* **1986**, *13*, 427–487.
- [37] J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1978**, *16*, 2441–2451.
- [38] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259–271.
- [39] J. . Fouassier, X. Allonas, D. Burget, *Prog. Org. Coatings* **2003**, *47*, 16–36.
- [40] P. Xiao, J. Zhang, F. Dumur, M. A. Tehfe, F. Morlet-Savary, B. Graff, D. Gigmes, J. P. Fouassier, J. Lalevee, *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *41*, 32–66.
- [41] Y. Bi, D. C. Neckers, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1993**, *74*, 221–230.
- [42] R. Mallavia, F. Amat-Guerri, A. Fimia, R. Sastre, *Macromolecules* **1994**, *27*, 2643–2646.

- [43] R. Popielarz, O. Vogt, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 3519–3532.
- [44] M. V. Encinas, E. Majmud, E. A. Lissi, J. C. Scaiano, *Macromolecules* **1991**, *24*, 2111–2112.
- [45] G. Oster, *Nature* **1954**, *173*, 300–301.
- [46] E. W. Nelson, T. P. Carter, A. B. Scranton, *Macromolecules* **1994**, *27*, 1013–1019.
- [47] J. V. Crivello, F. Jiang, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4858–4866.
- [48] J. P. Fouassier, A. Erddalane, F. Morlet-Savary, I. Sumiyoshi, M. Harada, M. Kawabata, *Macromolecules* **1994**, *27*, 3349–3356.
- [49] J.-P. Fouassier, J. Lalevée, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 2621–2629.
- [50] J.-P. Fouassier, D. Ruhlmann, Y. Takimoto, M. Harada, M. Kawabata, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1993**, *31*, 2245–2248.
- [51] J. P. Fouassier, E. Chesneau, *Makromol. Chemie* **1991**, *192*, 1307–1315.
- [52] D. Kim, A. Scranton, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5863–5871.
- [53] N. Zivic, M. Bouzrati-Zerelli, A. Kermagoret, F. Dumur, J.-P. Fouassier, D. Gignes, J. Lalevee, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 1617–1631.
- [54] a) H. Cano-Yelo, A. Deronzier, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1984**, 1093–1098.
b) H. Cano-Yelo, A. Deronzier, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5517–5520.
- [55] a) D. A. Nicewicz, D. W. C. MacMillan, *Science* **2008**, *322*, 77–80.
b) J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102–13.
- [56] C. Dai, J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 140–145.
- [57] J. Lalevée, N. Blanchard, M.-A. Tehfe, M. Peter, F. Morlet-Savary, J. P. Fouassier, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 917–920.
- [58] G. Zhang, I. Y. Song, K. H. Ahn, T. Park, W. Choi, *Macromolecules* **2011**, *44*, 7594–7599.
- [59] J. Lalevée, N. Blanchard, M.-A. Tehfe, M. Peter, F. Morlet-Savary, D. Gignes, J. P. Fouassier, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1986–1991.
- [60] J. Lalevée, M. Peter, F. Dumur, D. Gignes, N. Blanchard, M.-A. Tehfe, F. Morlet-Savary, J. P. Fouassier, *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17*, 15027–15031.

- [61] J. Lalevée, N. Blanchard, M.-A. Tehfe, F. Morlet-Savary, J. P. Fouassier, *Macromolecules* **2010**, *43*, 10191–10195.
- [62] D. Ruhlmann, F. Wieder, J. P. Fouassier, *Eur. Polym. J.* **1992**, *28*, 591–599.
- [63] D. Ruhlmann, J. P. Fouassier, W. Schnabel, *Eur. Polym. J.* **1992**, *28*, 287–292.
- [64] D. S. Esen, N. Arsu, J. P. Da Silva, S. Jockusch, N. J. Turro, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2013**, *51*, 1865–1871.
- [65] M.-A. Tehfe, F. Dumur, B. Graff, F. Morlet-Savary, D. Gigmes, J.-P. Fouassier, J. Lalevée, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 2313.
- [66] J. Lalevée, M.-A. Tehfe, F. Dumur, D. Gigmes, B. Graff, F. Morlet-Savary, J.-P. Fouassier, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 239–245.
- [67] M.-A. Tehfe, F. Dumur, B. Graff, J. Clément, D. Gigmes, F. Morlet-Savary, J.-P. Fouassier, J. Lalevée, *Macromolecules* **2013**, *46*, 736–746.
- [68] A. Hartwig, A. Harder, A. Lühring, Schröder. H, *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 1449–1455.
- [69] H. Mokbel, J. Toufaily, T. Hamieh, F. Dumur, D. Campolo, D. Gigmes, J. Pierre Fouassier, J. Ortyl, J. Lalevée, *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 42759.
- [70] H. Gu, K. Ren, O. Grinevich, J. H. Malpert, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4161–4164.
- [71] M. Tehfe, E. Contal, D. Gigmes, D. Bertin, M. Nechab, F. Morlet-savary, J. Fouassier, **2012**, *3*.
- [72] S. Telitel, F. Dumur, T. Faury, B. Graff, M.-A. Tehfe, D. Gigmes, J.-P. Fouassier, J. Lalevée, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 877–90.
- [73] M.-A. Tehfe, F. Dumur, B. Graff, F. Morlet-Savary, J.-P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, *Macromolecules* **2012**, *45*, 8639–8647.
- [74] M.-A. Tehfe, J. Lalevée, F. Morlet-Savary, B. Graff, N. Blanchard, J.-P. Fouassier, *Macromolecules* **2012**, *45*, 1746–1752.
- [75] M. Tehfe, J. Laleve, F. Morlet-Savary, B. Graff, N. Blanchard, J.-P. Fouassier, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 198–203.
- [76] J. E. Anthony, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 15–18.
- [77] D. S. Chung, J. W. Park, J. Park, D. Moon, G. H. Kim, H. Lee, D. H. Lee, H.

- Shim, S. Kwon, C. E. Park, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 524–530.
- [78] O. L. Griffith, A. G. Jones, J. E. Anthony, D. L. Lichtenberger, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 13838–13845.
- [79] F. Bureš, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 58826–58851.
- [80] M.-A. Tehfe, F. Dumur, B. Graff, F. Morlet-Savary, D. Gigmes, J.-P. Fouassier, J. Lalevéé, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 3866–3875.
- [81] M.-A. Tehfe, F. Dumur, B. Graff, F. Morlet-savary, J.-P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevéé, *Macromolecules* **2013**, *46*, 3761–3770.
- [82] P. Xiao, F. Dumur, M. Frigoli, M.-A. Tehfe, B. Graff, J. P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevéé, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 5440.
- [83] P. Xiao, F. Dumur, B. Gra, D. Gigmes, J. P. Fouassier, J. Laleve, *Macromolecules* **2014**, *47*, 601–608.
- [84] P. Xiao, F. Dumur, B. Graff, D. Gigmes, J. P. Fouassier, J. Lalevéé, *Macromolecules* **2013**, *46*, 7661–7667.

Chapitre 2:

Synthèse de photoamorceurs dérivés de chromophores de type naphthalimide

2.1 Rappel bibliographique sur le chromophore naphthalimide	55
2.2 Synthèse et étude de photoamorceurs de type II monocomposant.....	60
2.2.1 Synthèse des dérivés de naphthalimide	61
2.2.2 Etude de la modification du motif naphtalène et de la fonction imide des dérivés de 1,8-naphthalimide par spectroscopie d'absorption UV-visible	72
2.2.3 Efficacité pour un procédé de photopolymérisation radicalaire	76
2.2.4 Etude mécanistique	80
2.3 Synthèse et étude de nouveaux photoamorceurs par modification de photoamorceurs UV conventionnels	88
2.3.1 Ingénierie moléculaire autour de la camphorquinone : diverses stratégies de greffage d'un photoamorceur de type II	88
2.3.2 Ingénierie moléculaire autour d'un photoamorceur de type Norrish I : L'Irgacure 1173	103
2.3.3 Synthèse et étude d'un nouveau sel d'iodonium pour la photopolymérisation cationique.....	111
2.4 Conclusion	125
2.5 Bibliographie	126

Le deuxième chapitre de ce manuscrit porte sur la synthèse et l'étude de photoamorceurs de type naphthalimide. Nous présenterons, tout d'abord, les caractéristiques physicochimiques du chromophore naphthalimide et son utilisation dans le domaine de la photopolymérisation. Nous aborderons ensuite l'élaboration d'une première série de composé opérant à travers un mécanisme de type II monocomposant. Enfin, nous terminerons ce chapitre par la synthèse et l'étude de trois nouvelles séries de composés dérivés de photoamorceurs conventionnels performants dans le domaine de

l'UV (*i.e.* la camphorquinone, l'Irgacure 1173 et l'hexafluorophosphate de diphényliodonium).

Les travaux décrits dans ce chapitre ont fait l'objet de trois publications :

- J. Zhang, N. Zivic, F. Dumur, P. Xiao, B. Graff, J. P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, *Polymer*, **2014**, 55, 6641-6648.
- J. Zhang, N. Zivic, F. Dumur, P. Xiao, B. Graff, D. Gigmes, J. P. Fouassier, J. Lalevée, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2015**, 53, 445-451.
- N. Zivic, M. Bouzrati-Zerrelli, S. Villotte, F. Morlet-Savary, C. Dietlin, F. Dumur, D. Gigmes, J. P. Fouassier, J. Lalevée, *Polym. Chem.*, **2016**, 7, 5873-5879.

2.1 Rappel bibliographique sur le chromophore naphthalimide

Le 1,8-naphthalimide et ses dérivés forment une famille de colorants organiques fluorescents.^[1] La structure de ce type de composés est principalement basée sur un motif naphthalène fonctionnalisé en position 1 et 8 pour former un imide cyclique (figure 2.1). En raison de leurs propriétés photophysiques remarquables (*e.g.* ϵ_{\max} élevé, rendement quantique de fluorescence élevé), les dérivés de naphthalimide sont de plus en plus étudiés et trouvent des applications potentielles dans de nombreux domaines tels que la coloration de polymères, les diodes électroluminescentes organiques (« *Organic Light-Emitting Diodes* » ou OLEDs), les marqueurs de fluorescence en biologie, les écrans à cristaux liquides et les sondes à ions.^[2-6]

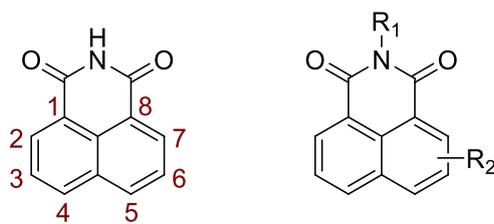


Figure 2.1 : 1,8-Naphtalimide et sa numérotation à gauche. Structure générale des dérivés de 1,8-naphtalimide à droite

Les propriétés d'absorption et de fluorescence des dérivés de naphthalimide se situent dans le domaine de l'UV et du visible, généralement entre 330 nm et 450 nm pour l'absorption et entre 370 nm et 560 nm pour la fluorescence.^[7] Par ailleurs, elles peuvent aisément être modulées par fonctionnalisation du motif naphthalène ou de la fonction imide avec divers groupements de natures différentes.^[8] Par exemple, la fonctionnalisation du motif naphthalène en position 4 avec une fonction amine, forme avec le système π et le groupement imide un effet « *push-pull* » (section 1.3.2.2) et conduit, à l'état excité, à un transfert de charge intramoléculaire (« *Intramolecular Charge Transfer* » ou ICT) (figure 2.2).^[9] Ce transfert de charge est alors responsable des bandes d'absorption et d'émission qui se situent dans le domaine du visible aux alentours de 430 nm et 520 nm, respectivement. En revanche, si la fonctionnalisation est effectuée en position 2 ou 3 par la même fonction amine, un effet hypsochrome et une diminution de l'intensité des spectres d'absorption et de fluorescence sont observés. En effet, lorsque l'amine est en position 2, l'effet « *push-pull* » est plus faible que lorsque celle-ci est en

position 4. Ceci s'explique par une délocalisation des électrons moins importante. En ce qui concerne la fonctionnalisation par l'amine en position 3, le transfert de charge est encore plus faible du fait qu'aucune forme mésomère n'est possible, et que seul un effet inductif est présent. Une fonctionnalisation judicieuse avec divers groupements électrodonneurs et sur différentes positions peut ainsi permettre de cibler un vaste choix de longueurs d'onde.

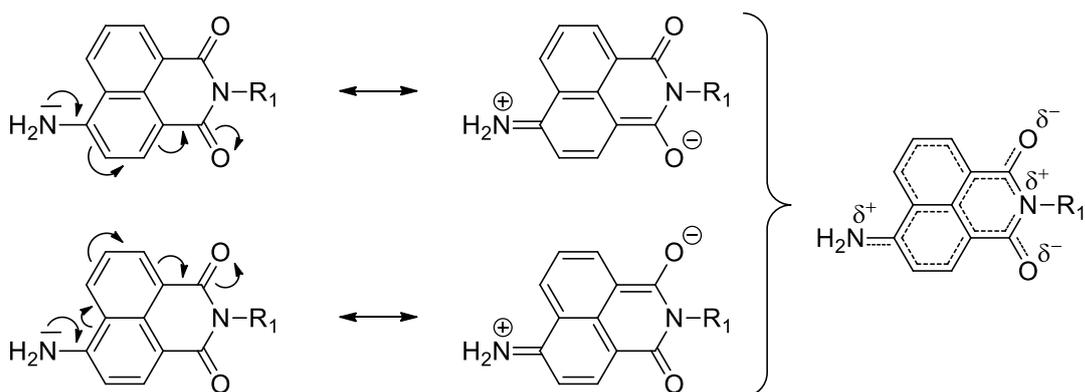


Figure 2.2 : Représentation schématique du transfert de charge intramoléculaire à l'état excité d'un dérivé de 4-amino-1,8-naphtalimide induit par un effet « push-pull »

Outre les très bonnes propriétés photophysiques des dérivés de 1,8-naphtalimide, l'accès à ces composés se fait facilement en condensant une amine primaire sur un anhydride naphthalique (schéma 2.1).^[10] De plus, selon la nature du groupement choisi, la fonctionnalisation du motif naphtalène peut être menée avant ou après la réaction de condensation. Dans la plupart des cas, elle s'effectue selon une substitution électrophile aromatique en position 3 et une substitution nucléophile aromatique en position 2 et 4.

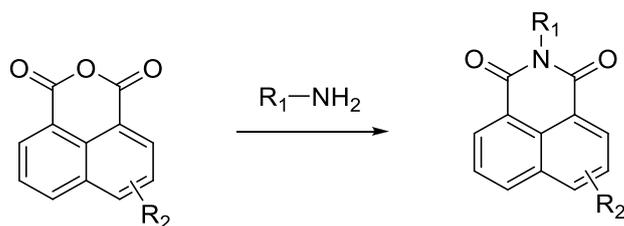


Schéma 2.1 : Voie générale de synthèse des dérivés de naphtalimide

L'ensemble de ces caractéristiques a donc récemment incité les groupes de J. Lalevée et de Didier Gigmes à employer les dérivés de naphtalimide, pour amorcer une réaction de photopolymérisation dans le domaine du visible, en proposant trois nouvelles séries de photoamorceurs. Ces composés ont alors représenté les premiers exemples de photoamorceurs construits sur une structure de type naphtalimide.

La première série correspond à deux dérivés de naphthalimide sur lesquels l'atome d'azote de la fonction imide est fonctionnalisé avec un groupement isobutyle. L'objectif ici est d'assurer une solubilité aux composés dans la résine. De plus, afin de pallier aux problèmes de migration du photoamorceur à travers la matrice réticulée (section 1.2.1.3), la position 4 est substituée par une fonction polymérisable (figure 2.3). Ces deux dérivés de naphthalimide sont, de par leurs maximums d'absorption à 409 nm pour MANA_1 et à 360 nm pour MANA-2, capables d'amorcer une réaction de polymérisation sous l'irradiation d'une lampe halogène ou de diodes lasers centrées à 405 et 457 nm. En présence d'une amine tertiaire seule (*i.e.* co-amorceur), ou d'une amine tertiaire (*i.e.* DE) couplée à un halogénure de phénacyle (*i.e.* AE), ces composés peuvent amorcer la polymérisation radicalaire d'une résine acrylate, en se comportant respectivement comme un photoamorceur de type II ou un photosensibilisateur. De plus, ces composés peuvent également amorcer une réaction de polymérisation d'une résine époxyde par voie cationique en présence d'Iod seul (*i.e.* AE), ou d'Iod couplé à du NVK (*i.e.* DE). Il est à noter que la proportion de ces photoamorceurs susceptibles de migrer s'est révélée inférieure à 0,02 %. Cette quantité infime a été mesurée par spectroscopie UV-visible sur un matériau photoréticulé obtenu au préalable à partir d'un mélange de résines acrylate et époxyde. Ce résultat démontre clairement la pertinence d'intégrer une fonction polymérisable sur le photoamorceur.

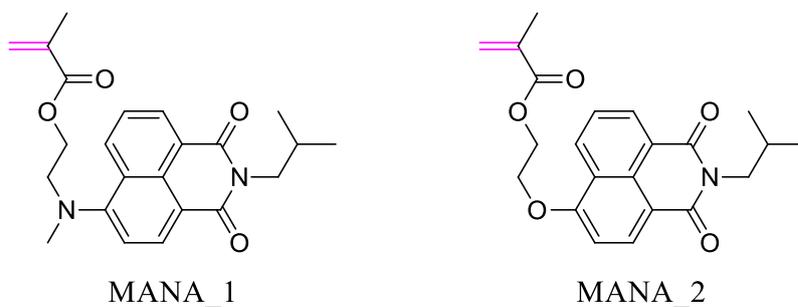


Figure 2.3 : Structures de dérivés de naphthalimide possédant une fonction polymérisable (==)

La deuxième série repose sur l'extension de la conjugaison de la benzophénone, photoamorceur de type II (section 1.2.1.2). Pour atteindre cet objectif, l'extension de la conjugaison a été réalisée par formation d'une fonction imidazole qui relie, à la fois, la benzophénone et la partie naphthalimide (figure 2.4). Un système hautement conjugué est alors formé et conduit, par conséquent, à des maximums d'absorption à des longueurs d'onde de 382 nm pour BPD1, 418 nm pour BPD2 et 506 nm pour BPD3. En matière de

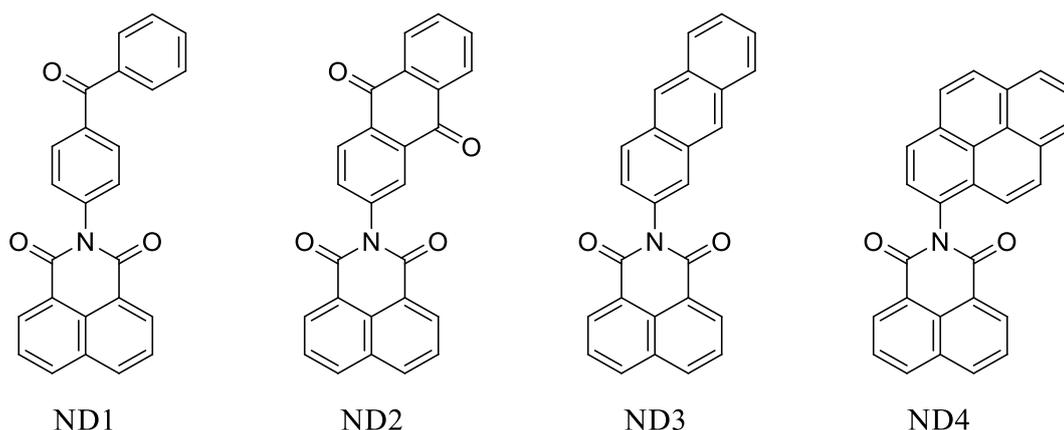


Figure 2.5 : Structures de photoamorceurs de type II/photosensibilisateurs dérivés de naphthalimide

Pour résumer, les dérivés de naphthalimide présentent un potentiel intéressant en tant que photoamorceur. Tout d'abord, comme nous l'avons vu précédemment, ils peuvent se comporter comme photoamorceur de type II bicomposant lorsqu'ils sont associés à une amine tertiaire. Néanmoins, à travers ce système, ils conduisent à des taux de conversion (*i.e.* ~ 20 %) qui ne permettent pas leurs utilisations pour des applications en photopolymérisation. De ce fait, notre premier objectif consiste à greffer, de manière covalente, une amine tertiaire sur le chromophore naphthalimide. Cette méthode devrait permettre d'améliorer les performances en facilitant le transfert d'hydrogène par réaction intramoléculaire. De plus, en comparaison avec MANA_1 et MANA_2, ce greffage permettrait, non seulement, de limiter les espèces extractibles provenant du photoamorceur mais aussi de simplifier la formulation de la résine photoréticulable en diminuant le nombre de réactifs.

Nous avons vu également, qu'il est possible d'étendre dans le domaine du visible les propriétés d'absorption de photoamorceurs de type II/photosensibilisateurs en leur greffant des structures de type naphthalimide. Cependant, une augmentation de la conjugaison ou une fonctionnalisation du motif naphthalène est alors nécessaire pour atteindre ce but. Par conséquent, afin de proposer des structures plus performantes, notre second objectif consiste à greffer des dérivés de naphthalimide, judicieusement fonctionnalisés, sur des photoamorceurs efficaces dans le domaine de l'UV et à étudier leur capacité à les photosensibiliser. Parmi les photoamorceurs UV conventionnels, la camphorquinone (*i.e.* photoamorceur de type II), l'irgacure 1173 (*i.e.* photoamorceur de type Norrish I), et l'hexafluorophosphate de diphenyliodonium ont été choisis pour effectuer ce greffage (*i.e.* photoamorceur pour la polymérisation cationique).

Ce chapitre, structuré en deux parties, porte sur la synthèse et l'étude de deux types de photoamorceurs. Nous aborderons, d'une part, les dérivés de naphthalimide de type II monocomposant, puis nous discuterons des nouveaux photoamorceurs obtenus par modification de photoamorceurs UV conventionnels.

2.2 Synthèse et étude de photoamorceurs de type II monocomposant

Même si le concept du photoamorceur de type II monocomposant a déjà été décrit précédemment (section 1.2.1.3), les enjeux autour de cette problématique sont brièvement rappelés ci-dessous.

Typiquement, le photoamorceur de type II monocomposant combine au sein de la même molécule le photoamorceur (*i.e.* le chromophore) et le co-amorceur. Ainsi, le transfert d'hydrogène peut être favorisé par réaction intramoléculaire et ce même à très faible concentration. De plus, lorsque la partie co-amorçante réagit avec le monomère, le chromophore qui est relié au co-amorceur, se lie également de manière covalente avec le monomère. Par conséquent, le photoamorceur ne peut plus migrer à travers la matrice lorsque la réaction de polymérisation est terminée (figure 2.6).

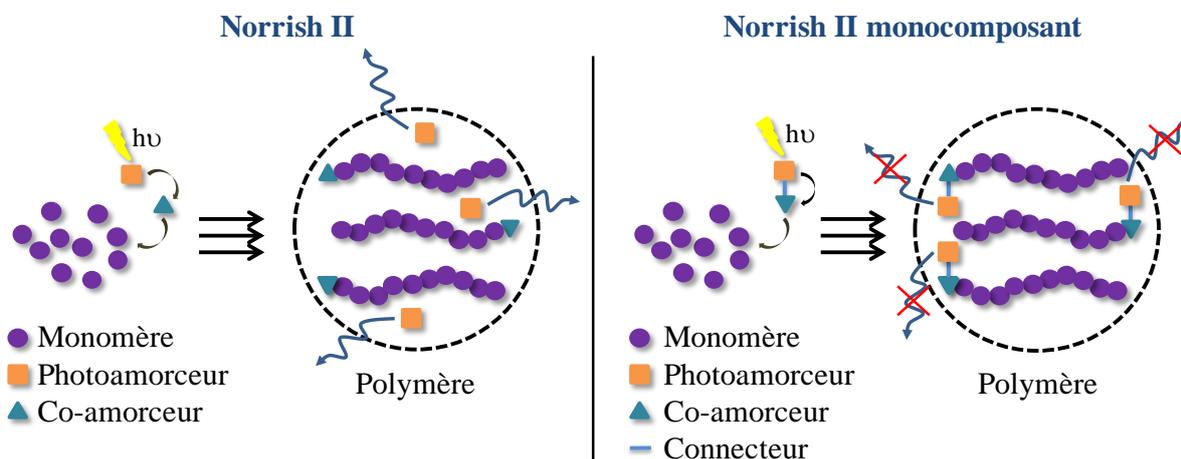


Figure 2.6 : Représentation schématique d'un processus de type II à gauche et de type II monocomposant à droite

Notre objectif consiste donc à relier un co-amorceur sur une structure de type naphthalimide au moyen d'un connecteur (figure 2.7). Pour se faire, une amine tertiaire a été sélectionnée pour jouer le rôle du co-amorceur. En ce qui concerne le connecteur,

notre choix s'est tourné vers une chaîne aliphatique afin d'assurer une bonne flexibilité au co-amorceur. Par ailleurs, deux positions de greffage ont été choisies. Plus précisément, l'une est la position *N*-imide, et l'autre, la position 4 du motif naphtalène. L'introduction du co-amorceur sur l'atome d'azote de la fonction imide permet de laisser libre la fonctionnalisation du motif naphtalène. A l'inverse, l'introduction du co-amorceur en position 4 du motif naphtalène permet de laisser libre la fonctionnalisation de l'atome d'azote de la fonction imide. Ainsi l'agencement de l'amine tertiaire et l'effet des substituants sur les propriétés d'absorption pourront être étudiés.

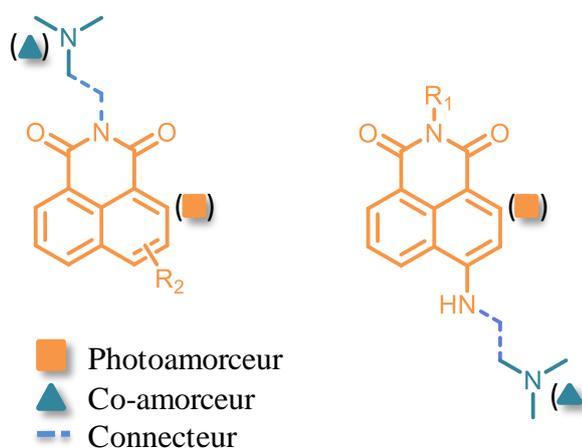


Figure 2.7 : Stratégie adoptée pour greffer le co-amorceur sur la structure de type naphthalimide

2.2.1 Synthèses des dérivés de naphthalimide

Les synthèses des structures envisagées pour les dérivés de naphthalimide seront divisées en deux parties selon la position du co-amorceur (*i.e.* l'amine tertiaire) sur le chromophore naphthalimide. La première partie décrira les synthèses des dérivés possédant le co-amorceur sur l'atome d'azote de la fonction imide tandis que la deuxième partie concernera les synthèses des dérivés possédant le co-amorceur en position 4 sur le motif naphtalène.

De plus, divers groupements seront greffés sur le naphthalimide afin d'optimiser ses propriétés d'absorption dans le visible et augmenter la formation d'espèces actives. Plus précisément, nous avons aussi bien greffé des groupements électrodonneurs et attracteurs, que des fonctions favorisant la conjugaison.

Nous avons également fait varier le nombre de fonctions co-amorçantes et/ou de chromophores au sein d'une même structure dans l'espoir d'exacerber respectivement la production de radicaux et les performances d'absorption de nos photoamorceurs.

Enfin, la taille du connecteur a été modulée dans le but d'évaluer son effet sur l'éventuel transfert d'hydrogène intramoléculaire.

2.2.1.1 Les dérivés présentant le co-amorceur en position *N*-imide : les dérivés de *N*-((diméthylamino)alkyl)-1,8-naphtalimide

Les structures envisagées pour cette série de dérivés de naphthalimide possèdent le co-amorceur sur l'atome d'azote de la fonction imide (figure 2.8). Afin de moduler les propriétés d'absorption de nos photoamorceurs, nous avons greffé divers groupements sur le motif naphtalène. Dans un premier temps, (i) nous avons entrepris la fonctionnalisation de la position 3 avec un groupement nitro (*i.e.* groupement électroattracteur) ou une fonction amine (*i.e.* groupement électrodonneur). Dans un second temps, (ii) nous avons également fonctionnalisé la position 4 avec divers groupements électrodonneurs tels que l'hexylamine, la pipéridine, l'octylthiol, la morpholine ainsi qu'un groupement amino. Enfin, (iii) nous avons tenté d'augmenter la conjugaison en remplaçant le motif naphtalène par un noyau anthracène. Par ailleurs, dans le but d'augmenter la production de radicaux en favorisant les réactions intramoléculaires, (iv) nous nous sommes penchés sur les synthèses de dérivés possédant une chaîne aliphatique à 3 et 4 carbones entre le co-amorceur et le chromophore.

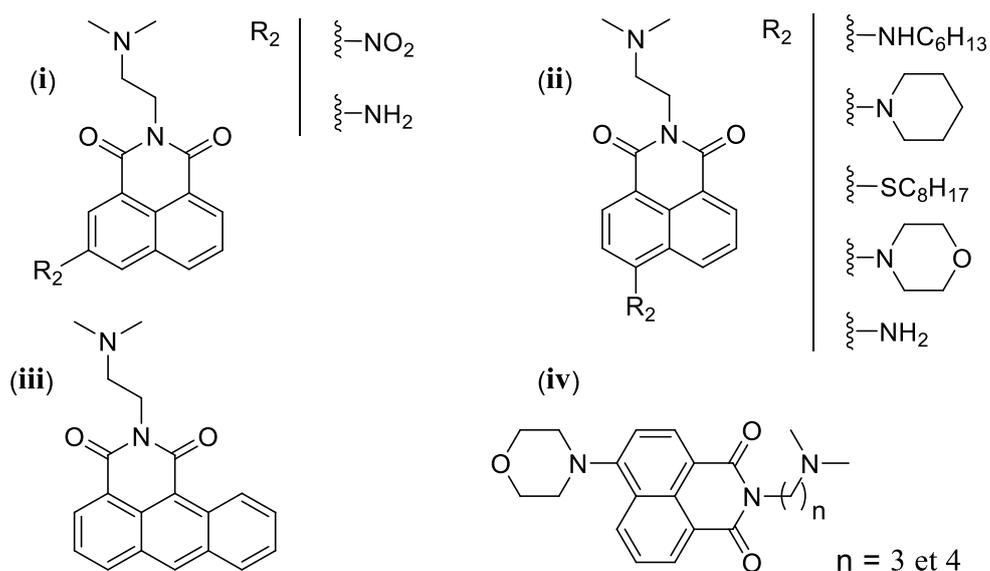


Figure 2.8 : Structures des dérivés de *N*-((diméthylamino)alkyl)-1,8-naphtalimide ciblées

i. Synthèse des dérivés de *N*-((diméthylamino)éthyl)-1,8-naphthalimide substitués en position 3

Les composés, substitués en position 3 sur le motif naphthalène, ciblés sont déjà reportés. Leur synthèse ne représente donc pas un défi mais l'obtention de ces composés est nécessaire pour établir des corrélations structures-performances.

Les dérivés de 1,8-naphthalimide substitués en position 3 sur le motif naphthalène et comportant le co-amorceur sur l'atome d'azote de la fonction imide ont été préparés en deux étapes pour le composé **2a** et en trois étapes pour le composé **2b** à partir de l'anhydride 1,8-naphthalique commercial selon les procédures décrites dans la littérature.^[11,12] Une première étape de nitration a permis d'obtenir l'intermédiaire **1a** avec un rendement de 56 % (schéma 2.2). Celui-ci sera utile à la synthèse des deux adduits envisagés lors de ce travail de thèse.

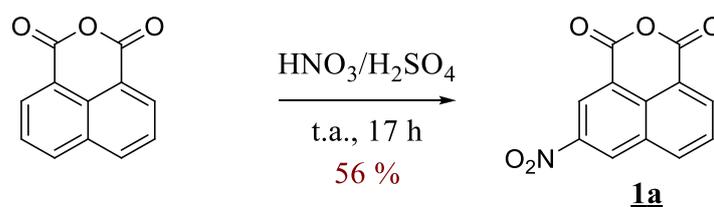
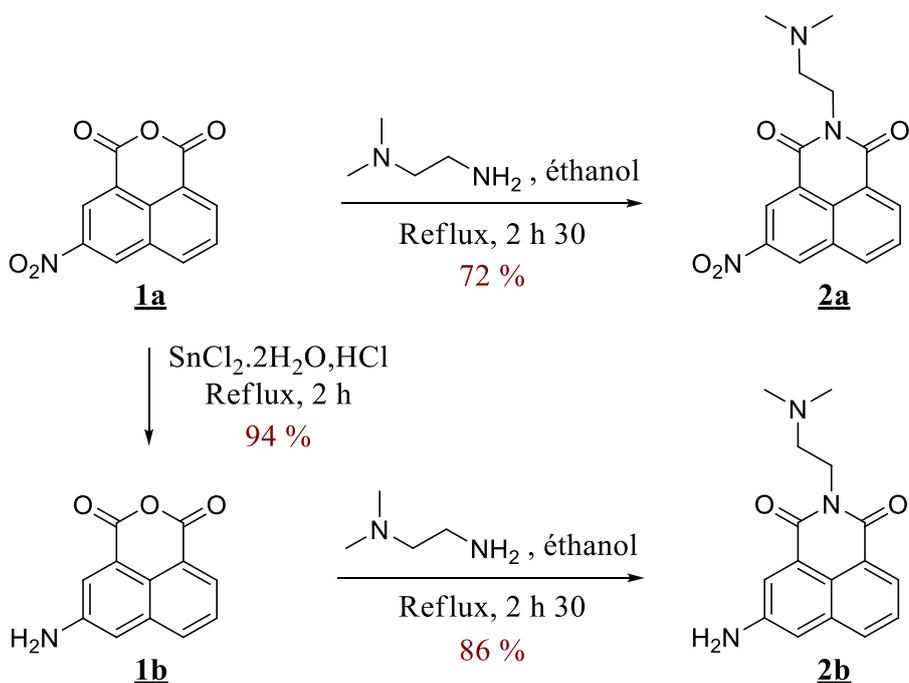


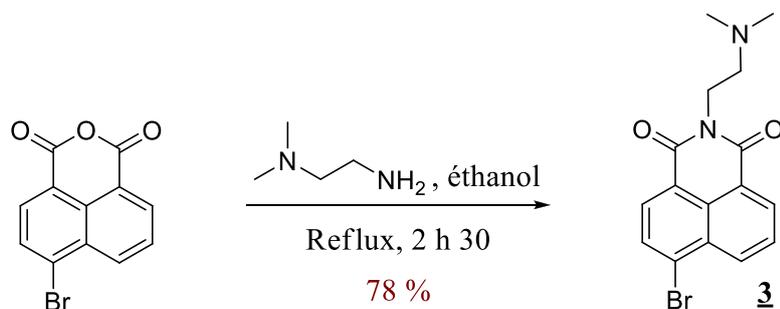
Schéma 2.2 : Synthèse de l'intermédiaire **1a**

Suite à une réduction de la fonction nitro de l'intermédiaire **1a**, le composé **1b** a été obtenu avec un rendement de 94%. Enfin, les composés **1a** et **1b** ont permis d'obtenir par réaction de condensation en présence de *N,N*-diméthyléthylènediamine (*i.e.* la fonction co-amorçante) les composés **2a** et **2b** avec des rendements respectifs de 72 % et 86 %. Deux dérivés de 1,8-naphthalimide, dont l'un possède un groupement électrodonneur et l'autre un groupement électroattracteur en position 3 sur le noyau naphthalène, ont alors été obtenus avec des rendements globaux respectifs de 40 et 45 % (schéma 2.3).



ii. Synthèse des dérivés de *N*-((diméthylamino)éthyl)-1,8-naphthalimide substitués en position 4

Les dérivés de 1,8-naphthalimide substitués en position 4, par un groupement de nature alkylthio, alkylamine ou dialkylamine, sur le motif naphtalène ont été synthétisés en deux étapes à partir de l'anhydride 4-bromo-1,8-naphthalique commercial en s'inspirant de conditions décrites dans la littérature.^[13] Une première étape de condensation a tout d'abord conduit à l'introduction de la fonction co-amorçante avec un rendement de 78 % (schéma 2.4). Cette étape a permis non seulement d'obtenir le précurseur **3** nécessaire à la synthèse de la plupart des dérivés de 1,8-naphthalimide substitués en position 4 mais aussi de modifier le groupement anhydride qui serait susceptible de réagir lors de l'étape suivante en présence d'amine.



Une réaction de substitution nucléophile aromatique a ensuite été entreprise avec l'hexylamine, la pipéridine, l'octylthiol et la morpholine, pour conduire à la formation des composés **4a**, **4b**, **4c** et **4d**, obtenus avec des rendements respectifs de 76, 82, 66 et 95 % après purification par colonne chromatographique sur gel de silice (schéma 2.5).

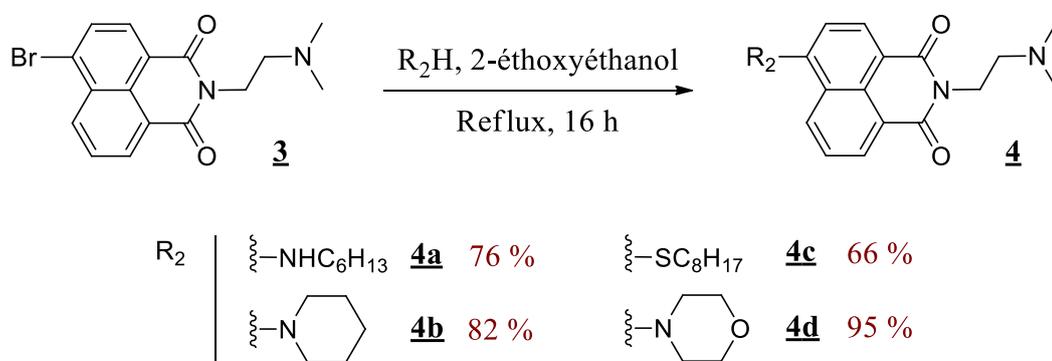


Schéma 2.5 : Synthèse des composés **4a**, **4b**, **4c** et **4d**

Le dérivé de 1,8-naphthalimide **4e** substitué en position 4 par un groupement amino peut aussi être obtenu par cette voie de synthèse en présence d'ammoniaque et de cuivre. Néanmoins le rendement de cette réaction est faible (*i.e.* 31 %).^[14] Une autre voie de synthèse a donc été envisagée pour ce composé. Celui-ci a été obtenu en trois étapes à partir du 5-nitroacénaphène commercial par ajustement d'une procédure adaptée décrite dans la littérature.^[15] Une première étape d'oxydation a permis de former le groupement anhydride avec un rendement de 61 %. Le produit final a ensuite été obtenu par une réaction de réduction de la fonction nitro de l'adduit **5a** avec un rendement de 66 % suivie d'une réaction de condensation réalisée avec un rendement de 87 % (schéma 2.6).

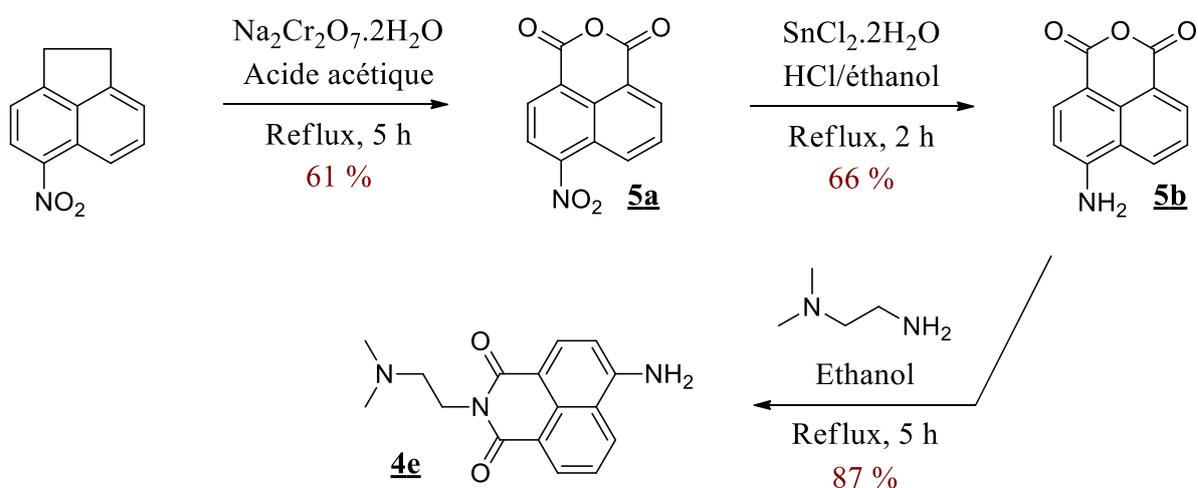


Schéma 2.6 : Synthèse du composé **4e**

iii. Augmentation de la conjugaison

L'augmentation de la conjugaison du côté du motif naphthalène a été effectuée à partir de l'anthracène en trois étapes selon une procédure décrite dans la littérature.^[16] Une première étape de double acylation de Friedel-Crafts avec le chlorure d'oxalyle, qui possède deux sites électrophiles, a permis de former la 1,2-acéanthrylènedione **6** avec un rendement de 70 % (schéma 2.7).

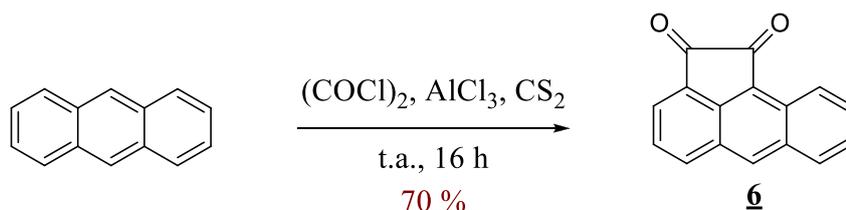


Schéma 2.7 : Synthèse de l'intermédiaire **6**

En général, la réaction suivante, permettant de former le groupement anhydride, est réalisée en deux temps par une première étape d'ouverture de cycle oxydative en présence de peroxyde d'hydrogène dans une solution de soude et une deuxième étape de cyclisation à l'aide d'anhydride acétique.^[17] Cependant, la procédure que nous avons choisie présente l'avantage de former ce groupement en une étape en présence d'oxone. Celle-ci a permis d'obtenir le composé **7** avec un rendement de 69 %. Enfin, la dernière étape a conduit à l'introduction, par une simple réaction de condensation en présence de *N,N*-diméthyléthylènediamine, de la fonction co-amorçante et ainsi à la formation du produit souhaité **8** avec un rendement de 59 % (schéma 2.8).

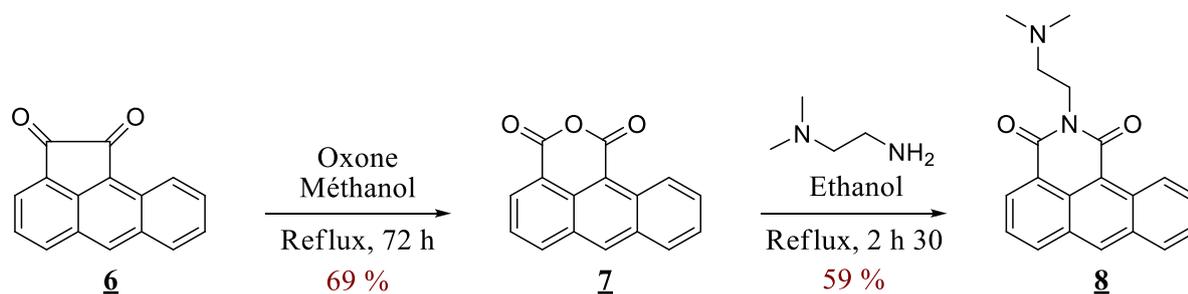


Schéma 2.8 : Synthèse du composé **8**

iv. Variation de la distance chromophore/co-amorceur

Pour clore la série sur le concept de molécules possédant la fonction co-amorçante sur l'atome d'azote de la fonction imide, deux adduits composés d'une taille de chaîne à 3 et 4 carbones entre le chromophore et le co-amorceur et un groupement morpholine en

position 4 du motif naphthalène ont été synthétisés. Selon la même procédure que pour le composé **4d**, ces deux adduits ont été obtenus par une première étape de condensation à partir de l'anhydride 4-bromo-1,8-naphthalique commercial et une deuxième étape de substitution nucléophile aromatique avec la morpholine. La première étape a permis de former le composé **9a** en présence de 3-(diméthylamino)-1-propylamine, ainsi que le composé **9b** en présence de 4-(diméthylamino)-1-butylamine avec des rendements respectifs de 89 % et 93 %. Contrairement au composé **3** qui a pu être purifié par un simple lavage à l'éthanol, l'ajout d'un ou deux carbones augmente la solubilité des composés **9a** et **9b** dans ce solvant. Ces composés ont donc été purifiés par colonne chromatographique sur gel de silice avant d'être employés dans la seconde étape pour obtenir les composés **10a** et **10b** avec des rendements quasiment quantitatifs (schéma 2.9).

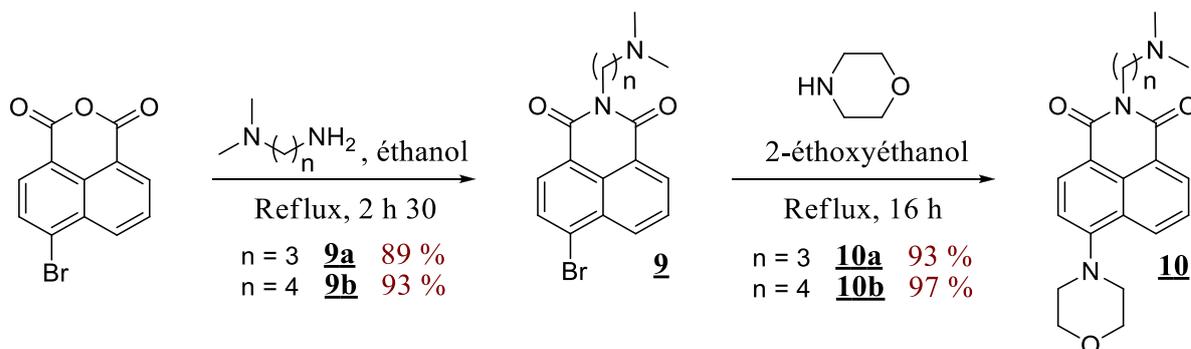


Schéma 2.9 : Synthèse des composés **10a** et **10b**

2.2.1.2 Les dérivés présentant le co-amorceur en position 4 : les dérivés de 4-(diméthylamino)éthylamino-1,8-naphthalimide

Dans cette section, nous décrivons les résultats que nous avons obtenus lorsque nous avons placé la fonction co-amorçante en position 4 sur le motif naphthalène (figure 2.9). Grâce à cette stratégie, nous avons pu évaluer l'effet de la modification de la partie imide du naphthalimide. Dans un premier temps, (i) nous avons tenté de moduler les propriétés d'absorption de nos composés en introduisant sur cette position des groupements de natures différentes comme une chaîne alkyle, un méthylbenzène ou encore un photoamorceur de type II (*i.e.* la benzophénone). Ensuite, (ii) nous nous sommes aussi penchés sur une augmentation de la conjugaison par formation d'une fonction benzimidazole. Enfin, de manière à augmenter la probabilité de former des radicaux aminoalkyles (iii) nous avons tenté de synthétiser deux photoamorceurs possédant deux fonctions co-amorçantes. Le premier possédera une fonction co-amorçante en position 4

du motif naphthalène et une sur l'atome d'azote de la fonction imide alors que le deuxième les possédera à travers deux chromophores naphthalimide reliés entre eux par une chaîne alkyle portée par l'atome d'azote des deux fonctions imides.

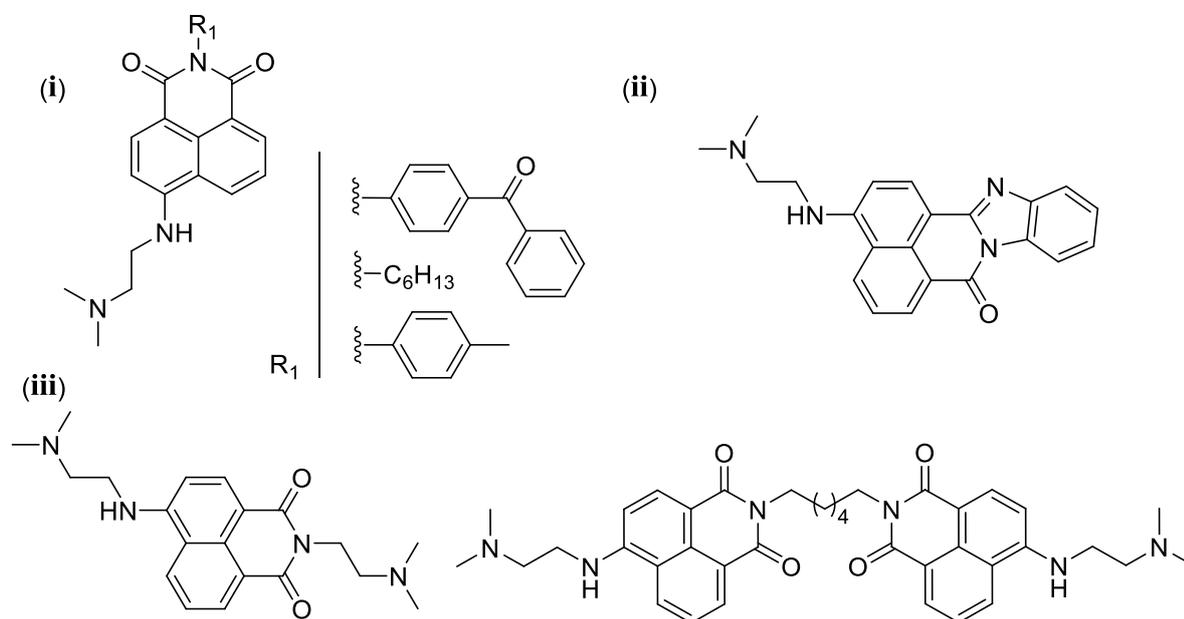


Figure 2.9 : Structures des dérivés de 4-(diméthylamino)éthylamino-1,8-naphtalimide ciblés

i. Variation de la position imide

L'obtention de dérivés de 4-(diméthylamino)éthylamino-1,8-naphtalimide avec différents groupements placés sur l'atome d'azote de la fonction imide passe également par une première étape de condensation à partir de l'anhydride 4-bromo-1,8-naphtalique commercial et une deuxième étape de substitution nucléophile aromatique. Cependant la synthèse d'un précurseur commun, possédant le co-amorceur en position 4 du motif naphthalène, dès la première étape n'est pas envisageable. Une première étape de condensation a donc été effectuée avec trois différents réactifs, à savoir l'hexylamine, la *p*-toluidine et la 4-aminobenzophénone (figure 2.10). Des rendements très corrects de 94 et 85 % ont pu aisément être obtenus pour les intermédiaires **11a** et **11b** dans le 2-éthoxyéthanol à reflux. Cependant, ces conditions ne se sont pas montrées efficaces pour la condensation de la 4-aminobenzophénone qui a été réalisée seulement avec un rendement de 24 %. La condensation d'amines aromatiques est plus difficile à accomplir que celle des amines aliphatiques en raison de l'encombrement stérique. Pour cette raison, 22 h de réaction ont été nécessaires pour obtenir le composé **11b** en présence de

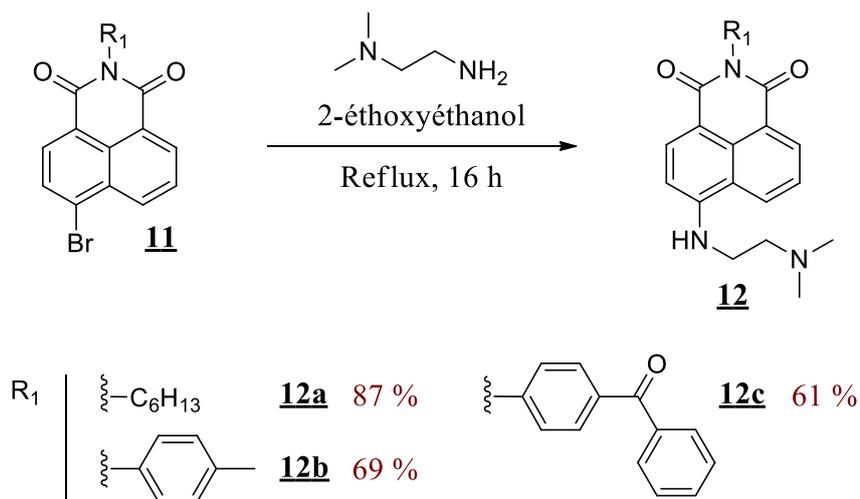
2,5 équivalents de *p*-toluidine alors que seulement 1 h 30 ont suffi pour synthétiser le composé **11a** en présence de 1,05 équivalents d'hexylamine. Outre cet encombrement stérique, la présence d'un groupement cétone dans le cas de la 4-aminobenzophénone rend l'obtention du composé **11c** encore plus difficile. En effet, la fonction cétone en *para* de la fonction amine désactive cette dernière par effet mésomère attracteur. Pour améliorer ce rendement, une autre procédure a donc été réalisée. Celle-ci consiste à conduire la réaction en présence d'un fort excès d'imidazole dans le chloroforme.^[18] Dans ces conditions, le composé souhaité a été obtenu avec un rendement nettement meilleur de 60 %.

R1NH2, solvant
 Reflux, Temps

R ₁	Solvant	Temps	Eq.	Rdt	N°
ξ -C ₆ H ₁₃	2-éthoxyéthanol	1 h 30	1,05	94 %	11a
ξ -	2-éthoxyéthanol	22 h	2,5	85 %	11b
ξ -	2-éthoxyéthanol	16 h	2,5	24 %	11c
	Chloroforme + imidazole	3 h	2	60 %	

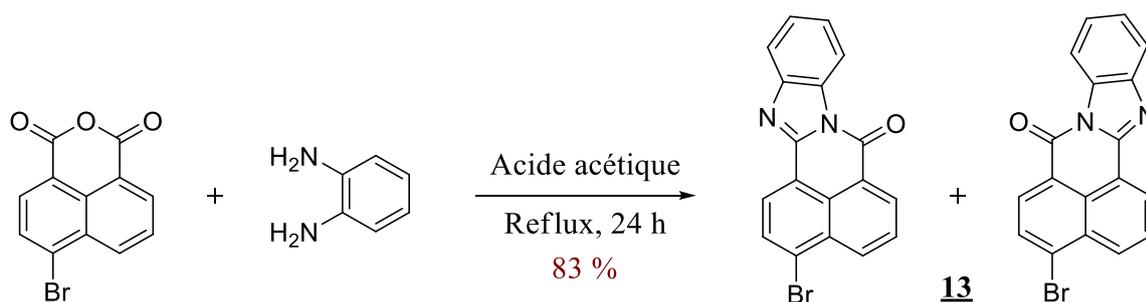
Figure 2.10 : Voie de synthèse et conditions opératoires utilisées pour l'obtention des intermédiaires **11a**, **11b** et **11c**

L'étape de substitution nucléophile aromatique a ensuite été entreprise à partir des différents dérivés de 4-bromo-1,8-naphthalimide en présence de *N,N*-diméthyléthylène-diamine. Le co-amorceur ainsi introduit a permis d'aboutir à la formation des composés **12a**, **12b** et **12c** avec des rendements respectifs de 87, 69 et 61 % obtenus après purification par colonne chromatographique sur gel de silice (schéma 2.10).

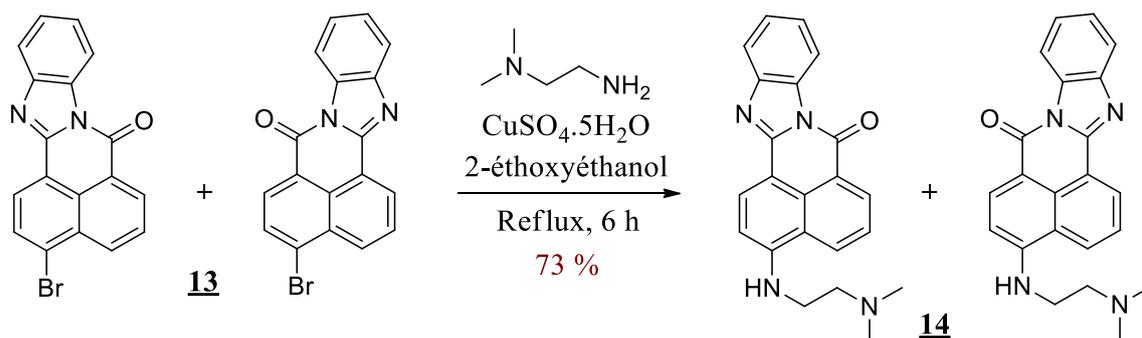


ii. Augmentation de la conjugaison

L'augmentation de la conjugaison du côté du groupement imide a été effectuée par une première étape clé de formation d'une fonction benzimidazole. En effet, si l'une des deux fonctions carbonyles du groupement imide n'est pas modifiée, les groupements placés sur celui-ci ne peuvent être conjugués au motif naphtalène. Une deuxième étape a ensuite été nécessaire pour introduire la fonction co-amorçante. Ces deux étapes ont été réalisées en s'inspirant des conditions décrites par le groupe de M. Matsui.^[19,20] La première étape a permis de préparer l'intermédiaire **13** avec un rendement de 83 % obtenu sous la forme de régioisomères par réaction de condensation de l'anhydride 4-bromo-1,8-naphthalique avec l'*o*-phénylènediamine (Schéma 2.11).

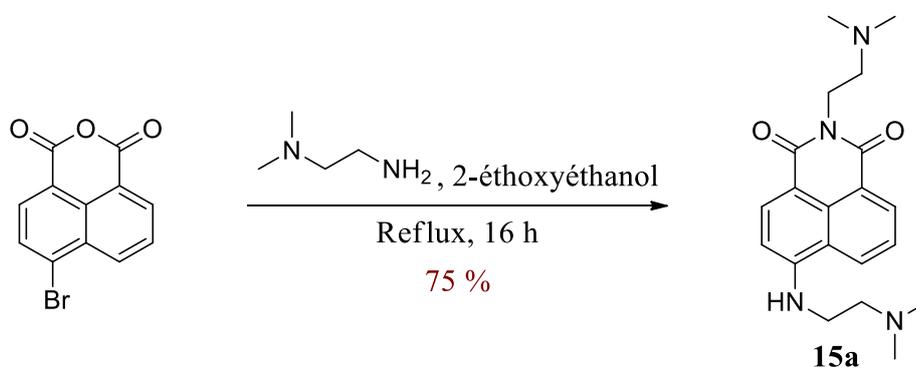


Une deuxième étape de substitution nucléophile aromatique en présence de sulfate de cuivre pentahydraté a ensuite conduit à la formation du composé souhaité **14** avec un rendement de 73 % toujours sous la forme de régioisomères (Schéma 2.12).

Schéma 2.12 : Synthèse du composé **14**

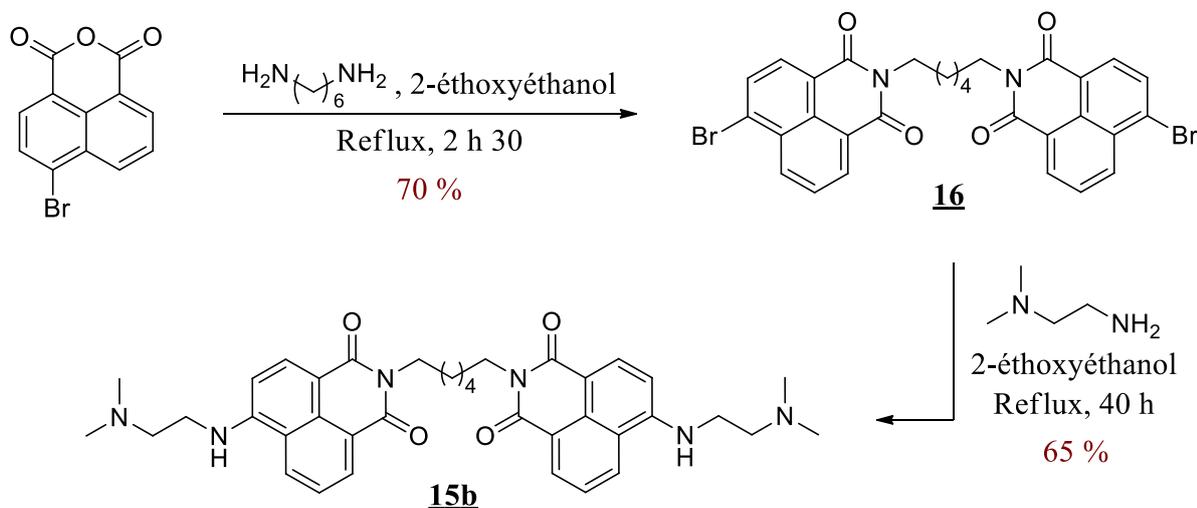
iii. Augmentation du nombre de fonctions co-amorçante

Le premier composé (*i.e.* **15a**) qui possède deux fonctions co-amorçantes a été synthétisé en une seule étape à partir de l'anhydride 4-bromo-1,8-naphtalique commercial avec un rendement de 75 % en présence d'un excès de *N,N*-diméthyléthylènediamine (schéma 2.13). En chauffant directement au reflux du 2-éthoxyéthanol, l'introduction d'une fonction co-amorçante en position imide, par condensation, et l'autre en position 4, sur le motif naphtalène par substitution nucléophile aromatique, est aisément réalisable.

Schéma 2.13 : Synthèse du composé **15a**

L'élaboration d'un composé qui possède deux fonctions co-amorçantes par le biais d'un greffage de deux chromophores permet non seulement d'augmenter le nombre de fonctions co-amorçantes mais aussi d'augmenter la capacité à absorber la lumière. Ce composé a été synthétisé en deux étapes à partir de l'anhydride 4-bromo-1,8-naphtalique commercial (schéma 2.14). Une première étape de condensation avec l'hexaméthylènediamine a permis d'obtenir le composé dibromé **16** avec un rendement de 70 %. Celui-ci a ensuite été employé dans une deuxième étape de double substitution

nucléophile aromatique pour conduire au dérivé souhaité **15b** avec un rendement de 65 %.



*Schéma 2.14 : Synthèse du composé **15b***

2.2.2 Etude de la modification du motif naphthalène et de la fonction imide des dérivés de 1,8-naphthalimide par spectroscopie d'absorption UV-visible

Les effets de la modification du motif naphthalène et du groupement imide des dérivés de 1,8-naphthalimide sur leur propriété d'absorption sont présentés dans cette section. Comme énoncé précédemment, la capacité d'absorption de lumière d'un photoamorceur est l'un des paramètres clés pour expliquer son efficacité. Afin d'évaluer les propriétés d'absorption des composés synthétisés, des analyses de spectroscopie UV-visible ont donc été réalisées. Ces renseignements nous permettront également d'établir des corrélations structure-réactivité et de cibler la longueur d'onde à laquelle les composés seront irradiés.

Les spectres d'absorption des dérivés de 1,8-naphthalimide étudiés ici ont été enregistrés dans l'acétonitrile ($c = 5 \times 10^{-5}$ M) et comparés entre eux.

2.2.2.1 Spectroscopie d'absorption des dérivés de N-((diméthylamino)alkyl)-1,8-naphthalimide

L'analyse des dérivés de N-((diméthylamino)alkyl)-1,8-naphthalimide, par spectroscopie d'absorption UV-visible, révèle en premier lieu que selon la nature et l'agencement du groupement choisi, porté par le motif naphthalène, des composés avec

des propriétés d'absorption entre 300 et 500 nm peuvent être obtenus (figure 2.11). Le composé **2a** qui possède un groupement nitro en position 3 n'absorbe pas dans le domaine du visible. Cependant, lorsque ce groupement est remplacé par un groupement amino (*i.e.* composé **2b**) un effet bathochrome est nettement observé et par conséquent une absorption maximale dans le domaine du visible à 415 nm aussi. La disposition de ce groupement en position 4 n'influence pas la longueur d'onde d'absorption mais influence le coefficient d'extinction molaire (*i.e.* $\epsilon_{\max} = 4530 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour le composé **2b** et $\epsilon_{\max} = 9990 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour le composé **4e**). On constate également un effet bathochrome en fonction du pouvoir électrodonneur du groupement placé en position 4 comme le montre les absorptions maximales obtenues à 390, 415 et 430 nm respectivement obtenues pour les composés **4c**, **4e** et **4a**. Néanmoins, les composés **4d** et **4b**, supposés afficher des maximums d'absorption à des longueurs d'onde supérieures aux composés **4e** et **4a** dû à la présence de leur groupement dialkylamine, les révèlent respectivement qu'à 391 et 402 nm.

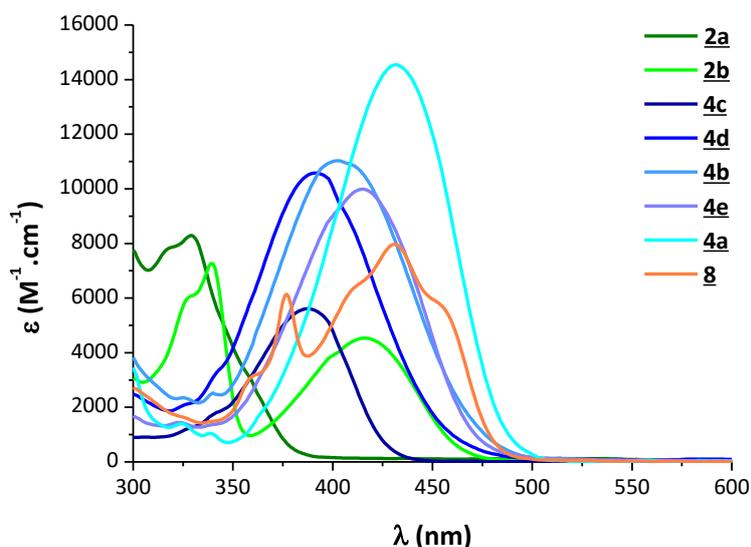


Figure 2.11 : Spectres d'absorption des dérivés de *N*-((diméthylamino)éthyl)-1,8-naphthalimide enregistrés dans l'acétonitrile

Ce résultat, déviant des résultats auxquels on pourrait s'attendre au premier abord, peut s'expliquer par la rotation de la liaison C-N en position 4 provoquée par l'encombrement stérique des deux groupements alkyles portés par l'atome d'azote et le proton aromatique en position 5. Le recouvrement des orbitales π du noyau aromatique et

de l'orbitale non liante de l'atome d'azote des groupements pipéridine et morpholine est donc affectée par dissymétrie, se traduisant par un effet hypsochrome (figure 2.12).^[21]

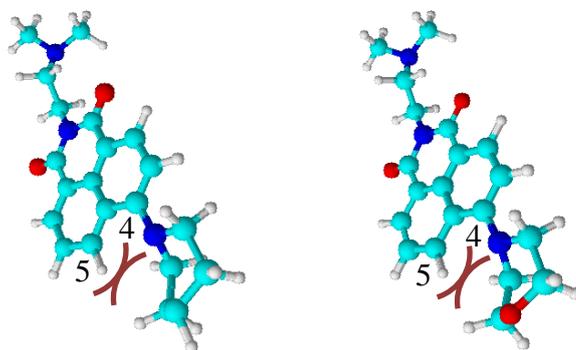


Figure 2.12 : Représentation de la gêne stérique au sein des composés **4b** à gauche et **4d** à droite

En ce qui concerne l'augmentation de la conjugaison du côté du motif naphthalène par l'ajout d'un cycle aromatique, celle-ci ne permet pas de décaler ou d'améliorer l'absorption maximale du composé **4a** qui montre jusqu'à présent les meilleures propriétés d'absorption.

Enfin, la variation de la taille de la chaîne carbonée entre le chromophore et l'amine tertiaire pour un même groupement placé en position 4 n'influence pas la longueur d'onde d'absorption comme le montre les spectres d'absorption des composés **4d**, **10a** et **10b** (figure 2.13). Ces spectres révèlent tous un maximum d'absorption situé aux alentours de 390 nm. Cependant, une différence aux niveaux des coefficients d'extinction molaire est observée. Néanmoins, aucune corrélation n'a pu être établie entre la taille de la chaîne carbonée et les valeurs obtenues.

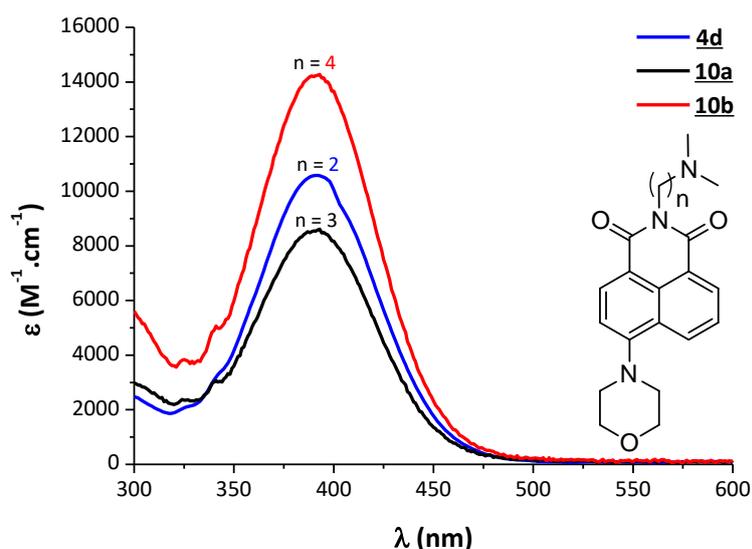


Figure 2.13 : Spectres d'absorption des dérivés de naphthalimide **4d**, **10a** et **10b** enregistrés dans l'acétonitrile

2.2.2.2 Spectroscopie d'absorption des dérivés de 4-(diméthylamino)éthylamino-1,8-naphthalimide

L'analyse des dérivés de 4-(diméthylamino)éthylamino-1,8-naphthalimide, par spectroscopie d'absorption UV-visible, montre que la variation du groupement qui substitue l'atome d'azote de la fonction imide ne permet pas de décaler l'absorption maximale qui se situe aux alentours de 430 nm pour les composés **12a**, **12b**, **12c**, **15a** et **15b** (figure 2.14). Cependant, divers coefficients d'extinction molaire ont été obtenus dont le plus élevé est celui enregistré pour le composé **15b** qui atteint $24100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ grâce à la présence de deux chromophores.

L'augmentation de la conjugaison par formation d'un groupement benzimidazole a permis un déplacement bathochrome d'une vingtaine de nanomètres comparé aux dérivés de 1,8-naphthalimide qui possèdent un groupement alkylamine en position 4. Cette stratégie est alors plus efficace que celle qui consiste à substituer le motif naphthalène par un motif anthracène. En effet, le composé **14** combine à la fois, la présence d'un bon groupement électrodonneur en position 4 et l'augmentation de la conjugaison et peut alors absorber la lumière aux alentours de 450 nm.

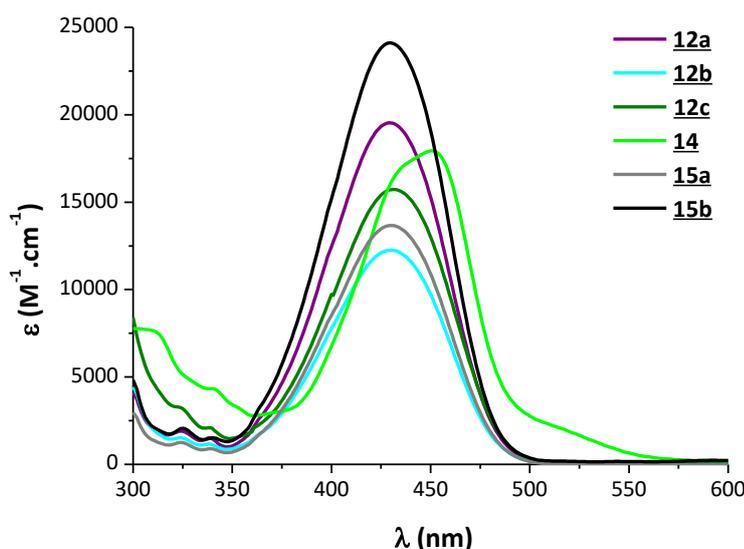


Figure 2.14 : Spectres d'absorption des dérivés de 4-(diméthylamino)éthyl-amino-1,8-naphthalimide enregistrés dans l'acétonitrile

2.2.3 Efficacité pour un procédé de photopolymérisation radicalaire

Pour évaluer l'efficacité des photoamorceurs synthétisés, ces derniers ont été testés pour amorcer la polymérisation radicalaire d'une résine de triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA) (figure 2.15). La forte absorption des dérivés de 1,8-naphthalimide de 350 nm à environ 500 nm permet de couvrir efficacement les spectres d'émission de LEDs bleues (*i.e.* $\lambda_{em} = 420-530$ nm) ou violettes (*i.e.* $\lambda_{em} = 400-440$ nm). La réactivité des différents composés a donc été étudiée sous l'irradiation d'une LED centrée à 405 nm. Néanmoins la réactivité du composé **14**, qui possède un maximum d'absorption décalé vers le rouge, a quant à elle été évaluée par le biais d'une LED centrée à 455 nm.

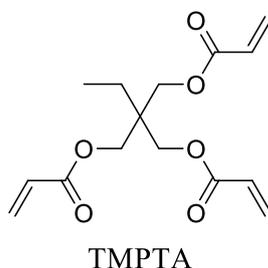


Figure 2.15 : Structure du triacrylate de triméthylolpropane

Les expériences de photopolymérisation ont été réalisées en laminé (*i.e.* à l'abri de l'air), sur des échantillons minces (*i.e.* 30 μm) et en présence de 0,5 % massique de

photoamorceurs, excepté pour les composés **10a** et **10b** qui ont été introduits à 1 % en masse. Les taux de conversion (Cf) obtenus après 400 s d'irradiation sont rassemblés dans le tableau 2.1.

Dérivés de *N*-((diméthylamino)alkyl)-1,8-naphtalimide

N°	2a	2b	4a	4b	4c	4d
Cf	np	25 %	37 %	34 %	36 %	32 %
N°	4e	8	10a (1 %m)	10b (1 %m)		
Cf	np	np	33 %	29 %		

Dérivés de 4-(diméthylamino)éthylamino-1,8-naphtalimide

N°	12a	12b	12c	14	15a	15b
Cf	29 %	24 %	27 %	np	40 %	np

np : non polymérisé

Tableau 2.1 : Taux de conversion obtenus pour le TMPTA en laminaire après 400 s d'irradiation de LEDs centrées à 405 nm et à 455 nm pour le composé **14**, en présence des dérivés de naphthalimide étudiés (0.5 %m)

Les dérivés de *N*-((diméthylamino)éthyl)-1,8-naphtalimide substitués en position 4 ont révélé des taux de conversion d'environ 10 % supérieurs à celui du composé **2b** substitué en position 3. Cette différence de réactivité peut être attribuée à une meilleure capacité d'absorption pour les dérivés substitués en position 4 par rapport au composé **2b**. Les composés **2a**, **4e** et **8** n'ont montré aucune réactivité. Le composé **2a** n'a probablement pas réagi car sa capacité à absorber la lumière à 405 nm est très faible (*i.e.* $\epsilon_{405 \text{ nm}} = 130 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Cependant, il est difficile ici de justifier l'absence de réactivité des composés **4e** et **8**. Par ailleurs, les taux de conversion obtenus en présence des composés **10a** et **10b**, étant quasiment similaires (*i.e.* respectivement 33 et 29 %), indiquent que la variation de la taille de la chaîne carbonée entre le chromophore et le co-amorceur n'influence probablement pas l'éventuel transfert d'hydrogène intramoléculaire ou le processus de formation des espèces actives.

Les dérivés de 4-(diméthylamino)éthylamino-1,8-naphtalimide ont révélé des réactivités moins importantes que les dérivés de *N*-((diméthylamino)éthyl)-1,8-naphtalimide substitués en position 4, conduisant à des taux de conversion ne dépassant pas les 29 %, sauf pour le composé **15a**. En effet, celui-ci a montré la réactivité la plus

élevée en conduisant à un taux de conversion final de 40 %. Néanmoins, ce dernier réunit les caractéristiques des deux séries de dérivés puisqu'il contient deux espèces co-amorçantes dont l'une est située sur l'atome d'azote de la fonction imide et l'autre en position 4. L'augmentation de la conjugaison par formation d'un groupement benzimidazole et l'association de deux chromophores n'ont pas été des stratégies efficaces car aucune réactivité n'a été respectivement observée pour les composés **14** et **15b**.

Les composés, possédant la fonction co-amorçante sur l'atome d'azote de la fonction imide et un groupement électrodonneur en position 4, ont donc présenté une meilleure efficacité. En effet, outre les taux de conversion, les vitesses de polymérisation des dérivés **4** étaient supérieures à celles des dérivés **12** dont la fonction co-amorçante est placée en position 4 (figure 2.16). Enfin, l'ajout d'une fonction co-amorçante supplémentaire en position 4 a été une stratégie efficace pour améliorer le taux de conversion. Ce résultat est certainement dû à une augmentation de la probabilité de former des radicaux aminoalkyles.

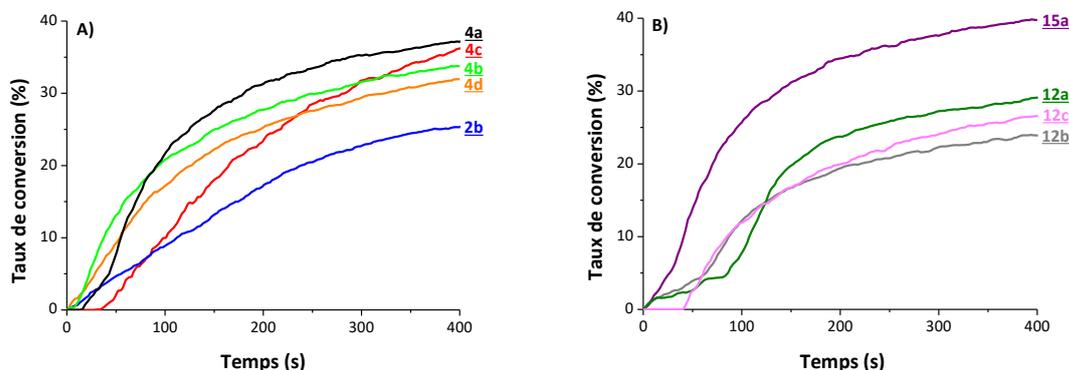


Figure 2.16 : Profils de polymérisation du TMPTA en laminié, sous l'irradiation d'une LED centrée à 405 nm pendant 400 s en présence des dérivés de naphthalimide
A) **4** et b) **12** (0,5 %m)

Par la suite, afin d'améliorer les taux de conversion obtenus, les photoamorceurs ont été testés en système à deux composants en présence de la 2,4,6-tris(trichlorométhyl)-1,3,5-triazine (R'-Cl). Cet accepteur d'électron est typiquement utilisé en photopolymérisation radicalaire dans le but de promouvoir la formation d'espèces actives en produisant des radicaux R'• supplémentaires et parfois en régénérant le chromophore.

Les expériences de photopolymérisation ont été réalisées en présence de 0,5 % massique de photoamorceur et 3 % massique de R'-Cl. Les taux de conversion finaux obtenus après 400 s d'irradiation sont rassemblés dans le [tableau 2.2](#).

Dérivés de *N*-((diméthylamino)alkyl)-1,8-naphthalimide

N°	<u>2a</u>	<u>2b</u>	<u>4a</u>	<u>4b</u>	<u>4c</u>	<u>4d</u>	<u>4e</u>
Cf	41 %	60 %	64 %	60 %	68 %	62 %	42 %

Dérivés de 4-(diméthylamino)éthylamino-1,8-naphthalimide

N°	<u>12a</u>	<u>12b</u>	<u>12c</u>	<u>14</u>	<u>15a</u>	<u>15b</u>
Cf	63 %	62 %	61 %	54 %	64 %	np

np : non polymérisé

Tableau 2.2 : Taux de conversion obtenus pour le TMPTA en laminié après 400 s d'irradiation de LEDs centrées à 405 nm et à 455 nm pour le composé 14, en présence des dérivés de naphthalimide étudiés (0,5 %m) et de R'-Cl (3 %m)

L'ajout de R'-Cl augmente de manière très significative les taux de conversion finaux en présence de tous les composés à l'exception du composé 15b qui ne montre toujours aucune réactivité. Les composés qui offraient déjà une réactivité en l'absence de R'-Cl entraînent à présent des taux de conversions entre 60 et 68 %, et des surfaces sèches au toucher. De plus, les composés 2a, 4e et 14 qui ne révélaient aucune réactivité en l'absence de R'-Cl conduisent désormais à des taux de conversion respectifs de 41, 42 et 54 %. Le faible coefficient d'extinction molaire du composé 2a à 405 nm est alors suffisant pour produire une interaction entre celui-ci à l'état excité et R'-Cl et par conséquent conduire à la formation de radicaux qui vont permettre d'amorcer la polymérisation. En outre, la réactivité des composés 4e et 14 ne semble pas être liée à leur coefficient d'extinction molaire puisque ces derniers sont significatifs à la longueur d'onde de la source d'irradiation utilisée (*i.e.* $\epsilon_{405 \text{ nm}} = 9450 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour le composé 4e et $\epsilon_{455 \text{ nm}} = 17660 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour le composé 14). Ces composés ne seraient donc pas capables de former des espèces réactives à travers un mécanisme de type II monocomposant mais le seraient à travers un transfert d'énergie ou d'électron selon un processus de photosensibilisation.

2.2.4 Etude mécanistique

Afin de pouvoir expliquer, d'une part, les différences de réactivité entre les dérivés de *N*-((diméthylamino)éthyl)-1,8-naphthalimide substitués en position 4 (*i.e* les composés **4a**, **4b**, **4c**, **4d** et **15a**) et les dérivés de 4-(diméthylamino)éthylamino-1,8-naphthalimide **12**, et d'autre part, les différences de réactivité des composés en l'absence et en présence de R'-Cl, plusieurs études physico-chimiques ont été menées.

2.2.4.1 Mécanisme de décomposition des dérivés de naphthalimide en l'absence de R'-Cl

Le mécanisme de décomposition des dérivés de *N*-((diméthylamino)éthyl)-1,8-naphthalimide substitués en position 4 et des dérivés de 4-(diméthylamino)éthylamino-1,8-naphthalimide **12** en l'absence de R'-Cl a été éclairci par le biais de trois techniques d'analyse. Le comportement des composés en solution a tout d'abord été étudié par des expériences de photolyse. La nature des radicaux formés sous irradiation a ensuite pu être élucidée par résonance paramagnétique électronique suivant la technique de piégeage de spin (« *Electron Spin Resonance-Spin Trapping* » ou ESR-ST). Enfin, les valeurs des rendements quantique de fluorescence des composés en solution, obtenus par spectroscopie de fluorescence, nous ont permis d'affirmer l'existence d'un processus de transfert d'électron intramoléculaire entre le co-amorceur et le chromophore.

Les expériences de photolyse ont été réalisées dans l'acétonitrile avec une LED centrée à 405 nm comme source d'irradiation. L'irradiation des composés étudiés conduit à une faible diminution de l'absorbance comme le montrent les différents spectres enregistrés après différentes durées d'irradiation pour les composés **4a** et **12a** (figure 2.17). La stabilité de ces molécules est donc en accord avec leur faible réactivité en l'absence de R'-Cl et suggère que le transfert d'hydrogène qui permet la formation du radical aminoalkyle est en compétition avec un retour de transfert d'électron.

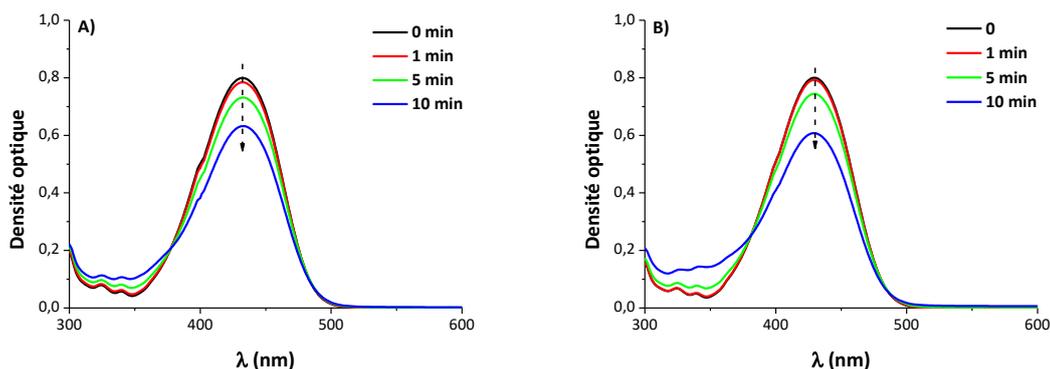


Figure 2.17 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible, enregistrés dans l'acétonitrile, des composés A) **4a** et B) **12a** en l'absence de R'-Cl sous l'irradiation d'une LED centrée à 405 nm

Les expériences d'ESR-ST ont été réalisées dans l'acétonitrile en présence de phényl-*N-tert*-butylnitron (PBN) (figure 2.18) et des composés étudiés. Les espèces radicalaires, susceptibles de se former sous irradiation, ont une durée de vie très courte et ne peuvent donc être détectées par ESR. De ce fait, la PBN (*i.e.* le piège à radicaux) est utilisé afin qu'il puisse réagir de manière covalente avec ces espèces radicalaires et former des adduits de spin de type nitroxyde plus stables détectables en ESR.

Après irradiation du mélange, préalablement désoxygéné, avec une LED centrée à 405 nm, l'analyse par ESR révèle la présence d'adduits de spin issus de la capture d'un radical aminoalkyle par la PBN et ce quel que soit le précurseur utilisé (figure 2.18). En effet, les spectres ont affichés des constantes de couplage hyperfin (*e.g.* $a_N = 14,4$ G et $a_H = 2,4$ G pour le composé **4a**, $a_N = 14,3$ G et $a_H = 2,5$ G pour le composé **12a**) en accord avec les données connues d'adduits de spin formés à partir de ce type de radical.^[22,23] Ces résultats suggèrent fortement que l'espèce responsable de l'amorçage de la polymérisation en l'absence de R'-Cl est un radical de type aminoalkyle.

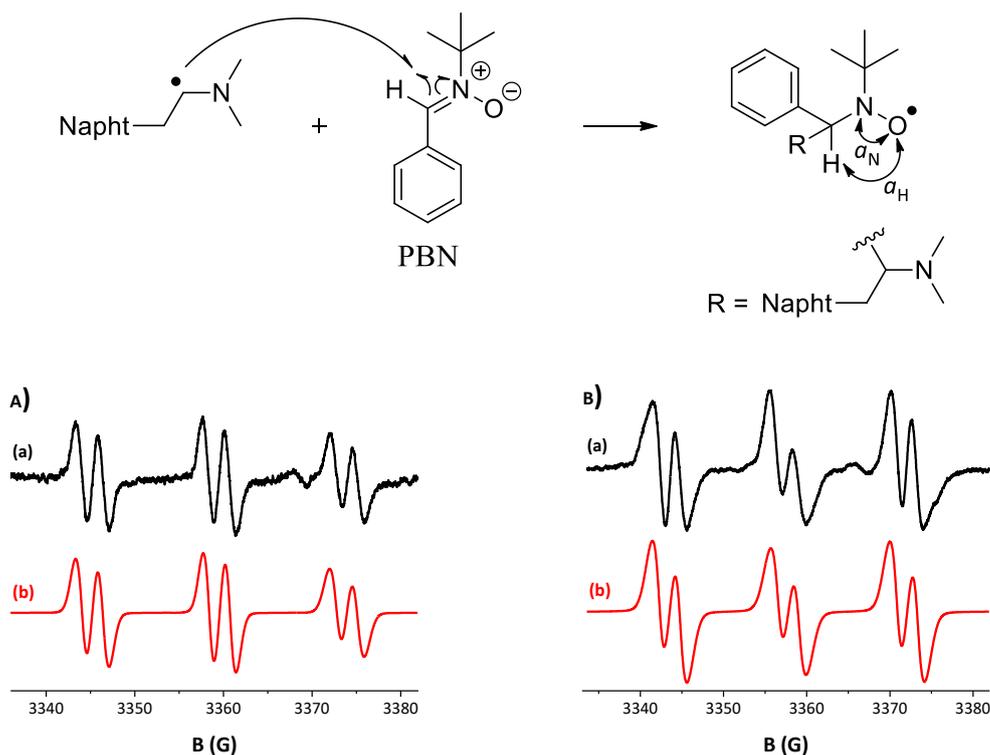


Figure 2.18 : Spectres ESR-ST (a) expérimentaux et (b) simulés des adduits de spin générés en présence des composés A) **4a** et B) **12a** dans l'acétonitrile sous l'irradiation d'une LED centrée à 405 nm **Schéma :** Mécanisme d'addition du radical aminoalkyle sur la PBN et représentation des constantes de couplage hyperfin a_N et a_H

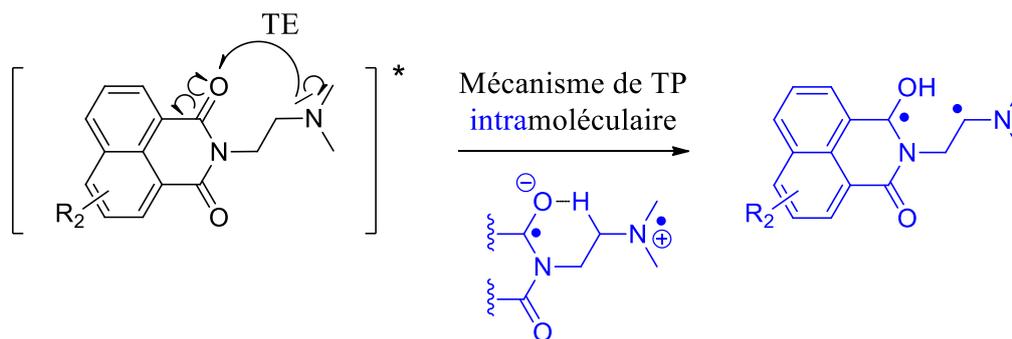
Le radical aminoalkyle peut être formé selon un mécanisme de type II monocomposant par transfert d'électron suivi d'un transfert de proton intra- ou intermoléculaire, ou encore par le biais d'un transfert d'hydrogène par abstraction directe intra- ou intermoléculaire entre le chromophore et l'amine tertiaire. Cependant, ce dernier peut être ici exclu puisque celui-ci se fait en général à partir d'un état excité triplet qui n'est pas visible en LFP sur ces composés. De plus, les faibles valeurs des rendements quantiques de fluorescence obtenues suggèrent que le processus passe par un transfert d'électron intramoléculaire (tableau 2.3). En effet, le groupe de T. E. Rice a mis en évidence que la présence d'une amine tertiaire, sur l'atome d'azote de la fonction imide ou en position 4, sur une structure de type 4-aminonaphtalimide inhibe sa fluorescence par transfert d'électron photoinduit (« *Photoinduced electron transfer* » ou PET) intramoléculaire.^[24,25] Ce comportement avait également été souligné une dizaine d'années plus tôt, par le groupe de J. M. Castellano, au sein de structures de type 3-aminonaphtalimide sur lesquelles l'amine tertiaire est greffée sur l'atome d'azote de la fonction imide.^[26]

N°	<u>4a</u>	<u>4b</u>	<u>4c</u>	<u>4d</u>
Φ_r	0,47	0,041	0,046	0,20
N°	<u>12a</u>	<u>12b</u>	<u>12c</u>	<u>15a</u>
Φ_r	0,08	0,012	0,017	0,011

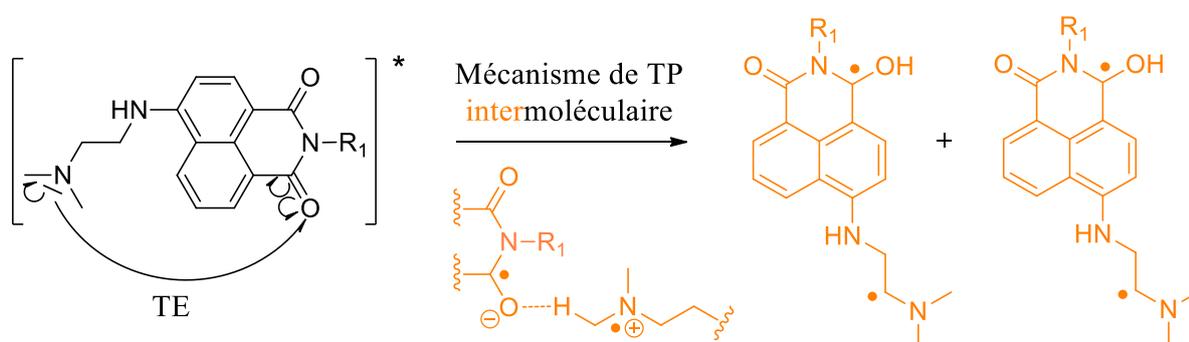
Tableau 2.3 : Valeurs des rendements quantiques de fluorescence calculées pour les composés 4a, 4b, 4c, 4d, 15a et les dérivés de 4-(diméthylamino)éthylamino-1,8-naphthalimide 12

De ce fait, on peut supposer que si le transfert d'électron intramoléculaire est favorable pour les dérivés de *N*-((diméthylamino)éthyl)-1,8-naphthalimide substitués en position 4 (*i.e* les composés 4a, 4b, 4c, 4d et 15a) et les dérivés de 4-(diméthylamino)éthylamino-1,8-naphthalimide 12 alors le transfert de proton est à l'origine de la différence de réactivité entre les deux séries. En effet, on peut imaginer que lorsque la fonction co-amorçante est portée par l'atome d'azote de la fonction imide, le transfert d'hydrogène soit facilité par réaction intramoléculaire. Cette dernière serait elle-même favorisée par la formation d'un cycle à six atomes. En revanche, lorsque la fonction co-amorçante est en position 4, il est probable que le transfert de proton se fasse exclusivement par réaction intermoléculaire en raison de la rigidité de la structure aromatique et soit donc moins important (schéma 2.15).

Dérivés de N-((diméthylamino)éthyl)-1,8-naphtalimide



Dérivés de 4-(diméthylamino)éthylamino-1,8-naphtalimide



TE : transfert d'électron

TP : transfert de proton

Schéma 2.15 : Mécanisme de décomposition des dérivés de N-((diméthylamino)éthyl)-1,8-naphtalimide et de 4-(diméthylamino)éthylamino-1,8-naphtalimide en l'absence de R'-Cl

2.2.4.2 Mécanisme de décomposition des dérivés de naphtalimide en présence de R'-Cl

Le comportement des dérivés de naphtalimide en présence de R'-Cl a été étudié par des expériences de photolyse et confirmé par des mesures de potentiel d'oxydation effectuées par voltammétrie cyclique. En effet, ces dernières peuvent permettre d'affirmer, à partir de l'équation de Rehm-Weller, l'existence d'un transfert d'électron entre deux entités lorsque l'une d'entre elles est excitée (Section 1.2.1.3).

Les expériences de photolyse ont été réalisées dans l'acétonitrile avec une LED centrée à 405 nm comme source d'irradiation. L'irradiation des solutions, contenant les composés étudiés et R'-Cl, conduit à une forte diminution de l'absorbance comme le

montrent les différents spectres enregistrés à plusieurs durées d'irradiation pour les composés **4a** et **12a** (figure 2.19).

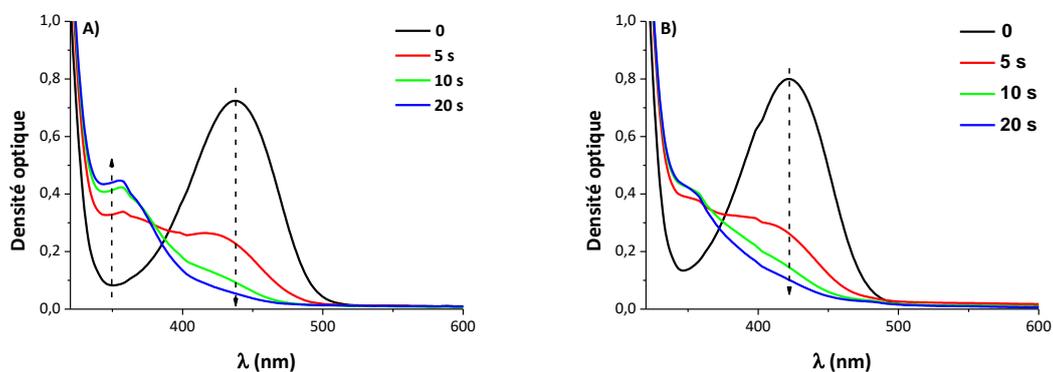


Figure 2.19 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible, enregistrés dans l'acétonitrile, des composés **A) 4a** et **B) 12a** en présence de $R'-Cl$ sous l'irradiation d'une LED centrée à 405 nm; $[R'-Cl] = 15 \text{ mM}$

Ce comportement peut suggérer que le transfert d'électron s'effectue soit directement entre la partie naphthalimide et la $R'-Cl$ (*i.e.* mécanisme I), soit successivement entre l'amine tertiaire et la partie naphthalimide, puis avec la $R'-Cl$ (*i.e.* mécanisme II) (schéma 2.16).

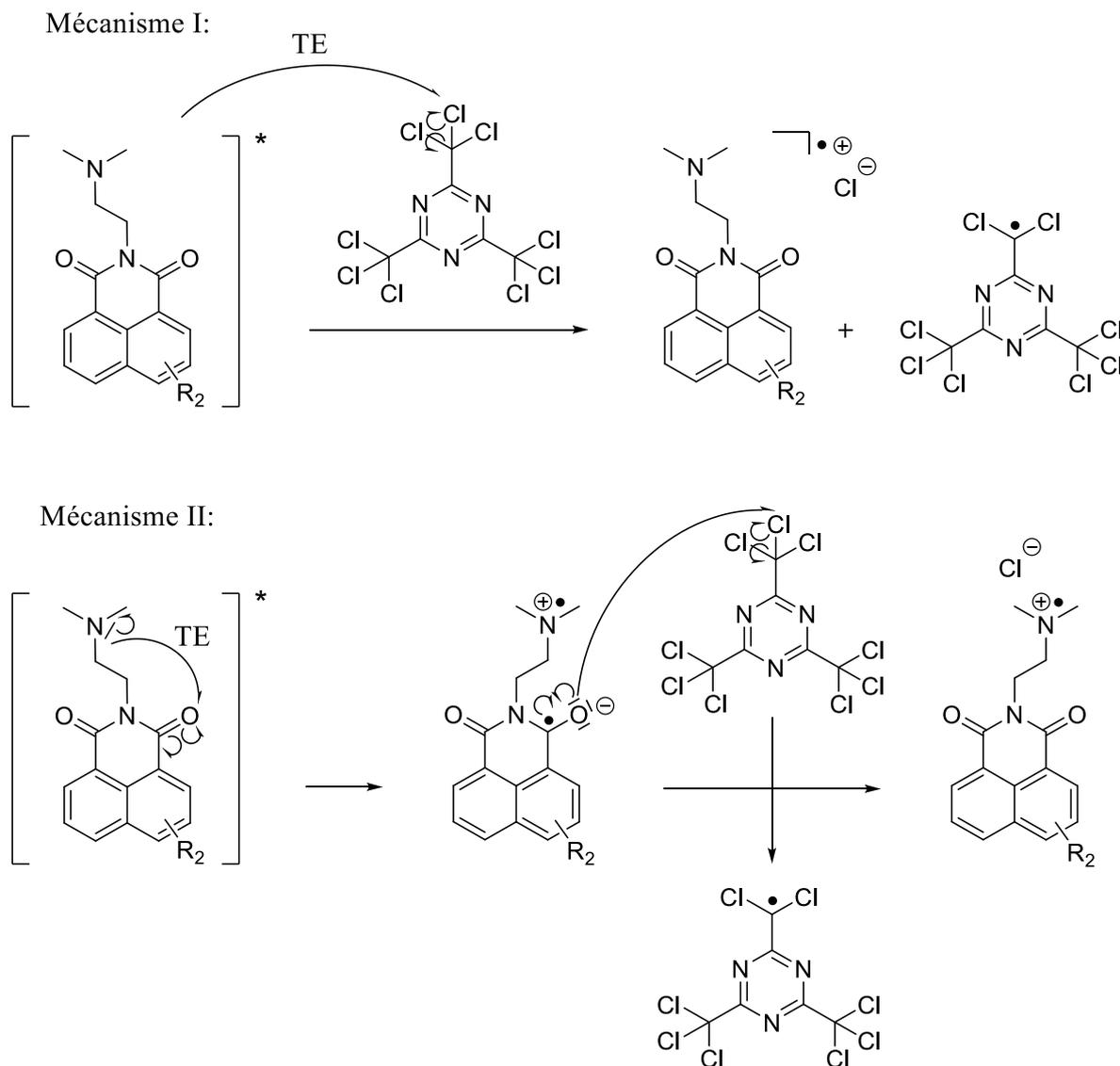


Schéma 2.16 : Mécanismes de décomposition possibles pour les dérivés de naphthalimide en présence de $R'-Cl$

Afin de discerner le mécanisme le plus probable, des calculs de variation d'enthalpie libre pour le transfert d'électron entre la partie naphthalimide et la $R'-Cl$ ont été effectués à partir de l'équation de Rehm-Weller. Les potentiels d'oxydation et les valeurs des énergies de l'état excité singulet, obtenus respectivement par voltammétrie cyclique et à partir des spectres d'absorption et de fluorescence, sont rassemblés dans le [tableau 2.4](#). Le potentiel de réduction de $R'-Cl$ est $-0,78$ V. Les valeurs de variation d'enthalpie libre pour le transfert d'électron entre les dérivés de naphthalimide et la $R'-Cl$, étant fortement négative, suggèrent que, sous irradiation, le transfert d'électron entre les deux entités est instantané (*i.e.* mécanisme I).

N°	<u>2a</u>	<u>2b</u>	<u>4a</u>	<u>4b</u>	<u>4c</u>	<u>4d</u>	<u>4e</u>
E_S (eV)	2,96	2,68	2,59	2,59	2,91	2,66	2,66
E⁰_{ox} (V)	0,83	0,62	0,66	0,62	0,47	0,68	0,58
ΔG_{TE}	-1,35	-1,28	-1,15	-1,19	-1,66	-1,2	-1,3
N°	<u>8</u>	<u>12a</u>	<u>12b</u>	<u>12c</u>	<u>14</u>	<u>15a</u>	
E_S (eV)	2,66	2,60	2,62	2,62	2,59	2,62	
E⁰_{ox} (V)	0,59	0,56	0,55	0,56	0,52	0,66	
ΔG_{TE}	-1,29	-1,26	-1,29	-1,86	-1,29	-1,23	

Tableau 2.4 : Propriétés photochimiques des dérivés de naphthalimide qui ont révélé une réactivité en présence de R'-Cl : Energies de l'état excité singulet (**E_S**), Potentiels d'oxydation (**E⁰_{ox}**), Variations d'enthalpie libre de la réaction de transfert d'électron avec R'-Cl (**ΔG_{TE}**)

Pour résumer, une première série de molécules, combinant au sein de leur structure une partie photosensible (*i.e.* le chromophore naphthalimide) et une amine tertiaire servant de fonction co-amorçante, a pu être synthétisée avec succès en seulement deux ou trois étapes. L'analyse spectroscopique UV-visible nous a permis d'évaluer l'influence des groupements, placés sur le noyau naphthalène ou en position imide, ainsi que l'impact de l'extension de la conjugaison sur les propriétés d'absorption de nos dérivés. L'efficacité des composés comme photoamorceurs de type II monocomposants ou comme photosensibilisateurs par transfert d'électron, sous l'irradiation de LEDs bleue et violette, en résine de TMPTA a été démontrée. Ainsi, des différences de réactivité ont pu être observées suivant l'agencement et le nombre de fonction co-amorçante, la nature et la position du groupement qui fonctionnalise le motif naphthalène et les propriétés d'absorption des composés. Enfin, les analyses des réactions photochimiques nous ont permis de suggérer des mécanismes de décomposition et permettront l'amélioration des systèmes déjà proposés.

2.3 Synthèse et étude de nouveaux photoamorceurs par modification de photoamorceurs UV conventionnels

Dans cette section, le chromophore naphthalimide ne sera plus employé comme photoamorceur à part entière mais comme collecteur de photon, capable de transférer son énergie par un « effet d'antenne » et ainsi induire par un processus intramoléculaire l'activation d'un photoamorceur de type II (*i.e.* la camphorquinone), la rupture d'une liaison C-C d'un photoamorceur de type Norrish I (*i.e.* l'Irgacure 1173) ou la rupture d'une liaison C-I d'un photoamorceur pour la polymérisation cationique (*i.e.* l'hexafluorophosphate de diphényliodonium).

2.3.1 Ingénierie moléculaire autour de la camphorquinone : diverses stratégies de greffage d'un photoamorceur de type II

La camphorquinone est aujourd'hui très employée dans les formulations adhésives et notamment dans les résines dentaires.^[27] La présence de deux fonctions carbonyles en α sur la structure de la camphorquinone permet à celle-ci d'absorber la lumière aux alentours de 470 nm. Ainsi la camphorquinone est utilisée dans le domaine de la dentisterie pour lequel l'utilisation de sources d'irradiation très douces (*e.g.* les LEDs dentaires qui émettent à 477 nm) est nécessaire afin d'éviter une altération de la muqueuse buccale. La camphorquinone est généralement utilisée en présence d'une amine tertiaire et produit donc des espèces actives selon un mécanisme de type II (section 1.2.1.2).^[27,28] Cependant, la camphorquinone à forte concentration induit une coloration jaune inesthétique dans le matériau polymérisé (*i.e.* la prothèse dentaire).^[29,30] Afin de contourner cet inconvénient, il est alors nécessaire de diminuer la concentration en camphorquinone. Néanmoins, ceci entraîne une perte d'efficacité et peut aboutir à la libération de monomères résiduels toxiques dans la cavité buccale.^[31] Dans le but de promouvoir l'efficacité de la polymérisation sans pour autant utiliser une forte concentration en photoamorceur, il est possible d'ajouter à ce système un accepteur d'électron. En effet, l'addition de chlorure de diphényliodonium ou d'hexafluorophosphate de diphényliodonium s'est avérée très efficace pour accélérer la photopolymérisation en régénérant la camphorquinone et en produisant plus d'espèces radicalaires actives (section 1.2.3.2).^[32,33] Outre cette approche, l'utilisation de photoamorceurs alternatifs présentant un pic d'absorption à des longueurs d'onde moins

élevées a également été envisagée.^[31,34] Malgré les progrès obtenus par ces différentes stratégies, la réticulation du matériau reste perfectible en termes d'équilibre entre le taux de réticulation et la couleur résiduelle du photoamorceur.

Afin d'améliorer l'efficacité de la polymérisation, notre approche a consisté à fonctionnaliser la camphorquinone dans le but d'augmenter son absorption dans le visible. Pour cela, nous avons greffé le chromophore naphthalimide, dont l'absorbance dans le visible est élevée, sur la camphorquinone. Le chromophore est ici supposé jouer le rôle de collecteur de photons pour transférer ensuite l'énergie de son état excité à la camphorquinone (figure 2.20). Bien que le maximum d'absorption dans le visible du naphthalimide soit à une longueur d'onde inférieure à celle de la camphorquinone, son coefficient d'extinction molaire est quant à lui bien supérieur. En effet, la bande d'absorption dans le visible de la camphorquinone provient d'une transition $n-\pi^*$. Ce type de transition électronique, qui est relativement faible en raison d'un recouvrement défavorable des orbitales n et π , se traduit par un coefficient d'extinction molaire peu élevée et dans le cas de la camphorquinone par un coefficient d'extinction molaire de $40 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. De ce fait, ce greffage permettrait de limiter la concentration en photoamorceur en augmentant l'absorption dans le visible et aboutirait à une coloration moins prononcée du matériau final.

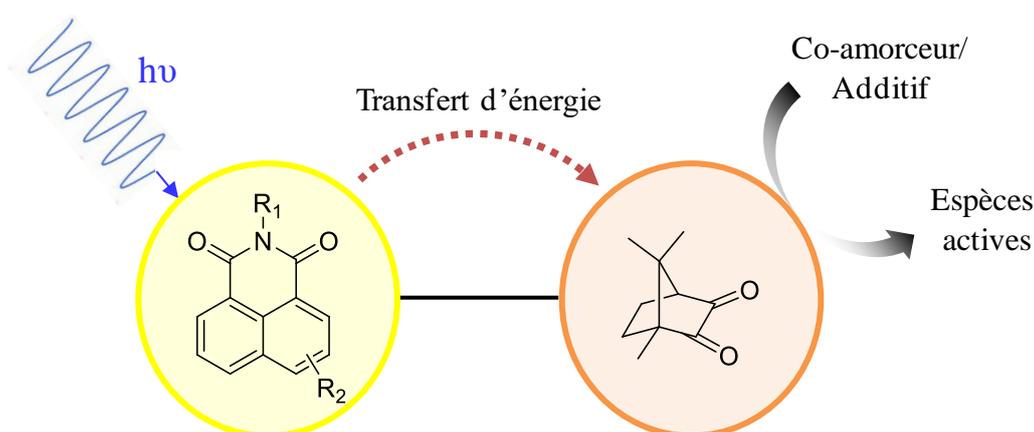


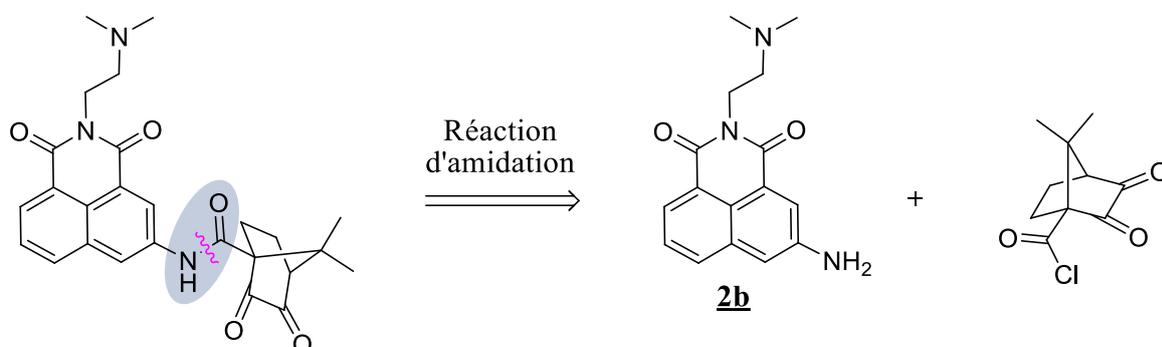
Figure 2.20 : Mécanisme supposé du transfert d'énergie aboutissant à la formation de radicaux libres

2.3.1.1 Synthèses : fonctionnalisation de la camphorquinone

Afin de fonctionnaliser la camphorquinone par le chromophore naphthalimide, deux voies de greffage ont été sélectionnées. En effet, il est possible de greffer la camphorquinone sur le naphthalimide soit du côté du motif naphthalène, qui est la partie

présentant les caractéristiques d'absorption recherchées, ou du côté de la fonction imide. Les différences majeures entre ces deux voies de greffage sont, d'une part, la distance séparant le motif naphtalène de la camphorquinone et, d'autre part, la modification structurale du naphthalimide. Ainsi, selon la disposition de la camphorquinone sur le naphthalimide, celui-ci est différemment modifié et ses capacités d'absorption s'en retrouvent nécessairement altérées.

La première voie consiste à greffer la camphorquinone sur le composé **2b** qui possède un groupement amine en position 3 (schéma 2.17). Par cette méthode, un nouveau dérivé de la camphorquinone peut être rapidement obtenu par une réaction d'amidation entre la fonction amine du composé **2b** et la camphorquinone préalablement fonctionnalisée avec un chlorure d'acyle.



*Schéma 2.17 : Approche rétrosynthétique pour le greffage de la camphorquinone sur le motif naphtalène du composé **2b***

La seconde voie consiste à greffer la camphorquinone sur l'atome d'azote de la fonction imide du chromophore naphthalimide par l'intermédiaire d'un connecteur aromatique (schéma 2.18). Avec la présence de deux fonctions amines en *para*, le connecteur aromatique peut être facilement introduit par réaction de condensation et engagé dans une réaction d'amidation afin d'incorporer la camphorquinone. Cette méthode présente l'avantage de laisser disponible les positions sur le motif naphtalène. En effet, ces dernières peuvent alors être fonctionnalisées avec différents groupements électrodonneurs afin de moduler différentes longueurs d'onde d'absorption.

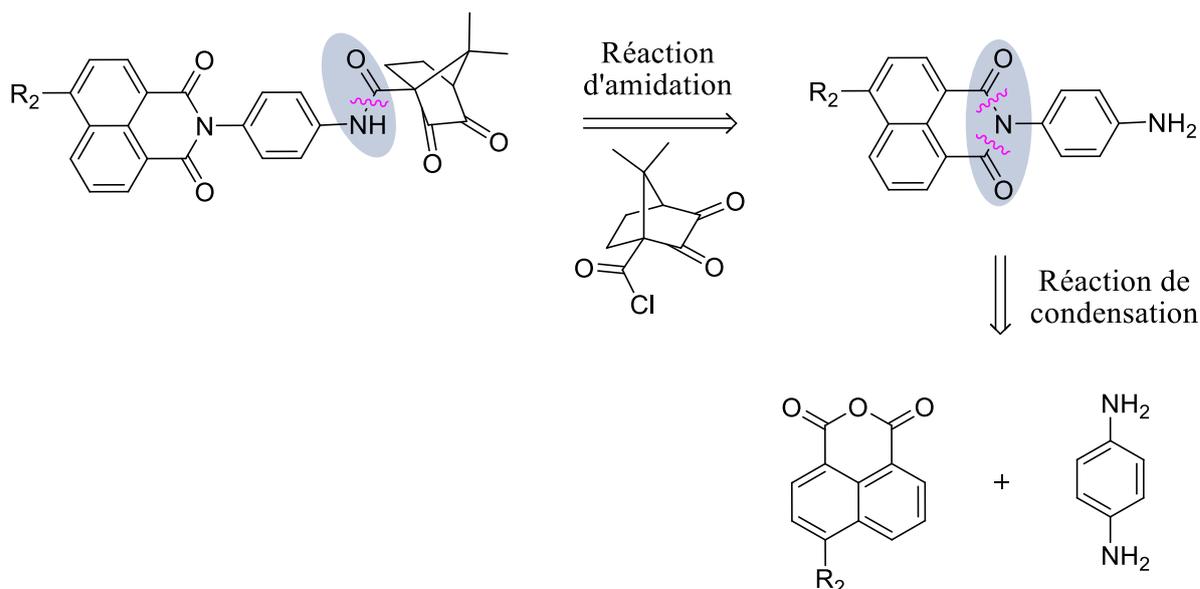


Schéma 2.18 : Approche rétrosynthétique pour le greffage de la camphorquinone en position imide de chromophores naphthalimides

i. Dérivé de 1,8-naphthalimide avec la camphorquinone en position 3

L'obtention du dérivé de 1,8-naphthalimide possédant la camphorquinone en position 3 (i.e. **20**) nécessite au préalable la synthèse du composé **2b** (section 2.2.1.1) et la fonctionnalisation de la camphorquinone avec un chlorure d'acyle.

La fonctionnalisation de la camphorquinone avec un chlorure d'acyle a été effectuée en trois étapes à partir du chlorure de camphorsulfonyle commercial selon les procédures décrites dans la littérature (schéma 2.19).^[35-37] Deux étapes d'oxydation, dont la première à l'aide de permanganate de potassium a permis d'obtenir l'acide cétonique **17** avec un rendement de 47 % et la deuxième avec du dioxyde de sélénium a permis de conduire à la formation de la deuxième fonction cétone et ainsi obtenir le composé **18** avec un rendement de 74 %. Le composé souhaité **19**, utile à la réaction d'amidation, a ensuite été obtenu avec un rendement de 84 % lors d'une dernière étape de transformation de la fonction acide carboxylique du composé **18** en chlorure d'acyle correspondant.

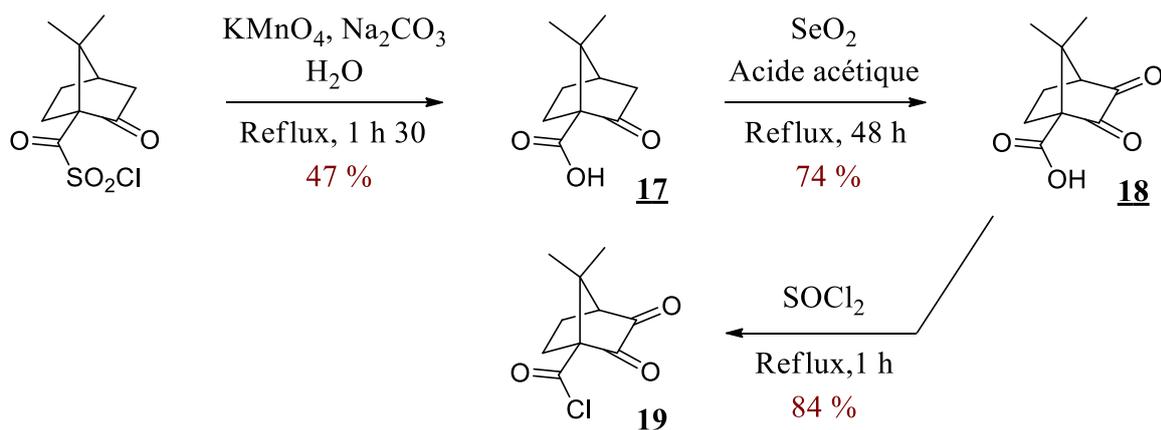


Schéma 2.19 : Fonctionnalisation de la camphorquinone avec un chlorure d'acyle

Etant en possession des composés **2a** et **19**, nous avons ensuite envisagé la formation du composé **20**. Aucune méthode permettant de greffer la camphorquinone sur une structure de type naphthalimide n'est décrite dans la littérature. Cependant, le composé **2b** a déjà été employé pour la formation de groupement amide grâce à la présence de son groupement amine en position 3, sur le motif naphtalène, qui peut réagir avec divers composés possédant un chlorure d'acyle.^[38] En adaptant ces conditions, le composé souhaité **20** a pu être obtenu en une étape avec un rendement de 51 % (schéma 2.20).

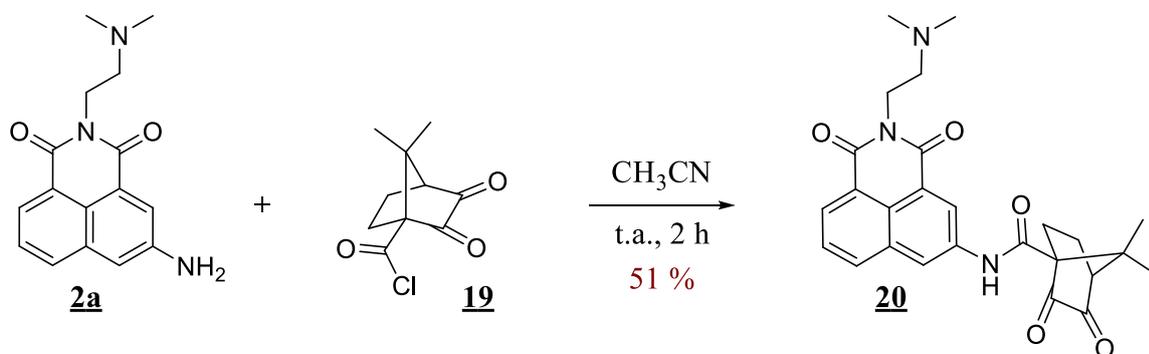
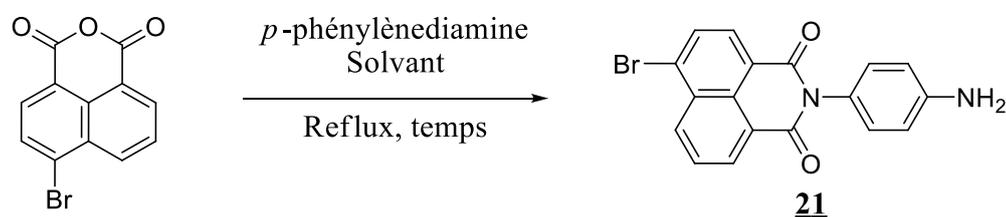


Schéma 2.20 : Greffage de la camphorquinone sur le composé **2b**

ii. Dérivés de 1,8-naphthalimide avec la camphorquinone en position imide

Les dérivés de 1,8-naphthalimide portant la camphorquinone sur l'atome d'azote de la fonction imide ont été synthétisés en trois étapes à partir de l'anhydride 4-bromo-1,8-naphthalique commercial. La première étape, qui permet d'introduire le connecteur aromatique par réaction de condensation de la *p*-phénylènediamine sur l'anhydride 4-bromo-1,8-naphthalique, a tout d'abord été réalisée dans l'éthanol, à reflux et pendant 2 h 30 (figure 2.21). Dans ces conditions, l'intermédiaire **21** souhaité a été obtenu avec un

rendement de 42 %. Afin d'optimiser ce résultat, un autre essai a été entrepris en augmentant seulement la durée de la réaction. Après 16 h de réaction un rendement de 51 % a été obtenu. Une dernière tentative a donc été réalisée en augmentant la durée et la température de la réaction ainsi qu'en remplaçant l'éthanol par le 2-éthoxyéthanol dont la température d'ébullition est plus importante. Cependant celle-ci n'a pas permis d'améliorer la réaction qui a été effectuée seulement avec un rendement de 41 %. Les rendements relativement modestes obtenus peuvent s'expliquer par l'étape de purification sur colonne qui s'est avérée délicate. En effet, les mélanges obtenus contiennent plusieurs produits très polaires et difficiles à séparer quelle que soit les solvants que nous avons employés.



Essai	Solvant	Temps	Rdt
1	Ethanol	1 h 30	42 %
2	Ethanol	16 h	51 %
3	2-éthoxyéthanol	16 h	41 %

Figure 2.21 : Voie de synthèse et conditions opératoires utilisées pour l'obtention de l'intermédiaire **21**

La fonctionnalisation du motif naphthalène en position 4, avec divers groupements électrodonneurs, a été effectuée lors de la deuxième étape (schéma 2.21). Le greffage de la camphorquinone aurait été préférable au préalable afin d'obtenir un précurseur commun pour la dernière étape et ainsi limiter le nombre de réactions. Cependant, la fonctionnalisation du motif naphthalène en position 4, qui s'effectue par une réaction de substitution nucléophile aromatique, requiert des conditions de températures relativement élevées et un excès important de composé nucléophile susceptible de conduire à des réactions non désirées. L'introduction des groupements octylthio, morpholine et diméthylaminoéthylamine a donc été réalisée ici et a permis d'obtenir les composés **22a**, **22b** et **22c** avec des rendements respectifs de 66, 93 et 73 % après purification. L'élaboration d'une méthode de purification commune aux trois composés n'a pas pu

être possible. Le composé **22a** a été obtenu pur après dissolution du produit brut dans un mélange d'éther et de dichlorométhane (1/1), filtration et évaporation du solvant du filtrat. Lors de la filtration, le composé **21**, qui n'a pas réagi et qui n'est pas soluble dans le mélange de solvant (*i.e.* celui utilisé pour la purification), a pu être éliminé. Le composé **22b** a été obtenu après un simple lavage à l'eau qui a permis d'éliminer l'excès d'amine introduit au départ. Cependant, le composé **22c**, qui s'est révélé être soluble dans l'eau, a dû être au préalable solubilisé dans du dichlorométhane pour être lavé avec de l'eau et une solution saturée de Na_2CO_3 .

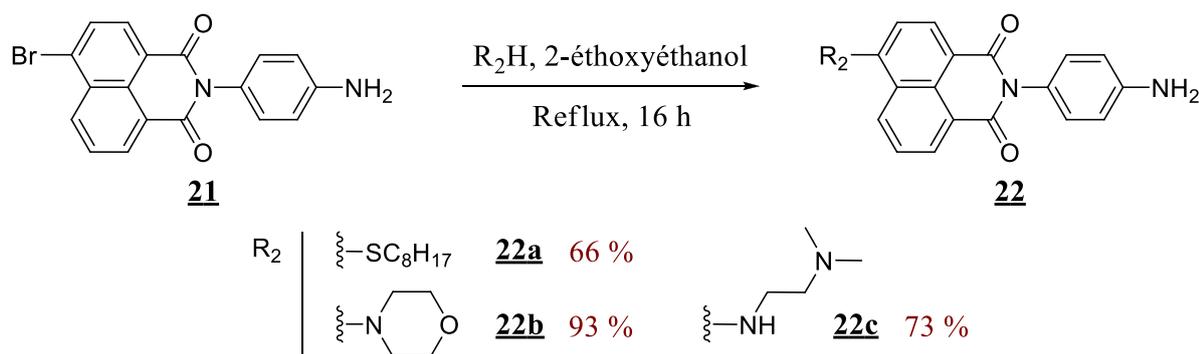


Schéma 2.21 : Synthèse des composés **22a**, **22b**, et **22c**

Enfin, le greffage de la camphorquinone a été effectué sur les composés **22a**, **22b** et **22c** et a permis d'aboutir à la formation des composés **23a**, **23b** et **23c** avec des rendements respectifs très élevés de 86, 98 et 95 % (schéma 2.22). Une méthode de purification commune aux trois composés a facilement pu être mise en place par filtration et lavage à l'éther.

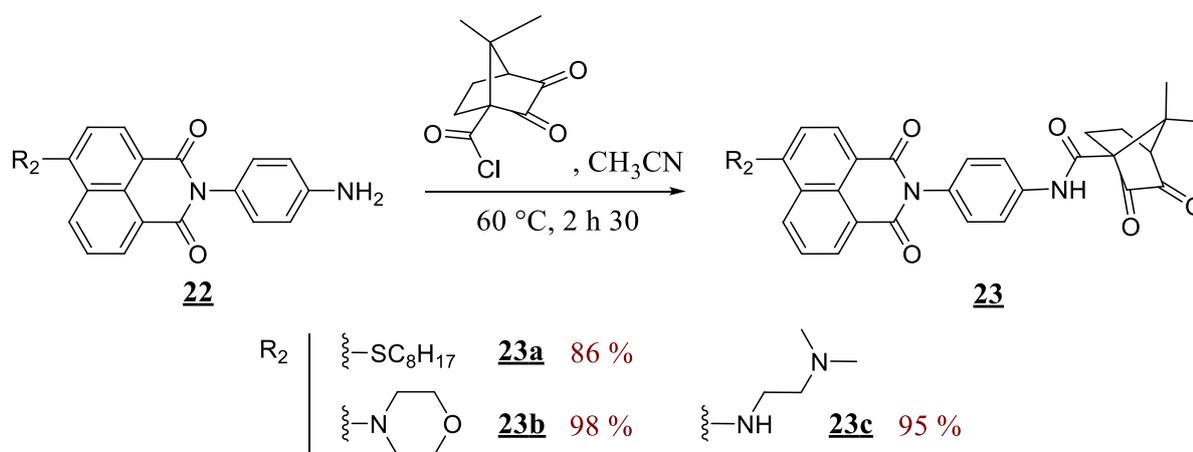


Schéma 2.22 : Greffage de la camphorquinone en position imide de chromophores naphthalimides

2.3.1.2 Spectroscopie d'absorption des dérivés de la camphorquinone

Les spectres d'absorption des dérivés de la camphorquinone à chromophore naphthalimide ont été enregistrés dans l'acétonitrile ($c_{\mathbf{20}, \mathbf{23}} = 5 \times 10^{-5}$) et comparés à la camphorquinone ($c_{\text{CQ}} = 1 \times 10^{-3}$).

D'après le spectre d'absorption enregistré pour le composé **20**, le greffage de la camphorquinone sur le composé **2b** ne permet pas d'améliorer significativement les propriétés d'absorption de la camphorquinone au-dessus de 400 nm (figure 2.22 (A)). Seule une légère augmentation du coefficient d'extinction molaire a été constatée à 470 nm avec $\epsilon_{\text{max}} = 60 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour le composé **20** contre $\epsilon_{\text{max}} = 40 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour la camphorquinone. En comparaison avec le spectre d'absorption du composé **2b** qui présente un maximum d'absorption très marqué à 415 nm, le spectre d'absorption du composé **20** présente seulement le maximum d'absorption de la camphorquinone au-dessus de 400 nm (figure 2.22 (B)). Le greffage de la camphorquinone en position 3 substitue le groupement amine par un groupement amide. Ce dernier possède un pouvoir électrodonneur beaucoup moins important et par conséquent diminue la capacité d'absorption du composé **20** dans le visible. Cette stratégie de greffage n'est donc pas adaptée pour améliorer les propriétés d'absorption de la camphorquinone au-dessus de 400 nm.

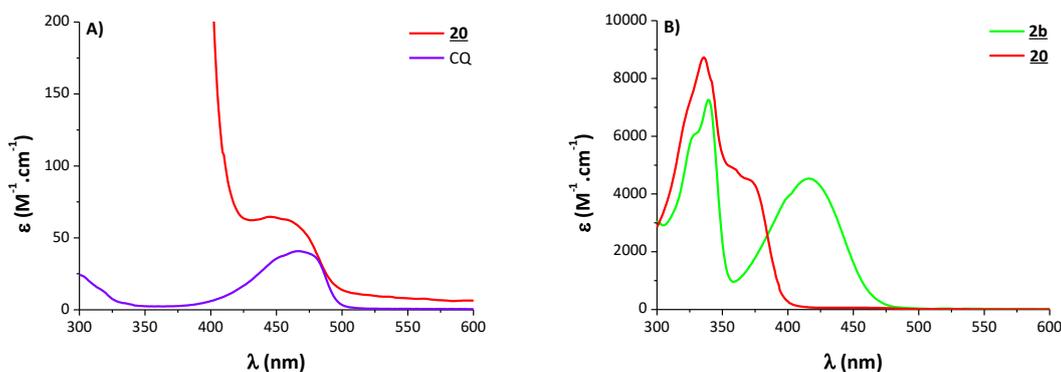


Figure 2.22 : Spectres d'absorption A) de la camphorquinone et du dérivé de la camphorquinone **20** B) du composé **2b** et du dérivé de la camphorquinone **20** enregistrés dans l'acétonitrile

D'après les spectres d'absorption obtenus pour les composés **23a**, **23b** et **23c**, le greffage de la camphorquinone du côté de la fonction imide de structures de type naphthalimide, correctement fonctionnalisées en position 4, améliore significativement le coefficient d'extinction molaire de la camphorquinone à 470 nm (figure 2.23 (A)). Des

coefficients d'extinction molaire respectifs de 400, 1300 et 4090 $M^{-1}.cm^{-1}$ ont été obtenus pour les composés **23a**, **23b** et **23c** contre 40 $M^{-1}.cm^{-1}$ pour la camphorquinone. De plus, comme il a été montré pour les dérivés de naphthalimide **12** (section 2.2.2.2), le groupement situé en position imide n'influence pas la longueur d'onde d'absorption des dérivés **23a**, **23b** et **23c**. De ce fait, ces nouveaux dérivés de la camphorquinone présentent des maximums d'absorption aux alentours de 390 nm ($\epsilon_{max} = 17050 M^{-1}.cm^{-1}$ pour le composé **23a** et $\epsilon_{max} = 19000 M^{-1}.cm^{-1}$ pour le composé **23b**) et 430 nm ($\epsilon_{max} = 14930 M^{-1}.cm^{-1}$ pour le composé **23c**) leur permettant d'absorber remarquablement la lumière au-dessus de 400 nm (figure 2.23 (B)).

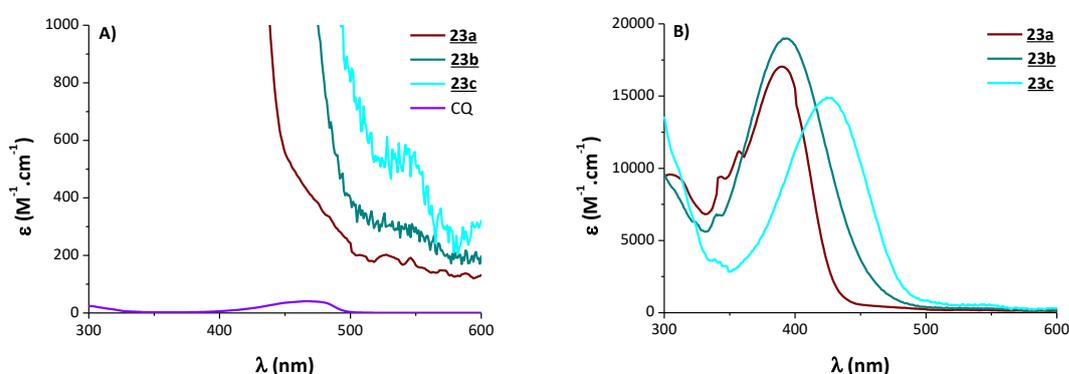


Figure 2.23 : Spectres d'absorption A) de la camphorquinone et des dérivés de la camphorquinone **23a**, **23b** et **23c** B) des dérivés de la camphorquinone **23a**, **23b** et **23c** enregistrés dans l'acétonitrile

2.3.1.3 Efficacité pour des procédés de photopolymérisation radicalaire

L'efficacité du composé **20** a été évaluée en résine de TMPTA sous l'irradiation de LEDs centrées à 405, 455 et 470 nm. De plus, afin d'optimiser au maximum les performances du composé, les tests ont été réalisés en présence d'EDB comme amine tertiaire et d'Iod comme accepteur d'électron. Les résultats obtenus ont ensuite été comparés à ceux obtenus avec la camphorquinone employée dans les mêmes conditions. Les expériences de photopolymérisation ont été réalisées en laminé, sur des échantillons minces (*i.e.* 30 μm), en présence de 0,5 % massique de composé **20** et 2 % massique d'EDB et d'Iod. Afin de pouvoir comparer les taux de conversion induit par les photoamorceurs proposés et la camphorquinone choisie comme référence, une même quantité molaire de photoamorceur a été introduite lors des réactions de polymérisation. Dans ce cas précis, 0,5 % massique de composé **20** correspond à 0,18 % massique de

camphorquinone. Les taux de conversion obtenus à $t = 400$ s d'irradiation sont rassemblés dans le [tableau 2.5](#).

λ	405 nm		455 nm		470 nm	
N°	CQ	<u>20</u>	CQ	<u>20</u>	CQ	<u>20</u>
Cf	53 %	63 %	55 %	45 %	57 %	37 %

Tableau 2.5 : Taux de conversion obtenus pour le TMPTA en laminé après 400 s d'irradiation de LEDs centrées à 405 nm, 455 nm et 470 nm en présence du composé 20 (0,5 %m) ou de la camphorquinone (0,18 %m), d'EDB (2 %m) et d'Iod (2 %m)

Sous l'irradiation d'une LED centrée à 405 nm et comparé à la camphorquinone, le composé 20 a montré une meilleure efficacité en polymérisation. En effet, un taux de conversion de 63 % a été obtenu avec le composé 20 contre 53 % en présence de la camphorquinone. Cependant, lorsque les formulations sont exposées à l'irradiation de LEDs centrées à 455 et 470 nm, les taux de conversion chutent à 45 et 37 % en présence du composé 20 tandis qu'ils augmentent à 55 et 57 % en présence de la camphorquinone. La différence d'évolution de la réactivité de ces deux composés en fonction de la source d'irradiation utilisée mène à supposer que le transfert d'énergie entre le fragment naphthalimide et la camphorquinone est inefficace au-dessus de 405 nm. En effet, au-dessus de 405 nm, l'énergie transmise, résultant de la capacité du chromophore naphthalimide à absorber la lumière, est probablement trop faible puisque la capacité d'absorption du composé au-dessus de cette longueur d'onde provient essentiellement de la partie correspondant à la camphorquinone. Le greffage de la camphorquinone sur le composé 2b n'est donc pas une stratégie efficace pour améliorer la réactivité de la camphorquinone au-dessus de 405 nm.

L'efficacité des composés 23b et 23c a tout d'abord été évaluée en résine de TMPTA sous l'irradiation d'une LED centrée à 455 nm et, pour les mêmes raisons que pour le composé 20, en présence d'EDB et d'Iod. Les expériences de photopolymérisation ont été réalisées en laminé, sur des échantillons minces (*i.e.* 30 μm), en présence de 1,65 % massique des composés 23b et 23c et 2 % massique d'EDB et d'Iod. Afin de pouvoir comparer, dans un premier temps, les taux de conversion pour une même concentration molaire en photoamorceur, la camphorquinone a été introduite à 0,5 % en masse. Dans un second temps, les composés 23b et 23c ont été introduits à 0,15 %

en masse afin d'évaluer l'influence de la diminution de la concentration sur les taux de conversion. Les taux de conversion obtenus à $t = 400$ s d'irradiation sont rassemblés dans le [tableau 2.6](#).

%m	0,5	1,65		0,15	
N°	CQ	<u>23b</u>	<u>23c</u>	<u>23b</u>	<u>23c</u>
Cf	52 %	65 %	47 %	48 %	46 %

Tableau 2.6 : Taux de conversion obtenus pour le TMPTA en laminé après 400 s d'irradiation d'une LED centrée à 455 nm en présence des dérivés de la camphorquinone 23b ou 23c (1,65 ou 0,15 %m) ou de la camphorquinone (0,5 %m), d'EDB (2 %m) et d'Iod (2 %m)

Pour une même concentration molaire en photoamorceur, le composé 23b a montré une efficacité supérieure à celle de la camphorquinone conduisant à un taux de conversion de 65 % contre 52 %. Néanmoins, le composé 23c, entraînant un taux de conversion de 47 %, s'est révélé moins efficace que la camphorquinone. Lorsque la concentration des composés 23b et 23c est divisée par un facteur proche de 10, les taux de conversion engendrés par ces deux composés sont tous les deux inférieurs à ceux obtenus avec la camphorquinone. En effet, le taux de conversion en présence du composé 23b chute de 65 à 48 % et reste quasiment inchangé en présence du composé 23c. Cependant, ces résultats restent attrayants puisque ces taux de conversion de 48 et 46 % sont très proches de celui obtenu en présence de la camphorquinone à plus grande concentration.

Ces premiers résultats, nous ont donc incités à tester le composé 23b dans une résine dentaire. La molécule 23c a, quant à elle, été exclue de l'étude car ce photoamorceur présentait une certaine instabilité. Enfin, bien que la molécule 23a n'ait pas été étudiée en résine de TMPTA, car synthétisée plus tardivement, celle-ci a été évaluée en résine dentaire. Les résines dentaires sont typiquement constituées d'un mélange de 70 % massique de diméthacrylate de bisphénylglycidyle (BisGMA) et 30 % massique de diméthacrylate de triéthylène glycol (TEGDMA) ([figure 2.24](#)).

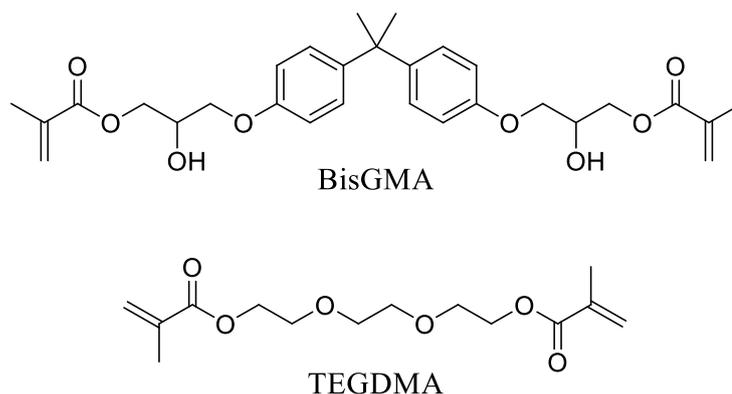


Figure 2.24 : Structures du BisGMA et du TEGDMA

Les expériences de photopolymérisation ont tout d'abord été réalisées dans les mêmes conditions que décrites précédemment et en présence de 1,83 % massique du composé **23a** ou 1,65 % massique du composé **23b**, afin d'être à la même concentration molaire que la camphorquinone à 0,5 % en masse. Par la suite, elles ont été menées en l'absence d'Iod afin d'évaluer l'influence de ce dernier sur les taux de conversion. Les taux de conversion obtenus à $t = 400$ s d'irradiation sont rassemblés dans le [tableau 2.7](#).

N°	CQ	23a	23b
Cf Avec Iod	71 %	71 %	75 %
Cf Sans Iod	65 %	12 %	66 %

Tableau 2.7 : Taux de conversion obtenus pour le mélange BisGMA/TEGDMA en laminé après 400 s d'irradiation d'une LED centrée à 455 nm en présence des dérivés de la camphorquinone **23a** (1,83 %m) ou **23b** (1,65 %m) ou de la camphorquinone (0,5 %m), d'EDB (2 %m) et d'Iod (2 %m) ou sans Iod

En présence d'Iod, les composés **23a** et **23b** entraînent des taux de conversion respectifs de 71 et 75 %, similaires à celui obtenu avec la camphorquinone. Néanmoins, l'absence d'Iod fait chuter considérablement le taux de conversion du composé **23a** tandis que son absence ne les influence quasiment pas dans le cas de la camphorquinone ou du composé **23b**. Le chromophore naphthalimide qui fonctionnalise la camphorquinone au sein de la structure **23a**, diminue donc l'efficacité d'amorçage de la camphorquinone.

Une étude complémentaire a été réalisée afin d'évaluer l'influence de la diminution de la concentration du composé **23b** et l'effet de l'air sur sa capacité d'amorçage. Pour

cela, le composé **23b** a été testé à 0,5 % en masse, en présence d'EDB et d'Iod, aussi bien en laminé que sous air. Les taux de conversion obtenus à $t = 400$ s d'irradiation sont rassemblés dans le [tableau 2.8](#).

%m	0,5	0,5
N°	CQ	23b
Cf En laminé	71 %	70 %
Cf Sous air	41 %	34 %

Tableau 2.8 : Taux de conversion obtenus pour le mélange BisGMA/TEGDMA en laminé après 400 s d'irradiation d'une LED centrée à 455 nm en présence du dérivé de la camphorquinone **23b** (0,5 %m) ou de la camphorquinone (0,5 %m), d'EDB (2 %m) et d'Iod (2 %m)

Pour une concentration molaire trois fois moins élevée que la camphorquinone et en laminé, le composé étudié offre un taux de conversion final de 70 %, similaire à celui obtenu avec la camphorquinone. En revanche, la réalisation des expériences sous air diminue fortement les taux de conversion pour les deux composés. Dans ces conditions, le composé **23b**, à plus faible concentration, est alors légèrement moins efficace que la camphorquinone.

Le greffage d'un motif naphthalimide sur la camphorquinone a donc été une stratégie efficace pour générer la formation de radicaux actifs. En effet, comme nous l'avons montré, une quantité inférieure en camphorquinone peut être utilisée lorsque celle-ci est fonctionnalisée. Néanmoins, en ce qui concerne la coloration des échantillons une fois réticulé, aucune amélioration n'a été constatée à très basse concentration. En effet, toutes les camphorquinones fonctionnalisées ont laissé une coloration résiduelle plus prononcée que la camphorquinone non fonctionnalisée. Cette coloration peut être attribuée à la présence du chromophore naphthalimide.

2.3.1.4 Etude mécanistique

Le mécanisme de décomposition des nouveaux dérivés de la camphorquinone peut facilement être élucidé si l'intégralité de l'énergie emmagasinée par le naphthalimide est transférée à la camphorquinone par un transfert d'énergie. En effet, dans ce cas le

mécanisme de formation des espèces réactives serait semblable à celui de la camphorquinone qui est bien connu de la littérature (schéma 2.23).^[39]

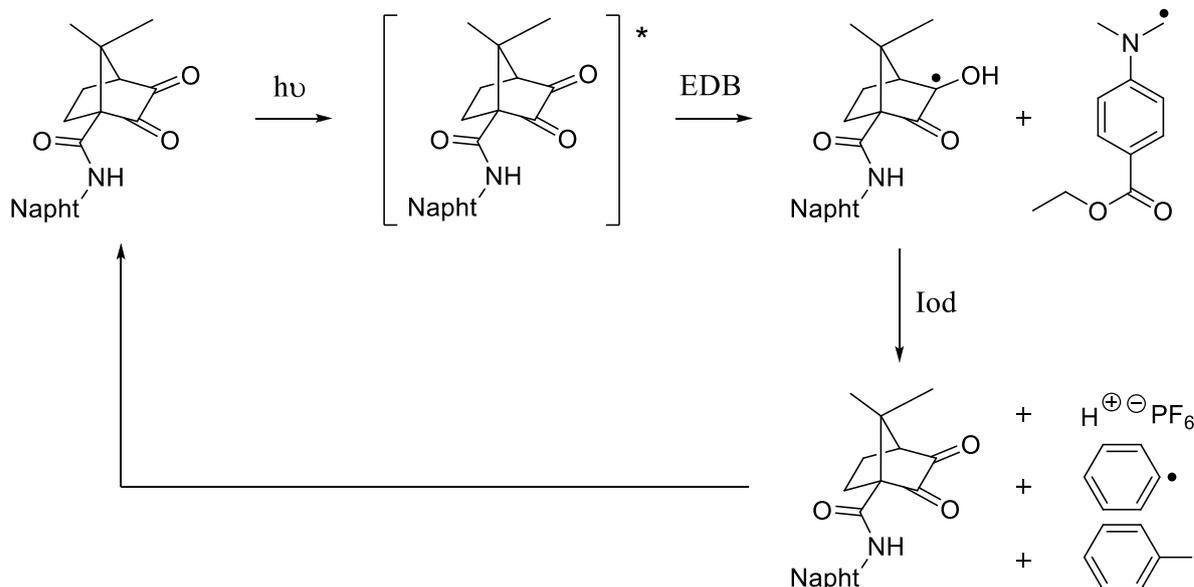


Schéma 2.23 : Mécanisme de décomposition possible pour les dérivés de la camphorquinone 20, 23a, 23b et 23c

Au contraire, si le processus ne passe pas parfaitement par un transfert d'énergie, le mécanisme peut s'avérer très compliqué. Dans cette situation, la formation des espèces réactives peut alors provenir d'une multitude de transfert d'électron, étant en mesure de se produire entre le chromophore naphthalimide et la camphorquinone, la camphorquinone et les additifs ou bien le chromophore naphthalimide et les additifs.

Afin de savoir si les espèces réactives sont formées *via* un mécanisme similaire à celui de la camphorquinone plutôt qu'à un mécanisme de transfert d'électron complexe, des expériences de fluorescence ont été entreprises. En effet, si un transfert d'énergie a lieu lors de l'irradiation des solutions dans la zone d'absorption du fragment naphthalimide, alors seule la fluorescence de la camphorquinone serait visible sur les spectres. Les expériences de fluorescence ont donc été réalisées dans l'acétonitrile sous l'excitation d'une source d'irradiation centrée à 350 nm pour les composés étudiés et à 460 nm pour la camphorquinone (figure 2.25).

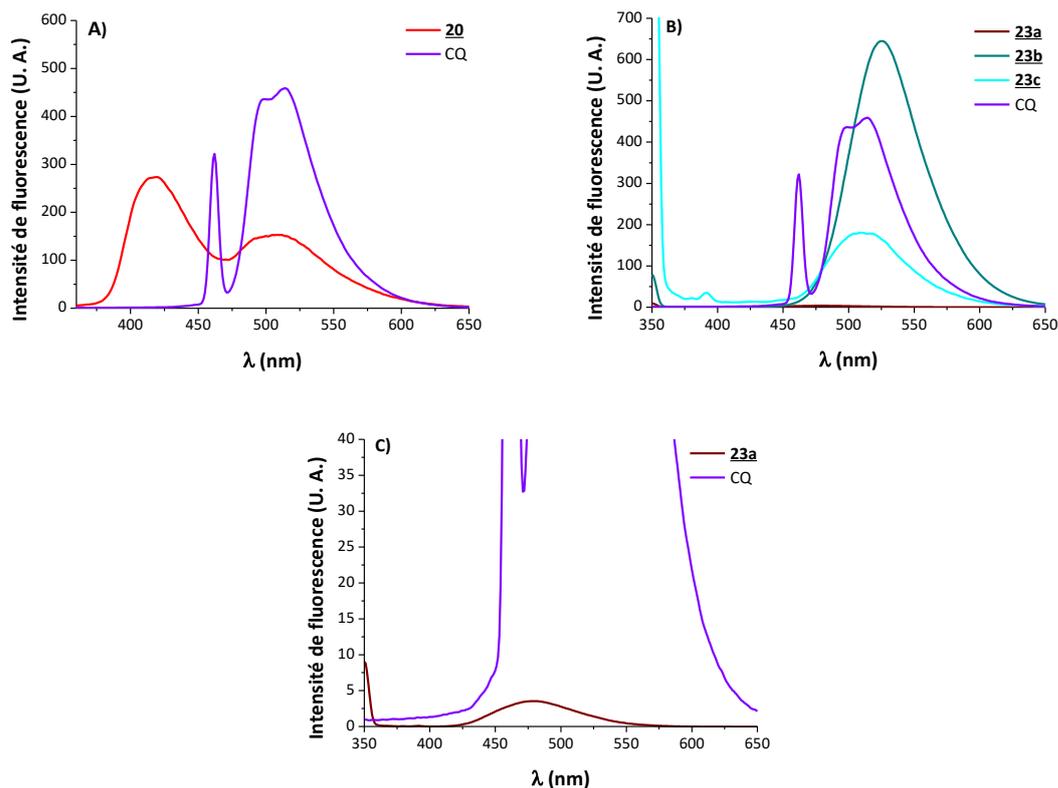


Figure 2.25 : Spectres de fluorescence A) de la camphorquinone et du dérivé de la camphorquinone **20** B) de la camphorquinone et des dérivés de la camphorquinone **23a**, **23b** et **23c** C) de la camphorquinone et du dérivé de la camphorquinone **23c** enregistrés dans l'acétonitrile

Le spectre de fluorescence du composé **20** présente deux bandes d'émission dont l'une possède un maximum à 420 nm et l'autre un maximum à 510 nm pouvant correspondre à l'émission de fluorescence de la camphorquinone (figure 2.25 (A)). De ce fait, un transfert d'énergie partiel serait possible au sein du composé **20**. Les spectres de fluorescence des composés **23a**, **23b** et **23c** présentent seulement une bande d'émission. La bande d'émission du composé **23a**, possédant un maximum à 480 nm, ne peut être l'émission de fluorescence de la camphorquinone (figure 2.25 (B)). En revanche, la bande d'émission du composé **23c** révèle un maximum à 510 nm et une allure similaire à la bande d'émission obtenue au sein du composé **20**. Par conséquent, il est fort probable que l'émission de fluorescence produite par le composé **23c** soit celle de la camphorquinone et donc qu'un transfert d'énergie au sein de ce composé soit très favorable. Enfin, la bande d'émission du composé **23b** présente un maximum à 525 nm (figure 2.25 (C)). Cette bande ne correspond donc pas à l'émission de fluorescence de la camphorquinone. Néanmoins celle-ci, étant large et intense, pourrait dissimuler la bande

d'émission de fluorescence de la camphorquinone et, de cette façon, la possibilité d'un transfert d'énergie partiel au sein du composé **23b**.

De ces observations, on peut supposer que le mécanisme de décomposition du composé **23c** est similaire à celui de la camphorquinone. En revanche, le mécanisme de décomposition des autres composés est difficilement discernable, c'est pourquoi il ne fut pas l'objet d'études plus poussées.

2.3.2 Ingénierie moléculaire autour d'un photoamorceur de type Norrish I : L'Irgacure 1173

L'Irgacure 1173 et ses dérivés forment la classe des α -hydroxyalkylphénones. Ces composés ont largement été utilisés comme photoamorceurs pour la polymérisation radicalaire, et plus précisément pour la polymérisation de monomères vinyliques. En effet, sous irradiation, ils produisent un radical benzoyle et un radical cétyle, selon un processus de type Norrish I (section 1.2.1.1), avec une constante de vitesse très élevée et une grande efficacité hautement appréciées.^[40,41] De plus, ils sont en général très solubles dans les résines acrylates et peuvent montrer une grande stabilité de stockage. Outre ces aspects pratiques, ils présentent l'avantage de ne produire aucune substance odorante et de ne conférer aucun jaunissement au matériau photoréticulé.^[42] Ainsi, l'utilisation des α -hydroxyalkylphénones s'est révélée appropriée pour les revêtements incolores. L'Irgacure 1173 est le plus représentatif et le plus employé de cette classe de composés. De ce fait, seules la fonctionnalisation et l'étude de ce composé seront présentées par la suite.

L'Irgacure 1173 compte parmi les photoamorceurs à chromophore benzoyle et, par conséquent absorbe la lumière dans l'UV et le proche UV. En effet, ce photoamorceur possède trois bandes d'absorption situées à 244 nm, 279 nm et 319 nm.^[43] Les deux premières bandes proviennent d'une transition électronique π - π^* tandis que la troisième provient d'une transition n - π^* et est alors caractérisée par un faible coefficient d'extinction molaire (*i.e.* $85 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Dans les formulations pigmentées, tels que les encres UV, les pigments absorbent les rayonnements UV et sont donc en concurrence avec le photoamorceur pour s'appropriier l'énergie disponible.^[44] Néanmoins, les pigments présentent en général une zone d'absorption minimale entre 300 et 400 nm, qui peut varier selon la nature du pigment.^[45] L'Irgacure 1173 fut donc l'objet de modification par l'introduction de groupements éther, thioéther et amine sur son cycle

aromatique afin de décaler et d'améliorer ses propriétés d'absorption dans cette zone de transmission.^[46,47]

Afin d'améliorer ces systèmes, il serait intéressant d'exploiter la forte réactivité des radicaux, pouvant se former à partir de ce type de photoamorceur, dans le domaine du visible. Afin d'atteindre cet objectif, notre stratégie consiste à greffer le chromophore naphthalimide sur l'Irgacure 1173 (figure 2.26). Une étude approfondie du comportement des composés sous irradiation dans le visible a ensuite été entreprise.

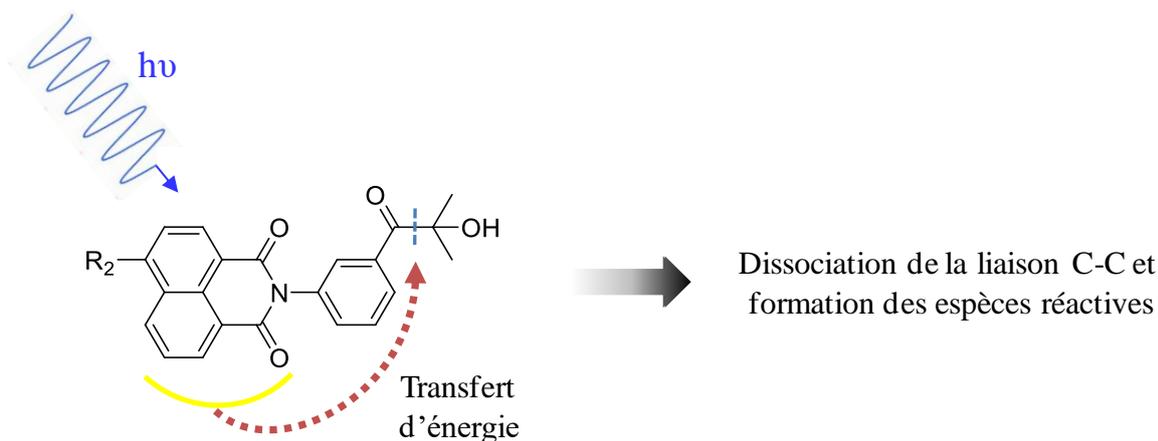


Figure 2.26 : Stratégie adoptée pour le greffage de chromophores naphthalimides sur l'Irgacure 1173

2.3.2.1 Synthèses : fonctionnalisation de l'Irgacure 1173

Afin de fonctionnaliser l'Irgacure 1173, notre stratégie consiste à le greffer sur l'atome d'azote de la fonction imide de chromophores naphthalimides par réaction de condensation (schéma 2.24). Nous avons vu dans une section précédente (section 2.3.1.1) qu'il est préférable de laisser les positions du motif naphthalène disponibles afin de pouvoir les fonctionnaliser et ainsi accéder aux propriétés d'absorption souhaitées. L'introduction d'une fonction amine sur l'Irgacure 1173 a alors été d'abord envisagée pour pouvoir effectuer ce greffage.

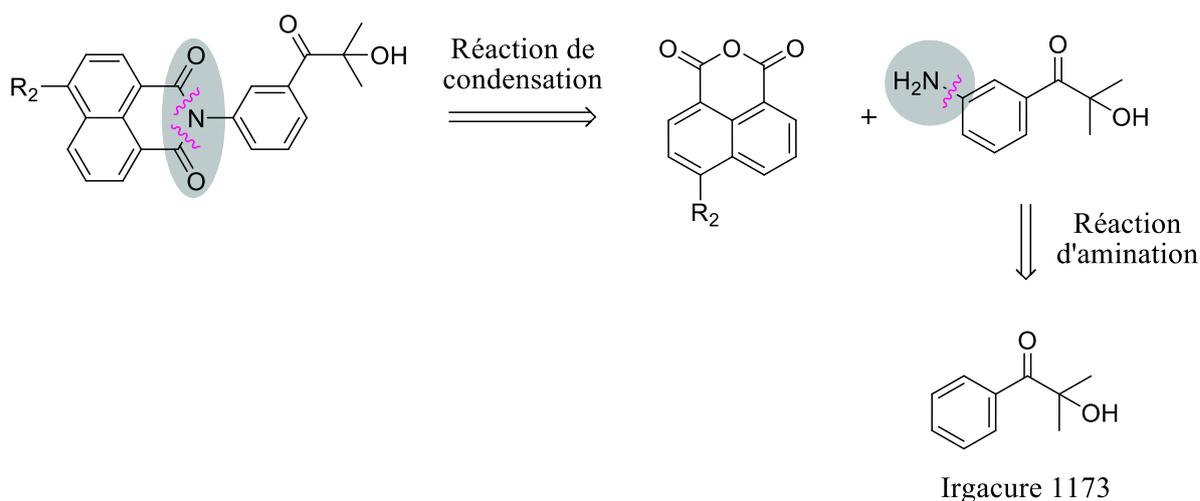


Schéma 2.24 : Approche rétrosynthétique pour le greffage de l'Irgacure 1173 en position imide de chromophores naphthalimides

Une première partie sera consacrée à l'introduction d'une fonction amine sur l'Irgacure 1173. Celle qui suivra portera sur la réaction de condensation et la fonctionnalisation du chromophore naphthalimide à travers son motif naphtalène.

i. Amination de l'Irgacure 1173

Aucune méthode permettant d'introduire une fonction amine sur l'Irgacure 1173 n'est décrite dans la littérature, de ce fait nous devons trouver une voie conduisant à cette réaction.

En général, l'introduction d'une fonction amine sur un cycle aromatique est effectuée en deux étapes, à savoir une étape de nitration suivie d'une étape de réduction. Cette voie de synthèse a donc été choisie pour atteindre notre objectif. La réaction de nitration a tout d'abord été réalisée dans les conditions décrites par le groupe de K. Ismail (schéma 2.25).^[48] Bien que cette méthode, préconisant l'utilisation de SDS (*i.e.* laurylsulfate de sodium) et de HNO₃, soit efficace pour l'introduction de groupement nitro en *méta* de fonction carbonyle, celle-ci n'a pas permis d'aboutir au composé souhaité. Une autre méthode de synthèse plus classique, qui préconise l'utilisation de H₂SO₄ et de HNO₃ à basse température, a donc été envisagée.^[49] Celle-ci a permis, à partir de l'Irgacure 1173 commercial, d'aboutir au composé souhaité **24** avec un rendement de 37 % après purification par colonne chromatographique sur gel de silice. Une analyse par RMN ¹H a permis de confirmer la présence du groupement nitro sur le cycle aromatique à la position souhaitée. Deux autres fractions ont également été isolées. L'analyse RMN ¹H a révélé pour l'une la formation d'un composé avec un groupement

nitro en *ortho* de la fonction carbonyle. Cependant, la structure du composé formant l'autre fraction n'a pu être identifiée ni par analyse RMN ^1H , ni par spectrométrie de masse haute résolution.

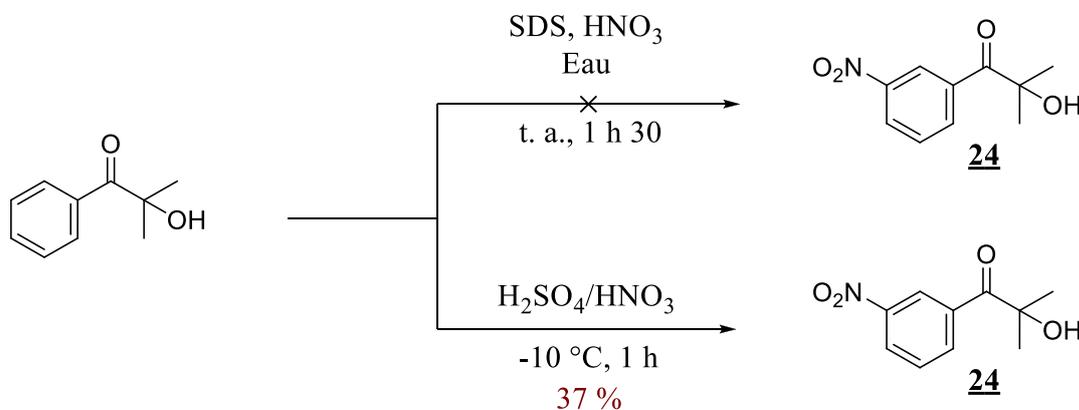
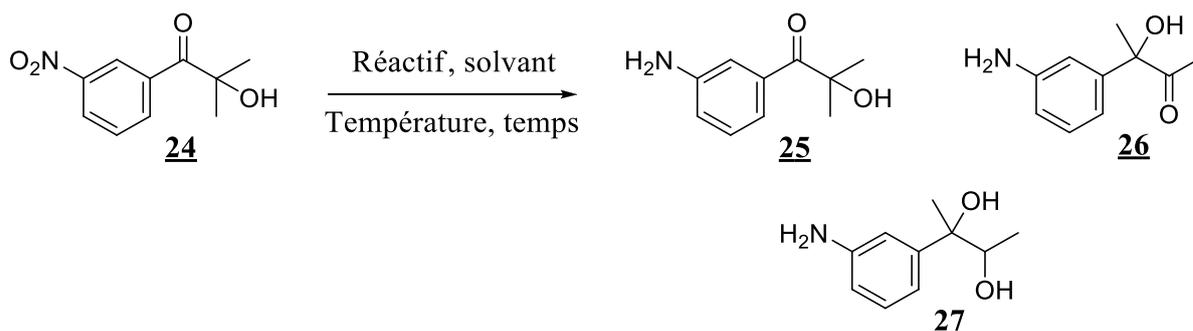


Schéma 2.25 : Voies de synthèses utilisées pour la nitration de l'Irgacure 1173

Pour réaliser l'étape suivante et obtenir le précurseur **25**, plusieurs conditions opératoires de réduction ont été testées (figure 2.27). Parmi les techniques qui permettent de réduire efficacement un groupement nitro, celle qui nécessite l'utilisation de chlorure d'étain dihydraté et d'acide chlorhydrique a, tout d'abord, été choisie (essai 1). L'analyse RMN ^1H du produit brut n'a pas permis de distinguer le composé souhaité en raison d'un grand nombre de produits secondaires formés. En substituant l'acide chlorhydrique par de l'acétate d'éthyle, seule la formation du composé **26** est constatée (essai 2). Dans ces conditions, le chlorure d'étain dihydraté est alors efficace pour réduire le groupement nitro mais conduit, néanmoins, à un réarrangement d' α -cétol. En effet, le chlorure d'étain a le pouvoir de se coordonner avec l'oxygène de la fonction carbonyle induisant la migration d'une liaison et la transformation de la fonction alcool, située en α , en une fonction cétone. Le palladium sur charbon a donc été choisi pour remplacer le chlorure d'étain. Cependant, la réaction de réduction menée en présence de 30 % molaire de palladium sur charbon et sous atmosphère de dihydrogène a conduit à la formation du composé **27** sur lequel le groupement nitro et la fonction carbonyle formée par réarrangement d' α -cétol sont réduits (essai 3). En diminuant la quantité de palladium sur charbon à 2 % molaire, le composé souhaité **25** a, toutefois, pu être obtenu avec un rendement très correct de 81 % (essai 4).



Essai	Réactif	Solvant	Température	Temps	Produit	Rdt
1	SnCl ₂ .2H ₂ O	HCl	Reflux	2 h	-	-
2	SnCl ₂ .2H ₂ O	AcOEt	Reflux	1 h	<u>26</u>	75 %
3	Pd/C (30 % mol), H ₂	Méthanol	t. a.	2 h 30	<u>27</u>	65 %
4	Pd/C (2 % mol), H ₂	Ethanol	t. a.	6 h	<u>25</u>	81 %

Figure 2.27 : Voie de synthèse et conditions opératoires utilisées pour l'obtention de l'intermédiaire 25

ii. Greffage de l'Irgacure 1173 sur le chromophore naphthalimide

Etant en possession du précurseur 25, qui présente une fonction amine, le greffage de l'Irgacure 1173 sur le chromophore naphthalimide et la fonctionnalisation de ce dernier en position 4 avec différents groupements électrodonneurs ont pu être envisagés. Le greffage a été conduit, lors d'une première étape, en condensant le composé 25 sur l'anhydride 4-bromo-1,8-naphtalique et a permis d'aboutir à la formation de l'intermédiaire souhaité 28 avec un rendement de 29 % (schéma 2.26).

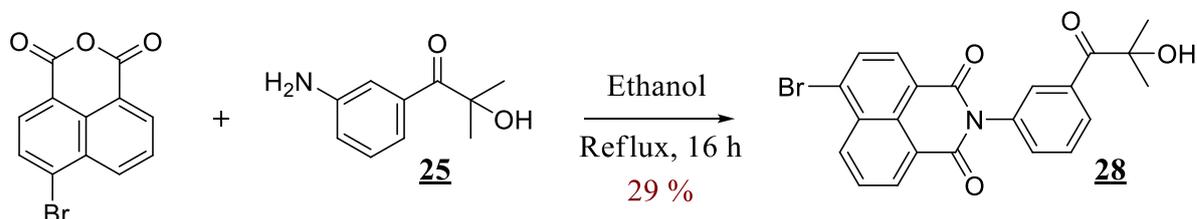


Schéma 2.26 : Greffage de l'Irgacure 1173 par réaction de condensation

La fonctionnalisation du motif naphthalène a été menée, lors d'une dernière étape, par substitution nucléophile aromatique en présence de morpholine ou d'hexylamine, et a

permis d'aboutir à la formation des composés **29a** et **29b** avec des rendements respectifs de 99 et 61 % (schéma 2.27).

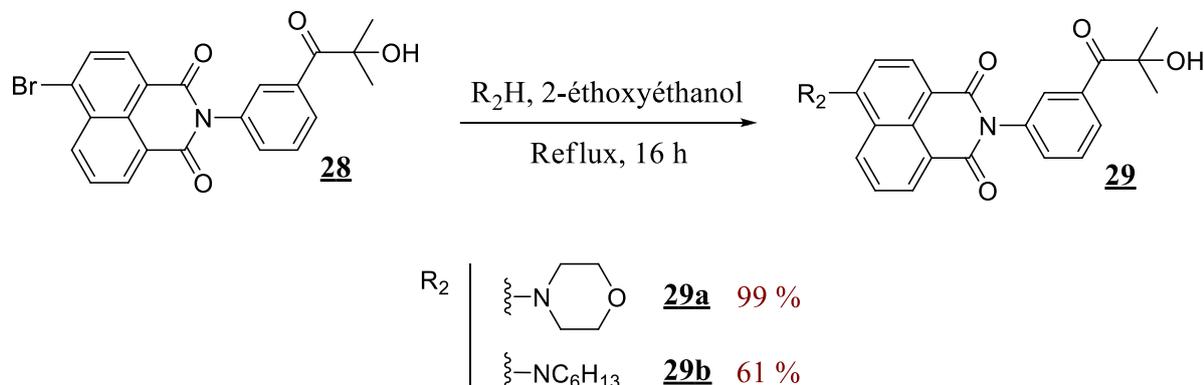


Schéma 2.27 : Fonctionnalisation du motif naphthalène de l'intermédiaire **28** avec la morpholine ou l'hexylamine

2.3.2.2 Spectroscopie d'absorption des dérivés de l'Irgacure 1173

Les spectres d'absorption des dérivés de l'Irgacure 1173 à chromophore naphthalimide étudiés ont été enregistrés dans l'acétonitrile ($c = 5 \times 10^{-5}$) (figure 2.28).

Le dérivé de l'Irgacure 1173 **29a**, possédant un chromophore naphthalimide substitué par un groupement morpholine, présente une bande d'absorption à 394 nm caractérisée par un coefficient d'extinction molaire de $14210 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Le dérivé **29b**, ayant un chromophore naphthalimide substitué par un groupement hexylamine, révèle, quant à lui, une bande d'absorption à 433 nm caractérisée par un coefficient d'extinction molaire de $14860 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Les spectres d'absorption de ces deux composés permettent donc un excellent recouvrement avec les spectres d'émission de LEDs bleues ou violettes.

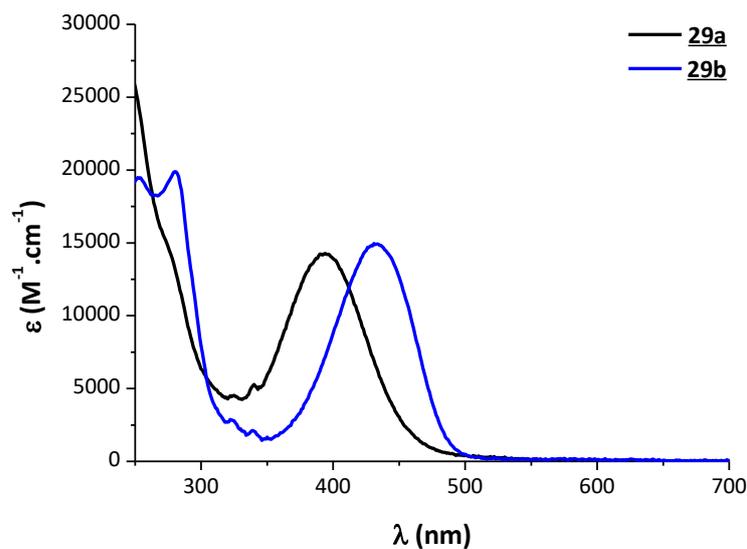


Figure 2.28 : Spectres d'absorption des dérivés de l'irgacure 1173 enregistés dans l'acétonitrile

2.3.2.3 Efficacité pour un procédé de photopolymérisation radicalaire

Les efficacités des composés **29a** et **29b**, pour un procédé de photopolymérisation radicalaire, ont été évaluées dans une résine dentaire de BisGMA/TEGDMA (70/30) sous l'irradiation de LEDs centrées à 405 et 455 nm. Les expériences de photopolymérisation ont été réalisées en laminé, sur des échantillons minces (*i.e.* 30 μm), en présence de 1 % massique de composé étudié. Les taux de conversion obtenus à $t = 400$ s d'irradiation et les profils de polymérisation sont rassemblés dans la [figure 2.29](#).

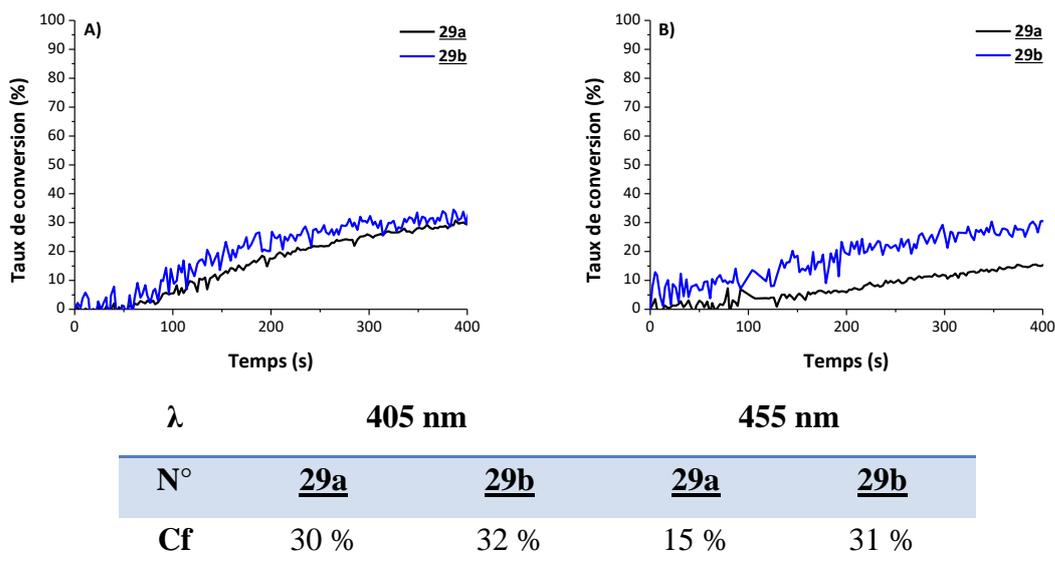


Figure 2.29 : Profils de polymérisation du BisGMA/TEGDMA en laminié, sous l'irradiation de LEDs centrées à **A)** 405 nm et **B)** 455 nm pendant 400 s en présence des dérivés de l'Irgacure 1173 étudiés (1 %m) **Tableau** : Taux de conversion obtenus à $t = 400$ s

Sous l'irradiation d'une LED centrée à 405 nm, les composés ont montré une capacité similaire à amorcer la réaction de polymérisation qui a été effectuée avec un taux de conversion de 30 % pour le composé 29a et de 32 % pour le composé 29b. Lorsque les formulations sont exposées à l'irradiation d'une LED centrée à 455 nm, le taux de conversion chute de moitié pour le composé 29a et reste inchangé pour le composé 29b (*i.e.* 31 %). La différence d'évolution des taux de conversion en fonction de la longueur d'onde d'émission utilisée peut être attribuée à la capacité d'absorption de ces composés à ces différentes longueurs d'onde. En effet, à 405 nm les composés présentent des coefficients d'extinction molaire proche avec $\epsilon = 13230 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour le composé 29a et $\epsilon = 10140 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour le composé 29b qui se manifestent par des taux de conversion similaires pour les deux composés. Cependant, à 455 nm le composé 29a ne révèle plus qu'un coefficient d'extinction molaire de $2330 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ tandis que le composé 29b révèle un coefficient d'extinction similaire à celui obtenu à 405 nm avec $\epsilon = 11110 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Dans ce cas, cela s'exprime par une chute du taux de conversion pour le composé 29a et un taux de conversion similaire à 405 et 455 nm pour le composé 29b.

Le greffage de l'Irgacure sur l'atome d'azote de la fonction imide de chromophores naphthalimides n'a donc pas été une stratégie performante pour former efficacement des

radicaux benzoyles. Néanmoins, les taux de conversion obtenus suggèrent que l'énergie absorbée par les différents chromophores naphthalimides est tout de même capable de provoquer la rupture de la liaison C-C. De plus, nous avons constaté que les taux de conversion variaient fortement en fonction du coefficient d'extinction molaire. De ce fait, il serait intéressant d'augmenter le coefficient d'extinction molaire du chromophore.

2.3.3 Synthèse et étude d'un nouveau sel d'iodonium pour la photopolymérisation cationique

Comme indiqué précédemment (section 1.2.2), la photopolymérisation cationique est très utilisée en raison de ses caractéristiques spécifiques (*e.g.* présence d'air, grande variété des monomères polymérisables) résultant de la nature cationique des espèces réactives. De ce fait, le développement de nouveaux photoamorceurs est nécessaire pour la préparation de revêtements de polymères réticulés à travers des méthodes de polymérisation cationique faciles à mettre en œuvre, économiques et respectueuses de l'environnement.

Les principaux photoamorceurs utilisés en polymérisation cationique sont les sels de diaryliodonium et de triarylsulfonium.^[50,51] En effet, ces composés ont une stabilité thermique importante.^[52] De plus, ils présentent également une excellente stabilité en présence de monomères multifonctionnels hautement réactifs à température ambiante.^[53,54] Ainsi, ces composés sont devenus très attractifs pour des applications dans les formulations photoréticulables.

La capacité d'absorption des sels de diaryliodonium et de triarylsulfonium est généralement inférieure à 300 nm. Cependant, dans le domaine industriel des revêtements, les sources d'irradiation utilisées sont des lampes à mercure qui émettent un maximum d'énergie aux alentours de 365 nm et seulement une fraction dans le domaine d'absorption des sels d'onium commerciaux. Par conséquent, la discordance entre les spectres d'absorption des sels d'onium et les spectres d'émission des sources utilisées ne permet pas d'obtenir des taux de conversion optimaux. Plusieurs stratégies ont donc été développées pour améliorer la performance de ces photoamorceurs à des longueurs d'onde plus élevées. Quelques-unes, par modifications structurales, ont été développées auparavant (section 1.3.1.2), tandis que d'autres reposent sur l'activation indirecte des sels d'onium par photosensibilisation. Trois types d'activation indirecte sont décrits dans la littérature :

- La première consiste à produire des radicaux et à les oxyder par les sels d'onium. Cette technique est connue sous le nom de polymérisation cationique induite par des radicaux (« *Free Radical Promoted Cationic Polymerization* » ou FRPCP).^[55-57]
- La deuxième repose sur un transfert d'énergie ou d'électron entre une molécule photo-excitée et un sel d'iodonium.^[58,59]
- La dernière s'effectue *via* un complexe de transfert de charge entre un sel d'onium et un très bon donneur d'électron.^[60,61]

Afin d'améliorer les propriétés d'absorption des sels d'onium vers de plus grandes longueurs d'onde, notre stratégie consiste à greffer un sel d'iodonium sur l'atome d'azote de la fonction imide d'un chromophore naphthalimide (figure 2.30). Par cette méthode, un transfert d'énergie ou d'électron intramoléculaire du chromophore naphthalimide vers le sel d'iodonium est supposé se produire lors de l'irradiation et alors provoquer la décomposition du sel d'iodonium. Ainsi, la fixation du sel d'iodonium sur le fragment naphthalimide pourrait permettre à la fois d'augmenter son efficacité, vers des plus grandes longueurs d'onde, par un processus intramoléculaire et de simplifier la formulation de la résine.

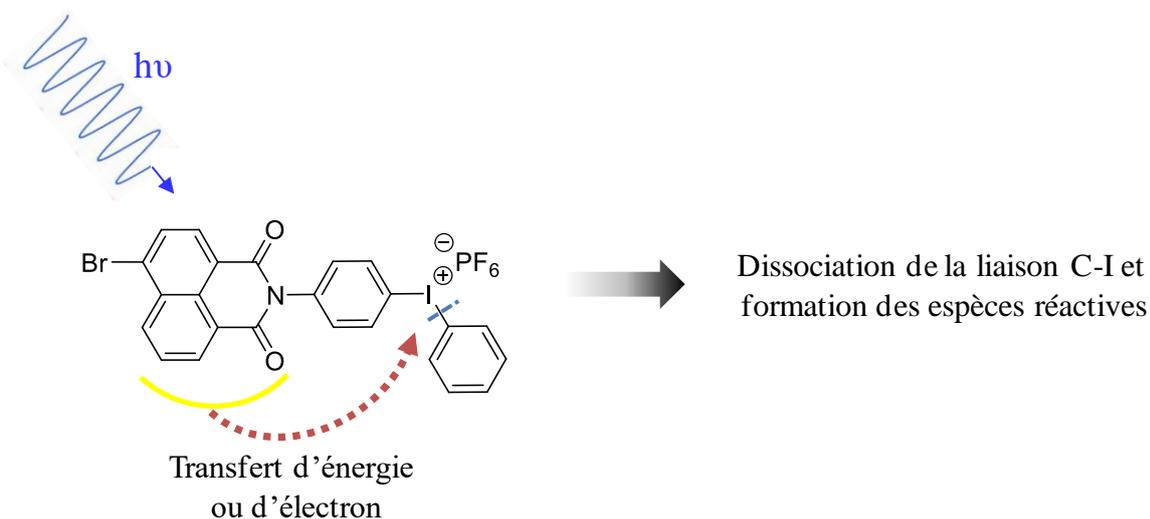


Figure 2.30 : Stratégie adoptée pour le greffage du chromophore naphthalimide sur l'hexafluorophosphate de diphenyliodonium

2.3.3.1 Synthèse : fonctionnalisation de l'hexafluorophosphate de diphenyliodonium

De nombreux procédés efficaces monotopes, permettant l'accès à des sels de diaryliodonium à partir d'iodoaryles, sont en continuel développement en raison de l'intérêt croissant de ces réactifs dans les réactions d'arylation sans métal.^[62-65] Dans la plupart des cas, cette approche monotope consiste à oxyder dans des conditions acides un iodoaryle lors d'une première étape et d'ajouter un autre fragment lors d'une deuxième étape (schéma 2.28). Ainsi, l'exécution des deux étapes au sein d'un seul contenant de réaction réduit les déchets chimiques, en limitant les étapes de purification, et améliore l'efficacité de la réaction.^[66]

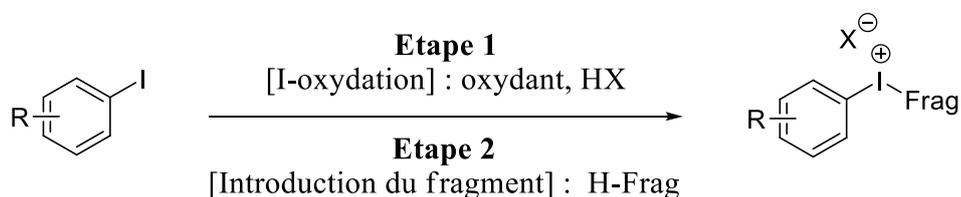


Schéma 2.28 : Exemple d'un procédé monotope permettant l'accès à des sels de diaryliodonium

Pour réaliser le greffage de l'hexafluorophosphate de diphenyliodonium sur un chromophore naphthalimide, nous avons envisagé une voie de synthèse dans laquelle le procédé monotope, permettant la formation du sel d'iodonium, est effectué lors d'une dernière étape (schéma 2.29). De ce fait, l'élaboration d'un iodophényle fonctionnalisé en *para* avec un chromophore naphthalimide a été considérée lors d'une première étape par réaction de condensation.

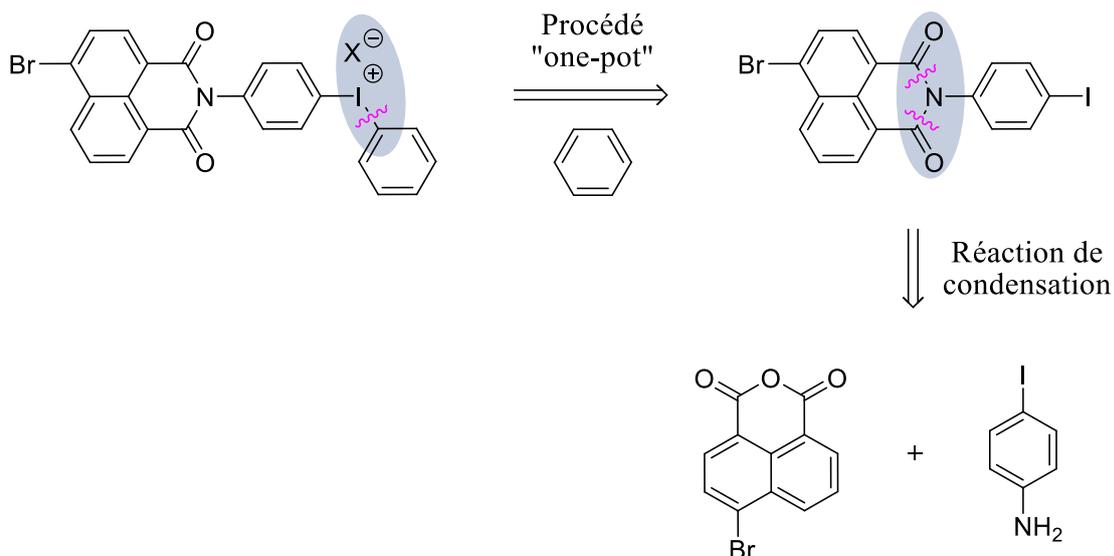


Schéma 2.29 : Approche rétrosynthétique pour le greffage du chromophore naphthalimide sur un sel d'iodonium

La fonctionnalisation de l'iodophényle en *para* avec un chromophore naphthalimide a été effectuée en une étape par réaction de condensation de la 4-iodoaniline sur l'anhydride 4-bromo-1,8-naphthalique commercial en présence d'imidazole (schéma 2.30). Cette réaction a permis d'aboutir à la formation de l'intermédiaire souhaité **30** avec un rendement de 83 %.

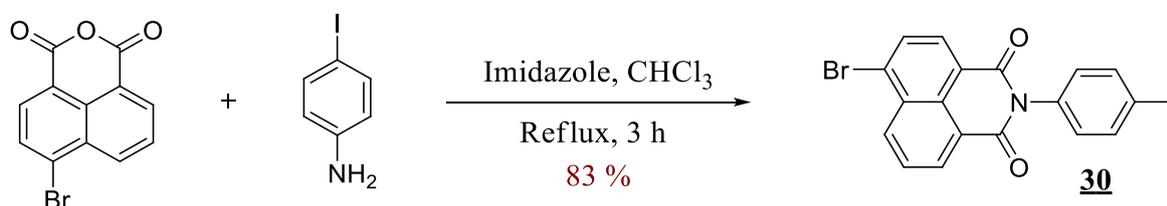


Schéma 2.30 : Synthèse de l'intermédiaire **30**

Le sel d'iodonium dérivé de naphthalimide **31** a ensuite été obtenu avec un rendement de 70 %, selon un procédé monotope, par une première étape d'oxydation de l'intermédiaire iodé **30** avec de l'acide *m*-chloroperbenzoïque (*m*-CPBA) en présence d'acide triflique et une deuxième étape d'échange de ligand avec du benzène (schéma 2.31).

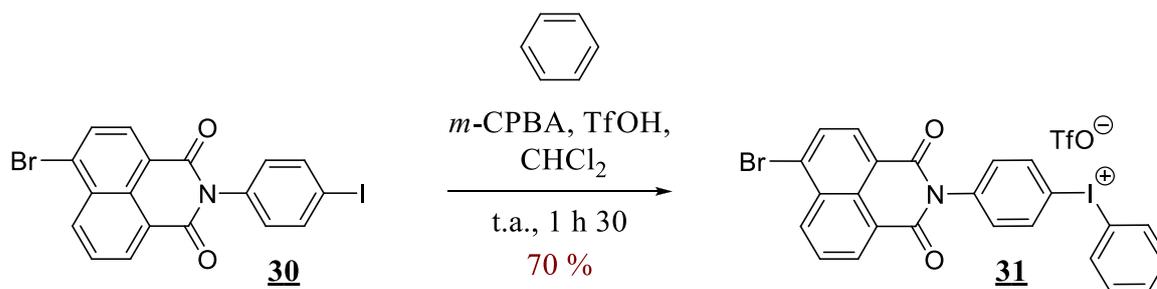


Schéma 2.31 : Synthèse de l'intermédiaire **31** selon un procédé monotope

Enfin, dans le but d'avoir l'hexafluorophosphate comme contre ion, une dernière étape d'échange d'anion a été réalisée en présence d'hexafluorophosphate de sodium (schéma 2.32). Ainsi, le composé souhaité **32** a pu être obtenu avec un rendement de 93 % au bout de 24 h de réaction.

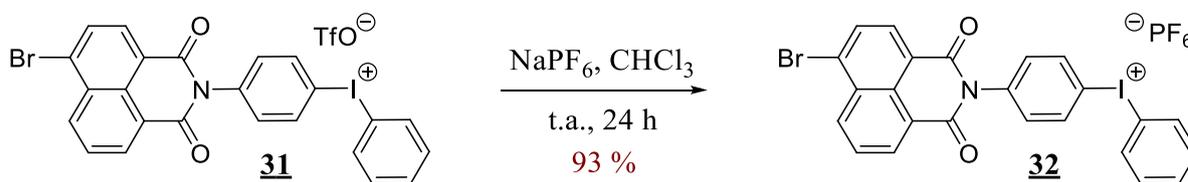


Schéma 2.32 : Synthèse du composé **32**

2.3.3.2 Spectroscopie d'absorption du dérivé de l'Iod

Le spectre d'absorption du composé **32** a été enregistré dans l'acétonitrile ($c_{32} = 1 \times 10^{-5}$) et comparé au spectre d'absorption de l'hexafluorophosphate de diphenyliodonium commercial ($c_{\text{Iod}} = 1 \times 10^{-5}$) (figure 2.31).

L'absorption du photoamorceur commercial est négligeable au-dessus de 300 nm. En effet, l'absorption de ce composé provient principalement du chromophore phényle qui révèle en général un maximum d'absorption aux alentours de 250 nm. Lorsqu'un des deux phényles est fonctionnalisé en *para* avec le chromophore naphthalimide choisi (*i.e.* composé **32**), une absorption significative au-dessus de 300 nm apparaît avec un maximum d'absorption à 340 nm ($\epsilon = 18540 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Pour ce composé, les propriétés d'absorption résultent donc de la combinaison des absorptions du chromophore phényle et du chromophore naphthalimide. Ainsi, le spectre d'absorption du composé **32** permet un excellent recouvrement avec les spectres d'émission de sources d'irradiation émettant de la lumière aux alentours de 340 nm.

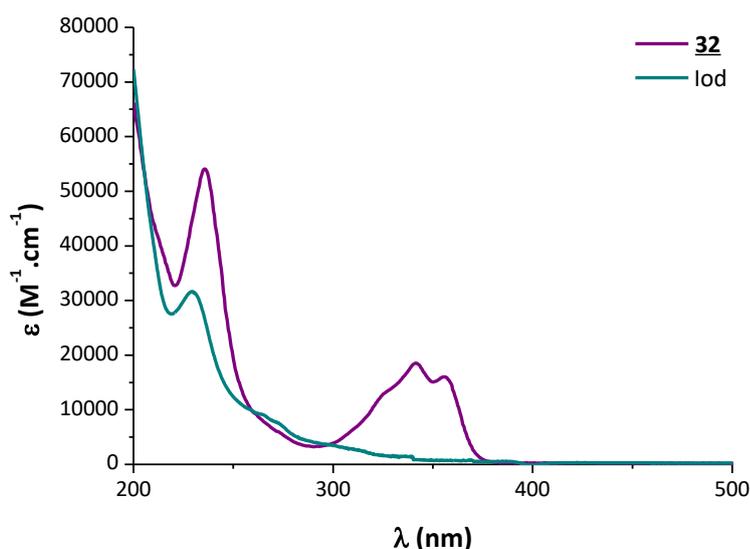


Figure 2.31 : Spectres d'absorption de l'Iod et du dérivé de l'Iod **32** enregistrés dans l'acétonitrile

2.3.3.3 Efficacité pour des procédés de polymérisation cationique

Pour évaluer l'efficacité du composé **32** en tant que photoamorceur, celui-ci a été testé pour amorcer la polymérisation cationique des résines de 3,4-époxy cyclohexanecarboxylate de 3,4-époxy cyclohexylméthyle (EPOX), d'éther divinylque de triéthylène glycol (DVE-3) et d'un mélange de ces deux résines (1/1) (figure 2.32).

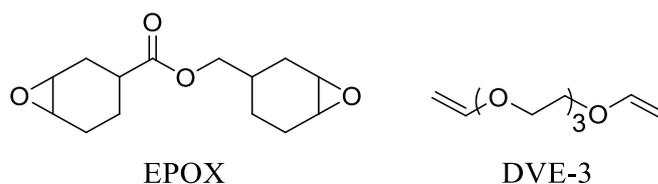


Figure 2.32 : Structures de l'EPOX et du DVE-3

La résine EPOX apparaît comme la résine de monomère commerciale la plus importante dans le domaine de la photopolymérisation cationique. En effet, les polymères qui découlent de cette résine présentent généralement une excellente adhésion, une résistance chimique importante et des bonnes propriétés mécaniques. La résine DVE-3 est, quant à elle, souvent utilisée comme alternative aux résines acrylates en raison de sa faible odeur et toxicité ainsi que de sa haute réactivité.^[67] Enfin, l'emploi d'un mélange de monomères (*e.g.* éther vinylique/époxyde, éther vinylique/époxyde) peut permettre la polymérisation de réseaux interpénétrés de polymères (« *Interpenetrated Polymer*

Networks » ou IPN) dans le but d'améliorer les propriétés physiques d'un matériau telles que sa résistance au choc, sa flexibilité et sa stabilité thermique.^[68,69]

Afin de souligner l'importance de la présence du chromophore naphthalimide lors du processus d'activation, des tests ont également été effectués sur l'Iod. Dans les mêmes conditions, le composé commercial n'a révélé aucune capacité à amorcer les réactions de polymérisation.

i. Photopolymérisation de la résine EPOX

L'efficacité du composé **32** au sein de la résine EPOX a été évaluée sous l'irradiation d'une LED centrée à 365 nm. Les expériences de photopolymérisation ont été réalisées sous air, sur des échantillons minces (*i.e.* 30 μm), en présence de 1 et 2 % massique du composé étudié. Les taux de conversion obtenus à $t = 800$ s d'irradiation sont rassemblés dans le [tableau 2.9](#).

%m	1	2
Cf	40 %	57 %

Tableau 2.9 : Taux de conversion obtenus pour l'EPOX sous air, après 800 s d'irradiation d'une LED centrée à 365 nm en présence du dérivé de l'Iod **32** (1 et 2 %m)

Lorsque le composé est introduit à 1 % en masse dans la résine, un taux de conversion de 40 % est obtenu. En multipliant par deux la concentration en photoamorceur, une amélioration de 17 % du taux de conversion a pu être obtenue.

Ces résultats démontrent une capacité d'amorçage intéressante pour ce nouveau composé au sein de la résine EPOX à une concentration de 2 % en masse.

ii. Photopolymérisation de la résine DVE-3

L'efficacité du composé **32** au sein de la résine DVE-3 a été évaluée sous l'irradiation de LEDs centrées à 365 nm, 385 nm et 395 nm. Les expériences de photopolymérisation ont été réalisées en laminé, sur des échantillons minces (*i.e.* 30 μm), en présence de 1 % massique du composé étudié. Les taux de conversion obtenus à $t = 100$ s sous l'irradiation des LEDs centrées à 365 et 385 nm et à $t = 800$ s sous l'irradiation d'une LED centrée à 395 nm sont rassemblés dans le [tableau 2.10](#).

λ	365 nm	385 nm	395 nm
Cf	90 %	90 %	38 %

Tableau 2.10 : Taux de conversion obtenus pour le DVE-3 en laminé, après 100 s d'irradiation de LEDs centrées à 365 et 385 nm et après 800 s d'irradiation d'une LED centrée à 395 nm en présence du dérivé de l'Iod 32 (1 %m)

Sous l'irradiation d'une LED centrée à 365 nm, le composé étudié a montré une excellente capacité à amorcer la réaction de polymérisation qui a été effectuée avec un taux de conversion de 90 %. Ce premier résultat nous a donc incité à augmenter progressivement la longueur d'onde d'émission de la source d'irradiation utilisée. A 385 nm, un taux de conversion similaire au premier est obtenu tandis qu'à 395 nm celui-ci chute à 38 %. Par conséquent, le composé absorbe suffisamment la lumière jusqu'à 385 nm pour manifester un excellent taux de conversion. Au-delà de 385 nm, la capacité d'absorption du composé n'est plus suffisante et se traduit par une diminution significative du taux de conversion. L'allure des profils de polymérisation atteste également la très bonne réactivité de ce composé sous l'irradiation des LEDs centrées à 365 et 385 nm vis-à-vis de la LED centrée à 395 nm (figure 2.33).

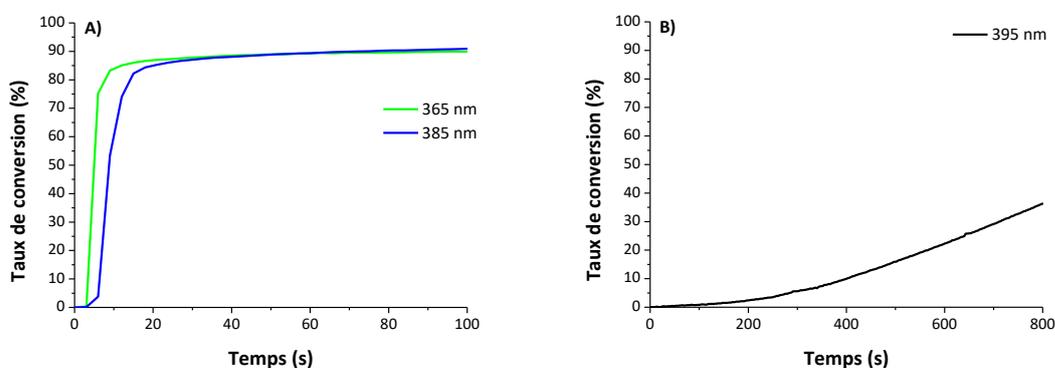


Figure 2.33 : Profils de polymérisation du DVE-3 en laminé, sous l'irradiation de LEDs centrées à **A)** 365 et 385 nm pendant 100 s et **B)** 395 nm pendant 800 s en présence du dérivé de l'Iod 32 (1 %m)

En comparant les profils de polymérisation et les taux de conversion obtenus en résine de DVE-3 et ceux obtenus en résine d'EPOX, on constate que le photoamorceur est beaucoup plus efficace en résine de DVE-3. Cette différence de réactivité est connue dans la littérature et s'explique plutôt par des constantes de vitesse de propagation plus

élevées pour les monomères d'éther vinylique qu'un effet spécifique du photoamorceur.^[70]

iii. Photopolymérisation d'un mélange EPOX/DVE-3

L'efficacité du composé **32** au sein du mélange EPOX/DVE-3 (1/1) a été évaluée sous l'irradiation d'une LED centrée à 365 nm. Les expériences de photopolymérisation ont été réalisées en laminé et sous air, sur des échantillons minces (*i.e.* 30 μm), en présence de 2 % massique du composé étudié. Les taux de conversion obtenus à $t = 800$ s d'irradiation sont rassemblés dans le [tableau 2.11](#).

	En laminé		Sous air	
Résine	EPOX	DVE-3	EPOX	DVE-3
Cf	23 %	92 %	100 %	100 %

Tableau 2.11 : Taux de conversion obtenus pour le mélange EPOX/DVE-3 en laminé et sous air, après 800 s d'irradiation d'une LED centrée à 365 nm en présence du dérivé de l'Iod **32** (2 %m)

Lorsque la photopolymérisation a été menée en laminé, des taux de conversion respectifs de 23 % pour la résine EPOX et 92 % pour la résine DVE-3 ont été obtenus. Dans ces conditions, le photoamorceur est alors efficace, uniquement, pour amorcer la polymérisation de la résine DVE-3. Cependant, lorsque la photopolymérisation a été conduite sous air, nous sommes parvenus à des taux de conversion de 100 % pour les deux résines. L'importante différence du taux de conversion de la résine EPOX en laminé comparé à celui obtenu sous air peut être attribuée à la différence de sensibilité à l'égard de l'oxygène, de la polymérisation des éthers vinyliques par rapport à celle des époxydes. En effet, en laminé, la polymérisation des éthers vinyliques est favorisée (*i.e.* beaucoup plus rapide que celle des époxydes). Ainsi, la vitrification du milieu inhibe la polymérisation des monomères époxydes. Néanmoins, sous air, la polymérisation des éthers vinyliques, plus sensible à l'oxygène, est moins avantagée. De ce fait, le réseau se forme plus lentement et uniformément favorisant la polymérisation des époxydes. Ce phénomène a déjà été observé sur des polymérisations de mélanges de résines acrylates/époxydes.^[70]

2.3.3.4 Etude mécanistique

Afin d'élucider les mécanismes de décomposition du photoamorceur étudié, l'étude de la nature des espèces réactives formées sous irradiation est indispensable. En effet, selon si le mécanisme repose sur un transfert d'énergie ou d'électron intramoléculaire, les espèces produites diffèrent. Dans le but de mettre en évidence ces espèces, plusieurs techniques d'analyse ont été utilisées. Nous avons dans un premier temps étudié le comportement du composé sous irradiation par une expérience de photolyse. Lors de cette expérience, nous avons également décelé la formation d'acide de Brønsted, susceptible d'amorcer la réaction de polymérisation. Dans un second temps, nous sommes parvenus à détecter la nature des radicaux et des ions radicalaires formés par des techniques d'ESR-ST et de LFP. Enfin, des calculs de modélisation moléculaire ont permis de conforter le mécanisme de formation des espèces amorçantes.

i. Photolyse

L'expérience de photolyse a été réalisée dans le méthanol avec une LED centrée à 365 nm comme source d'irradiation. Lors de la photolyse, l'absorbance à 340 nm du composé **32** diminue progressivement puis stagne au bout de 8 min (figure 2.34 (A)). Ce comportement peut suggérer la décomposition totale du fragment correspondant au sel d'iodonium au bout de 8 min. Par ailleurs, on peut également imaginer que la décomposition du sel d'iodonium s'effectue plutôt par un transfert d'énergie que par un transfert d'électron. En effet, si le chromophore naphthalimide avait cédé un électron au fragment correspondant au sel d'iodonium, la configuration électronique du chromophore serait affectée et par conséquent la bande d'absorption à 340 nm serait davantage altérée.

La formation d'acide de Brønsted a été mise en évidence en comparant les spectres d'absorption d'un indicateur coloré (*i.e.* le rouge de méthyle) introduit dans une solution, contenant le photoamorceur, non irradié et la solution qui a été irradiée pendant 16 min lors de l'expérience de photolyse. Un déplacement bathochrome du spectre d'absorption du rouge de méthyle est constaté dans la solution irradiée (figure 2.34 (B)). Cela atteste la protonation du rouge de méthyle et par conséquent la formation d'acide de Brønsted lors du processus.^[71]

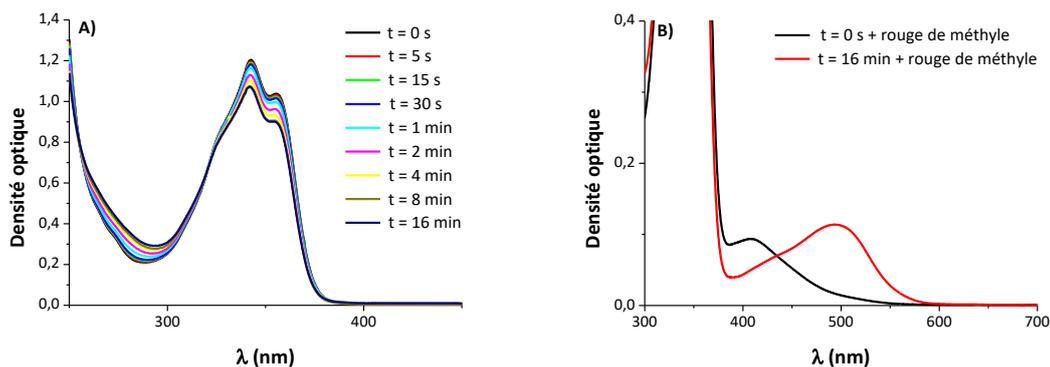


Figure 2.34 : A) Evolution du spectre d'absorption UV-visible, enregistré dans le méthanol, du composé **32** sous l'irradiation d'une LED centrée à 365 nm B) Spectres d'absorption du rouge de méthyle en présence du composé **32** avant et après irradiation

ii. Détection des radicaux et des ions radicalaires par ESR-ST et LFP

L'expérience d'ESR-ST a été réalisée dans le toluène en présence du composé étudié et de PBN. Après irradiation du mélange, préalablement désaéré, avec une LED centrée à 365 nm, des adduits de spin issus de la capture d'un radical phényle par la PBN ont été observés (figure 2.35). En effet, les constantes de couplage hyperfin (*i.e.* $a_N = 14,2$ G et $a_H = 2,2$ G) sont en accord avec les données connues d'adduits de spin formés à partir de ce type de radical.^[72]

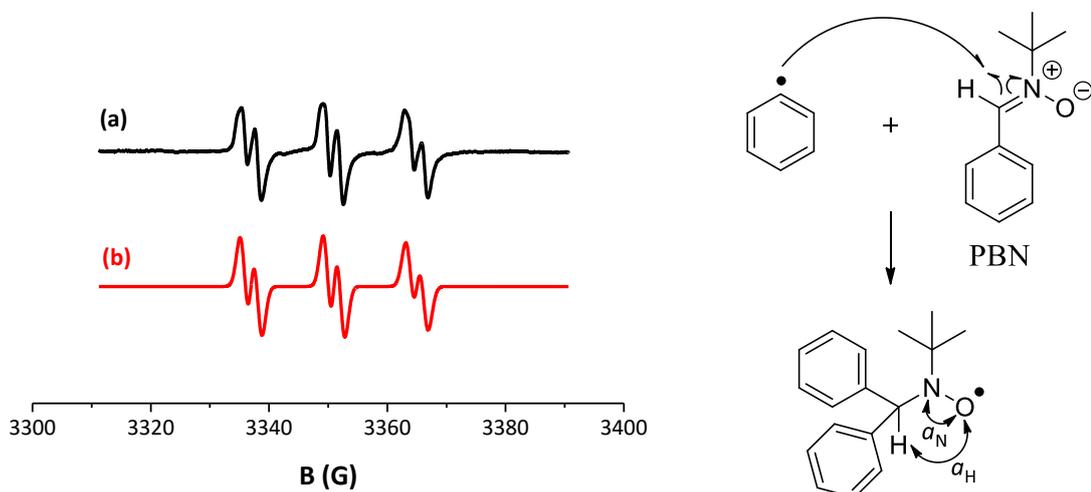


Figure 2.35 : Spectres ESR-ST, (a) expérimental et (b) simulé de l'adduit de spin généré en présence du composé **32** et de PBN dans le toluène sous l'irradiation d'une LED centrée à 365 nm **Schéma :** Mécanisme d'addition du radical phényle sur la PBN et représentation des constantes de couplage hyperfin a_N et a_H

L'expérience de LFP a été réalisée dans un mélange d'acétonitrile et du composé étudié. Lors de l'impulsion laser ($\lambda_{em} = 355$ nm), une diminution rapide de l'absorbance à 340 nm est clairement notée (figure 2.36 (A)). Cette diminution résulte probablement, comme vue dans l'expérience de photolyse, de la décomposition du fragment correspondant au sel d'iodonium et plus précisément de la coupure d'une liaison phényle-I. Le processus est très rapide puisque la durée de vie de l'état excité est courte (*i.e.* < 10 ns, dans la limite de résolution temporelle du dispositif). Par ailleurs, une espèce transitoire est observée à 450 nm (figure 2.36 (B)). Le spectre d'absorption de cette espèce transitoire ne correspond pas à celui d'un radical cation iodonium phényle qui a un maximum d'absorption autour de 660 nm.^[73] De ce fait, cette espèce peut être attribuée à un radical cation iodonium (naphthalimide)Ph-I⁺.

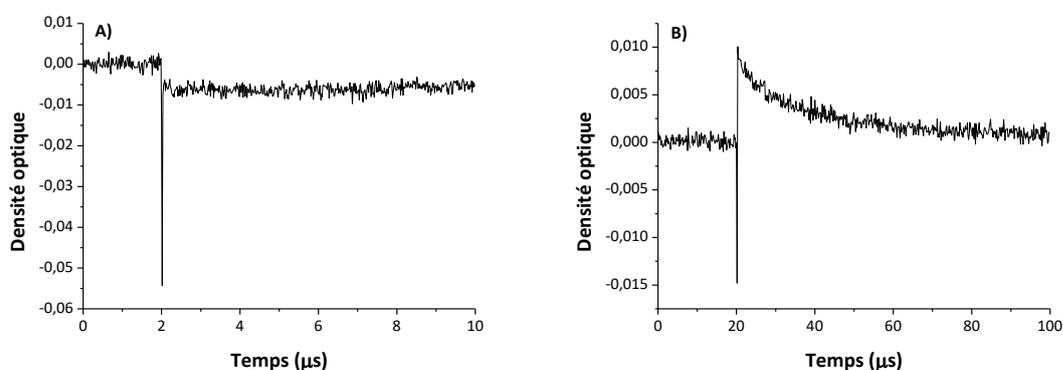
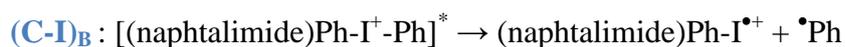
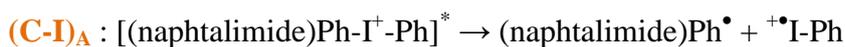


Figure 2.36 : A) Diminution de l'absorbance du composé **32** enregistrée à 340 nm dans l'acétonitrile sous l'irradiation d'un laser émettant à 355 nm B) Espèce transitoire observée à 450 nm dans l'acétonitrile, préalablement dégazé, lors de l'irradiation du composé **32** avec un laser émettant à 355 nm

iii. Modélisation moléculaire et proposition de mécanisme

Afin de conforter nos hypothèses sur la présence des espèces observées lors des analyses et de proposer un mécanisme de décomposition, les BDE associées aux ruptures des différentes liaisons C-I ont été calculées par modélisation moléculaire (*i.e.* par DFT avec la méthode B3LYP/LANL2DZ).

Deux possibilités de rupture des liaisons C-I peuvent être envisagées. La première est la rupture de la liaison (naphthalimide)Ph-I représentée par (C-I)_A. La seconde est celle de la liaison I-Ph représentée par (C-I)_B avec (naphthalimide)Ph-I⁺-Ph pour la partie cationique du composé étudié.



Les expériences de modélisation moléculaire ont permis de calculer des BDE respectives de $61,72 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $45,59 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour $(\mathbf{C-I})_{\mathbf{A}}$ et $(\mathbf{C-I})_{\mathbf{B}}$, indiquant que la rupture de la liaison $(\mathbf{C-I})_{\mathbf{B}}$ est énergétiquement plus favorable que celle de la liaison $(\mathbf{C-I})_{\mathbf{A}}$ (*i.e.* BDE $(\mathbf{C-I})_{\mathbf{A}} >$ BDE $(\mathbf{C-I})_{\mathbf{B}}$) (Figure 2.37).

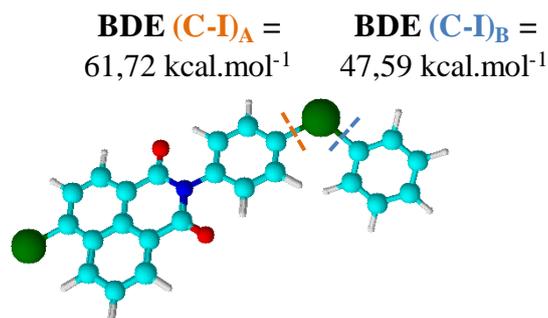


Figure 2.37 : BDE associées aux ruptures des liaisons $(\mathbf{C-I})_{\mathbf{A}}$ et $(\mathbf{C-I})_{\mathbf{B}}$

Ainsi, ces résultats sont en accord avec la détection d'un radical phényle en ESR-ST et l'observation d'un radical cation iodonium $(\text{naphthalimide})\text{Ph-I}^+$ en LFP, et permettent de proposer le mécanisme suivant (schéma 2.33). Lors de l'excitation de la molécule, avec une source d'irradiation émettant autour de 340 nm, la partie correspondant au chromophore naphthalimide transférerait son énergie au fragment représentant le sel d'iodonium pour ainsi provoquer la rupture homolytique de la liaison $(\mathbf{C-I})_{\mathbf{B}}$. Un radical phényle et un radical cation iodonium $(\text{naphthalimide})\text{Ph-I}^{\bullet+}$ seraient alors formés et la recombinaison de ces deux espèces, selon un procédé « *in-cage* » similaire à celui de Iod, génèrerait un acide de Brønsted responsable de l'amorçage de la polymérisation.^[74,75]

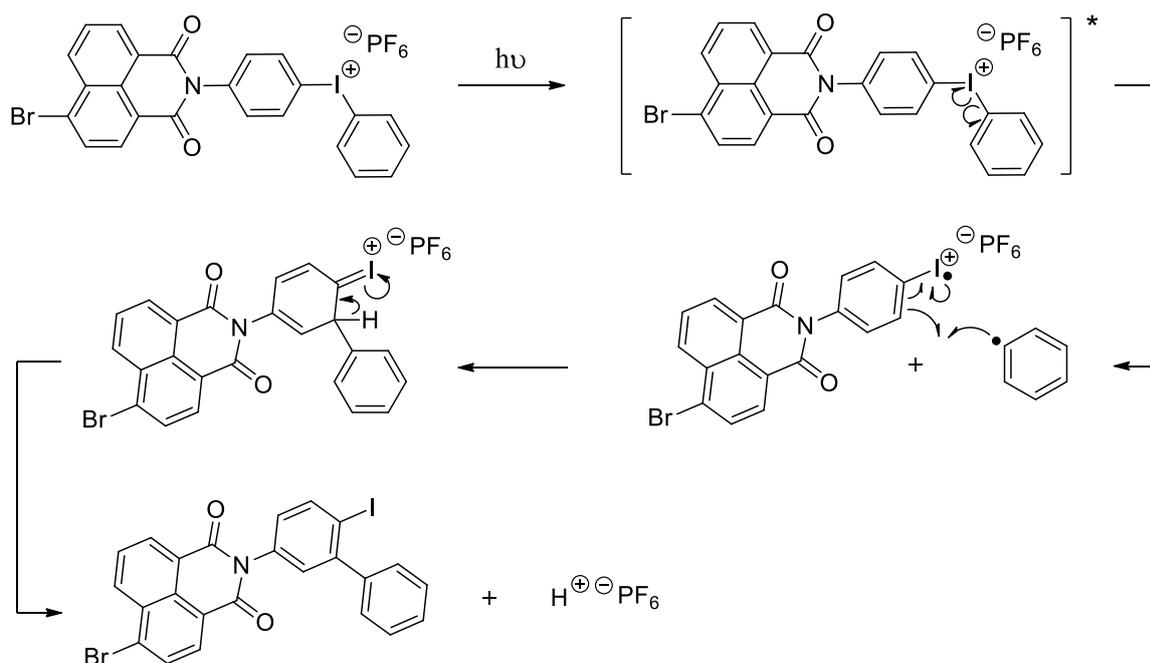


Schéma 2.33 : Mécanisme de décomposition possible pour le dérivé de l'Iod **32**

Pour résumer, trois nouvelles séries de molécules photosensibles, combinant un chromophore naphthalimide et un photoamorceur UV conventionnel ont pu être obtenues avec des rendements très corrects par synthèses multi-étapes. Les études spectroscopiques UV-visible ont permis de constater qu'il est préférable de greffer les photoamorceurs UV conventionnels en position imide du chromophore naphthalimide afin de préserver et de moduler plus facilement ses propriétés d'absorption. L'efficacité des composés aussi bien en systèmes multicomposants pour les dérivés de la camphorquinone qu'en système à un composant pour les dérivés de l'Irgacure 1173 et l'hexafluorophosphate de diphenyliodonium, sous l'irradiation de LEDs bleues et violettes, a été démontrée. Des différences de réactivité ont alors été notées au sein des séries des dérivés de la camphorquinone et de l'Irgacure 1173, suivant l'agencement du photoamorceur UV sur le chromophore naphthalimide, le groupement qui fonctionnalise le chromophore naphthalimide et les propriétés d'absorption des composés. Enfin, les analyses des réactions photochimiques nous ont permis par le biais de différentes techniques d'affirmer l'existence d'un transfert d'énergie au sein de certains composés. De là, des mécanismes de décomposition ont pu être décelés et une amélioration de certains systèmes pourra être envisagée.

2.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons montré plusieurs façons d'employer le chromophore naphthalimide dans le but d'obtenir des photoamorceurs, ou systèmes photoamorceurs, capables d'amorcer efficacement une réaction de polymérisation dans des conditions d'irradiation douce. Chaque méthode cible un type de photoamorceur, avec sa propre spécificité et visant des applications distinctes. Les différentes stratégies menées pour atteindre nos objectifs, nous ont déjà permis d'obtenir des composés performants avec de bons rendements et une meilleure compréhension des processus associés à l'excitation du chromophore naphthalimide. Ainsi, une étude plus approfondie pourra être menée pour améliorer les systèmes qui restent encore trop peu réactifs ou les systèmes qui sont encore trop proches de l'UV.

La capacité d'absorption des dérivés présentés dans ce chapitre se situe en dessous de 500 nm. La synthèse de composés capables d'absorber la lumière au-dessus de 500 nm à partir de chromophore naphthalimide étant difficile, nous nous sommes tournés vers la synthèse et l'étude de photoamorceurs à chromophore dicétopyrrolopyrrole qui seront présentés dans le chapitre suivant.

2.5 Bibliographie

- [1] R. W. Middleton, J. Parrick, E. D. Clarke, P. Wardman, *J. Heterocycl. Chem.* **1986**, *23*, 849–855.
- [2] L. G. F. Patrick, A. Whiting, *Dye. Pigment.* **2002**, *55*, 123–132.
- [3] D. Kolosov, V. Adamovich, P. Djurovich, M. E. Thompson, C. Adachi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9945–9954.
- [4] W. W. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7615–7620.
- [5] I. Grabchev, I. Moneva, V. Bojinov, S. Guittoneau, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1291–1296.
- [6] F. Cosnard, V. Wintgens, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2751–2754.
- [7] D. Jacquemin, E. A. Perpète, G. Scalmani, M. J. Frisch, I. Ciofini, C. Adamo, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *448*, 3–6.
- [8] M. S. Alexiou, V. Tychopoulos, S. Ghorbanian, J. H. P. Tyman, R. G. Brown, P. I. Brittain, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 837–842.
- [9] R. M. Duke, E. B. Veale, F. M. Pfeffer, P. E. Kruger, T. Gunnlaugsson, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3936–53.
- [10] S. Banerjee, E. B. Veale, C. M. Phelan, S. A. Murphy, G. M. Tocci, L. J. Gillespie, D. O. Frimannsson, J. M. Kelly, T. Gunnlaugsson, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1601–1618.
- [11] J. Lee, B. C. Noll, B. D. Smith, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1735–1738.
- [12] L. Cui, Y. Zhong, W. Zhu, Y. Xu, X. Qian, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7121–7123.
- [13] Z. Chen, X. Liang, H. Zhang, H. Xie, J. Liu, Y. Xu, W. Zhu, Y. Wang, X. Wang, S. Tan, et al., *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 2589–2600.
- [14] L. Chen, W. Sun, J. Li, Z. Liu, Z. Ma, W. Zhang, L. Du, W. Xu, H. Fang, M. Li, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 378–382.
- [15] L. Zhang, D. Duan, Y. Liu, C. Ge, X. Cui, J. Sun, J. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 226–233.
- [16] J. H. Yao, C. Chi, J. Wu, K.-P. Loh, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9299–9302.

- [17] S. M. Sami, R. T. Dorr, A. M. Sólyom, D. S. Alberts, W. A. Remers, *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 983–993.
- [18] T. L. Benanti, P. Saejueng, D. Venkataraman, *Chem. Commun.* **2007**, 692–694.
- [19] K. Nakaya, T. Tanaka, Y. Shirataki, H. Shiozaki, K. Funabiki, K. Shibata, M. Matsui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 173–177.
- [20] K. Nakaya, K. Funabiki, K. Shibata, M. Matsui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 1–4.
- [21] A. T. Peters, M. J. Bide, *Dye. Pigment.* **1985**, *6*, 349–375.
- [22] Y. Kotake, K. Kuwata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 394–398.
- [23] J. Lalevée, D. Gimes, D. Bertin, B. Graff, X. Allonas, J. P. Fouassier, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *438*, 346–350.
- [24] A. P. De Silva, H. Q. Nimal Gunaratne, J. L. Habib-Jiwan, C. P. McCoy, T. E. Rice, J. P. Soumillion, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1995**, *34*, 1728–1731.
- [25] A. P. De Silva, T. E. Rice, *Chem. Commun.* **1999**, 163–164.
- [26] A. Pardo, E. Martin, J. M. L. Poyato, J. J. Camacho, M. F. Brana, J. M. Castellano, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1987**, *41*, 69–78.
- [27] J. Jakubiak, X. Allonas, J. P. Fouassier, A. Sionkowska, E. Andrzejewska, L. Å. Linden, J. F. Rabek, *Polymer (Guildf)*. **2003**, *44*, 5219–5226.
- [28] W. D. Cook, *Polymer (Guildf)*. **1992**, *33*, 600–609.
- [29] M. G. Brackett, W. W. Brackett, W. D. Browning, F. A. Rueggeberg, *Oper. Dent.* **2007**, *32*, 443–450.
- [30] D.-H. Shin, H. R. Rawls, *Dent. Mater.* **2009**, *25*, 1030–1038.
- [31] Y. J. Park, K. H. Chae, H. R. Rawls, *Dent. Mater.* **1999**, *15*, 120–127.
- [32] X. Guo, Y. Wang, P. Spencer, Q. Ye, X. Yao, *Dent. Mater.* **2008**, *24*, 824–831.
- [33] Y. Wang, P. Spencer, X. Yao, Q. Ye, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2006**, *78A*, 721–728.
- [34] L. F. J. Schneider, C. S. C. Pfeifer, S. Consani, S. A. Prahl, J. L. Ferracane, *Dent. Mater.* **2008**, *24*, 1169–1177.
- [35] P. D. Bartlett, L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 3184–3192.

- [36] K. Ikemura, K. Ichizawa, Y. Jogetsu, T. Endo, *Dent. Mater. J.* **2010**, *29*, 122–131.
- [37] K. Ikemura, K. Ichizawa, Y. Jogetsu, *Camphorquinone Derivative Having Acylphosphine Oxide Group, Photopolymerization Catalyst and Photo/chemical Polymerization Catalyst Containing the Same and Hardenable Composition Containing the Same*, **2009**, US 2009/0105361 A1.
- [38] E. Van Quaquebeke, T. Mahieu, P. Dumont, J. Dewelle, F. Ribaucour, G. Simon, S. Sauvage, J. Gaussin, J. Tuti, M. El Yazidi, et al., *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 4122–4134.
- [39] W. D. Cook, F. Chen, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2011**, *49*, 5030–5041.
- [40] J. Eichler, C. P. Herz, I. Naito, W. Schnabel, *J. Photochem.* **1980**, *12*, 225–234.
- [41] J. Eichler, C. P. Herz, W. Schnabel, *Die Angew. Makromol. Chemie* **1980**, *91*, 39–54.
- [42] J. Segurola, N. S. Allen, M. Edge, A. McMahon, S. Wilson, *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *64*, 39–48.
- [43] X. Allonas, F. Morlet-Savary, J. Lalevée, J.-P. Fouassier, *Photochem. Photobiol.* **2006**, *82*, 88–94.
- [44] J.-P. Fouassier, V. Lemee, A. Espanet, D. Burget, F. Morlet-Savary, P. Di Battista, G. Li Bassi, *Eur. Polym. J.* **1997**, *33*, 881–896.
- [45] L. Catilaz, J.-P. Fouassier, *Die Angew. Makromol. Chemie* **1994**, *218*, 81–109.
- [46] D. Ruhlmann, J. P. Fouassier, W. Schnabel, *Eur. Polym. J.* **1992**, *28*, 287–292.
- [47] S. Jockusch, M. S. Landis, B. Freiermuth, N. J. Turro, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1619–1626.
- [48] J. Dey, M. Saha, A. K. Pal, K. Ismail, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 18609–18613.
- [49] B. J. Banks, R. J. Crook, S. P. Gibson, G. Lunn, A. J. Pettman, *3-Azabicyclo[3.1.0]hexane Derivatives Useful in Therapy*, **2002**, US 2002/0072616 A1.
- [50] Y. Yagci, I. Reetz, *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 1485–1538.
- [51] J. V Crivello, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1999**, *37*, 4241–4254.
- [52] S. Nakano, T. Endo, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1995**, *33*, 505–512.
- [53] J. V. Crivello, J. Ma, F. Jiang, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2002**, *40*,

- 3465–3480.
- [54] F. Kasapoglu, A. Onen, N. Bicak, Y. Yagci, *Polymer (Guildf)*. **2002**, *43*, 2575–2579.
- [55] Y. Yagci, A. Ledwith, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1988**, *2*, 1911–1918.
- [56] Y. Yagci, W. Schnabel, *Makromol. Chemie Macromol. Symp.* **1992**, *60*, 133–143.
- [57] F. A. M. Abdui-rasoul, A. Ledwith, Y. Yagci, *Polymer (Guildf)*. **1978**, *19*, 1219–1222.
- [58] E. W. Nelson, T. P. Carter, A. B. Scranton, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1995**, *33*, 247–256.
- [59] J. V Crivello, *Adv. Polym. Sci.* **1984**, *62*, 1–48.
- [60] Y. Yagci, *Macromol. Symp.* **2006**, *240*, 93–101.
- [61] G. Hizal, S. E. Emiroglu, Y. Yagci, *Polym. Int.* **1998**, *47*, 391–392.
- [62] A. Kryska, L. Skulski, *Molecules* **2001**, *6*, 875–880.
- [63] M. Bielawski, B. Olofsson, *Chem. Commun. (Camb)*. **2007**, *2*, 2521–2523.
- [64] M. Bielawski, M. Zhu, B. Olofsson, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2610–2618.
- [65] T. Dohi, N. Yamaoka, I. Itani, Y. Kita, *Aust. J. Chem.* **2011**, *64*, 529–535.
- [66] P. A. Clarke, S. Santos, W. H. C. Martin, *Green Chem.* **2007**, *9*, 438.
- [67] M. Sangermano, N. Razza, J. V. Crivello, *Macromol. Mater. Eng.* **2014**, *299*, 775–793.
- [68] B. De Ruiter, A. El-ghayoury, H. Hofmeier, U. S. Schubert, M. Manea, *Prog. Org. Coatings* **2006**, *55*, 154–159.
- [69] J.-D. Cho, J.-W. Hong, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *93*, 1473–1483.
- [70] K. D. Belfield, J. V. Crivello, *Photoinitiated Polymerization*, ACS Symposium Series, Vol. 847, American Chemical Society Washington, DC, **2003**.
- [71] J.-H. Zhang, Q. Liu, Y.-M. Chen, Z.-Q. Liu, C.-W. Xu, *Acta Phys. Sin.* **2012**, *28*, 1030–1036.
- [72] M.-A. Tehfe, J. Lalevée, F. Morlet-Savary, B. Graff, N. Blanchard, J.-P. Fouassier, *Macromolecules* **2012**, *45*, 1746–1752.
- [73] S. P. Pappas, *Prog. Org. Coatings* **1985**, *13*, 35–64.

- [74] R. J. Devoe, M. R. V. Sahyun, N. Serpone, D. K. Sharma, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 2342–2349.
- [75] J. L. Dektar, N. P. Hacker, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 639–647.

Chapitre 3:

Synthèse de photoamorceurs dérivés de chromophores de type dicétopyrrolopyrrole

3.1 Rappel bibliographique sur le chromophore dicétopyrrolopyrrole.....	133
3.2 Synthèse et étude de photoamorceurs de type II monocomposant.....	137
3.2.1 Synthèse des dérivés de dicétopyrrolopyrrole	138
3.2.2 Spectroscopie d'absorption des dérivés de type II monocomposant à chromophore DPP.....	146
3.2.3 Efficacité pour un procédé de photopolymérisation radicalaire	147
3.2.4 Etude mécanistique	152
3.3 Synthèse et étude d'un nouveau photoamorceur dérivé d'oxyde d'acylphosphine	155
3.3.1 Greffage de l'oxyde de diphenylphosphine	157
3.3.2 Spectroscopie d'absorption du dérivé d'oxyde d'acylphosphine à chromophore DPP	160
3.3.3 Efficacité pour un procédé de photopolymérisation radicalaire	161
3.4 Conclusion	162
3.5 Bibliographie	164

Le troisième chapitre de ce manuscrit sera consacré à la synthèse et l'étude de photoamorceurs de type dicétopyrrolopyrrole. Nous aborderons, tout d'abord, les caractéristiques physicochimiques du chromophore dicétopyrrolopyrrole et ses multiples voies de fonctionnalisation ainsi que ses utilisations dans le domaine de la photopolymérisation. Comme pour les dérivés de type naphthalimide, nous présenterons ensuite l'élaboration d'une première série de composé opérant à travers un mécanisme de

type II monocomposant. Enfin, nous clôturons ce chapitre par la synthèse d'un nouveau composé dérivé d'oxyde d'acylphosphine et sa capacité à amorcer une réaction de polymérisation à travers un mécanisme de type Norrish I.

3.1 Rappel bibliographique sur le chromophore dicétopyrrolopyrrole

Les dérivés de dicétopyrrolopyrrole (*i.e.* DPP) comptent parmi les colorants organiques les plus récemment découverts et étudiés. Leur structure repose sur un noyau 2,5-dihydropyrrolo[4,3-*c*]pyrrolo-1,4-dione qui peut être décrit comme un système bicyclique à 8 électrons π contenant deux unités lactames (figure 3.1 (gauche)).^[1] La plupart des dérivés de DPP connus possèdent des substituants aromatiques aux positions 3 et 6 (figure 3.1 (droite)), bien qu'ils existent aussi des composés avec des chaînes aliphatiques sur ces positions.^[2,3]

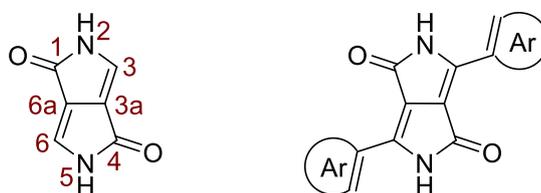


Figure 3.1 : 2,5-Dihydropyrrolo[4,3-*c*]pyrrolo-1,4-dione et sa numérotation à gauche. Structure générale des dérivés de DPP à droite

Le chromophore DPP a été reporté dans la littérature pour la première fois, en 1974, par le groupe de D. G. Farnum.^[4] Cette structure a été découverte involontairement lorsque le groupe s'est penché sur la synthèse de dérivés de 2-azétidinone par la réaction de Reformatsky. A la place de conduire au β -lactame souhaité, la réaction a conduit, à partir de benzonitrile et de bromoacétate de méthyle, à un dérivé de DPP possédant deux groupements phényles, dont l'un est situé en position 3 et l'autre en position 6 (schéma 3.1 (gauche)). En raison du faible rendement obtenu (*i.e.* 5 à 20 %), les propriétés inhabituelles de ce nouveau composé, telles que sa coloration rouge brillante, sa très faible solubilité et sa forte stabilité thermique (*i.e.* > 350 °C) n'ont pas été immédiatement exploitées. C'est seulement au début des années 1980, lorsque des chercheurs de Ciba-Geigy ont découvert cette réaction dans une compilation publiée par D. Ranganathan, que la synthèse de ce composé fût optimisée et que ses propriétés spécifiques furent valorisées.^[5-7] En 1986, les premiers dérivés de DPP sont alors introduits sur le marché comme colorants dans des domaines d'applications tels que les peintures, les plastiques, les fibres et les encres, appréciés pour leurs résistances à la lumière, à la chaleur et au temps.^[1,8] Par la suite, l'utilisation de ces dérivés s'est étendue

dans des domaines de haute technologie tels que les cellules photovoltaïques organiques (« *Organic Photovoltaics* » ou OPVs) et les OLEDs.^[9-11]

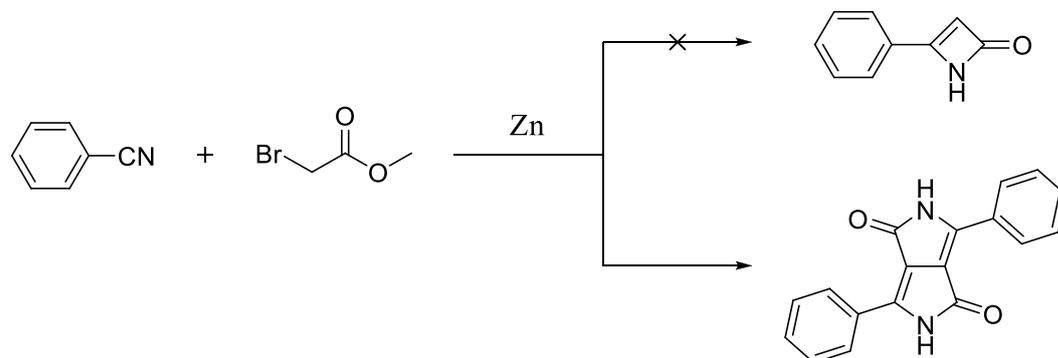


Schéma 3.1 : Première synthèse de DPP

Les propriétés d'absorption et de fluorescence des dérivés de DPP se situent dans le domaine du visible, généralement entre 400 nm et 700 nm. Celles-ci résultent en général d'un transfert de charge intramoléculaire entre les groupements aromatiques et le noyau 2,5-dihydropyrrolo[4,3-*c*]pyrrolo-1,4-dione, très électroattracteur, favorisé par la planéité de la structure. Par ailleurs, elles peuvent aisément être modulées en changeant les groupements aromatiques, situés en périphérie, ou en fonctionnalisant certaines positions tout en conservant le motif bis-lactame et le comportement du chromophore.^[12] La nature du cycle aromatique peut affecter les valeurs des énergies de la HOMO et la LUMO de toute la molécule (figure 3.2 (droite)).^[10,13-15] Parmi les nombreux centres potentiellement réactifs présents sur la structure, des transformations peuvent être réalisées aux niveaux des cycles aromatiques périphériques, des fonctions carbonyles et des fonctions NH (figure 3.2 (gauche)). En effet, les cycles aromatiques sont en mesure de subir diverses substitutions nucléophiles ou électrophiles selon les substituants présents sur les cycles (*e.g.* X = halogène).^[3,16] Il est possible d'échanger les atomes d'oxygène des fonctions carbonyles par des atomes de soufre, des amines aromatiques ou des acétonitriles aromatiques.^[17,18] L'introduction de ces derniers groupements s'est révélée particulièrement intéressante puisqu'elle a permis de former des composés présentant des systèmes π très étendus et des propriétés d'absorption dans le proche infrarouge. Enfin, des réactions de *N*-alkylation et de *N*-arylation peuvent être effectuées sur les fonctions NH.^[19,20] Celles-ci ont pour effet, selon les groupements greffés et la nature des cycles aromatiques périphériques, d'altérer la planéité de la structure par encombrement stérique (*i.e.* en provoquant la rotation des cycles aromatiques périphériques) et par conséquent induire des déplacements hypsochromes des spectres

d'absorption.^[21] Par ailleurs, elles permettent également d'améliorer remarquablement la solubilité des composés en supprimant les fortes interactions intermoléculaires entre les atomes d'hydrogène des fonctions NH et les fonctions carbonyles à l'état solide, responsables de leur très faible solubilité.^[22,23]

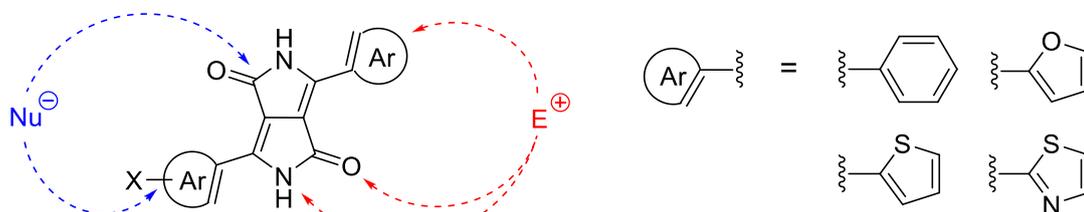


Figure 3.2 : Centres potentiellement fonctionnalisables sans altérer le comportement du chromophore à gauche. Exemples de cycles aromatiques périphériques à droite

Parmi les autres voies de synthèse permettant l'accès au cœur DPP, celle qui passe par l'utilisation d'un ester succinique est la plus efficace.^[3] Au sein de ce procédé, l'ester succinique est soumis à une condensation de type pseudo-Stobbe en présence de deux équivalents de nitrile aromatique et d'une base forte. L'étape clé de cette réaction est la formation d'un ester de pyrrolinone à partir de l'énaminoester initialement généré. L'ester de pyrrolinone peut alors réagir avec un deuxième équivalent de nitrile aromatique pour fermer le deuxième cycle et ainsi conduire au chromophore DPP (schéma 3.2).

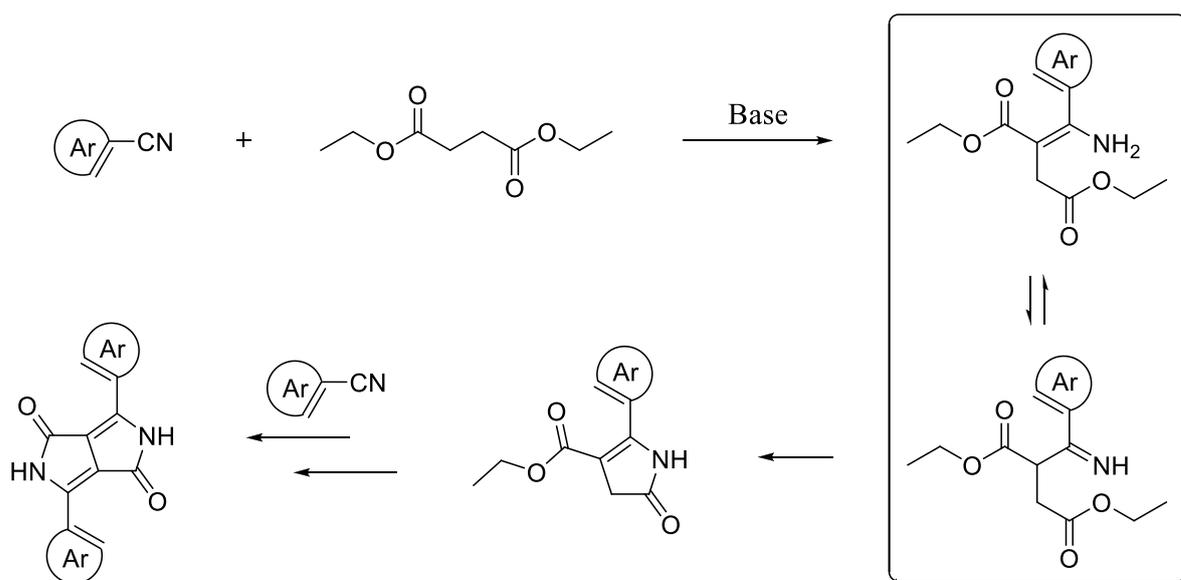


Schéma 3.2 : Mécanisme de formation du cœur DPP

L'accès rapide au chromophore DPP et les multiples possibilités d'obtenir des composés, avec des propriétés d'absorption potentielles dans la totalité du domaine du visible, ont depuis peu encouragé les groupes de J. Lalevée et de D. Gigmes à employer les dérivés de DPP pour amorcer une réaction de photopolymérisation sous l'irradiation d'une lampe halogène ou de diverses diodes lasers. En particulier deux nouveaux photoamorceurs (*i.e.* DPPDT et FuDPP) ont été utilisés avec succès (figure 3.1).^[24,25]

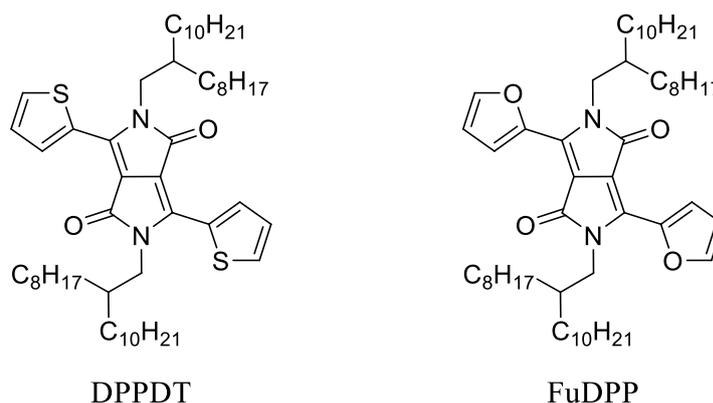


Figure 3.3 : Structures des dérivés de DPP proposées par les groupes de J. Lalevée et de D. Gigmes

Le composé DPPDT possède des groupements thiophènes comme cycles aromatiques et présente un maximum d'absorption à 548 nm (*i.e.* $\epsilon_{\max} = 28757 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Le composé FuDPP possède, quant à lui, des groupements furanes comme cycles aromatiques et présente un maximum d'absorption à 537 nm (*i.e.* $\epsilon_{\max} = 42800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). On notera que les atomes d'azote des fonctions lactames des deux composés sont fonctionnalisés par un groupement méthylnonadécane permettant d'assurer la solubilité des composés dans la résine photoréticulable. Grâce à leur maximum d'absorption, ces deux dérivés de DPP sont capables d'amorcer une réaction de polymérisation sous l'irradiation d'une lampe halogène et de diodes lasers émettant respectivement à 532 nm pour DPPDT et à 457 nm, 473 nm et 532 nm pour FuDPP. En effet, en présence d'une amine tertiaire seule (*i.e.* co-amorceur), ou d'une amine tertiaire (*i.e.* DE) associée à un dérivé halogéné (*i.e.* AE), ces composés peuvent activer la polymérisation radicalaire d'une résine acrylate, en se comportant respectivement comme un photoamorceur de type II ou un photosensibilisateur. De plus, ces composés peuvent également amorcer une réaction de polymérisation d'une résine époxyde par voie cationique en présence d'Iod seul (*i.e.* AE), ou d'Iod couplé à du NVK (*i.e.* DE).

Les dérivés de DPP présentent donc un potentiel intéressant en tant que photoamorceur ou photosensibilisateur. Néanmoins, ces composés génèrent des taux de conversions finaux qui n'excèdent pas pour la plupart 50 % et ce en systèmes multicomposants. Même si ces résultats sont attrayants, ceux-ci peuvent être optimisés aussi bien en matière de conversion que de nombre de réactifs introduits dans la résine.

Afin d'améliorer l'efficacité de cette classe de chromophore, deux stratégies ont été envisagées. La première consiste à greffer, de manière covalente, deux amines tertiaires sur le chromophore dicétopyrrolopyrrole. Comme nous l'avons vu antérieurement (section 1.2.1.3), l'association du chromophore et du co-amorceur au sein d'une même structure est supposée favoriser la formation des radicaux par transfert d'hydrogène intramoléculaire tout en simplifiant la formulation de la résine.

La seconde stratégie consiste à modifier les cycles aromatiques périphériques du chromophore DPP pour former des unités d'oxyde d'acylphosphine et ainsi pouvoir employer le chromophore DPP comme un photoamorceur de type Norrish I. En effet, nous verrons que les dérivés d'oxyde d'acylphosphine ont un potentiel intéressant en tant que photoamorceur de type Norrish I activable dans le domaine du visible.

3.2 Synthèse et étude de photoamorceurs de type II monocomposant

Le concept du photoamorceur de type II monocomposant a déjà été décrit antérieurement (sections 1.2.1.3 et 2.2). Seule une description des structures ciblées sera présentée ici.

Les structures envisagées pour cette série de photoamorceurs possèdent un cœur DPP fonctionnalisé en position 3 et 6, d'une part, par un groupement phényle et, d'autre part, par un groupement thiophène (figure 3.4). Ainsi, deux longueurs d'onde d'absorption distinctes pourront être ciblées. Une amine tertiaire a été choisie pour jouer le rôle du co-amorceur qui sera fixée, au moyen d'un connecteur aliphatique, sur les deux azotes des fonctions lactames. Par cette méthode, la solubilité des composés sera assurée en éliminant les interactions intermoléculaires, susceptibles de se produire entre les atomes d'hydrogène des fonctions NH et les fonctions carbonyles. Par ailleurs, la présence de deux amines tertiaires est supposée augmenter la probabilité de former des radicaux aminoalkyles, responsables de l'amorçage de la polymérisation radicalaire.

Enfin, la taille du connecteur a été modulée à 2, 3 et 4 carbones afin d'évaluer son effet sur l'éventuel transfert d'hydrogène intramoléculaire.

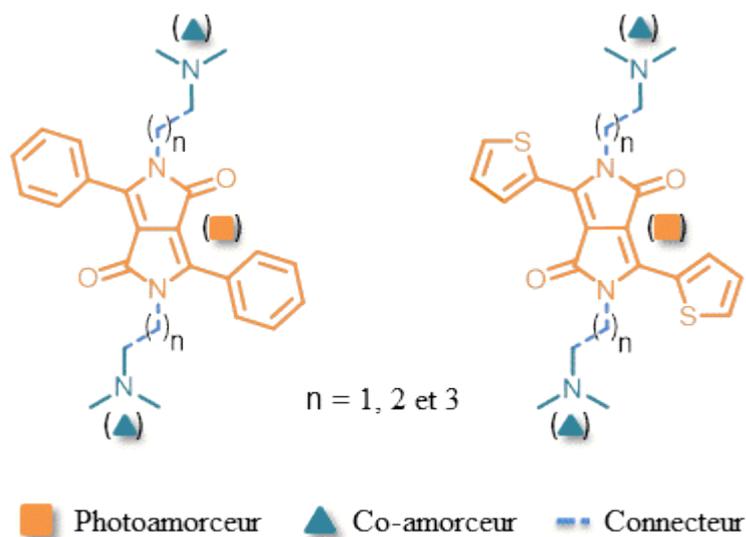


Figure 3.4 : Structures envisagées pour les photoamorceurs de type II monocomposant à chromophore DPP

3.2.1 Synthèse des dérivés de dicétopyrrolopyrrole

Afin de synthétiser les différents composés ciblés, deux voies de synthèses ont été explorées en fonction de la taille de la chaîne aliphatique qui sépare le co-amorceur du chromophore.

La première voie de synthèse, sélectionnée pour l'obtention des dérivés de DPP possédant une chaîne aliphatique à deux ou trois carbones, consiste à greffer directement l'amine tertiaire sur le cœur DPP, préalablement synthétisé, par le biais d'une substitution nucléophile en présence d'un dérivé halogéné déjà fonctionnalisé (schéma 3.3).

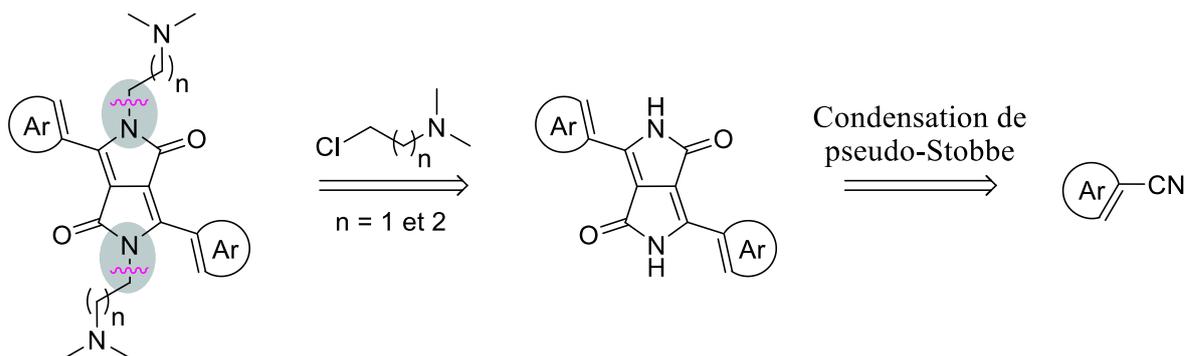


Schéma 3.3 : Approche rétrosynthétique pour la synthèse des dérivés de DPP possédant une chaîne aliphatique à deux ou trois carbones

Les dérivés de DPP possédant une chaîne aliphatique à quatre carbones ne peuvent être obtenus par cette voie de synthèse. En effet, celle-ci nécessiterait l'utilisation d'une chaîne aliphatique à quatre carbones fonctionnalisée, de part et d'autre, par un atome d'halogène et une amine tertiaire. Or, ces dernières sont susceptibles de réagir ensemble par réaction de substitution nucléophile intramoléculaire, favorisée par la formation d'un cycle à cinq atomes. De ce fait, une deuxième voie de synthèse a été envisagée (schéma 3.4). Celle-ci consiste à former l'amine tertiaire lors d'une dernière étape par réaction de substitution nucléophile à l'aide de diméthylamine. L'introduction d'une chaîne aliphatique, fonctionnalisée avec un bon groupement partant (*i.e.* un halogène), sur le cœur DPP doit alors être effectuée à l'étape précédente. Celle-ci pourra se faire par réaction de substitution nucléophile en présence d'une chaîne aliphatique dont les deux extrémités sont fonctionnalisées par un atome d'halogène.

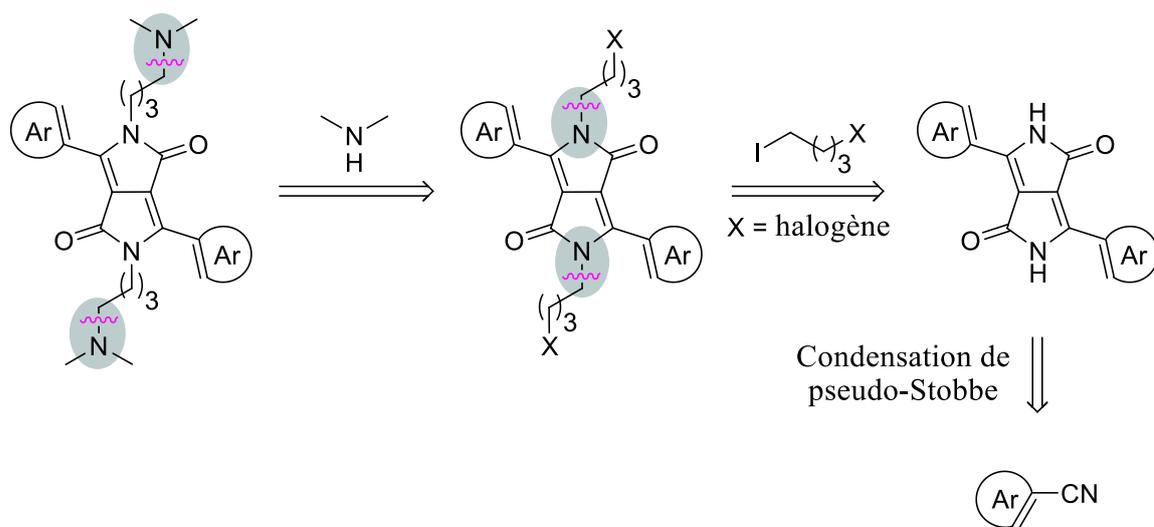


Schéma 3.4 : Approche rétrosynthétique pour la synthèse des dérivés de DPP possédant une chaîne aliphatique à quatre carbones

Une première partie sera consacrée à la synthèse des différents cœurs DPPs. Les parties suivantes porteront, quant à elles, sur la première puis la seconde voie de synthèse.

3.2.1.1 Synthèse des cœurs dicétopyrrolopyrroles

La synthèse des cœurs DPPs a été effectuée en une étape, à partir du benzonitrile pour le composé **33a** et du 2-thiophénecarbonitrile pour le composé **33b**, selon une procédure standard décrite dans la littérature.^[26] Celle-ci a permis de conduire, par condensation du nitrile aromatique avec le succinate de diisopropyle (DIPS) en présence de *tert*-amylate de sodium (*t*-AmONa) comme catalyseur, à la formation des motifs DPPs souhaités avec des rendements respectifs de 50 et 90 % (schéma 3.5).

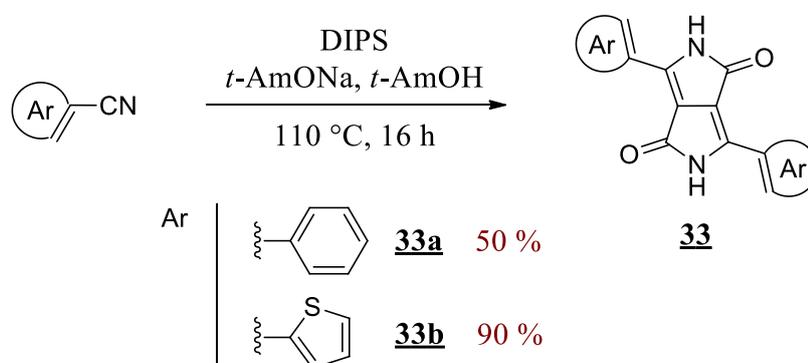


Schéma 3.5 : Synthèse des motifs DPPs **33a** et **33b**

3.2.1.2 Synthèse des dérivés de DPP possédant une chaîne aliphatique à deux ou trois carbones

La fonctionnalisation des atomes d'azote du cœur dicétopyrrolopyrrole peut être effectuée de façon similaire à celle d'un atome d'azote des lactames, à savoir par déprotonation suivie d'une substitution nucléophile. En effet, les fonctions NH du noyau 2,5-dihydropyrrolo[4,3-*c*]pyrrolo-1,4-dione présentent une certaine acidité occasionnée par la formation d'anions ambidantates dans lesquels la charge négative est répartie entre l'atome d'oxygène et l'atome d'azote. De plus, la charge peut aussi migrer sur le deuxième atome d'oxygène pour donner une forme mésomère contenant un motif pyrrole, qui stabilise davantage l'anion (schéma 3.6).^[27] De cette manière, les dérivés de DPP peuvent alors réagir facilement avec un électrophile en milieu basique.

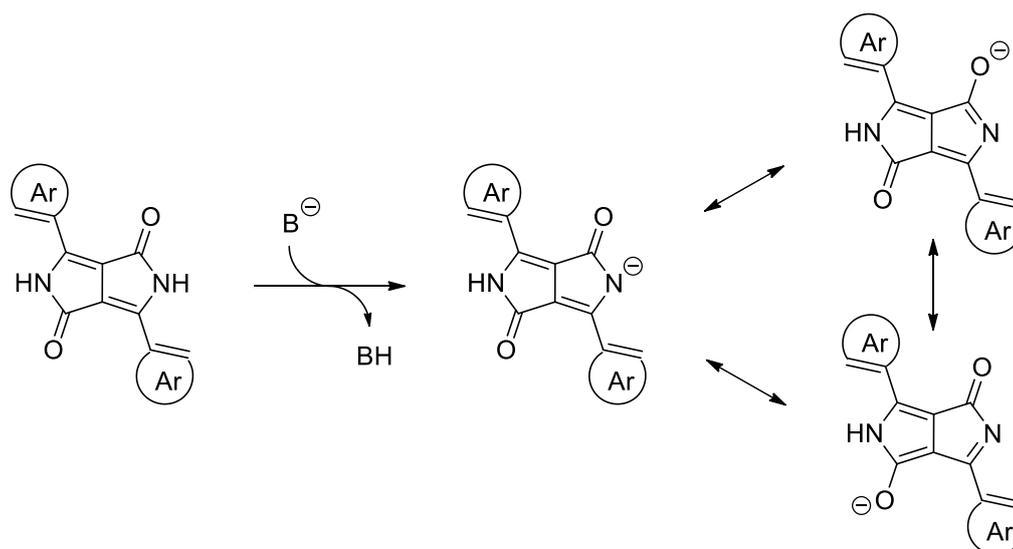


Schéma 3.6 : Formes mésomères des dérivés de DPP déprotonés

La très faible solubilité des dérivés de 2,5-dihydropyrrolo[4,3-*c*]pyrrolo-1,4-dione nécessite l'utilisation de solvants polaires aprotiques capables de les solubiliser au moins partiellement. Parmi ces solvants, le DMF est le plus utilisé. D'après la littérature, la fonctionnalisation des atomes d'azote est généralement conduite dans le DMF, au-dessus de 100 °C et en présence d'un large excès de K₂CO₃ comme base et du composé électrophile souhaité.^[19,28]

Les composés électrophiles, choisis ici, sont le 2-chloro- et 3-chloro-*N,N*-diméthylpropylamine pour l'obtention des dérivés de DPP possédant respectivement une chaîne aliphatique à deux ou à trois carbones. Ces réactifs, étant instables dans le temps, sont disponibles dans le commerce seulement sous forme de chlorhydrate. Néanmoins, il est possible de les neutraliser par un traitement acido-basique puis de les utiliser rapidement. De ce fait, le 3-chloro-*N,N*-diméthylpropylamine, sélectionné pour effectuer les premiers essais, a été obtenu avec un rendement de 65 % par neutralisation du chlorhydrate de 3-chloro-*N,N*-diméthylpropylamine en présence d'hydroxyde de sodium (schéma 3.7).

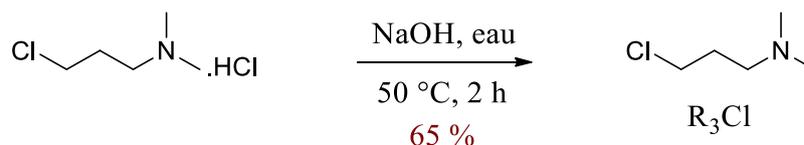
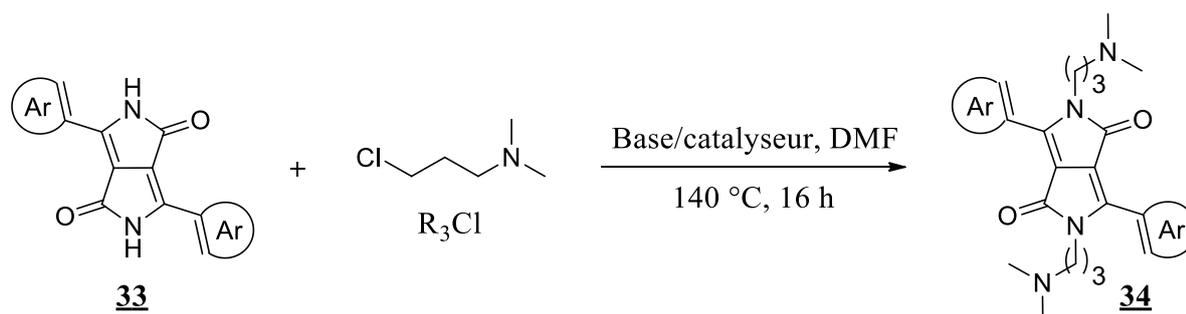


Schéma 3.7 : Neutralisation du chlorhydrate de 3-chloro-*N,N*-diméthylpropylamine

Etant en possession des différents cœurs DPPs (*i.e.* **33a** et **33b**) et du 3-chloro-*N,N*-diméthylpropylamine, la fonctionnalisation des fonctions NH, pour l'obtention des

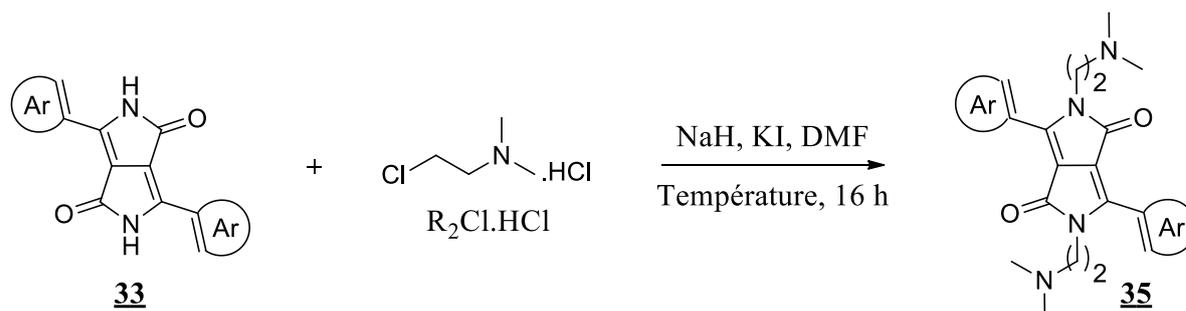
dérivés de DPP possédant une chaîne aliphatique à trois carbones, a tout d'abord été menée selon les procédures standards d'alkylation décrites dans la littérature (figure 3.5). Un premier essai a donc été tenté sur l'intermédiaire **33b** en présence d'un excès modéré de K_2CO_3 comme base et de 3-chloro-*N,N*-diméthylpropylamine (essai 1).^[29] Ces conditions n'ont pas permis de conduire au composé **34b** souhaité même après un second essai en présence d'un fort excès de K_2CO_3 et de 3-chloro-*N,N*-diméthylpropylamine, et l'ajout d'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium (TBAHS) comme agent de transfert de phase (essai 2).^[26] De ce fait, un troisième essai a été tenté en remplaçant le K_2CO_3 par une base forte telle que le NaH (essai 3). De plus, celle-ci a été introduite puis laissée réagir pendant 15 min avant l'ajout du 3-chloro-*N,N*-diméthylpropylamine et d'une quantité catalytique de KI. Le choix de cette base et d'un ajout séquentiel nous a permis de suivre l'évolution de la déprotonation des fonctions NH par changement de couleur et disparition du dégagement gazeux (*i.e.* H_2). L'addition d'une petite quantité de KI peut favoriser la réaction puisque l'ion iodure est à la fois un bon nucléophile et un bon groupement partant. Ces conditions ont permis de conduire aux composés souhaités **34b** et **34a** avec des rendements respectifs de 30 et 46 % (essais 3 et 4).



Essai	Ar	Catalyseur	Base	Eq. Base/R ₃ Cl	Rdt	N°
1		-	K_2CO_3	3/2,5	-	34b
2		TBAHS	K_2CO_3	11/11	-	34b
3		KI	NaH	2,5/2,5	30 %	34b
4		KI	NaH	2,5/2,5	46 %	34a

Figure 3.5 : Voie de synthèse et conditions opératoires utilisées pour l'obtention des dérivés souhaités **34a** et **34b**

Afin de s'affranchir de l'étape de neutralisation du chlorhydrate de 2-chloro-*N,N*-diméthyléthylamine, pour l'obtention des dérivés de DPP possédant une chaîne aliphatique à deux carbones, celle-ci a été menée, selon un procédé monotope, parallèlement à la déprotonation des atomes d'azote en présence d'un excès d'hydruure de sodium (figure 3.6). En comparaison avec la procédure précédente, dans laquelle le chlorhydrate de 3-chloro-*N,N*-diméthylpropylamine est neutralisé séparément avec du NaOH, ici le chlorhydrate de 2-chloro-*N,N*-diméthyléthylamine est supposé être neutralisé par NaH. Un premier essai a donc été tenté sur le composé **33a** à 140 °C et en présence de 5 équivalents de NaH et 2,5 équivalents de R₂Cl.HCl (essai 1). Dans ces conditions, le composé souhaité **35a** a été obtenu avec un rendement inférieur à 5 %. Néanmoins, la diminution de la température de réaction à 60 °C a permis d'augmenter le rendement à 21 % (essai 2). Le composé **35b** a, quant à lui, été obtenu avec un rendement de 46 % après réaction à 60 °C, en présence de 7,5 équivalents de NaH et 5 équivalents de R₂Cl.HCl (essai 3).



Essai	Ar	Temp.	Eq. Base/R ₂ Cl.HCl	Rdt	N°
1		140 °C	5/2,5	< 5 %	35a
2		60 °C	5/2,5	21 %	35a
3		60 °C	7,5/5	45 %	35b

Figure 3.6 : Voie de synthèse et conditions opératoires utilisées pour l'obtention des dérivés souhaités **35a** et **35b**

3.2.1.3 Synthèse des dérivés de DPP possédant une chaîne aliphatique à quatre carbones

La synthèse des dérivés de DPP, possédant une chaîne aliphatique à quatre carbones, a tout d'abord été envisagée en deux étapes successives de substitution nucléophile à partir des intermédiaires **33**. La première étape a permis en présence de 1-chloro-4-iodobutane d'obtenir les composés **36a** et **36b**, sur lesquels les atomes d'azote sont substitués par une chaîne aliphatique à quatre carbones fonctionnalisée à l'extrémité par un atome de chlore, avec des rendements respectifs de 48 et 75 % (schéma 3.8).

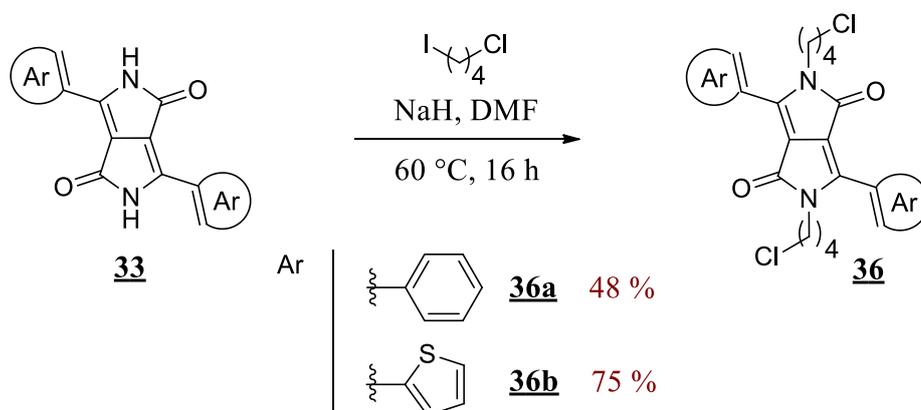
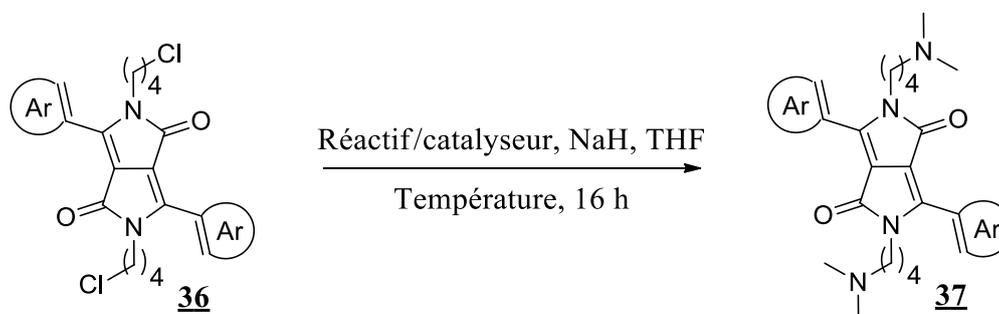


Schéma 3.8 : Synthèse des intermédiaires **36a** et **36b**

La deuxième étape consiste à substituer les extrémités des chaînes aliphatiques, fonctionnalisées par un atome de chlore, des composés **36a** et **36b** par une amine tertiaire au moyen de diméthylamine. Pour ce faire, différentes conditions opératoires ont été testées sur le composé **36b** (figure 3.7). Deux premiers essais ont été menés en s'inspirant des conditions utilisées pour l'obtention des dérivés de DPP possédant une chaîne aliphatique à deux carbones (*i.e.* en neutralisant *in situ* la diméthylamine, sous forme de chlorhydrate, utilisée pour ces deux essais). Afin d'éviter une perte de diméthylamine, dont le point d'ébullition est très bas (*i.e.* $T_{\text{eb}} = 7\text{ }^{\circ}\text{C}$), après l'étape de neutralisation, l'ajout des réactifs et de la base a été effectué à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ puis le contenant a été scellé avant de laisser le mélange se réchauffer à température ambiante. Aucune trace du produit **37b** souhaité n'a pu être identifiée dans ces conditions et même après une forte augmentation du nombre d'équivalent de chlorhydrate de diméthylamine et de NaH (essais 1 et 2). Un dernier essai a donc été effectué en adaptant une procédure décrite dans la littérature.^[30] Celle-ci, préconise l'emploi d'une solution de diméthylamine 2 M dans le THF, de KI et d'iodure de tétrabutylammonium (TBAI) comme agent de transfert

de phase. L'utilisation d'une solution de diméthylamine dans le THF à la place du chlorhydrate de diméthylamine présente l'avantage de s'affranchir de l'utilisation d'une base et de pouvoir chauffer la réaction au point d'ébullition de la solution de diméthylamine (*i.e.* $T_{eb} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$). Malheureusement, ces conditions n'ont également pas conduit au composé souhaité (essais 3).



Essai	Ar	Réactif	Catal.	Temp.	Eq. Base/Réactif	Rdt	N°
1		$(\text{CH}_3)_2\text{NH.HCl}$	KI	t.a.	5/5	-	<u>37b</u>
2		$(\text{CH}_3)_2\text{NH.HCl}$	KI	t.a.	30/30	-	<u>37b</u>
3		$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (2 M) dans THF	KI, TBAI	$60\text{ }^{\circ}\text{C}$	-/60	-	<u>37b</u>

Figure 3.7 : Voie de synthèse et conditions opératoires utilisées pour les tentatives de synthèse des dérivés souhaités 37a et 37b

N'étant pas parvenu à obtenir le composé final 37b à partir du composé 36b, une étape supplémentaire d'échange d'halogène avant l'étape de la formation de l'amine tertiaire a été envisagée. En effet, la substitution des atomes de chlore par des atomes d'iode est supposée favoriser la réaction de substitution nucléophile qui sera menée avec la diméthylamine. Cette étape a été conduite en présence de NaI dans l'acétone pour le composé 36a et dans un mélange d'acétone et de chloroforme (2/1) pour le composé 36b afin d'améliorer sa solubilité. Celle-ci a permis d'obtenir l'intermédiaire 38a au bout de 24 h de réaction et l'intermédiaire 38b au bout de 5 jours avec des rendements respectifs de 85 et 79 % (schéma 3.9).

Ainsi, nous avons pu procéder à la dernière étape qui a été conduite dans le THF à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ et en présence de 10 équivalents de diméthylamine (*i.e.* $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (2 M) dans THF), introduits en deux fois (*i.e.* 5 équivalents à $t = 0$ et à $t = 4$ h). Ces conditions ont

permis, sur une durée totale de 6 h de réaction, d'aboutir aux dérivés souhaités **37a** et **37b** avec des rendements respectifs de 43 et 61 %, obtenus après purification par colonne chromatographique sur gel de silice.

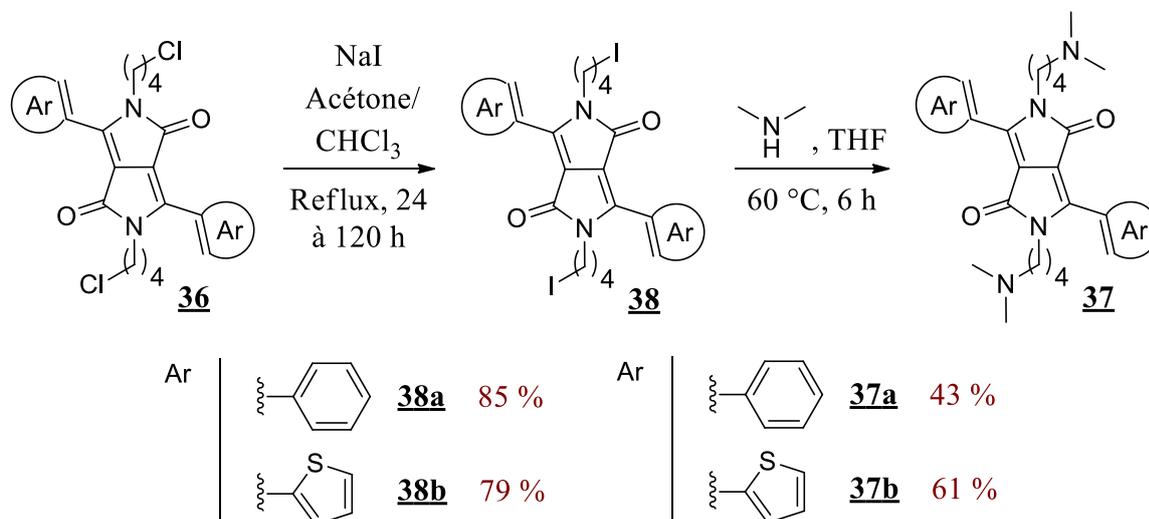


Schéma 3.9 : Synthèse des intermédiaires **38** et des dérivés souhaités **37a** et **37b**

3.2.2 Spectroscopie d'absorption des dérivés de type II monocomposant à chromophore DPP

Les spectres d'absorption des dérivés de DPP **34**, **35** et **37** ont été enregistrés dans l'acétonitrile ($c = 1 \times 10^{-5}$ M) et sont présentés dans la figure 3.8.

Ces spectres révèlent que les dérivés de DPP fonctionnalisés en position 3 et 6 avec un groupement phényle présentent un maximum d'absorption à 460 nm alors que ceux fonctionnalisés avec un groupement thiophène sur les mêmes positions présentent un maximum d'absorption à 540 nm. Un effet bathochrome de 80 nm est donc observé pour les dérivés de DPP fonctionnalisés avec des groupements thiophènes. Ce décalage est dû au fait que le pouvoir électrodonneur du groupement thiophène est plus important que celui du groupement phényle. Ainsi, les spectres d'absorption des composés présentent un excellent recouvrement avec les spectres d'émission de LEDs émettant de la lumière dans le domaine du visible.

D'autre part, on peut noter que la variation de la taille de la chaîne carbonée entre le chromophore et l'amine tertiaire n'influence pas la longueur d'onde d'absorption comme le montre les spectres d'absorption des composés **34a**, **35a** et **37a**, d'un côté, et les spectres d'absorption des composés **34b**, **35b** et **37b**, de l'autre. En ce qui concerne les

coefficients d'extinction molaire, des différences ont été observées. Néanmoins, aucune corrélation n'a pu être établie entre la taille de la chaîne carbonée et les valeurs obtenues.

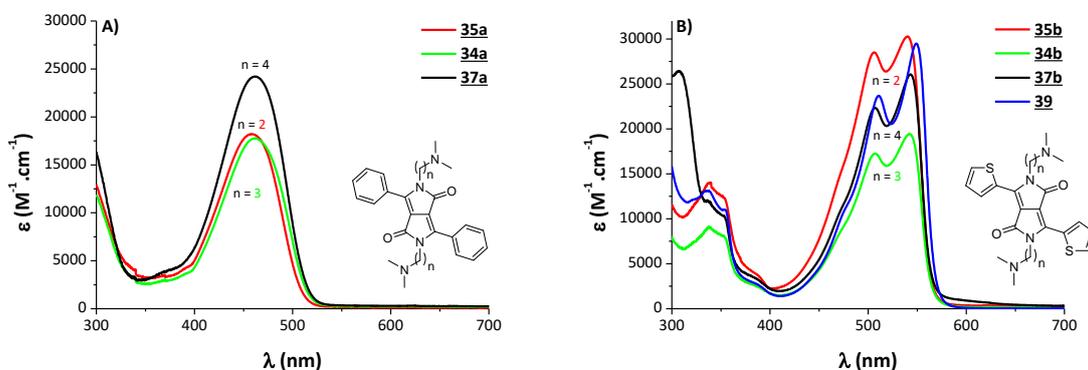


Figure 3.8 : Spectres d'absorption des dérivés de DPP A) 34a, 35a et 37a
B) 39, 34b, 35b et 37b enregistrés dans l'acétonitrile

De plus, le dérivé de DPP 39 (synthèse décrite en section 3.3.1), sur lequel aucune amine n'a été greffée, a été inclus dans cette analyse car il sera utilisé comme référence pour l'ensemble des composés présentant un groupement thiophène dans le cas des polymérisations photoinduites (figure 3.9). Contrairement aux composés comportant une amine tertiaire, aucun transfert d'hydrogène n'est supposé se produire dans le cas du DPP 39. Une chaîne aliphatique de huit carbones a été sélectionnée pour assurer une bonne solubilité tout en limitant la formation d'agrégats. Il est intéressant de noter que le dérivé de DPP 39 présente un maximum d'absorption similaire à ceux des composés 34b, 35b et 37b. Ainsi, on peut également conclure que les amines tertiaires n'altèrent pas les propriétés d'absorption.

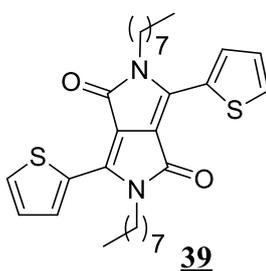


Figure 3.9 : Structure du composé de référence 39

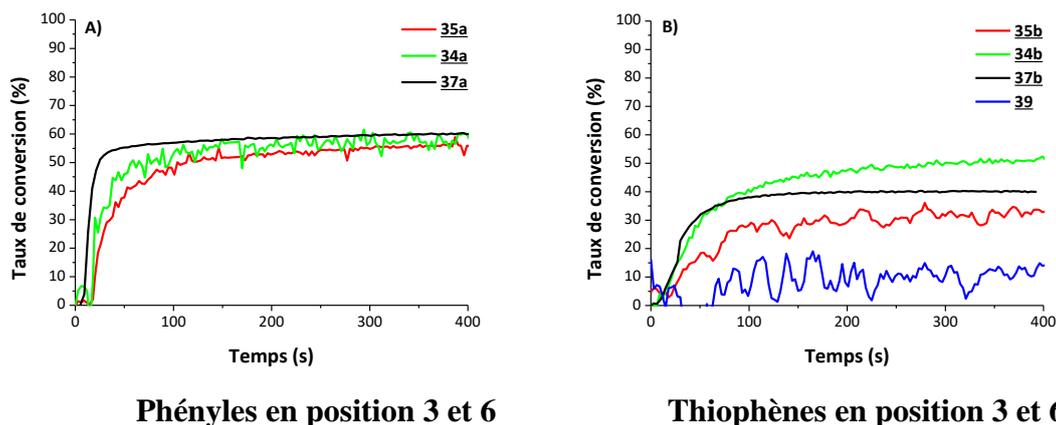
3.2.3 Efficacité pour un procédé de photopolymérisation radicalaire

Pour évaluer l'efficacité des dérivés de DPP synthétisés, ces derniers ont été testés pour amorcer la polymérisation radicalaire d'une résine de BisGMA/TEGDMA (70/30).

La forte absorption des dérivés de DPP à 460 nm et à 540 nm permet de couvrir efficacement les spectres d'émission de LEDs bleues et vertes. La réactivité des différents composés a donc été étudiée sous l'irradiation d'une LED centrée à 470 nm pour les composés fonctionnalisés avec des groupements phényles et à 530 nm pour les composés fonctionnalisés avec des groupements thiophènes.

Les expériences de photopolymérisation ont tout d'abord été réalisées en laminé, sur des échantillons minces (*i.e.* 30 μm) et en présence de 1 % massique de composé étudié. Lorsque les dérivés de DDP sont employés seuls dans la résine, les taux de conversion sont très faibles (*i.e.* ~ 15 %). De ce fait, ces dérivés ne peuvent être utilisés comme photoamorceurs de type II monocomposant.

Malgré les faibles taux de conversion obtenus, les propriétés d'absorption des composés nous ont tout de même incités à les tester en système à trois composants en présence d'EDB, comme co-amorceur, et d'Iod, comme accepteur d'électron. Les expériences de photopolymérisation ont donc été réalisées en laminé, sur des échantillons minces (*i.e.* 30 μm), en présence de 0,5 % massique de composé étudié et de 2 % massique d'EDB et d'Iod. Les profils de polymérisation et les taux de conversion obtenus après 400 s d'irradiation sont rassemblés dans la [figure 3.10](#).



Phényles en position 3 et 6

Thiophènes en position 3 et 6

N°	<u>35a</u> n = 2	<u>34a</u> n = 3	<u>37a</u> n = 4	<u>39</u> (Ref.)	<u>35b</u> n = 2	<u>34b</u> n = 3	<u>37b</u> n = 4
Cf	55 %	55 %	60 %	15 %	35 %	50 %	40 %

Figure 3.10 : Profils de polymérisation du BisGMA/TEGDMA en laminé, sous l'irradiation de LEDs centrées à **A)** 470 nm en présence des dérivés fonctionnalisés avec des groupements phényles et **B)** 530 nm en présence des dérivés fonctionnalisés avec des groupements thiophènes pendant 400 s en système à trois composants (DPPs : 0,5 %m, Iod : 2 %m et EDB : 2 %m) **Tableau** : Récapitulatif des taux de conversion obtenus

Les composés fonctionnalisés avec des groupements phényles ont révélés des taux de conversion supérieurs à ceux obtenus en présence des composés fonctionnalisés avec des groupements thiophènes (*i.e.* Cf ~ 60 % pour les composés 35a, 34a et 37a contre Cf < 50 % pour les composés 35b, 34b, 37b et 39). Cette différence de réactivité peut s'expliquer par la puissance des sources d'irradiation utilisées qui sont de 70 mW.cm⁻² pour la LED centrée à 470 nm et de 16 mW.cm⁻² pour la LED centrée à 530 nm.

Il est également intéressant de noter que les taux de conversion obtenus avec l'ensemble des composés semblent dépendre des coefficients d'extinction molaire. En effet, dans le cas des composés fonctionnalisés avec des groupements phényles, les dérivés de DPP 34a et 35a présentant des coefficients d'extinction molaire similaires, affichent des taux de conversion identiques. De plus, le composé 37a, dont le coefficient molaire est supérieur aux composés 34a et 35a, révèle un taux de conversion plus élevé que ces derniers. Néanmoins, aucune relation de proportionnalité n'a pu être établie entre l'absorption d'un composé et son efficacité à polymériser. En effet, dans le cas des composés fonctionnalisés avec des groupements thiophènes, plus le coefficient d'extinction molaire du composé à la longueur d'onde d'absorption maximale est faible,

plus l'efficacité du composé à polymériser est élevée (*i.e.* $Cf_{34b} > Cf_{37b} > Cf_{35b}$ avec $\epsilon_{34b} = 19400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{37b} = 26000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et $\epsilon_{35b} = 30400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). De manière similaire, aucune corrélation n'a pu être établie entre la taille de la chaîne carbonée, qui sépare le chromophore des amines tertiaires, et les taux de conversion finaux obtenus. Néanmoins, le profil de polymérisation obtenu en présence du composé de référence **39** confirme que la présence des amines tertiaires est nécessaire au sein des composés et ce même en système à trois composants.

Afin de démontrer l'utilité de l'ajout simultané de l'EDB et d'Iod, des tests ont également été effectués sur le composé **34b**, dans les mêmes conditions, en système à deux composants (*i.e.* uniquement en présence d'EDB ou d'Iod). En présence d'EDB le composé a révélé une très faible capacité à amorcer la réaction de polymérisation (*i.e.* $Cf < 10 \%$). Bien que le composé soit plus efficace en présence d'Iod, le taux de conversion final obtenu reste inférieur (*i.e.* $Cf = 34 \%$) à celui atteint en système à trois composants (*i.e.* $Cf = 50 \%$).

Ces observations nous ont par la suite poussé à optimiser les performances en diminuant la concentration du composé **34b** et en l'irradiant avec une source lumineuse plus puissante et plus énergétique telle que la LED centrée à 470 nm. Les expériences de photopolymérisation ont été réalisées en laminé sur un échantillon mince (*i.e.* 30 μm) et sous air sur un échantillon épais (*i.e.* 1,4 mm), en présence de 0,016 % massique du composé étudié et de 2 % massique d'EDB et d'Iod. Les profils de polymérisation et les taux de conversion obtenus à $t = 400 \text{ s}$ d'irradiation sont rassemblés dans la figure 3.11.

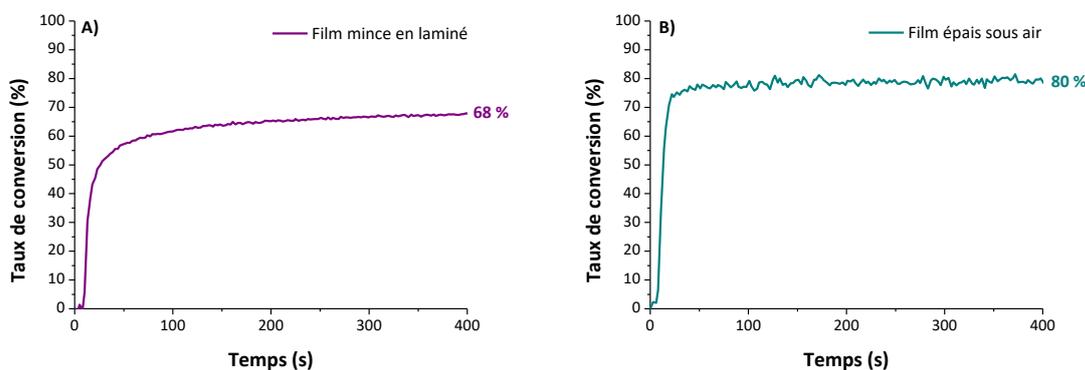


Figure 3.11 : Profils de polymérisation du BisGMA/TEGDMA **A)** en laminé (*i.e.* échantillon mince) et **B)** sous air (*i.e.* échantillon épais), sous l'irradiation d'une LED centrée à 470 nm, en présence du composé **34b** pendant 400 s et en système à trois composants (DPPs : 0,016 %m, Iod : 2 %m et EDB 2 %m)

En laminé, le composé **34b** a montré une très bonne capacité à amorcer la réaction de polymérisation. Le taux de conversion obtenu est de 68 %. De plus, la coloration rose initiale de la résine, provenant du composé **34b**, disparaît totalement après irradiation (figure 3.12). Cette caractéristique est très intéressante dans le cadre de la préparation de revêtements incolores ou, comme nous l'avons vu précédemment, dans le domaine de la dentisterie (*i.e.* section 2.3.1). En effet, les photoamorceurs, activables sous l'irradiation de sources émettant dans le domaine du visible, présentent généralement une coloration intense qui s'estompe difficilement lors du processus de photopolymérisation.



Figure 3.12 : Apparence du film mince en présence du composé **34** avant (à gauche) et après photopolymérisation (à droite)

Ce résultat nous a donc incité à tester ce composé dans des conditions proches des problématiques industrielles (*i.e.* en film épais et sous air). Le composé a conduit dans ces conditions à un taux de conversion final exceptionnel de 80 %. La coloration finale du film photoréticulé est légèrement rose mais une atténuation significative de la coloration finale par rapport à la coloration initiale a pu être observée (figure 3.13).

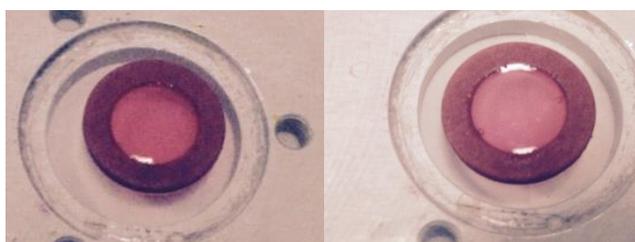


Figure 3.13 : Apparence du film épais en présence du composé **34** avant (à gauche) et après photopolymérisation (à droite)

3.2.4 Etude mécanistique

Afin de mettre en évidence le mécanisme d'action des dérivés de DPP en présence d'EDB et d'Iod, le comportement du composé **34b** a été étudié par des expériences de photolyse et confirmé par une expérience d'ESR-ST.

Les expériences de photolyse ont été réalisées dans l'acétonitrile avec une LED centrée à 530 nm comme source d'irradiation. D'une part, l'irradiation de la solution, contenant seulement le composé étudié, conduit à une faible diminution de l'absorbance (figure 3.14 (A)). D'autre part, l'irradiation de la solution, contenant le composé étudié et l'Iod, conduit à une très forte diminution de l'absorbance comme le montrent les différents spectres enregistrés à plusieurs durées d'irradiation (figure 3.14 (B)).

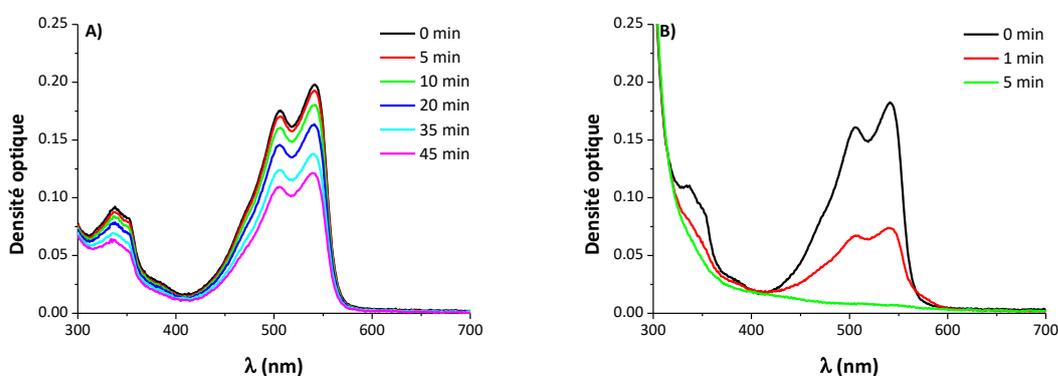


Figure 3.14 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible, enregistrés dans l'acétonitrile, du composé **34** **A)** seul et **B)** en présence d'Iod sous l'irradiation d'une LED centrée à 530 nm ; $[R-Cl'] = 1,9 \text{ mM}$

Les expériences de photolyse sont donc en accord, aussi bien, avec les taux de conversion obtenus en présence du composé **34** seul qu'en présence du composé **34** et d'Iod. La stabilité relative du composé seul et les faibles taux de conversion obtenus en présence d'EDB suggèrent que le transfert de proton, consécutif au transfert d'électron entre les amines tertiaires et le chromophore, est quasiment inexistant. Ceci peut s'expliquer par la compétition entre le transfert de proton et le retour de transfert d'électron, ou par l'absence de transfert d'électron. De ce fait, la formation du radical aminoalkyle n'est pas favorisée. En outre, l'instabilité de la molécule en présence d'Iod peut suggérer qu'un transfert d'électron entre le chromophore et l'Iod est favorable. Ainsi, l'amélioration des résultats, en système à deux composants, pourrait être attribuée à la formation de radicaux phényles (schéma 3.10).

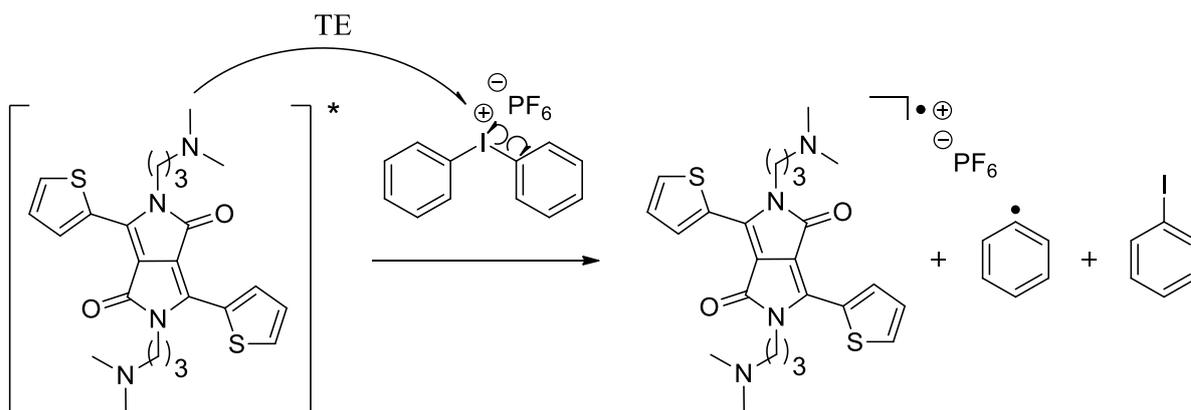


Schéma 3.10 : Mécanisme de décomposition possible du composé **34b** en présence d'Iod

Des expériences d'ESR-ST, réalisées dans l'acétonitrile en présence de PBN comme piègeur de spin, du composé étudié et d'Iod, ont permis de prouver la formation des radicaux phényles (figure 3.15). En effet, après irradiation du mélange, préalablement désaéré, avec une LED centrée à 470 nm, les spectres ont révélés des constantes de couplage hyperfin (*i.e.* $a_N = 14,3$ G et $a_H = 2,2$ G), en accord avec les données connues d'adduits de spin formés à partir de ce type de radical.

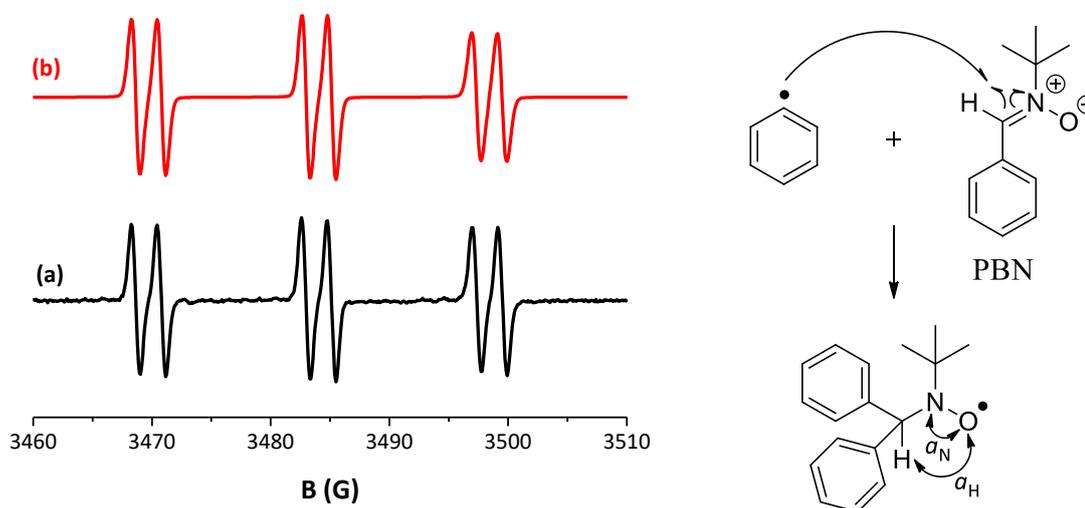


Figure 3.15 : Spectres ESR-ST, (a) expérimentaux et (b) simulés des adduits de spin générés en présence du composé **34** et d'Iod dans le *tert*-butylbenzène sous l'irradiation d'une LED centrée à 470 nm **Schéma** : Mécanisme d'addition du radical phényle sur la PBN et représentation des constantes de couplage hyperfin a_N et a_H

Nous avons constaté que la présence d'EDB conduit à une augmentation significative du taux de conversion seulement en système à trois composants en présence d'Iod. Ce comportement suggère donc que celle-ci peut réagir uniquement avec l'un des produits formés par le transfert d'électron entre le composé **34b** et l'Iod (schéma 3.10). On peut alors imaginer que l'EDB serait capable de régénérer le composé **34b** pour former un radical réactif EDB_(-H) supplémentaire (schéma 3.11). Ceci expliquerait aussi bien l'augmentation du taux de conversion en présence d'EDB que celle en présence d'une quantité réduite du composé **34b**. Néanmoins cette régénération serait partielle car, comme nous l'avons vu précédemment, le composé étudié se décompose lors du processus de photopolymérisation (*i.e.* disparition de la coloration du composé).

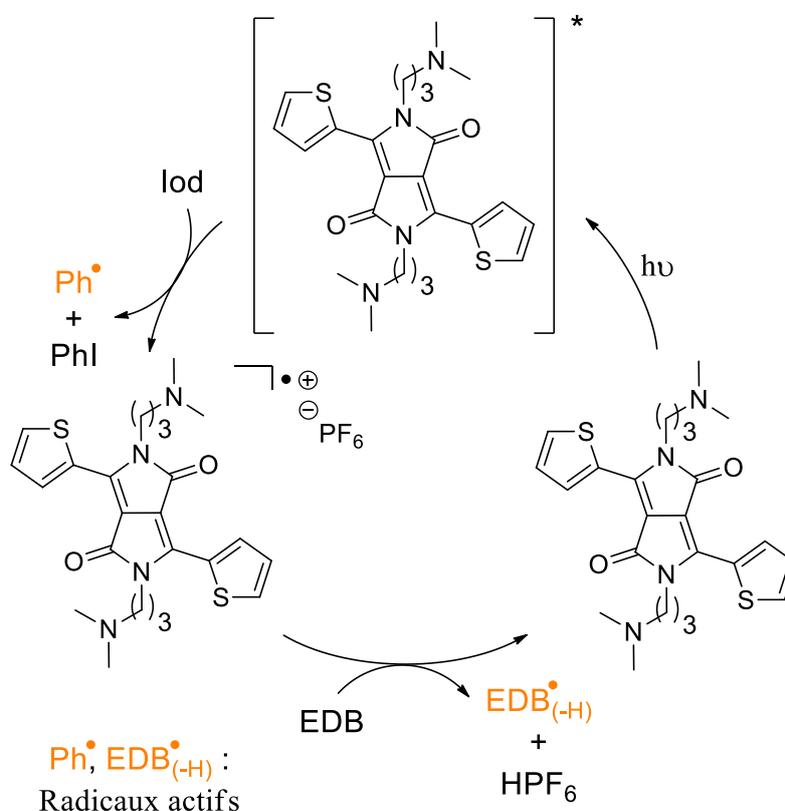


Schéma 3.11 : Mécanisme supposé de décomposition et de régénération du composé **34b** en présence d'Iod et d'EDB

De par l'ensemble de nos résultats, il est possible de supposer le rôle joué par les amines tertiaires présentes sur le composé (*i.e.* fonctions co-amorçantes et/ou régénératrices du chromophore). En effet, comme nous l'avons précédemment abordé dans les expériences de polymérisation et de photolyse, le mécanisme de type II ne se produit pas, preuve que l'amine tertiaire ne remplit pas sa fonction de co-amorceur. De plus, le

taux de conversion en présence d'EDB et d'Iod pour le composé **34b** étant bien supérieur à celui du composé **39** (*i.e.* ne comportant pas d'amine tertiaire greffée), nous pouvons suggérer que les amines tertiaires du composé **34b** participent à la régénération du chromophore.

Dans cette section, les synthèses de six nouvelles molécules photosensibles, combinant au sein de leur structure un chromophore DPP et deux amines tertiaires servant de fonctions co-amorçantes, sont présentées. Les études spectroscopiques UV-visible de ces composés nous ont permis d'évaluer aussi bien l'influence des groupements aromatiques, placés en position 3 et 6, que l'influence des différentes chaînes aliphatiques, portées par les atomes d'azote des fonctions lactames, sur leurs propriétés d'absorption. Les expériences de photopolymérisation et de photolyse ont révélé que ces composés ne sont pas capables d'opérer à travers un mécanisme de type II monocomposant. Néanmoins, ils se sont montrés très performants en système à trois composants. Tout comme l'EDB, les amines tertiaires, présentes sur leur structure, sembleraient régénérer le chromophore. Ce comportement peut alors permettre de réduire les quantités de photoamorceurs dans la résine. Enfin, il a été montré que ces composés présentent l'avantage de ne laisser qu'une très légère, voire aucune, coloration au matériau photoréticulé.

Dans la section suivante, le chromophore DPP sera employé pour étendre la sensibilité spectrale d'un photoamorceur de type Norrish I dérivé d'oxyde d'acylphosphine.

3.3 Synthèse et étude d'un nouveau photoamorceur dérivé d'oxyde d'acylphosphine

Les dérivés d'oxyde d'acylphosphine représentent une classe de photoamorceur de type Norrish I qui est largement utilisée en photopolymérisation radicalaire.^[31-33] Sous irradiation, ces composés produisent, à partir de leur état excité triplet, un radical benzoyle et un radical phosphinoyle, issus de la rupture homolytique de la liaison en position α de la fonction carbonyle (schéma 3.12).^[33] Contrairement aux cétones aromatiques qui forment leur espèce active principalement sous forme d'un radical benzoyle, ces composés présentent l'avantage de former, en prime, un radical phosphinoyle qui possède des propriétés chimiques spécifiques.^[34,35] En effet, de

nombreuses études ont révélées que les radicaux phosphinoyles sont 10 à 100 fois plus réactifs que les radicaux benzoyles envers une large variété de composés insaturés.^[31,32,36]

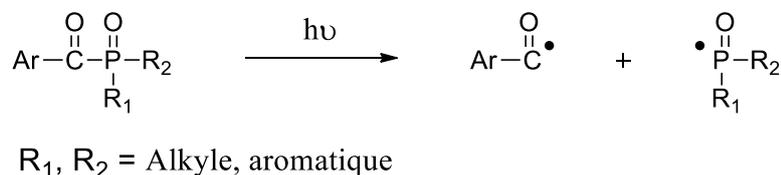


Schéma 3.12 : Mécanisme de décomposition des dérivés d'oxyde d'acylphosphine

Outre la forte réactivité des dérivés d'acylphosphine, ces composés sont très solubles dans les résines acrylates, ils sont peu volatils et ne laissent pas de colorations résiduelles aux matériaux réticulés. De ce fait, ces composés se sont montrés adaptés pour le durcissement de laques blanches et sont aujourd'hui utilisés dans de nombreuses applications industrielles, en particulier dans les revêtements de meubles blancs.^[37] Le groupe de R. Liska a également tenté de les introduire dans le domaine de la dentisterie en proposant une série d'oxydes de bisacylphosphine hydrophiles pour remplacer le système camphorquinone/EDB habituellement utilisé.^[38] Cependant, les propriétés d'absorption de ces dérivés (*i.e.* $\lambda < 420$ nm) n'ont pas répondu aux exigences requises par les sources d'irradiation typiquement utilisées dans ce domaine. Plusieurs études ont donc été menées pour décaler celles-ci vers le rouge mais aucune n'est parvenue à des résultats satisfaisants.^[39]

Afin d'améliorer les propriétés d'absorption des dérivés d'oxyde d'acylphosphine vers des plus grandes longueurs d'onde, notre stratégie consiste à greffer une oxyde de diphénylphosphine sur chaque cycle aromatique périphérique d'un cœur DPP, fonctionnalisé en position 3 et 6, par un groupement thiophène (figure 3.16). Par cette méthode, l'irradiation du chromophore DPP est supposée provoquer la dissociation des liaisons C-P et par conséquent la formation de quatre radicaux potentiellement actifs.

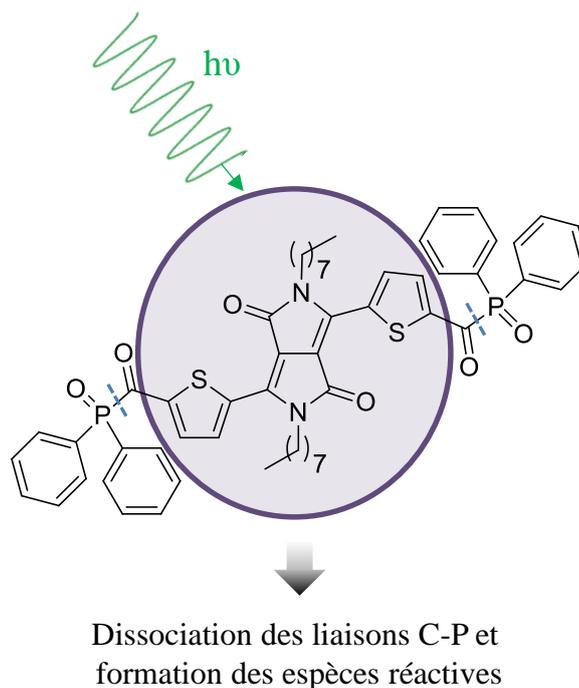


Figure 3.16 : Structure envisagée pour le photoamorceur dérivé d'oxyde d'acylphosphine.

3.3.1 Greffage de l'oxyde de diphenylphosphine

Afin de parvenir au greffage de l'oxyde de diphenylphosphine sur chaque cycle aromatique périphérique du chromophore DPP choisi (*i.e.* DPP **33b**), notre voie de synthèse a consisté à introduire une fonction aldéhyde sur la position 5 des deux groupements thiophènes (schéma 3.13). De cette manière, l'oxyde de diphenylphosphine sera en mesure de réagir avec les fonctions aldéhydes, par addition nucléophile, pour former le dialcool correspondant. Ce dernier pourra mener au composé désiré lors d'une ultime étape d'oxydation. Par ailleurs, nous avons souhaité fonctionnaliser les atomes d'azote des fonctions lactames du composé **33b** avec une chaîne aliphatique à 8 carbones afin d'assurer la solubilité des composés lors de leur synthèse et dans les résines photopolymérisables.

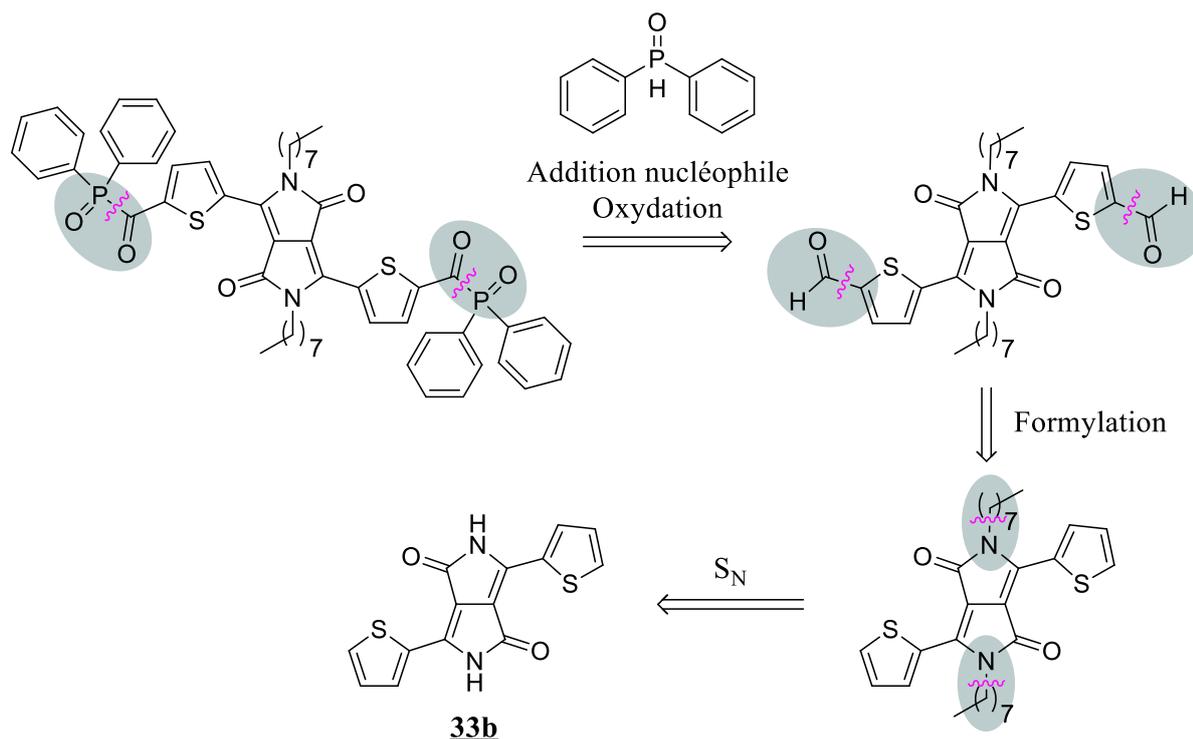


Schéma 3.13 : Approche rétrosynthétique pour le greffage des groupements oxydes d'acylphosphine sur les cycles aromatiques périphériques du chromophore DPP

La synthèse du dialdéhyde **40** a été effectuée en deux étapes à partir du composé **33b**. La synthèse de ce dernier a été présentée précédemment en section 3.2.1.1 (schéma 3.14). La première étape, menée en présence de 1-bromooctane et de NaH comme base, a permis d'obtenir l'intermédiaire **39**, avec un rendement de 65 %, sur lequel les atomes d'azote des fonctions lactames sont fonctionnalisés avec une chaîne aliphatique à 8 carbones. L'étape suivante, a permis d'introduire les fonctions aldéhydes sur la position 5 des groupements thiophènes du composé **39**, avec un rendement de 48 %, en adaptant un protocole de formylation décrit dans la littérature. Ce dernier préconise l'utilisation de 1-formylpipéridine et de diisopropylamidure de lithium.^[40]

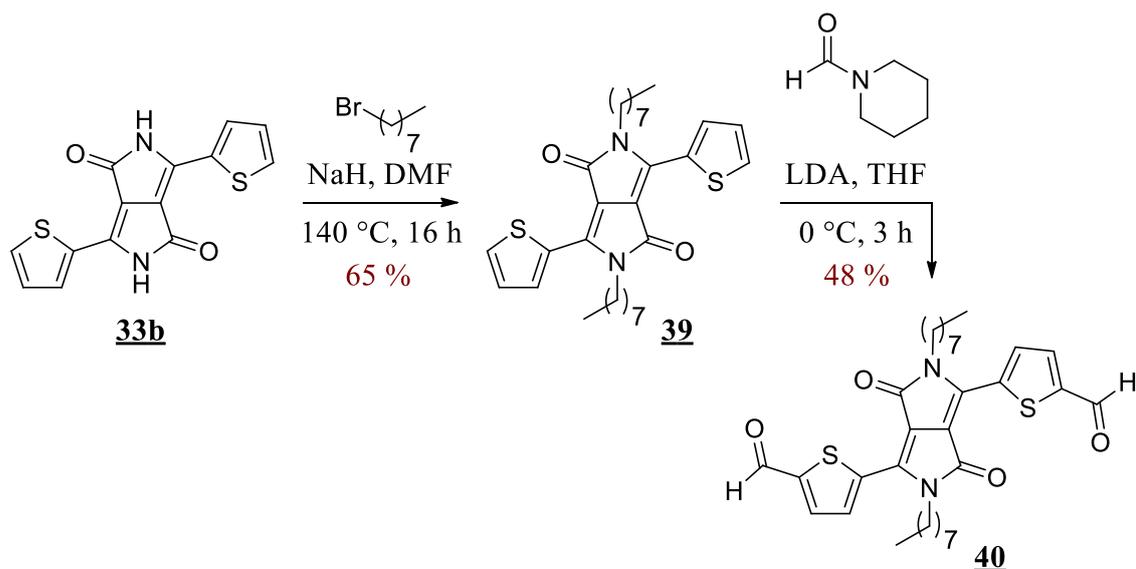


Schéma 3.14 : Synthèse des intermédiaires **39** et **40**

Les étapes d'addition nucléophile de l'oxyde de diphenylphosphine et d'oxydation ont été entreprises en adaptant le protocole décrit par le groupe de D. T. Gryko (schéma 3.15).^[41] En premier lieu, celui-ci nous a permis d'obtenir, en présence d'oxyde de diphenylphosphine et de triéthylamine comme catalyseur, l'intermédiaire **41**, avec un rendement de 74 %, sur lequel les fonctions aldéhydes sont remplacées par des fonctions alcools et des oxydes de diphenylphosphine. L'utilisation de dioxyde de manganèse a ensuite permis d'oxyder les fonctions alcools en carbonyles correspondant pour conduire au dérivé visé **42** avec un rendement de 44 %.

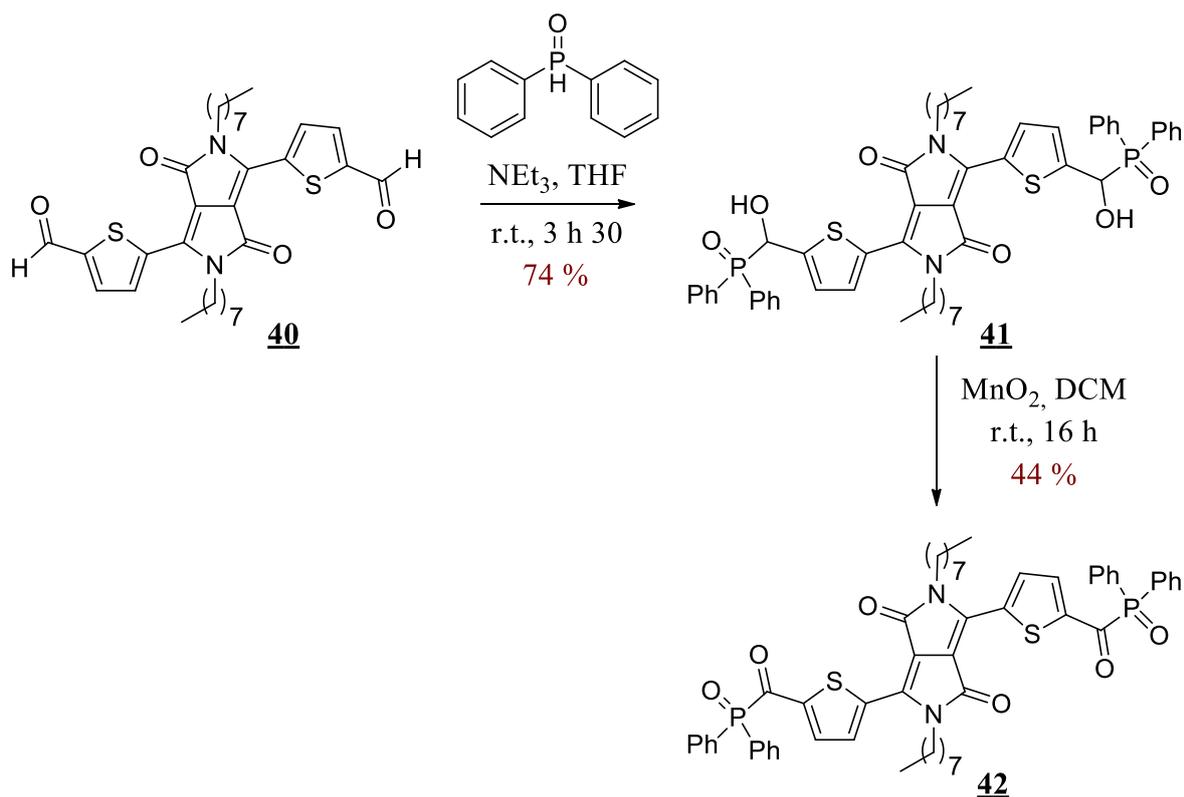


Schéma 3.14 : Synthèses de l'intermédiaire **41** et du composé final **42**

3.3.2 Spectroscopie d'absorption du dérivé d'oxyde d'acylphosphine à chromophore DPP

Le spectre d'absorption du dérivé de DPP **42**, obtenu dans l'acétonitrile ($c = 1 \times 10^{-5}$ M), est présenté dans la figure 3.17.

Ce spectre révèle que le dérivé d'oxyde d'acylphosphine synthétisé présente un maximum d'absorption à 585 nm caractérisé par un coefficient d'extinction molaire de $32100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. En comparaison avec le composé **39**, un effet bathochrome d'une quarantaine de nanomètres est donc observé. Ce phénomène peut être attribué à une extension de la conjugaison *via* les fonctions carbonyles, des deux unités d'oxyde d'acylphosphine, pouvant accepter un doublet d'électron (*i.e.* effet mésomère $-M$). De manière intéressante, il faut souligner que la gamme d'absorption de ce composé est très large (*i.e.* entre 450 nm et 700 nm). Cette caractéristique permet un excellent recouvrement avec les spectres d'émission de nombreuses LEDs émettant de la lumière dans le domaine du visible.

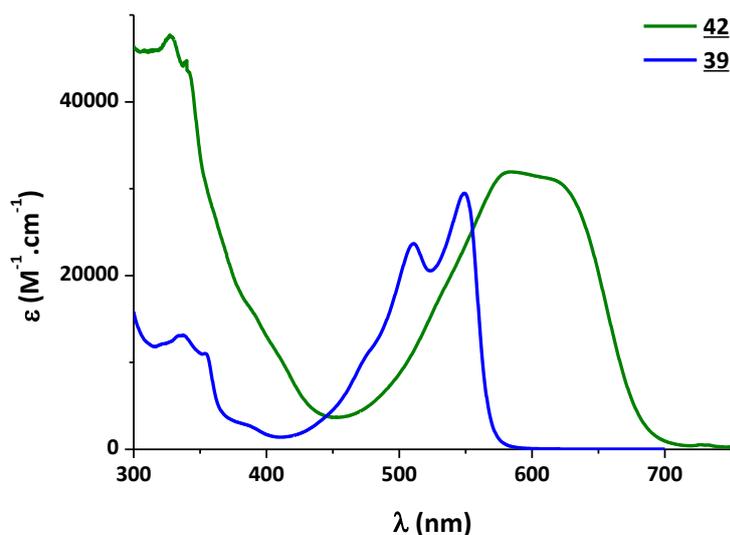


Figure 3.17 : Spectres d'absorption des dérivés de DPP 39 et 42

3.3.3 Efficacité pour un procédé de photopolymérisation radicalaire

Afin d'évaluer l'efficacité du dérivé 42, ce dernier a été utilisé pour amorcer la polymérisation radicalaire d'une résine de BisGMA/TEGDMA (70/30). La forte absorption de ce dérivé à 585 nm permet de couvrir efficacement les spectres d'émission de LEDs jaunes. La réactivité du composé a donc été étudiée sous l'irradiation d'une LED centrée à 565 nm.

L'expérience de photopolymérisation a été réalisée en laminé, sur un échantillon mince (*i.e.* 30 μm) et en présence de 0,5 % massique du composé étudié. Néanmoins, aucune réactivité n'a été observée.

Le greffage de deux unités d'oxyde d'acylphosphine sur un cœur DPP, en position 3 et 6, n'a donc pas été une stratégie efficace pour provoquer la formation de radicaux actifs. A ce jour, par manque de temps, aucune étude mécanistique n'a été réalisée sur ce composé. L'absence de réactivité est probablement due à la non-dissociation des liaisons C-P. Dans l'immédiat, avant de songer à la synthèse de nouvelles structures, il serait pertinent d'irradier le dérivé 42 avec des LEDs centrées à des longueurs d'onde d'émission moins élevées.

La synthèse d'un nouveau composé, construit à la fois sur deux unités d'oxyde d'acylphosphine et un motif DPP, est décrite pour la première fois dans cette section. La stratégie adoptée, a permis l'accès à un composé avec des propriétés d'absorption exceptionnelles situées à proximité du proche infrarouge. Aucune réactivité, lors des expériences de photopolymérisation, n'a été observée dans les conditions d'irradiation présentées. Cependant, cette première approche devrait ouvrir une voie intéressante de conception d'une nouvelle famille de photoamorceur de type Norrish I, dérivé d'oxyde d'acylphosphine, dans le visible, à travers le choix adéquate des cycles aromatiques périphériques et des groupements oxydes de diphénylphosphine. En effet si l'énergie absorbée par le chromophore, ici choisi, n'est pas suffisante pour provoquer la rupture des liaisons C-P, il est toutefois envisageable de modifier les groupements thiophènes par d'autres groupements aromatiques et ainsi cibler des longueurs d'onde d'absorption moins élevées associées à des niveaux d'énergies susceptibles de se rapprocher des énergies de dissociation des liaisons C-P. Par ailleurs, il est aussi envisageable de modifier les groupements phényles portés par les atomes de phosphore dans le but d'affaiblir les liaisons C-P.

3.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons décrit deux manières d'utiliser le chromophore DPP dans l'objectif d'obtenir des photoamorceurs, ou systèmes photoamorçants, capables d'amorcer efficacement des réactions de polymérisation sous l'irradiation de LEDs centrées à 470, 530 et 565 nm.

Les différentes stratégies menées pour atteindre nos objectifs nous ont, tout d'abord, conduit à proposer des nouveaux composés dérivés de DPP, par le biais de multiple voies de synthèse, avec des rendements très corrects et d'excellentes propriétés d'absorption. En effet, outre le fait que l'étude des composés par spectroscopie d'absorption renseigne la longueur d'onde à laquelle les composés doivent être irradiés, celle-ci permet également de souligner le fort potentiel de ces derniers en termes de sensibilité spectrale.

Les expériences de photopolymérisation nous ont, ensuite, permis de constater que les dérivés de DPP, présentant une amine tertiaire au sein de leur structure, conduisent à de très bon taux de conversion finaux en système à trois composants et même à très faible concentration. En revanche, ces composés ne sont pas capables d'opérer à travers un mécanisme de type II monocomposant. Cependant, de la même manière que l'EDB,

les amines tertiaires sembleraient participer à la régénération du chromophore après que ce dernier ait réagi avec un accepteur d'électron (*i.e.* Iod). Ce comportement pourra éventuellement être une piste pour la synthèse de nouveaux dérivés.

Enfin, l'expérience de photopolymérisation menée en présence du dérivé de DPP, composé d'unités oxydes d'acylphosphine, a permis de conclure que le chromophore choisi ne permet pas la rupture des liaisons C-P dans les conditions de réaction utilisés. Il serait alors intéressant de remplacer les groupements thiophènes par d'autres groupements aromatiques ou alors d'affaiblir les liaisons C-P. L'affaiblissement des liaisons C-P pourrait être suscité en modulant le caractère donneur/accepteur et/ou l'encombrement stérique autour de l'atome de phosphore.

3.5 Bibliographie

- [1] Z. Hao, A. Iqbal, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 203–213.
- [2] C. J. H. Morton, R. Gilmour, D. M. Smith, P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin, E. J. Maclean, *Tetrahedron* **2002**, 58, 5547–5565.
- [3] A. Iqbal, M. Jost, R. Kirchmayr, A. Rochat, O. Wallquist, *Bull. des Sociétés Chim. Belges* **1988**, 97, 615–644.
- [4] D. G. Farnum, G. Mehta, G. G. I. Moore, F. P. Siegal, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 15, 2549–2552.
- [5] D. Ranganathan, S. Ranganathan, *Further Challenging Problems in Organic Reaction Mechanisms*, **1980**.
- [6] M. Jost, A. Iqbal, A. C. Rochat, *N-Substituted 1,4-Diketopyrrolo-[3,4-c]-Pyrroles*, **1986**, US 4585878 (A).
- [7] J. Pfenninger, A. Iqbal, A. C. Rochat, O. Wallquist, *Process for the Preparation of pyrrolo[3,4-C]pyrroles, and Novel pyrrolo[3,4-C]pyrroles*, **1987**, US 4659775 (A).
- [8] W. Herbst, K. Hunger, G. Wilker, H. Ohleier, R. Winter, *Industrial Organic Pigments*, **2005**.
- [9] S. Qu, H. Tian, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3039–3051.
- [10] P. Data, A. Kurowska, S. Pluczyk, P. Zassowski, P. Pander, R. Jedrysiak, M. Czwartosz, L. Otulakowski, J. Suwinski, M. Lapkowski, et al., *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 2070–2078.
- [11] F. Guo, S. Qu, W. Wu, J. Li, W. Ying, J. Hua, *Synth. Met.* **2010**, 160, 1767–1773.
- [12] D. Chandran, K.-S. Lee, *Macromol. Res.* **2013**, 21, 272–283.
- [13] B. Hannah, A. Weissenstein, D. Bialas, W. Frank, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 2426–2432.
- [14] C. H. Woo, P. M. Beaujuge, T. W. Holcombe, O. P. Lee, J. M. J. Fre, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15547–15549.
- [15] B. Carsten, J. M. Szarko, L. Lu, H. J. Son, F. He, Y. Y. Botros, L. X. Chen, L. Yu, *Macromolecules* **2012**, 45, 6390–6395.

- [16] J. Mizuguchi, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1817–1821.
- [17] R. Lenz, O. Wallquist, *Surf. Coatings Int. Part B Coatings Trans.* **2002**, *85*, 19–26.
- [18] G. M. Fischer, A. P. Ehlers, A. Zumbusch, E. Daltrozzo, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2007**, *46*, 3750–3753.
- [19] T. Potrawa, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1987**, *1078*, 1075–1078.
- [20] S.-H. Choi, G.-H. Kil, N.-R. Kim, C. Yoon, J.-P. Kim, J.-H. Choi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2011**, *550*, 76–82.
- [21] M. Vala, J. Vyňuchal, P. Toman, M. Weiter, S. Luňák Jr, *Dye. Pigment.* **2010**, *84*, 176–182.
- [22] J. Mizuguchi, G. Rihs, *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **1992**, *96*, 597–606.
- [23] J. Mizuguchi, A. Grubenmann, G. Wooden, G. Rihs, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **1992**, *B48*, 696–700.
- [24] P. Xiao, W. Hong, Y. Li, F. Dumur, B. Graff, J. P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 2293–2300.
- [25] P. Xiao, W. Hong, Y. Li, F. Dumur, B. Graff, J.-P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevée, *Polymer (Guildf).* **2014**, *55*, 746–751.
- [26] M. Grzybowski, E. Glodkowska-Mrowka, T. Stokłosa, D. T. Gryko, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2670–2673.
- [27] M. Grzybowski, D. T. Gryko, *Adv. Opt. Mater.* **2015**, *3*, 280–320.
- [28] G. Colonna, T. Pilati, F. Rusconi, G. Zecchi, *Dye. Pigment.* **2007**, *75*, 125–129.
- [29] A. Lafleur-Lambert, S. Rondeau-Gagné, A. Soldera, J.-F. Morin, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 5008–5011.
- [30] H.-R. Tsou, E. Overbeek-Klumpers, A. Wissner, *Tricyclic Protein Kinase Inhibitors*, **2003**, EP1268487B1.
- [31] T. Sumiyoshi, W. Schnabel, A. Henne, P. Lechtken, *Polymer (Guildf).* **1985**, *26*, 141–146.
- [32] T. Sumiyoshi, W. Schnabel, *Makromol. Chemie* **1985**, *186*, 1811–1823.
- [33] J. E. Baxter, R. S. Davidson, H. J. Hageman, K. a. McLauchlan, D. G. Stevens, *J.*

Chem. Soc. Chem. Commun. **1987**, 73–75.

- [34] G. W. Sluggett, P. F. McGarry, I. V. Koptuyug, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7367–7372.
- [35] S. Jockusch, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11773–11777.
- [36] A. Kajiwara, Y. Konishi, Y. Morishima, W. Schnabel, K. Kuwata, M. Kamachi, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1656–1658.
- [37] U. Kolczak, G. Rist, K. Dietliker, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6477–6489.
- [38] G. Ullrich, B. Ganster, U. Salz, N. Moszner, R. Liska, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2006**, *44*, 1686–1700.
- [39] J. P. Wolf, G. Hug, *Bathochromic Mono- and Bis-Acylphosphine Oxides and Sulfides and Their Use as Photoinitiators.pdf*, **2004**, US 2004/0204613 A1.
- [40] W. Hong, B. Sun, H. Aziz, W.-T. Park, Y.-Y. Noh, Y. Li, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8413–8415.
- [41] R. Nazir, P. Danilevicius, D. Gray, M. Farsari, D. T. Gryko, *Macromolecules* **2013**, *46*, 7239–7244.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux de recherche, présentés dans ce manuscrit, portent sur la synthèse et l'étude de photoamorceurs originaux capables d'amorcer efficacement une réaction de photopolymérisation sous l'irradiation de sources émettant dans le domaine du visible, notamment au moyen de LEDs. En effet, nous avons vu que les LEDs présentent des avantages indéniables en matière d'économie et d'impact environnemental. Afin de parvenir à nos objectifs, deux types de chromophore, caractérisés par de bonnes propriétés d'absorption dans le domaine du visible, ont été choisis comme plate-forme pour la synthèse des photoamorceurs.

Ainsi l'utilisation du naphthalimide, nous a tout d'abord permis de concevoir et préparé 16 photoamorceurs de type II monocomposant avec des propriétés d'absorption entre 300 et 500 nm (*i.e.* potentiellement actifs sous l'irradiation de LEDs bleues). Ces composés ont été obtenus par le greffage d'une, ou plusieurs, amines tertiaires sur différents chromophores naphthalimides. Plus précisément, ce greffage a été réalisé sur l'azote de la fonction imide et/ou en position 4 des structures naphthalimides. Bien que les résultats obtenus avec ces dérivés soient intéressants, ceux-ci pourraient être améliorés notamment aux niveaux des taux de conversion (*i.e.* ~ 40 %). L'évaluation des propriétés d'absorption ont révélé l'importance de la substitution de la position 4 pour moduler la longueur d'onde d'absorption. De plus, l'analyse des taux de conversion des réactions de polymérisation ont mis en lumière le rôle fondamental de l'agencement de l'amine tertiaire au sein des composés ou l'ajout de R'-Cl, comme accepteur d'électron, pour augmenter fortement les taux de conversion (*i.e.* ~ 70 %).

Afin de poursuivre ce travail et de proposer des structures chimiques optimisées, il serait pertinent de substituer l'amine tertiaire aliphatique par une amine tertiaire cyclique (*i.e.* **43**) ou aromatique (*i.e.* **44**) (figure C.1). Ainsi, l'influence de la nature de l'amine tertiaire pourra être étudiée. De plus, puisque l'ajout de R'-Cl augmente significativement les taux de conversion et ce indépendamment de l'agencement de l'amine tertiaire, il serait intéressant de greffer ce motif sur l'azote de la fonction imide d'un chromophore naphthalimide, substitué en position 4 par une fonction co-amorçante (*i.e.* **45**).

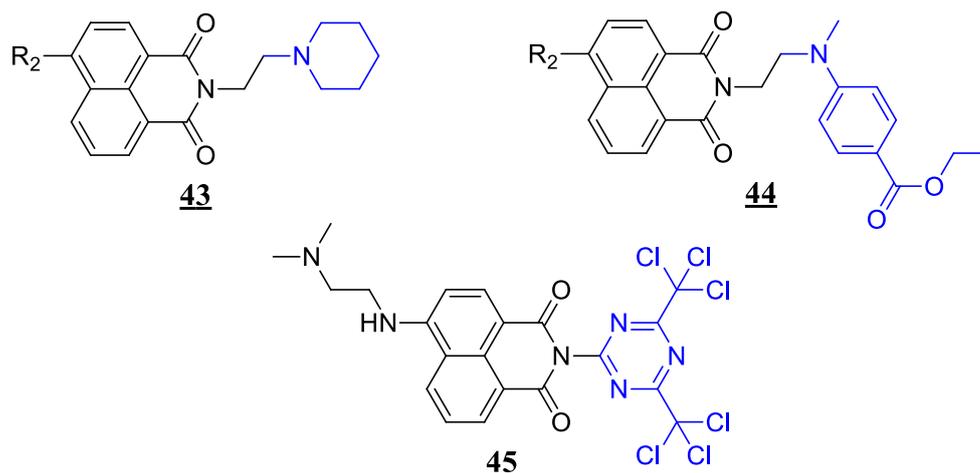


Figure C.1 : Structures de type II monocomposant dérivées de naphthalimide envisagées

Par la suite, ce même type de chromophore nous a permis d'élaborer 7 nouveaux composés dérivés de photoamorceurs typiquement utilisés dans le domaine de l'UV. Notre stratégie a été d'employer le motif naphthalimide comme collecteur de photon, capable de transférer son énergie de manière intramoléculaire pour activer un photoamorceur de type II (*i.e.* la camphorquinone), la rupture d'une liaison C-C d'un photoamorceur de type Norrish I (*i.e.* l'Irgacure 1173) ou la rupture d'une liaison C-I d'un photoamorceur pour la polymérisation cationique (*i.e.* l'hexafluorophosphate de diphenyliodonium).

Les photoamorceurs dérivés de la camphorquinone ont été obtenus selon deux voies de greffage bien distinctes. La première, visant à greffer la camphorquinone du côté du motif naphthalène d'un chromophore naphthalimide, nous a conduit à un dérivé sur lequel la camphorquinone est greffée en position 3 au moyen d'une fonction amide. Cette dernière ayant un pouvoir électrodonneur moins important que la fonction amine, les propriétés d'absorption de ce composé furent décalées vers des longueurs d'onde moins élevées comparées au précurseur non-fonctionnalisé. De ce fait, au-dessus de 405 nm, ce composé a montré une efficacité inférieure à celle de la camphorquinone lors des expériences de photopolymérisation. La deuxième voie de greffage, visant à laisser libre la fonctionnalisation du motif naphthalène, nous a mené à trois dérivés sur lesquels la camphorquinone est greffée sur l'atome d'azote de la fonction imide au moyen d'un connecteur aromatique et la position 4 est fonctionnalisée respectivement avec un groupement octylthio, morpholine ou diméthylaminoéthylamine. Cette voie de greffage a été plus efficace que la première pour l'obtention de dérivés de la camphorquinone

capables d'absorber fortement la lumière au-dessus de 400 nm. Parmi ces trois nouvelles structures, le composé fonctionnalisé avec une morpholine a montré la meilleure réactivité. En effet, sous l'irradiation d'une LED centrée à 455 nm, celui-ci a entraîné des taux de conversion en résine de TMPTA et de BisGMA/TEGDMA supérieurs à la camphorquinone ou similaires à très faible concentration. En matière de réactivité, notre objectif initial a donc été atteint. Néanmoins, il a été constaté que la diminution de la concentration de ces nouveaux composés ne permettait pas d'améliorer la coloration finale du matériau. En effet, à très faible concentration, ces composés ont laissé une coloration résiduelle plus importante que la camphorquinone à plus haute concentration. Celle-ci semblerait provenir de la présence du chromophore naphthalimide.

Dans le but d'améliorer ces résultats, le greffage du chromophore DPP sur la camphorquinone est envisagé (*i.e.* **46**) (figure C.2). Nous avons vu que le chromophore DPP avait de très bonnes propriétés de photoblanchiment. Il serait donc intéressant d'évaluer le transfert d'énergie d'un chromophore DPP vers la camphorquinone, la production de radicaux qui en découle et enfin la coloration finale du matériau lorsque ce type de chromophore est employé.

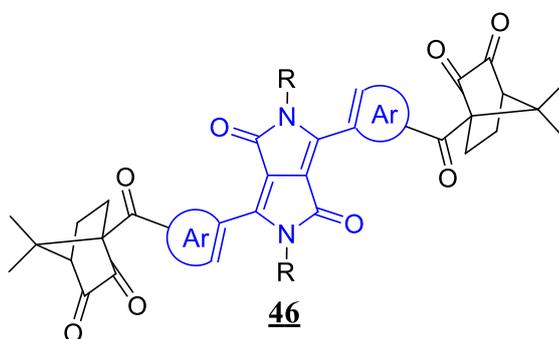


Figure C.2 : Structure du dérivé de la camphorquinone envisagée

Ensuite, les photoamorceurs dérivés de l'Irgacure 1173 ont été obtenus en greffant l'Irgacure 1173 sur l'atome d'azote de la fonction imide de chromophores naphthalimides. Ce greffage a tout d'abord été possible par la mise au point, au préalable, d'un procédé de synthèse permettant de fonctionnaliser l'Irgacure 1173 avec une fonction amine. Cette dernière a pu être introduite sur l'anhydride 4-bromo-1,8-naphtalique par réaction de condensation. La position 4 du motif naphtalène a ensuite été fonctionnalisée avec la morpholine ou l'hexylamine pour conduire à la formation de deux dérivés présentant des maximums d'absorption à des longueurs d'onde respectives de 394 nm et 433 nm. En résine de BisGMA/TEGDMA, les propriétés d'absorption de ces nouveaux composés ont

suscité, d'une part sous l'irradiation d'une LED centrée à 405 nm, des taux de conversion d'environ 30 % pour les deux composés, et d'autre part sous l'irradiation d'une LED centrée à 455 nm, des taux de conversion de 15 % pour le composé fonctionnalisé avec la morpholine et de 31 % pour le composé fonctionnalisé avec l'hexylamine. Bien que ces deux composés ne semblent pas très efficaces pour provoquer la rupture de la liaison C-C, nous avons pu constater que les taux de conversion obtenus étaient d'autant plus importants que les capacités d'absorption des composés étudiés étaient élevées. En effet, le composé fonctionnalisé avec la morpholine, dont le coefficient d'extinction molaire est que de $2330 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 455 nm, a révélé un taux de conversion deux fois supérieur sous irradiation à 405 nm pour laquelle son coefficient d'extinction molaire est de $13230 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Ainsi, afin de poursuivre ce travail et d'améliorer ces résultats, la synthèse de nouveaux composés avec des forts coefficients d'extinction molaire est envisagé. Une stratégie possible serait de greffer deux chromophores naphthalimides sur l'Irgacure 1173 (*i.e.* **47**) (figure C.3).

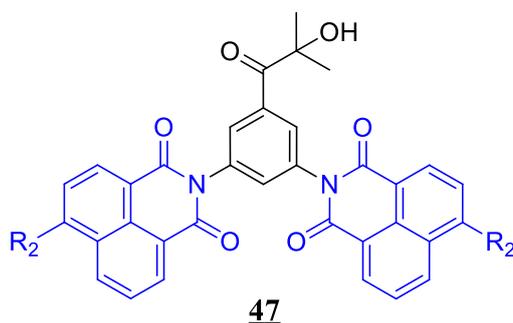


Figure C.3 : Structure du dérivé de l'Irgacure 1173 envisagée

Enfin, le dérivé de l'Iod a été obtenu en greffant l'Iod sur l'atome d'azote de la fonction imide d'un chromophore naphthalimide fonctionnalisé en position 4 par un atome de brome. Ce greffage a été possible par l'élaboration d'une voie de synthèse dans laquelle la réaction permettant de former le sel d'iodonium est effectuée lors d'une dernière étape. Un nouveau sel d'iodonium avec une bande d'absorption à 340 nm a alors été synthétisé avec succès. Le composé a montré une excellente réactivité en résines de DVE-3 et de DVE-3/EPOX sous l'irradiation de LEDs centrées à 365 nm et 385 nm. Cependant, les tests réalisés en résine EPOX ont révélé que le composé était moins performant à des longueurs d'onde supérieures à 385 nm. Ce résultat est en accord avec la très faible capacité d'absorption de ce composé à des longueurs d'onde plus élevées.

Afin de décaler vers le visible les propriétés d'absorption de ce composé, la fonctionnalisation de la position 4 du motif naphthalène avec divers groupements électrodonneurs comme la morpholine (*i.e.* **48**) ou l'hexylamine (*i.e.* **49**) est envisagée (figure C.4). Ce décalage pourra éventuellement aussi être suscité par une augmentation de la conjugaison (*i.e.* **50**).

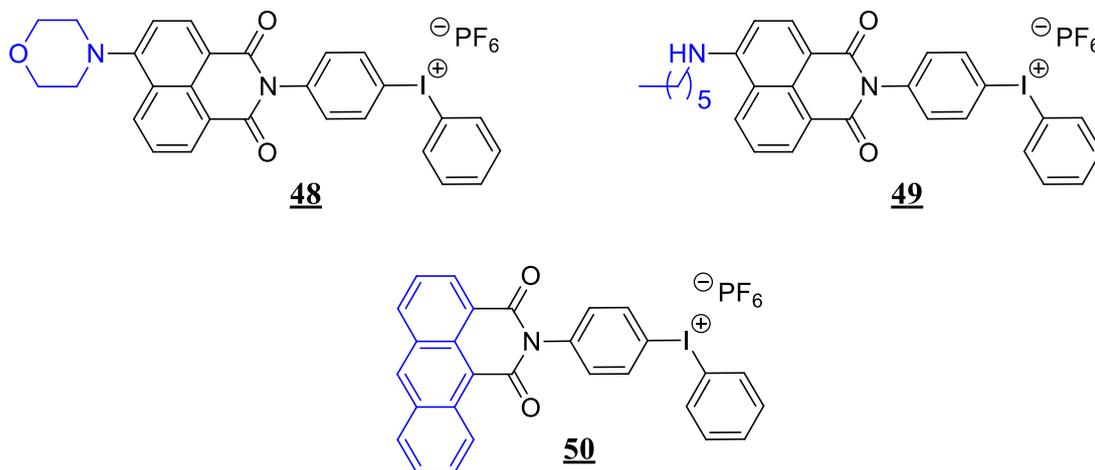


Figure C.4 : Structures des dérivés de l'Iod envisagés

La synthèse de composés capables d'absorber la lumière au-dessus de 500 nm à partir de chromophore naphthalimide étant difficile, nous nous sommes ensuite tournés vers la synthèse et l'étude de photoamorceurs à chromophore DPP. En effet, selon la nature des cycles aromatiques qui fonctionnalisent les positions 3 et 6 du coeur DPP, des composés avec des capacités d'absorption dans tout le domaine du visible peuvent potentiellement être obtenus.

Ainsi, l'utilisation du chromophore DPP nous a, en premier lieu, permis de concevoir et préparé 6 photoamorceurs de type II monocomposant. Ces composés ont été obtenus par le greffage d'une amine tertiaire sur chaque atome d'azote des fonctions lactames de différents chromophores DPPs. La fonctionnalisation des positions 3 et 6 avec un groupement phényle ou un groupement thiophène a conduit à la formation de composés présentant des maximums d'absorption à 460 et à 540 nm, respectivement. Bien que ces dérivés aient montré une très faible réactivité en tant que photoamorceur de type II monocomposant, ils ont conduit à de très bons de taux de conversion, et ce même à très faible concentration, dès lors qu'ils étaient utilisés en système à trois composants (*i.e.* en présence d'EDB et d'Iod). Par ailleurs, les expériences semblent suggérer que les amines greffées sur le DPP présentent la capacité de régénérer le chromophore. Ce

comportement est très sollicité puisqu'il permet de réduire les quantités de photoamorceurs dans la résine.

Afin de poursuivre ce travail et de proposer des structures plus performantes (*i.e.* **51** et **52**) (figure C.5), il serait intéressant d'utiliser des motifs de sel d'iodonium comme cycles aromatiques périphériques de structures DPPs. Ainsi, le chromophore, l'amine tertiaire et le sel d'iodonium seraient présents au sein d'une seule molécule (*i.e.* simplification de la formulation). Cette structure favoriserait probablement la formation d'espèces actives du fait de la présence de réactions intramoléculaires. Enfin, la proportion de photoamorceurs, pouvant migrer hors de la matrice, serait réduite puisque le radical phényle actif, susceptible de se former, serait lié de manière covalente au chromophore.

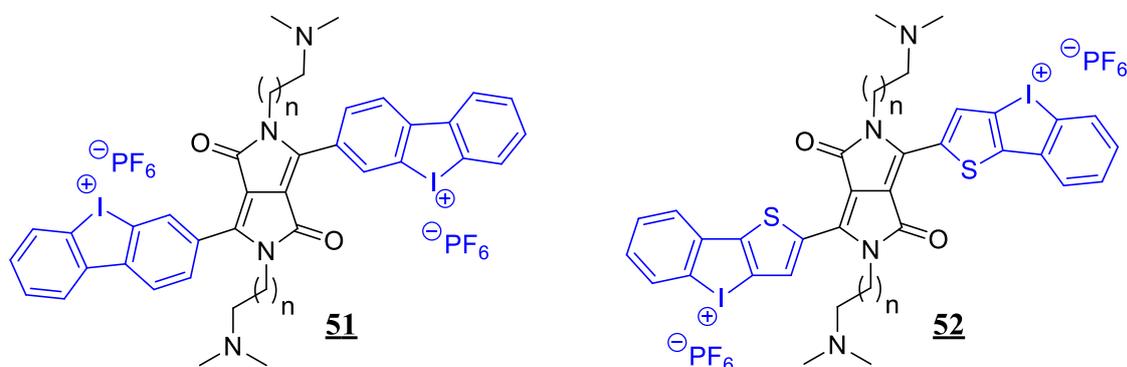


Figure C.5 : Structures de type II monocomposant dérivées de DPP envisagées

Enfin, ce type de chromophore nous a permis d'élaborer un nouveau composé dérivé d'un photoamorceur typiquement utilisé dans le domaine de l'UV. Notre stratégie a été de modifier les cycles aromatiques périphériques d'un chromophore DPP pour former des motifs oxydes d'acylphosphine. Ainsi l'irradiation du chromophore était supposée provoquer la rupture des liaisons C-P et former 4 radicaux potentiellement actifs dont deux de types phosphinoyles, connus pour être 10 à 100 fois plus réactifs que les radicaux benzoyles. La méthode adoptée a permis de conduire à un composé présentant un maximum d'absorption à 585 nm et une bande d'absorption très large (*i.e.* entre 450 et 700 nm) donc potentiellement activable dans tout le domaine du visible. Néanmoins, le composé n'a montré aucune efficacité à amorcer la photopolymérisation radicalaire d'une résine de BisGMA/TEGDMA. L'absence de réactivité peut être attribuée à la non-dissociation des liaisons C-P. Plus précisément, l'énergie absorbée par le chromophore ne serait pas suffisante pour provoquer la rupture des liaisons C-P.

Afin d'approfondir cette étude, Il serait intéressant, dans un premier temps, d'irradier le composé avec une LED centrée à une longueur d'onde moins élevée. En effet, même si le composé absorbe principalement à 585 nm, sa capacité d'absorption s'étend jusqu'à 450 nm. Par ailleurs, si la capacité d'absorption du composé à des longueurs d'onde moins élevées n'est pas suffisante, il est envisageable de faire varier la nature des cycles aromatiques, fonctionnalisant les positions 3 et 6. La synthèse de dérivés de DPP avec des groupements phényles ou furanes sur ces positions, susceptibles de présenter des maximums d'absorption moins élevés, est donc envisagée (*i.e.* **53** et **54**) (figure C.6).

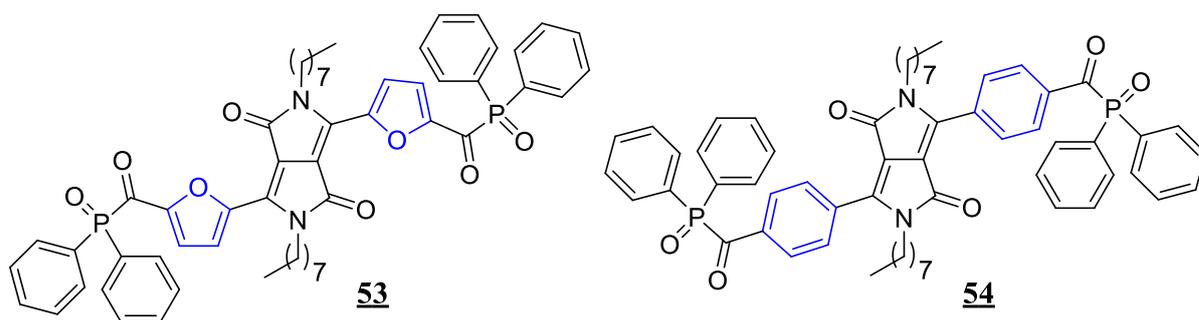


Figure C.6 : Structures des dérivés d'oxyde d'acylphosphine envisagées

Experimental section

A	Experimental procedures for the synthesis of the photoinitiators	177
A.1	General procedure	177
A.2	Synthesis of naphthalimide derivatives	177
A.3	Synthesis of diketopyrrolopyrrole derivatives.....	205
B	UV-visible absorption spectroscopy.....	216
C	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	216
C.1	Instrument.....	217
C.2	Samples preparation	217
C.3	Results interpretation.....	218
D	Laser Flash Photolysis.....	218
E	Fluorescence spectroscopy	219
F	Measuring the redox potential	220

A Experimental procedures for the synthesis of the photoinitiators

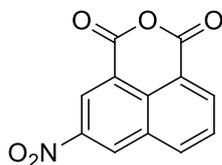
A.1 General procedure

All reagents and solvents were purchased from Aldrich or Alfa Aesar and used as received without further purification. Mass spectroscopy and NMR were recorded at the Aix-Marseille University' Spectropole. The HRMS mass spectral analyses were performed with a SYNAPT G2 HDMS (Waters) mass spectrometer. ^1H and ^{13}C NMR were recorded at room temperature in 5 mm o.d. tubes on a Bruker AC 400 spectrometer: ^1H (400 MHz) and ^{13}C (100 MHz). The ^1H chemical shifts were referenced to the solvent peak $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (2.05 ppm), $\text{DMSO-}d_6$ (2.50 ppm), CD_2Cl_2 (5.32 ppm) and CDCl_3 (7.27 ppm). The ^{13}C chemical shifts were determined by ^{13}C -APT experiment and are referenced to the solvent peak $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (29.8 ppm and 206.3 ppm), $\text{DMSO-}d_6$ (39.5 ppm), CD_2Cl_2 (53.8 ppm) and CDCl_3 (77.0 ppm). Chromatography on atmospheric pressure column was performed on silica gel 60 with particle size of 40-63 nm (Merck). Eluents were specified for each operation. All the products were prepared with analytical purity up to accepted standards for new organic compounds (> 98%); their purity was checked by high field NMR analysis.

A.2 Synthesis of naphthalimide derivatives

A.2.a Synthesis of *N*-((dimethylamino)alkyl)-1,8-naphthalimide derivatives

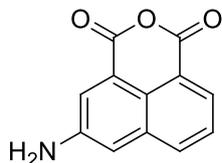
3-Nitro-1,8-naphthalic acid anhydride (**1a**).



A solution of HNO_3 (1.59 g, 1.6 mL, 25.2 mmol, 1 eq., $d = 1.42$, $M = 63.01$ g/mol) and concentrated H_2SO_4 (5 mL) was added dropwise to a mixture of 1,8-naphthalic acid anhydride (5.0 g, 25.2 mmol, $M = 198.17$ g/mol) and concentrated H_2SO_4 (20 mL) at 0°C . The reaction was allowed to reach room temperature and was stirred for 17 h. The crude was precipitate in cold water. The precipitate was collected by filtration, washed with water, and recrystallized with glacial acetic acid to afford the pure product as pale yellow solid (3.41 g, 14.02 mmol, 56 % yield). $^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) $\delta(\text{ppm})$: 8.10 (t, 1H, $^3\text{J} = 7.8$ Hz), 8.72 (d, 1H, $^3\text{J} = 7.0$ Hz), 8.85 (d, 1H, $^3\text{J} = 8.3$ Hz), 8.94 (d, 1H, $^4\text{J} = 1.8$ Hz), 9.55 (d, 1H, $^4\text{J} = 1.8$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) $\delta(\text{ppm})$: 119.9 (C_q), 121.4 (C_q), 124.2 (CH),

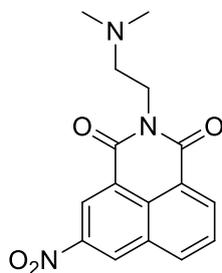
129.5 (CH), 130.6 (CH), 130.9 (C_q), 131.7 (C_q), 135.4 (CH), 137.2 (CH), 145.9 (C_q), 159.6 (C=O), 159.9 (C=O); **HRMS (ESI MS) *m/z***: theor: 244.0240 found: 244.0239 ((M+H)⁺ detected).

3-Amino-1,8-naphthalic acid anhydride (**1b**).

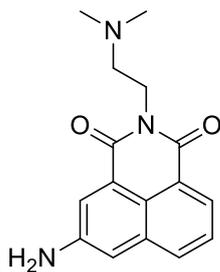


A mixture of 3-nitro-1,8-naphthalic acid anhydride (1.37 g, 5.63 mmol, M = 243.17 g/mol) and tin (II) chloride (9.6 g, 42.5 mmol, 7.5 eq., M = 225.65 g/mol) in concentrated HCl (9.6 mL) was stirred at reflux temperature for 2 h. The resulting precipitate was collected by filtration, washed several times with concentrated HCl and dried under vacuum to afford the pure product as a yellow solid (1.13 g, 5.3 mmol, 94 % yield). **¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm)**: 7.37 (d, 1H, ⁴J = 2.0 Hz), 7.65 (t, 1H, ³J = 7.8 Hz), 7.96 (d, 1H, ⁴J = 2.3 Hz), 8.09 (d, 1H, ³J = 7.3 Hz), 8.13 (d, 1H, ³J = 8.0 Hz); **¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm)**: 112.6 (CH), 118.5 (C_q), 119.3 (C_q), 122.9 (C_q), 123.1 (CH), 127.1 (CH), 127.3 (CH), 132.6 (CH), 133.6 (C_q), 148.2 (C_q), 160.9 (C=O), 161.0 (C=O); **HRMS (ESI MS) *m/z***: theor: 214.0499 found: 214.0499 ((M+H)⁺ detected).

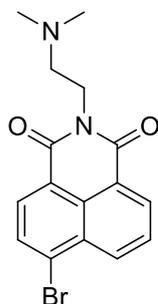
N-((Dimethylamino)ethyl)-3-(nitro)-1,8-naphthalimide (**2a**).



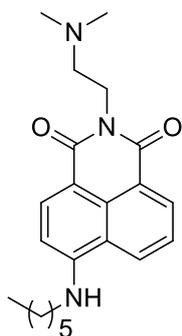
A mixture of 3-nitro-1,8-naphthalic acid anhydride (1.0 g, 4.11 mmol, M = 243.17 g/mol) and *N,N*-dimethylethylenediamine (381 mg, 0.47 mL, 4.32 mmol, 1.05 eq., M = 88.15 g/mol, d = 0.810) in ethanol (50 mL) was stirred at reflux temperature for 2 h 30. The obtained solution was cooled with an ice/water bath to favor the formation of a solid precipitate. The resulting precipitate was collected by filtration, washed several times with ethanol and pentane to afford the pure product as a brown solid (910 mg, 2.9 mmol, 71 % yield). **¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm)**: 2.34 (s, 6H), 2.67 (t, 2H, ³J = 6.7 Hz), 4.35 (t, 2H, ³J = 6.7 Hz), 7.94 (t, 1H, ³J = 7.8 Hz), 8.42 (d, 1H, ³J = 8.3 Hz), 8.78 (d, 1H, ³J = 7.3 Hz), 9.13 (s, 1H), 9.30 (s, 1H); **¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm)**: 38.6 (CH₂), 45.8 (CH₃), 56.9 (CH₂), 123.2 (C_q), 124.2 (CH), 124.7 (C_q), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 130.2 (C_q), 131.0 (C_q), 134.4 (CH), 135.5 (CH), 146.3 (C_q), 162.5 (C=O), 163.1 (C=O); **HRMS (ESI MS) *m/z***: theor: 314.1135 found: 314.1136 ((M+H)⁺ detected).

***N*-((Dimethylamino)ethyl)-3-(amino)-1,8-naphthalimide (**2b**).**

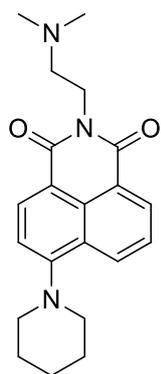
A mixture of 3-amino-1,8-naphthalic acid anhydride (700 mg, 3.28 mmol, $M = 213.19$ g/mol) and *N,N*-dimethylethylenediamine (304 mg, 0.38 mL, 3.45 mmol, 1.05 eq., $M = 88.15$ g/mol, $d = 0.810$) in ethanol (20 mL) was stirred at reflux temperature for 2 h 30. The obtained solution was cooled with an ice/water bath to favor the formation of a solid precipitate. The resulting precipitate was collected by filtration, washed several times with ethanol and pentane to afford the pure product as a yellow solid (804 mg, 2.84 mmol, 86 % yield). $^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) $\delta(\text{ppm})$: 2.19 (s, 6H), 2.48 (t, 2H, $^3J = 7.0$ Hz), 4.12 (t, 2H, $^3J = 6.5$ Hz), 6.00 (s, 2H), 7.28 (s, 1H), 7.61 (t, 1H, $^3J = 7.7$ Hz), 7.95 (s, 1H), 8.03 (d, 1H, $^3J = 8.3$ Hz), 8.07 (d, 1H, $^3J = 7.0$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) $\delta(\text{ppm})$: 37.5 (CH_2), 45.4 (CH_3), 56.5 (CH_2), 111.7 (CH), 120.6 (C_q), 121.70 (C_q), 121.73 (CH), 122.5 (C_q), 125.4 (CH), 126.9 (CH), 131.5 (CH), 133.5 (C_q), 147.9 (C_q), 163.5 (C=O), 163.7 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 284.1394 found: 284.1396 (($\text{M}+\text{H}$) $^+$ detected).

***4*-Bromo-*N*-((dimethylamino)ethyl)-1,8-naphthalimide (**3**).**

A mixture of 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride (2.0 g, 7.22 mmol, $M = 277.07$ g/mol) and *N,N*-dimethylethylenediamine (0.67 g, 0.82 mL, 7.58 mmol, 1.05 eq., $M = 88.15$ g/mol, $d = 0.810$) in ethanol (20 mL) was stirred at reflux temperature for 2 h 30. The solution was slowly cooled; once at room temperature, the formation of a yellow precipitate was observed. The precipitate was collected by filtration, washed with ethanol and pentane. The desired molecule was obtained as light yellow solid (1.96 g, 5.65 mmol, 78 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 2.36 (s, 6H), 2.66 (t, 2H, $^3J = 7.0$ Hz), 4.33 (t, 2H, $^3J = 6.9$ Hz), 7.85 (t, 1H, $^3J = 7.9$ Hz), 8.05 (d, 1H, $^3J = 7.8$ Hz), 8.42 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 8.58 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz), 8.67 (d, 1H, $^3J = 7.3$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 38.3 (CH_2), 45.8 (CH_3), 56.9 (CH_2), 122.2 (C_q), 123.1 (C_q), 128.1 (CH), 129.1 (C_q), 130.3 (C_q), 130.6 (C_q), 131.1 (CH), 131.3 (CH), 132.1 (CH), 133.3 (CH), 163.65 (C=O), 163.67 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 347.0390 found: 347.0389 (($\text{M}+\text{H}$) $^+$ detected).

***N*-((Dimethylamino)ethyl)-4-(hexylamino)-1,8-naphthalimide (**4a**).**

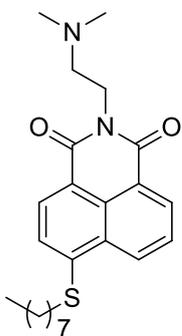
A mixture of 4-bromo-*N*-((dimethylamino)ethyl)-1,8-naphthalimide (0.5 g, 1.44 mmol, $M = 347.21$ g/mol) and hexylamine (0.44 g, 0.57 mL, 4.32 mmol, 3 eq., $M = 101.19$ g/mol, $d = 0.773$) in 2-ethoxyethanol (5 mL) was stirred at reflux temperature for 16 h. After cooling to room temperature, the solution was concentrated under reduced pressure until most of the solvent was removed. The residue was poured into the water (30 mL) and extracted with CHCl_3 (3×50 mL). The combined organic layers were dried over MgSO_4 and concentrated. The crude product was purified by column chromatography on silica gel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$: 25/1 to 10/1) to provide a yellow solid (403 mg, 1.1 mmol, 76 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 0.93 (t, 3H, $J = 7.0$ Hz), 1.38 (m, 4H), 1.50 (m, 2H), 1.81 (quint, 2H, $^3J = 7.3$ Hz), 2.37 (s, 6H), 2.66 (t, 2H, $^3J = 7.2$ Hz), 3.40 (m, 2H), 4.32 (t, 2H, $^3J = 7.2$ Hz), 5.31 (bs, 1H), 6.69 (t, 1H, $^3J = 8.3$ Hz), 7.59 (t, 1H, $^3J = 7.8$ Hz), 8.07 (d, 1H, $^3J = 8.3$ Hz), 8.43 (d, 1H, $^3J = 8.3$ Hz), 8.55 (d, 1H, $^3J = 7.3$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 14.0 (CH_3), 22.6 (CH_2), 26.8 (CH_2), 28.9 (CH_2), 31.5 (CH_2), 37.8 (CH_2), 43.7 (CH_2), 45.7 (CH_3), 57.1 (CH_2), 104.3 (CH), 110.0 (C_q), 120.1 (C_q), 123.0 (C_q), 124.6 (CH), 125.8 (CH), 129.8 (C_q), 131.1 (CH), 134.5 (CH), 149.5 (C_q), 164.1 (C=O), 164.7 (C=O); **HRMS (ESI MS)** m/z : theor: 368.2333 found: 368.2335 ($(\text{M}+\text{H})^+$ detected).

***N*-((Dimethylamino)ethyl)-4-(piperidine)-1,8-naphthalimide (**4b**).**

A mixture of 4-bromo-*N*-((dimethylamino)ethyl)-1,8-naphthalimide (950 mg, 2.74 mmol, $M = 347.21$ g/mol) and piperidine (0.70 g, 0.81 mL, 8.21 mmol, 3 eq., $M = 85.15$ g/mol, $d = 0.861$) in 2-ethoxyethanol (10 mL) was stirred at reflux for 16 h. After cooling to room temperature, the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$: 9/1) to provide an orange solid as pure product (791 mg, 2.25 mmol, 82 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 1.71 (m, 2H), 1.88 (m, 4H), 2.36 (s, 6H), 2.64 (t, 2H, $^3J = 7.2$ Hz), 3.21 (m, 4H), 4.31 (t, 2H, $^3J = 7.2$ Hz), 7.16 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 7.66 (t, 1H, $^3J = 7.8$ Hz), 8.37 (d, 1H, $^3J = 8.3$ Hz), 8.47 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 8.55 (d, 1H, $^3J = 7.0$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 24.3 (CH_2), 26.2 (CH_2), 37.9 (CH_2), 45.7 (CH_3), 54.5 (CH_2), 57.0 (CH_2), 114.6 (CH), 115.8 (C_q), 123.0 (C_q), 125.3 (CH), 126.2 (C_q), 129.9

(C_q), 130.6 (CH), 131.0 (CH), 132.6 (CH), 157.3 (C_q), 164.1 (C=O), 164.6 (C=O); **HRMS (ESI MS) *m/z***: theor: 352.2020 found: 352.2019 ((M+H)⁺ detected).

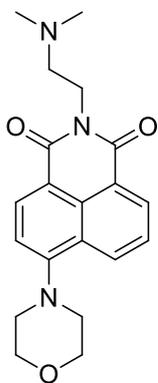
***N*-((Dimethylamino)ethyl)-4-(octylthio)-1,8-naphthalimide (**4c**).**



A mixture of 4-bromo-*N*-((dimethylamino)ethyl)-1,8-naphthalimide (0.5 g, 1.44 mmol, M = 347.21 g/mol), octanethiol (0.22 g, 0.26 mL, 1.51 mmol, 1.05 eq., M = 146.29 g/mol, d = 0.843) and K₂CO₃ (0.13 g, 0.94 mmol, M = 138.2 g/mol) in 2-ethoxyethanol (5 mL) was stirred at 50 °C for 16 h. After cooling to room temperature, the solution was poured into the water (30 mL) and extracted with CHCl₃ (3×50 mL). The combined organic layers were dried over MgSO₄ and concentrated.

The crude product was purified on silica thin layer with CH₂Cl₂ and collected with ethanol. After evaporation of the solvent, the pure product was obtained as yellow solid (391 mg, 0.95 mmol, 66 % yield). **¹H NMR (CDCl₃) δ(ppm)**: 0.89 (t, 3H, ³J = 6.9 Hz), 1.29 (m, 8H), 1.53 (quint, 2H, ³J = 7.3 Hz), 1.81 (quint, 2H, ³J = 7.5 Hz), 2.36 (s, 6H), 2.66 (t, 2H, ³J = 7.2 Hz), 3.16 (t, 2H, ³J = 7.4 Hz), 4.33 (t, 2H, ³J = 7.2 Hz), 7.54 (d, 1H, ³J = 7.8 Hz), 7.75 (t, 1H, ³J = 7.8 Hz), 8.48 (d, 1H, ³J = 7.8 Hz), 8.58 (dd, 1H, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 0.9 Hz), 8.62 (dd, 1H, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.0 Hz); **¹³C NMR (CDCl₃) δ(ppm)**: 14.1 (CH₃), 22.6 (CH₂), 28.3 (CH₂), 29.1 (CH₂), 31.7 (CH₂), 32.3 (CH₂), 38.1 (CH₂), 45.7 (CH₃), 57.0 (CH₂), 118.9 (C_q), 122.6 (CH), 123.1 (C_q), 126.5 (CH), 128.3 (C_q), 129.5 (C_q), 130.1 (CH), 130.8 (CH), 131.5 (CH), 145.6 (C_q), 164.1 (C=O); **HRMS (ESI MS) *m/z***: theor: 413.2257 found: 413.2256 ((M+H)⁺ detected).

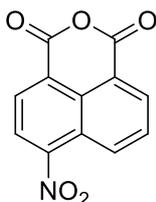
***N*-((Dimethylamino)ethyl)-4-(morpholine)-1,8-naphthalimide (**4d**).**



A mixture of 4-bromo-*N*-((dimethylamino)ethyl)-1,8-naphthalimide (850 mg, 2.45 mmol, M = 347.21 g/mol) and morpholine (0.64 g, 0.64 mL, 7.34 mmol, 3 eq., M = 87.12 g/mol, d = 1.007) in 2-ethoxyethanol (10 mL) was stirred at reflux for 16 h. After cooling to room temperature, the solvent was removed under reduced pressure using a rotary evaporator. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (CH₂Cl₂/MeOH: 9/1) to provide an orange solid as the pure product (819 mg, 2.32 mmol, 95 % yield). **¹H NMR (CDCl₃) δ(ppm)**: 2.36 (s, 6H), 2.65 (t, 2H, ³J = 7.0 Hz), 3.26 (t, 4H, ³J = 4.5 Hz), 4.02 (t, 4H, ³J = 4.5 Hz), 4.32 (t, 2H, ³J = 7.0 Hz), 7.23 (d, 1H, ³J = 8.3 Hz), 7.70 (t, 1H, ³J = 7.9 Hz), 8.42 (d, 1H, ³J = 8.3 Hz),

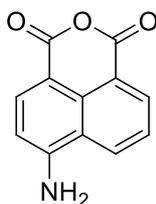
8.53 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 8.59 (d, 1H, $^3J = 7.0$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 38.0 (CH_2), 45.7 (CH_3), 53.4 (CH_2), 57.0 (CH_2), 67.0 (CH_2), 114.9 (CH), 117.2 (C_q), 123.3 (C_q), 125.8 (CH), 126.1 (C_q), 129.9 (C_q), 130.0 (CH), 131.2 (CH), 132.5 (CH), 155.6 (C_q), 164.0 (C=O), 164.4 (C=O); **HRMS (ESI MS)** m/z : theor: 354.1812 found: 354.1813 ($(\text{M}+\text{H})^+$ detected).

4-Nitro-1,8-naphthalic acid anhydride (**5a**).



Sodium dichromate dihydrate (13.46 g, 45.18 mmol, 2.5 eq., $M = 298.0$ g/mol) was introduced in a solution of concentrated acetic acid (30 mL). 5-Nitroacenaphthene (3.6 g, 18.07 mmol, $M = 199.21$ g/mol) in concentrated acetic acid (30 mL) was added dropwise and the mixture was stirred at reflux temperature for 5 h. After cooling to $0\text{ }^\circ\text{C}$, the crude was precipitate by addition of cold water (300 mL). The precipitate was collected by filtration, washed with water, and dried under vacuum. The crude product was purified by a washing with a melt of a solution of CH_2Cl_2 /pentane (1/1) (2.68 g, 11.02 mmol, 61 % yield). $^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) $\delta(\text{ppm})$: 8.12 (t, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 8.56 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 8.63 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 8.66 (d, 1H, $^3J = 7.3$ Hz), 8.76 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) $\delta(\text{ppm})$: 120.1 (C_q), 122.8 (C_q), 124.1 (C_q), 124.4 (CH), 129.8 (CH), 130.3 (CH), 130.6 (C_q), 131.1 (CH), 133.2 (CH), 149.6 (C_q), 159.5 (C=O), 160.1 (C=O); **HRMS (ESI MS)** m/z : theor: 244.0240 found: 244.0239 ($(\text{M}+\text{H})^+$ detected).

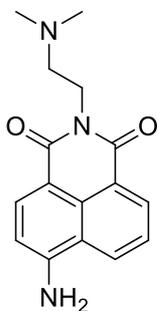
4-Amino-1,8-naphthalic acid anhydride (**5b**).



Tin (II) chloride (9.65 g, 42.77 mmol, 5.2 eq., $M = 225.65$ g/mol) in concentrated HCl (7 mL) was added dropwise to the solution of 4-nitro-1,8-naphthalic acid anhydride (2.0 g, 8.22 mmol, $M = 243.17$ g/mol) in ethanol (4 mL). The mixture was heated at reflux of ethanol for 2 h. The solution was slowly cooled; once at room temperature, the formation of a yellow precipitate was observed. The precipitate was collected by filtration, washed with water, ethanol and pentane. The desired molecule was obtained as orange solid (1.15 g, 5.39 mmol, 66 % yield). $^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) $\delta(\text{ppm})$: 6.87 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz), 7.68 (t, 1H, $^3J = 7.8$ Hz), 7.78 (bs, 2H), 8.17 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz), 8.42 (d, 1H, $^3J = 7.0$ Hz), 8.67 (d, 1H, $^3J = 8.3$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) $\delta(\text{ppm})$: 102.2 (C_q), 108.7 (CH), 118.3 (C_q), 119.3 (C_q), 124.4 (CH), 130.7 (CH), 132.6 (C_q), 133.0 (CH), 135.9 (CH), 153.9 (C_q),

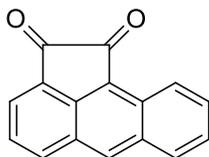
160.3 (C=O), 162.0 (C=O); **HRMS (ESI MS) *m/z***: theor: 214.0499 found: 214.0497 ((M+H)⁺ detected).

***N*-((Dimethylamino)ethyl)-4-(amino)-1,8-naphthalimide (**4e**).**



A mixture of 4-amino-1,8-naphthalic acid anhydride (700 mg, 3.28 mmol, *M* = 213.19 g/mol) and *N,N*-dimethylethylenediamine (304 mg, 0.38 mL, 3.45 mmol, 1.05 eq., *M* = 88.15 g/mol, *d* = 0.810) in ethanol (20 mL) was stirred at reflux temperature for 5 h. After cooling to room temperature, the solution was filtered on silica thin layer. The solvent was removed using a rotary evaporator under reduced pressure to afford the pure product as orange solid (812 mg, 2.87 mmol, 87 % yield). **¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm)**: 2.41 (s, 6H), 2.73 (t, 2H, ³*J* = 6.9 Hz), 4.34 (t, 2H, ³*J* = 6.9 Hz), 5.11 (bs, 2H), 6.77 (d, 1H, ³*J* = 8.0 Hz), 7.61 (t, 1H, ³*J* = 7.9 Hz), 8.04 (d, 1H, ³*J* = 8.3 Hz), 8.32 (d, 1H, ³*J* = 8.0 Hz), 8.56 (d, 1H, ³*J* = 7.3 Hz); **¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm)**: 37.7 (CH₂), 45.6 (CH₃), 57.1 (CH₂), 109.5 (CH), 111.9 (C_q), 120.0 (C_q), 124.9 (CH), 126.8 (CH), 131.5 (CH), 133.8 (CH), 149.2 (C_q), 164.0 (C=O), 164.7 (C=O); **HRMS (ESI MS) *m/z***: theor: 284.1394 found: 284.1395 ((M+H)⁺ detected).

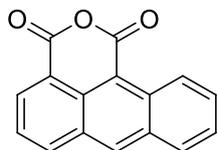
Aceanthrylene-1,2-dione (6**).**



A mixture of oxalyl chloride (15.67 g, 10.8 mL, 0.12 mol, 5.5 eq., *M* = 126.93 g/mol, *d* = 1.455), anthracene (4.0 g, 22.4 mmol, *M* = 178.23 g/mol) and carbon disulfide (48 mL) was stirred in a 250 mL two-neck round bottom flask, under argon atmosphere. The mixture was cooled to 0 °C with an ice bath. Anhydrous AlCl₃ (4.8 g, 36.0 mmol, 1.6 eq., *M* = 133.34 g/mol) was added then, after stirring for 2 h, additional carbon disulfide (48 mL) and anhydrous AlCl₃ (3.6 g, 27.0 mmol, 1.2 eq.) were added. The mixture was stirred for further 2 h at 0 °C and then for 16 h at room temperature. Dilute aqueous HCl (2 M) was added to favor the formation of an orange precipitate. The solid was collected by filtration, washed with water, treated with 200 mL of 5 % NaOH and washed again with water. The compound was dried under vacuum to lead to an orange solid as the pure product (3.65 g, 15.7 mmol, 70 % yield). **¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm)**: 7.72 (t, 1H, ³*J* = 7.3 Hz), 7.78 (t, 1H, ³*J* = 7.7 Hz), 7.85 (t, 1H, ³*J* = 7.3 Hz), 8.07 (d, 1H, ³*J* = 6.3 Hz), 8.20 (d, 1H, ³*J* = 8.5 Hz), 8.34 (d, 1H, ³*J* = 8.5 Hz), 8.87 (s, 1H), 9.15 (d, 1H, ³*J* = 8.3 Hz); **¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm)**: 121.7 (CH), 123.2 (C_q), 124.7 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (C_q), 127.6 (CH), 128.0

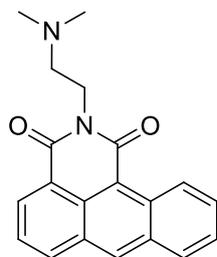
(C_q), 128.2 (C_q), 129.5 (CH), 130.5 (CH), 132.3 (CH), 132.9 (C_q), 134.0 (CH), 147.0 (C_q), 187.6 (C=O), 189.1 (C=O); **HRMS (ESI MS) *m/z***: theor: 233.0597 found: 233.0598 ((M+H)⁺ detected).

Anthracene-1,2-dicarboxylic acid anhydride (**7**).

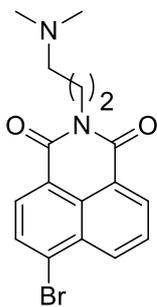


A mixture of aceanthrylene-1,2-dione (3.0 g, 12.9 mmol, M = 232.23 g/mol) and oxone (15.9 g, 25.8 mmol, 2 eq., M = 615.5 g/mol) in methanol (430 mL) was refluxed for 72 h. After cooling, the formation of a solid precipitate was favor by adding water to the reaction mixture. The precipitate was filtered, washed several times with water and ethanol then dried under vacuum to provide an orange solid as pure product (2.2 g, 8.86 mmol, 69 % yield). **¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm)**: 7.74 (t, 1H, ³J = 7.4 Hz), 7.82 (t, 1H, ³J = 7.7 Hz), 7.94 (t, 1H, ³J = 7.4 Hz), 8.21 (d, 1H, ³J = 8.5 Hz), 8.50 (d, 1H, ³J = 8.0 Hz), 8.80 (d, 1H, ³J = 6.8 Hz), 8.99 (s, 1H), 9.77 (d, 1H, ³J = 9.2 Hz); **¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm)**: 125.8 (CH), 126.3 (CH), 127.2 (CH), 130.0 (CH), 132.3 (CH), 135.7 (CH), 136.5 (CH), 137.9 (CH); **HRMS (ESI MS) *m/z***: theor: 249.0546 found: 249.0544 ((M+H)⁺ detected).

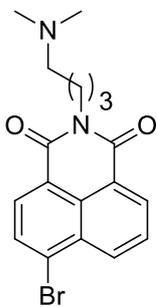
N-((Dimethylamino)ethyl)-anthracene carboximide (**8**).



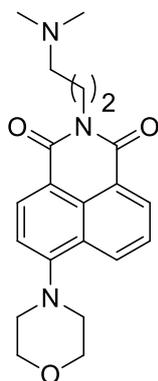
A mixture of anthracene-1,2-dicarboxylic acid anhydride (0.3 g, 1.21 mmol, M = 248.23 g/mol) and *N,N*-dimethylethylenediamine (0.12 g, 0.14 mL, 1.33 mmol, 1.1 eq., M = 88.15 g/mol, d = 0.810) in ethanol (5 mL) was refluxed for 2 h 30. After cooling to room temperature, the solution was poured onto water and then extracted with CH₂Cl₂. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (CH₂Cl₂/ethanol: 9/1) to afford an orange solid as pure product (228 mg, 0.72 mmol, 59 % yield). **¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm)**: 2.42 (s, 6H), 2.74 (t, 2H, ³J = 7.2 Hz), 4.43 (t, 2H, ³J = 7.2 Hz), 7.61 (t, 1H, ³J = 7.3 Hz), 7.69 (dd, 1H, ³J = 7.8 Hz, ³J = 7.3 Hz), 7.81 (ddd, 1H, ³J = 8.8 Hz, ³J = 6.6 Hz, ⁴J = 1.3 Hz), 8.07 (d, 1H, ³J = 8.3 Hz), 8.30 (d, 1H, ³J = 8.3 Hz), 8.71 (dd, 1H, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 1.0 Hz), 8.76 (s, 1H), 9.96 (d, 1H, ³J = 9.0 Hz); **¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm)**: 38.3 (CH₂), 45.8 (CH₃), 57.0 (CH₂), 115.2 (C_q), 122.4 (C_q), 125.3 (CH), 126.4 (CH), 126.7 (CH), 128.3 (C_q), 128.7 (C_q), 129.6 (CH), 131.2 (CH), 132.3 (C_q), 133.39 (CH), 133.44 (C_q), 135.0 (CH), 136.2 (CH), 163.6 (C=O), 165.0 (C=O); **HRMS (ESI MS) *m/z***: theor: 319.1441 found: 319.1439 ((M+H)⁺ detected).

4-Bromo-*N*-((dimethylamino)propyl)-1,8-naphthalimide (9a).

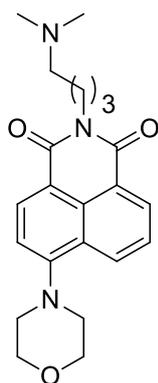
A mixture of 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride (1.0 g, 3.61 mmol, $M = 277.07$ g/mol) and 3-(dimethylamino)-1-propylamine (387.2 mg, 0.48 mL, 3.79 mmol, 1.05 eq., $M = 102.18$ g/mol, $d = 0.812$) in ethanol (10 mL) was stirred at reflux temperature for 2 h 30. After cooling to room temperature, the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$: 9/1) to provide a white solid as pure product (1.158 g, 3.21 mmol, 89 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 1.92 (quint, 2H, $^3J = 7.4$ Hz), 2.26 (s, 6H), 2.44 (t, 2H, $^3J = 7.3$ Hz), 4.22 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.84 (dd, 1H, $^3J = 8.5$ Hz, $^3J = 7.3$ Hz), 8.03 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 8.40 (d, 1H, $^3J = 7.8$ Hz), 8.55 (dd, 1H, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 8.64 (dd, 1H, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 26.0 (CH_2), 38.9 (CH_2), 45.3 (CH_3), 57.2 (CH_2), 122.2 (C_q), 123.1 (C_q), 128.0 (CH), 129.0 (C_q), 130.2 (C_q), 130.6 (C_q), 131.1 (CH), 131.2 (CH), 132.0 (CH), 133.2 (CH), 163.5 (C=O), 163.6 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 361.0546 found: 361.0543 (($\text{M}+\text{H}$) $^+$ detected).

4-Bromo-*N*-((dimethylamino)butyl)-1,8-naphthalimide (9b).

A mixture of 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride (1.0 g, 3.61 mmol, $M = 277.07$ g/mol) and 4-(dimethylamino)-1-butylamine (440.4 mg, 0.61 mL, 3.79 mmol, 1.05 eq., $M = 116.2$ g/mol, $d = 0.721$) in ethanol (10 mL) was stirred at reflux temperature for 2 h 30. After cooling to room temperature, the solvent was removed under reduced pressure using a rotary evaporator. The crude product was purified by column chromatography on silica gel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$: 9/1) to provide a yellowish solid (1.267 g, 3.38 mmol, 93 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 1.62 (quint, 2H, $^3J = 7.6$ Hz), 1.77 (quint, 2H, $^3J = 7.5$ Hz), 2.27 (s, 6H), 2.40 (t, 2H, $^3J = 7.7$ Hz), 4.19 (t, 2H, $^3J = 7.4$ Hz), 7.84 (dd, 1H, $^3J = 8.4$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz), 8.04 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 8.40 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 8.56 (dd, 1H, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 8.64 (dd, 1H, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 24.9 (CH_2), 25.9 (CH_2), 40.2 (CH_2), 45.2 (CH_3), 59.2 (CH_2), 122.2 (C_q), 123.0 (C_q), 128.1 (CH), 129.0 (C_q), 130.2 (C_q), 130.6 (C_q), 131.1 (CH), 131.2 (CH), 132.0 (CH), 133.2 (CH), 163.55 (C=O), 163.57 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 375.0703 found: 375.0699 (($\text{M}+\text{H}$) $^+$ detected).

***N*-((Dimethylamino)propyl)-4-(morpholine)-1,8-naphthalimide (10a).**

A mixture of 4-bromo-*N*-((dimethylamino)propyl)-1,8-naphthalimide (0.5 g, 1.38 mmol, $M = 361.23$ g/mol) and morpholine (361.8 mg, 0.36 mL, 4.15 mmol, 3 eq., $M = 87.12$ g/mol, $d = 1.007$) in 2-ethoxyethanol (6 mL) was stirred at reflux temperature for 16 h. After cooling to room temperature, the solvent was removed under reduced pressure using a rotary evaporator. The residue was diluted with water and the crude product was extracted with CHCl_3 . The combined organic layers were washed with water and dried over MgSO_4 . The solvent was removed using a rotary evaporator under reduced pressure to afford the pure product as a yellow solid (471 mg, 1.28 mmol, 93 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 1.91 (quint, 2H, $^3J = 7.4$ Hz), 2.26 (s, 6H), 2.43 (t, 2H, $^3J = 7.3$ Hz), 3.27 (t, 4H, $^3J = 4.5$ Hz), 4.03 (t, 4H, $^3J = 4.5$ Hz), 4.22 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.24 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 7.71 (t, 1H, $^3J = 7.8$ Hz), 8.43 (d, 1H, $^3J = 8.3$ Hz), 8.54 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 8.60 (d, 1H, $^3J = 7.3$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 26.2 (CH_2), 38.7 (CH_2), 45.4 (CH_3), 53.4 (CH_2), 57.3 (CH_2), 67.0 (CH_2), 114.9 (CH), 117.2 (C_q), 123.4 (C_q), 125.8 (CH), 126.1 (C_q), 129.9 (C_q), 130.0 (CH), 131.1 (CH), 132.5 (CH), 155.6 (C_q), 163.9 (C=O), 164.4 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 368.1969 found: 368.1970 (($\text{M}+\text{H}$) $^+$ detected).

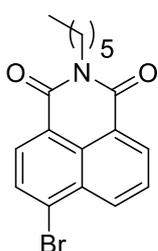
***N*-((Dimethylamino)butyl)-4-(morpholine)-1,8-naphthalimide (10b).**

A mixture of 4-bromo-*N*-((dimethylamino)butyl)-1,8-naphthalimide (750 mg, 2.0 mmol, $M = 375.26$ g/mol) and morpholine (522.4 mg, 0.52 mL, 6.0 mmol, 3 eq., $M = 87.12$ g/mol, $d = 1.007$) in 2-ethoxyethanol (9 mL) was stirred at reflux temperature for 16 h. After cooling to room temperature, the solvent was removed using a rotary evaporator under reduced pressure. The residue was diluted with water and the crude product was extracted with CHCl_3 . The combined organic layers were washed with water, dried over MgSO_4 and the solvent was removed using a rotary evaporator under reduced pressure to afford the pure product as a yellow solid (742 mg, 1.95 mmol, 97 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 1.59 (quint, 2H, $^3J = 7.6$ Hz), 1.75 (quint, 2H, $^3J = 7.6$ Hz), 2.22 (s, 6H), 2.33 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz), 3.27 (t, 4H, $^3J = 4.3$ Hz), 4.03 (t, 4H, $^3J = 4.3$ Hz), 4.19 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.23 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 7.71 (t, 1H, $^3J = 7.9$ Hz), 8.42 (d, 1H, $^3J = 8.3$ Hz), 8.53 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 8.59 (d, 1H, $^3J =$

7.0 Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 25.2 (CH_2), 26.1 (CH_2), 40.1 (CH_2), 45.5 (CH_3), 53.4 (CH_2), 59.5 (CH_2), 67.0 (CH_2), 114.9 (CH), 117.2 (C_q), 123.3 (C_q), 125.8 (CH), 126.1 (C_q), 129.8 (C_q), 130.0 (CH), 131.1 (CH), 132.5 (CH), 155.6 (C_q), 163.9 ($\text{C}=\text{O}$), 164.4 ($\text{C}=\text{O}$); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 382.2125 found: 382.2122 ($(\text{M}+\text{H})^+$ detected).

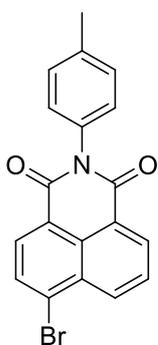
A.2.b Synthesis of 4-(dimethylamino)ethylamino-1,8-naphthalimide derivatives

4-Bromo-*N*-(hexyl)-1,8-naphthalimide (**11a**).



A mixture of 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride (1.0 g, 3.61 mmol, $M = 277.07$ g/mol) and hexylamine (0.38 g, 0.50 mL, 3.79 mmol, 1.05 eq., $M = 101.19$ g/mol, $d = 0.773$) in 2-ethoxyethanol (20 mL) was stirred at reflux temperature for 1 h 30. After cooling to room temperature, the solvent was removed under reduced pressure using a rotary evaporator. The crude product was purified by column chromatography on silica gel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{pentane}$: 8/2) to provide a yellow solid (1.22 g, 3.39 mmol, 94 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 0.89 (t, 3H, $^3J = 7.0$ Hz), 1.34 (m, 4H), 1.42 (m, 2H), 1.72 (quint, 2H, $^3J = 7.4$ Hz), 4.15 (t, 2H, $^3J = 7.7$ Hz), 7.82 (t, 1H, $^3J = 8.4$ Hz), 8.00 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 8.38 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 8.52 (dd, 1H, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz), 8.62 (dd, 1H, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 14.0 (CH_3), 22.5 (CH_2), 26.7 (CH_2), 28.0 (CH_2), 31.5 (CH_2), 40.6 (CH_2), 122.2 (C_q), 123.1 (C_q), 128.0 (CH), 128.9 (C_q), 130.1 (C_q), 130.5 (C_q), 131.0 (CH), 131.1 (CH), 131.9 (CH), 133.1 (CH), 163.47 ($\text{C}=\text{O}$), 163.50 ($\text{C}=\text{O}$); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 360.0594 found: 360.0595($(\text{M}+\text{H})^+$ detected).

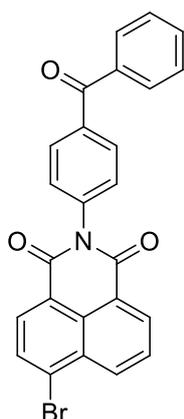
4-Bromo-*N*-(*p*-tolyl)-1,8-naphthalimide (**11b**).



A mixture of 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride (2.0 g, 7.22 mmol, $M = 277.07$ g/mol) and *p*-toluidine (1.93 g, 18.05 mmol, 2.5 eq., $M = 107.15$ g/mol) in 2-ethoxyethanol (32 mL) was stirred at reflux temperature for 22 h. After cooling to room temperature, the volume was reduced to 1/3 with a rotary evaporator. The light brown precipitate was collected by filtration and washed with ether and pentane. The pure molecule was obtained as a light brown solid (2.24 g, 6.12 mmol, 85 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 2.46 (s, 3H), 7.20 (d, 2H, $^3J = 8.0$ Hz), 7.37 (d, 2H, $^3J = 8.3$ Hz), 7.89 (t, 1H, $^3J = 7.8$ Hz), 8.08 (d, 1H, $^3J = 7.8$ Hz), 8.46 (d, 1H, $^3J = 7.8$ Hz), 8.64 (d, 1H, $^3J = 8.3$ Hz), 8.71 (d, 1H, $^3J = 7.0$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 21.3 (CH_3), 122.4 (C_q), 123.3

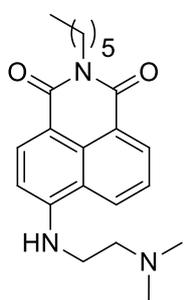
(C_q), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 129.3 (C_q), 130.2 (CH), 130.6 (C_q), 130.8 (C_q), 131.2 (CH), 131.6 (CH), 132.37 (C_q), 132.39 (CH), 133.5 (CH), 138.8 (C_q), 163.8 (C=O), 163.9 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z**: theor: 366.0124 found: 366.0122 ((M+H)⁺ detected).

4-Bromo-*N*-(4-benzophenone)-1,8-naphthalimide (**11c**).



A mixture of 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride (2.0 g, 7.22 mmol, M = 277.07 g/mol), 4-aminobenzophenone (2.85 g, 14.44 mmol, 2 eq., M = 197.23 g/mol) and imidazole (9.83 g, 144.4 mmol, 20 eq., M = 68.08 g/mol) in CHCl₃ (60 mL) was stirred at reflux temperature for 3 h. After cooling, the solvent was removed under reduced pressure using a rotary evaporator. The crude product was taken up in absolute ethanol and the resulting suspension was sonicated for 15 min. The suspension was filtered and washed with ethanol to provide the pure product as white solid (1.98 g, 4.34 mmol, 60 % yield). **¹H NMR (CDCl₃) δ(ppm)**: 7.47 (d, 2H, ³J = 8.3 Hz), 7.53 (t, 2H, ³J = 7.7 Hz), 7.63 (t, 1H, ³J = 7.4 Hz), 7.90 (d, 2H, ³J = 8.0 Hz), 7.93 (t, 1H, ³J = 7.5 Hz), 8.02 (d, 2H, ³J = 8.3 Hz), 8.12 (d, 1H, ³J = 8.0 Hz), 8.50 (d, 1H, ³J = 8.0 Hz), 8.69 (d, 1H, ³J = 8.5 Hz), 8.74 (d, 1H, ³J = 7.3 Hz); **¹³C NMR (CDCl₃) δ(ppm)**: 122.1 (C_q), 123.0 (C_q), 128.2 (CH), 128.4 (CH), 128.8 (CH), 129.3 (C_q), 130.1 (CH), 130.8 (C_q), 131.0 (C_q), 131.1 (CH), 131.3 (CH), 131.7 (CH), 132.6 (CH), 133.9 (CH), 137.3 (C_q), 137.7 (C_q), 138.8 (C_q), 163.50 (C=O), 163.54 (C=O), 195.7 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z**: theor: 456.0230 found: 456.0229 ((M+H)⁺ detected).

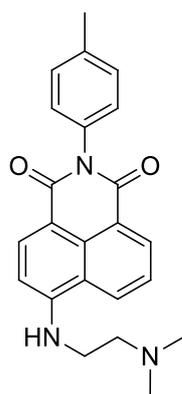
N-(Hexyl)-4-((dimethylamino)ethylamino)-1,8-naphthalimide (**12a**).



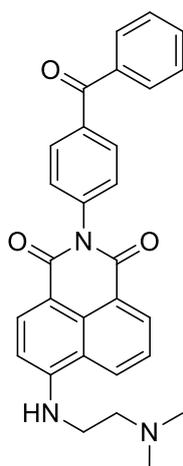
A mixture of 4-bromo-*N*-(hexyl)-1,8-naphthalimide (1.1 g, 3.05 mmol, M = 360.25 g/mol) and *N,N*-dimethylethylenediamine (0.81 g, 1.0 mL, 9.16 mmol, 3 eq., M = 88.15 g/mol, d = 0.810) in 2-ethoxyethanol (10 mL) was stirred at reflux temperature for 16 h. After cooling to room temperature, the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (CH₂Cl₂/MeOH: 9/1) to provide a yellow solid (970 mg, 2.64 mmol, 87 % yield). **¹H NMR (CDCl₃) δ(ppm)**: 0.88 (t, 3H, ³J = 6.8 Hz), 1.34 (m, 4H), 1.43 (m, 2H), 1.72 (quint, 2H, ³J = 7.6 Hz), 2.34 (s, 6H), 2.74 (t, 2H, ³J = 5.8 Hz), 3.38 (m, 2H), 4.15 (t, 2H, ³J = 7.7 Hz), 6.28 (bs, 1H), 6.66 (d, 1H, ³J = 8.3 Hz), 7.62 (t, 1H, ³J = 7.9 Hz), 8.14 (d, 1H, ³J

= 8.3 Hz), 8.45 (d, 1H, $^3J = 8.3$ Hz), 8.56 (d, 1H, $^3J = 7.3$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 14.1 (CH_3), 22.6 (CH_2), 26.8 (CH_2), 28.1 (CH_2), 31.6 (CH_2), 40.1 (CH_2), 40.2 (CH_2), 45.0 (CH_3), 56.9 (CH_2), 104.4 (CH), 110.2 (C_q), 120.4 (C_q), 123.1 (C_q), 124.6 (CH), 126.3 (CH), 129.8 (C_q), 131.0 (CH), 134.5 (CH), 149.6 (C_q), 164.2 ($\text{C}=\text{O}$), 164.7 ($\text{C}=\text{O}$); **HRMS (ESI MS)** m/z : theor: 368.2333 found: 368.2335 ($(\text{M}+\text{H})^+$ detected).

***N*-(*p*-Tolyl)-4-((dimethylamino)ethylamino)-1,8-naphthalimide (**12b**).**

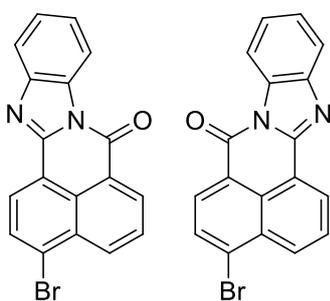


A mixture of 4-bromo-*N*-(*p*-tolyl)-1,8-naphthalimide (0.5 g, 1.37 mmol, $M = 366.2$ g/mol) and *N,N*-dimethylethylenediamine (0.36 g, 0.45 mL, 4.1 mmol, 3 eq., $M = 88.15$ g/mol, $d = 0.810$) in 2-ethoxyethanol (5 mL) was stirred at reflux temperature for 16 h. After cooling to room temperature, the volume was reduced under reduced pressure until most of the solvent was removed. The residue was poured into the water (30 mL) and then extracted with CHCl_3 (3 \times 50 mL). The combined organic layers were dried over MgSO_4 . The crude product was purified by column chromatography on silica gel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$: 25/1 to 10/1) to provide an orange solid (351 mg, 0.94 mmol, 69 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 2.36 (s, 6H), 2.44 (s, 3H), 2.76 (t, 2H, $^3J = 5.8$ Hz), 3.41 (m, 2H), 6.71 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz), 7.20 (d, 2H, $^3J = 8.3$ Hz), 7.34 (d, 2H, $^3J = 8.0$ Hz), 7.66 (t, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 8.20 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 8.51 (d, 1H, $^3J = 8.3$ Hz), 8.63 (d, 1H, $^3J = 7.3$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 21.2 (CH_3), 40.1 (CH_2), 45.0 (CH_3), 56.8 (CH_2), 104.3 (CH), 109.9 (C_q), 120.4 (C_q), 123.1 (C_q), 124.5 (CH), 126.7 (CH), 128.3 (CH), 129.9 (CH), 130.1 (C_q), 131.4 (CH), 133.2 (C_q), 134.8 (CH), 138.0 (C_q), 149.8 (C_q), 164.3 ($\text{C}=\text{O}$), 164.9 ($\text{C}=\text{O}$); **HRMS (ESI MS)** m/z : theor: 374.1863 found: 374.1862 ($(\text{M}+\text{H})^+$ detected).

***N*-(4-Benzophenone)-4-((dimethylamino)ethylamino)-1,8-naphthalimide (12c).**

A mixture of 4-bromo-*N*-(4-benzophenone)-1,8-naphthalimide (450 mg, 0.99 mmol, $M = 456.29$ g/mol) and *N,N*-dimethylethylenediamine (0.26 g, 0.32 mL, 2.96 mmol, 3 eq., $M = 88.15$ g/mol, $d = 0.810$) in 2-ethoxyethanol (5 mL) was stirred at reflux temperature for 16 h. After cooling to room temperature, the solvent was removed using a rotary evaporator under reduced pressure. The residue was poured into the water (15 mL) and then extracted with CHCl_3 (3×50 mL). The combined organic layers were washed with water (3×25 mL), dried over MgSO_4 and concentrated. The crude product was purified by column

chromatography on silica gel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$: 9/1) to provide an orange solid as the pure product (278 mg, 0.6 mmol, 61 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 2.36 (s, 6H), 2.76 (t, 2H, $^3\text{J} = 5.9$ Hz), 3.42 (q, 2H, $^3\text{J} = 5.2$ Hz), 6.48 (bs, 1H), 6.71 (d, 1H, $^3\text{J} = 8.5$ Hz), 7.47 (d, 2H, $^3\text{J} = 8.3$ Hz), 7.51 (t, 2H, $^3\text{J} = 7.9$ Hz), 7.61 (t, 1H, $^3\text{J} = 7.4$ Hz), 7.67 (t, 1H, $^3\text{J} = 7.9$ Hz), 7.89 (d, 2H, $^3\text{J} = 7.3$ Hz), 7.99 (d, 2H, $^3\text{J} = 8.5$ Hz), 8.25 (d, 1H, $^3\text{J} = 8.3$ Hz), 8.51 (d, 1H, $^3\text{J} = 8.5$ Hz), 8.63 (d, 1H, $^3\text{J} = 7.3$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 40.1 (CH_2), 45.0 (CH_3), 56.8 (CH_2), 104.5 (CH), 109.6 (C_q), 120.5 (C_q), 122.9 (C_q), 124.7 (CH), 127.1 (CH), 128.3 (CH), 129.0 (CH), 130.1 (CH), 130.3 (C_q), 130.9 (CH), 131.6 (CH), 132.4 (CH), 135.1 (CH), 137.2 (C_q), 137.5 (C_q), 140.0 (C_q), 150.1 (C_q), 164.0 (C=O), 164.7 (C=O), 195.9 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 464.1969 found: 464.1966 (($\text{M}+\text{H}$)⁺ detected).

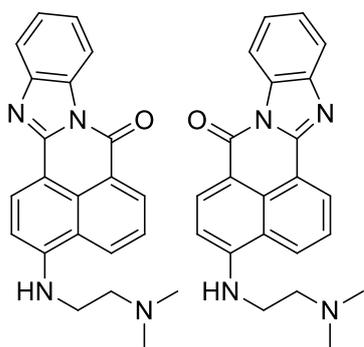
3 and 4-Bromo-7*H*-benz[*de*]benzimidazo[2,1-*a*]isoquinolin-7-one (13).

A mixture of 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride (1.0 g, 3.61 mmol, $M = 277.07$ g/mol) and *o*-phenylenediamine (468 mg, 4.33 mmol, 1.2 eq., $M = 108.14$ g/mol) in acetic acid (20 mL) was refluxed for 24 h. The resulting solution was cooled with an ice/water bath to favor the formation of a precipitate.

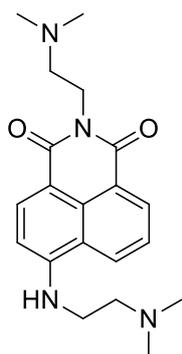
The so obtained solid was filtered, washed several times with ethanol and pentane to afford a mixture of the two isomers as a yellow solid (1.05 g, 3.01 mmol, 83 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 7.50 (m, 4H), 7.90 (m, 4H), 8.08 (d, 1H, $^3\text{J} = 8.1$ Hz), 8.10 (d, 1H, $^3\text{J} = 8.6$ Hz), 8.52 (m, 3H), 8.58 (d, 1H, $^3\text{J} = 7.8$ Hz), 8.65 (d, 1H, $^3\text{J} = 7.5$ Hz), 8.66 (d, 1H, $^3\text{J} = 8.1$ Hz), 8.83 (d, 1H, $^3\text{J} = 7.2$ Hz), 8.89 (d, 1H, $^3\text{J} = 7.0$

Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 115.9 (CH), 119.9 (CH), 120.0 (CH), 120.1 (C_q), 120.9 (C_q), 122.7 (C_q), 123.6 (C_q), 125.8 (CH), 126.09 (CH), 126.11 (CH), 127.3 (CH), 127.8 (C_q), 128.0 (C_q), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.6 (CH), 129.2 (C_q), 131.2 (CH), 131.3 (C_q), 131.4 (CH), 131.6 (CH), 131.7 (CH), 132.0 (C_q), 132.5 (CH), 133.3 (C_q), 134.7 (CH), 135.2 (C_q), 143.3 (C_q), 148.7 (C_q), 160.0 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 348.9971 found: 348.9972 ((M+H) $^+$ detected).

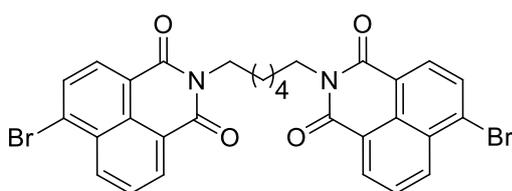
3 and 4-(*N*-((Dimethylamino)ethyl)-7*H*-benz[*de*]benzimidazo[2,1-*a*]isoquinolin-7-one (14).



A mixture of 3 and 4-bromo-7*H*-benz[*de*]benzimidazo[2,1-*a*]isoquinolin-7-one (0.5 g, 1.43 mmol, $M = 349.18$ g/mol), *N,N*-dimethylethylenediamine (1.0 g, 1.25 mL, 11.46 mmol, 8 eq., $M = 88.15$ g/mol, $d = 0.810$) and cupric sulfate pentahydrate (23.2 mg, 0.093 mmol, 0.065 eq., $M = 249.6$ g/mol) in 2-ethoxyethanol (15 mL) was refluxed for 6 h. After cooling to room temperature, the solution was poured onto water (30 mL) and then extracted with CHCl_3 (3 \times 50 mL). The combined organic layers were washed with water (3 \times 25 mL), dried over MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{Et}_3\text{N}$: 9/1/0.1) to provide a red solid under the form of a mixture of isomers (373 mg, 1.05 mmol, 73 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 2.35 (s, 12H), 2.73 (t, 4H, $^3J = 5.8$ Hz), 3.38 (dt, 4H, $^2J = 10.8$ Hz, $^3J = 5.0$ Hz), 6.19 (bs, 1H), 6.46 (bs, 1H), 6.70 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz), 6.73 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz), 7.40 (t, 1H, $^3J = 7.7$ Hz), 7.46 (m, 3H), 7.68 (t, 1H, $^3J = 7.8$ Hz), 7.73 (d, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.82 (d, 1H, $^3J = 7.8$ Hz), 7.89 (m, 1H), 8.05 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz), 8.26 (d, 1H, $^3J = 8.3$ Hz), 8.56 (d, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 8.62 (m, 2H), 8.68 (d, 1H, $^3J = 8.3$ Hz), 8.80 (d, 1H, $^3J = 7.3$ Hz), 8.85 (d, 1H, $^3J = 7.3$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 40.1 (CH_2), 40.3 (CH_2), 45.03 (CH_3), 45.06 (CH_3), 56.8 (CH_2), 57.0 (CH_2), 104.7 (CH), 105.2 (CH), 110.2 (C_q), 115.7 (CH), 116.0 (CH), 118.8 (CH), 119.5 (CH), 120.75 (C_q), 120.78 (C_q), 123.7 (CH), 124.0 (CH), 124.58 (CH), 124.63 (CH), 125.0 (CH), 125.1 (CH), 125.4 (CH), 127.1 (CH), 127.6 (CH), 128.7 (C_q), 130.5 (CH), 131.6 (CH), 132.1 (C_q), 135.3 (CH), 143.8 (C_q), 148.4 (C_q), 150.6 (C_q), 160.9 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 357.1710 found: 357.1709 ((M+H) $^+$ detected).

***N*-((Dimethylamino)ethyl)-4-((dimethylamino)ethylamino)-1,8-naphthalimide (**15a**).**

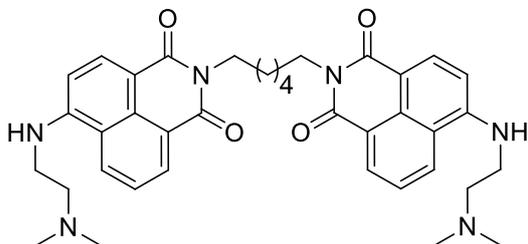
A mixture of 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride (750 mg, 2.71 mmol, $M = 277.07$ g/mol) and *N,N*-dimethylethylenediamine (0.95 g, 1.18 mL, 10.83 mmol, 4 eq., $M = 88.15$ g/mol, $d = 0.810$) in 2-ethoxyethanol (10 mL) was stirred at reflux temperature for 16 h. After cooling to room temperature, the solution was concentrated under reduced pressure until most of the solvent was removed. The residue was poured into the water (30 mL) and then extracted with CHCl_3 (3×50 mL). The combined organic layers were washed with water (3×50 mL), dried over MgSO_4 and concentrated. The crude product was purified by column chromatography on silica gel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$: 9/1 to $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NEt}_3$: 8.9/1/0.1) to provide a yellow solid (724 mg, 2.04 mmol, 75 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 2.34 (s, 6H), 2.37 (s, 6H), 2.66 (t, 2H, $^3J = 7.2$ Hz), 2.73 (t, 2H, $^3J = 5.8$ Hz), 3.37 (m, 2H), 4.31 (t, 2H, $^3J = 7.2$ Hz), 6.31 (bs, 1H), 6.64 (d, 1H, $^3J = 8.3\text{Hz}$), 7.60 (t, 1H, $^3J = 7.8$ Hz), 8.13 (d, 1H, $^3J = 8.3$ Hz), 8.43 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz), 8.55 (d, 1H, $^3J = 7.3$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 37.8 (CH_2), 40.1 (CH_2), 45.0 (CH_3), 45.7 (CH_3), 56.9 (CH_2), 57.0 (CH_2), 104.3 (CH), 109.9 (C_q), 120.3 (C_q), 122.9 (C_q), 124.5 (CH), 126.4 (CH), 129.8 (C_q), 131.1 (CH), 134.5 (CH), 149.6 (C_q), 164.1 (C=O), 164.7 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 355.2129 found: 355.2131 (($\text{M}+\text{H}$)⁺ detected).

***N,N*-((Hexyl)-1,6-bis-(4-bromo-1,8-naphthal-imide) (**16**).**

A mixture of 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride (1.0 g, 3.61 mmol, 2.05 eq, $M = 277.07$ g/mol) and hexamethylenediamine (204 mg, 1.76 mmol, $M = 116.2$ g/mol) in 2-ethoxyethanol (40 mL) was stirred at reflux temperature for 2 h 30. The solution was cooled with an ice/water bath. Then, the resulting precipitate was collected by filtration, washed several times with ethanol and pentane to afford the pure product as a greenish solid (778 mg, 1.23 mmol, 70 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 1.51 (m, 4H), 1.76 (m, 4H), 4.17 (t, 4H, $^3J = 7.4$ Hz), 7.85 (t, 2H, $^3J = 7.9$ Hz), 8.04 (d, 2H, $^3J = 7.8$ Hz), 8.40 (d, 2H, $^3J = 7.8$ Hz), 8.57 (d, 2H, $^3J = 8.5$ Hz), 8.65 (d, 2H, $^3J = 7.0$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 26.8 (CH_2), 28.0 (CH_2), 40.5 (CH_2), 122.3 (C_q), 123.2 (C_q), 128.1 (CH), 129.0 (C_q), 130.2 (C_q), 130.6 (C_q), 131.1 (CH), 131.2 (CH), 132.0 (CH), 133.2 (CH),

163.6 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 635.0001 found: 634.9999 ((M+H)⁺ detected).

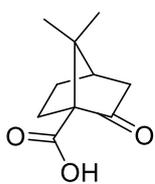
***N,N*-(Hexyl)-1,6-bis-(4-((dimethylamino)ethylamino)-1,8-naphthalimide) (**15b**).**



A mixture of *N,N*-(hexyl)-1,6-bis-(4-bromo-1,8-naphthalimide) (0.6 g, 9.46 mmol, $M = 634.31$ g/mol) and *N,N*-dimethylethylenediamine (0.5 g, 0.62 mL, 5.68 mmol, 6 eq., $M = 88.15$ g/mol, $d = 0.810$) in 2-ethoxyethanol (30 mL) was stirred at reflux temperature for 40 h. After cooling to room temperature, the solvent was removed using a rotary evaporator under reduced pressure. The residue was poured into the water (30 mL) and then extracted with CHCl_3 (3×40 mL). The combined organic layers were washed with water (3×40 mL), dried over MgSO_4 and concentrated. The crude product was purified by column chromatography on silica gel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NEt}_3$: 8.9/1/0.1) to provide a yellow solid as the pure product (396 mg, 0.61 mmol, 65 % yield). **$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)**: 1.50 (m, 4H), 1.75 (m, 4H), 2.35 (s, 12H), 2.74 (t, 4H, $^3J = 5.6$ Hz), 3.39 (q, 4H, $^3J = 4.9$ Hz), 4.16 (t, 4H, $^3J = 7.5$ Hz), 6.27 (bs, 2H), 6.67 (d, 2H, $^3J = 8.5$ Hz), 7.62 (t, 2H, $^3J = 7.8$ Hz), 8.15 (d, 2H, $^3J = 8.3$ Hz), 8.45 (d, 2H, $^3J = 8.3$ Hz), 8.58 (d, 2H, $^3J = 7.3$ Hz); **$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)**: 27.0 (CH_2), 28.2 (CH_2), 40.1 (CH_2), 45.0 (CH_3), 56.9 (CH_2), 104.4 (CH), 110.3 (C_q), 120.4 (C_q), 123.1 (C_q), 124.6 (CH), 126.3 (CH), 129.8 (C_q), 131.1 (CH), 134.5 (CH), 149.5 (C_q), 164.2 (C=O), 164.7 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 649.3497 found: 649.3495 ((M+H)⁺ detected).

A.2.c Synthesis of camphorquinone derivatives

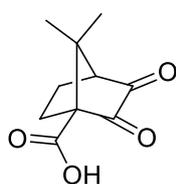
7,7-Dimethyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptane-1-carboxylic acid (17**).**



Na_2CO_3 (10.0 g, 94.3 mmol, 2.4 eq., $M = 105.99$ g/mol) was introduced in water (90 mL). The solution was stirred at reflux temperature then KMnO_4 (3.4 g, 21.5 mmol, $M = 158.03$ g/mol) in water (20 mL) followed of camphorsulfonyl chloride (3.4 g, 13.6 mmol, $M = 250.74$ g/mol) was added. After an interval of 10 min the operation was repeated two times then the mixture was stirred at reflux temperature for 1 h. After cooling to room temperature, the excess of KMnO_4 was neutralized with few milliliters of a solution of H_2SO_4 (20 %) in water and sodium sulfite (7.0 g). The product was extracted with diethyl ether. The combined

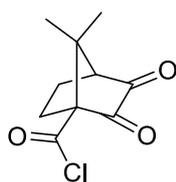
organic layers were washed with water and dried over MgSO_4 . The solvent was removed under reduced pressure using a rotary evaporator to provide the pure product as white solid (3.43 g, 18.82 mmol, 47 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 1.12 (s, 3H), 1.21 (s, 3H), 1.46 (m, 1H), 1.81 (m, 1H), 2.03 (d, 1H, $^2\text{J} = 18.8$ Hz), 2.13 (m, 2H), 2.42 (m, 1H), 2.60 (dt, 1H, $^2\text{J} = 18.8$ Hz, $^3\text{J} = 3.8$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 20.0 (CH_3), 20.7 (CH_3), 26.9 (CH_2), 27.5 (CH_2), 43.5 (CH_2), 43.9 (CH), 49.9 (C_q), 66.4 (C_q), 173.4 (C=O), 214.5 (C=O); **HRMS (ESI MS)** m/z : theor: 205.0835 found: 205.0836 ((M+Na) $^+$ detected).

7,7-Dimethyl-2,3-dioxobicyclo[2.2.1]heptane-1-carboxylic acid (**18**).



A mixture of 7,7-dimethyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptane-1-carboxylic acid (2.9 g, 15.91 mmol, $M = 182.22$ g/mol) and selenium dioxide (2.47 g, 22.28 mmol, 1.4 eq., $M = 110.96$ g/mol) in acetic acid (16 mL) was stirred at reflux temperature for 48 h. After cooling to room temperature, acetic acid was removed under reduced pressure using a rotary evaporator. The residue was dissolved in AcOEt (90 mL) then washed with water (5×100 mL). The organic layer was dried over MgSO_4 . The solvent was removed under reduced pressure using a rotary evaporator to provide the pure product as yellow solid (2.3 g, 11.72 mmol, 74 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 1.25 (s, 3H), 1.26 (s, 3H), 1.72 (m, 1H), 2.03 (m, 1H), 2.28 (m, 1H), 2.61 (td, 1H, $^2\text{J} = 13.5$ Hz, $^3\text{J} = 4.6$ Hz), 2.71 (d, 1H, $^3\text{J} = 5.0$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 18.4 (CH_3), 21.4 (CH_2), 22.1 (CH_3), 26.7 (CH_2), 44.7 (C_q), 58.1 (CH), 67.3 (C_q), 172.2 (C=O), 195.7 (C=O), 199.5 (C=O); **HRMS (ESI MS)** m/z : theor: 219.0628 found: 219.0627 ((M+Na) $^+$ detected).

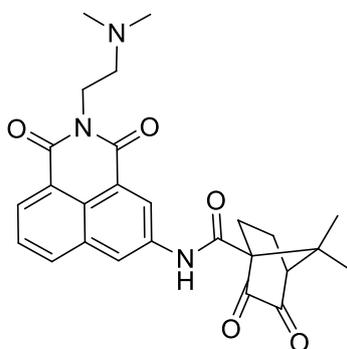
7,7-Dimethyl-2,3-dioxobicyclo[2.2.1]heptane-1-carbonyl chloride (**19**).



7,7-Dimethyl-2,3-dioxobicyclo[2.2.1]heptane-1-carboxylic acid (1.2 g, 6.12 mmol, $M = 196.2$ g/mol) was introduced in a solution of thionyl chloride (10.76 g, 6.6 mL, 90.4 mmol, 15 eq., $M = 118.97$ g/mol, $d = 1.631$) and the mixture was stirred at reflux temperature for 1 h. After cooling to room temperature, the excess of the thionyl chloride was removed under reduced pressure using a rotary evaporator. The residue was washed with pentane to provide the pure product as yellow solid (1.1 g, 5.12 mmol, 84 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 1.26 (s, 3H), 1.28 (s, 3H), 1.75 (m, 1H), 2.22 (m, 1H), 2.31 (m, 1H), 2.71 (td, 1H, $^2\text{J} = 13.8$ Hz, $^3\text{J} = 5.0$ Hz), 2.73 (d, 1H, $^3\text{J} = 4.8$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3)

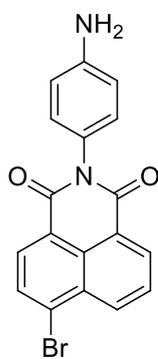
$\delta(\text{ppm})$: 18.2 (CH₃), 21.1 (CH₂), 21.9 (CH₃), 28.5 (CH₂), 45.4 (C_q), 58.0 (CH), 75.0 (C_q), 169.6 (C=O), 192.5 (C=O), 197.9 (C=O).

***N*-((Dimethylamino)ethyl)-3-(7,7-dimethyl-2,3-dioxobicyclo[2.2.1]heptane-1-carboxamido)-1,8-naphthalimide (20).**



N-((Dimethylamino)ethyl)-3-(amino)-1,8-naphthalimide (0.1 g, 0.35 mmol, *M* = 283.33 g/mol) was introduced in anhydrous acetonitrile (4 mL) under argon atmosphere. 7,7-Dimethyl-2,3-dioxobicyclo[2.2.1]heptane-1-carbonyl chloride (151.5 mg, 0.71 mmol, 2 eq., *M* = 214.65 g/mol) was added then the mixture was stirred at room temperature for 2 h. The solvent was removed under reduced pressure using a rotary evaporator. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (CH₂Cl₂/MeOH: 9/1) to provide a yellow solid as the pure product (83 mg, 0.18 mmol, 51 % yield). ¹H NMR (CDCl₃) $\delta(\text{ppm})$: 1.18 (s, 3H), 1.49 (s, 3H), 1.84 (m, 1H), 2.04 (m, 1H), 2.36 (s, 6H), 2.47 (m, 1H), 2.67 (t, 2H, ³J = 6.9 Hz), 2.77 (d, 1H, ³J = 5.0 Hz), 2.85 (td, 1H, ²J = 13.3 Hz, ³J = 4.8 Hz), 4.34 (t, 2H, ³J = 7.0 Hz), 7.74 (t, 1H, ³J = 7.7 Hz), 8.17 (d, 1H, ³J = 8.0 Hz), 8.51 (m, 2H), 8.86 (d, 1H, ⁴J = 1.8 Hz), 9.58 (s, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃) $\delta(\text{ppm})$: 19.5 (CH₃), 22.2 (CH₃), 22.9 (CH₂), 29.1 (CH₂), 38.1 (CH₂), 45.6 (CH₃), 46.3 (C_q), 56.9 (CH₂), 58.1 (CH), 65.6 (C_q), 122.5 (C_q), 122.9 (CH), 123.5 (C_q), 124.7 (CH), 125.5 (C_q), 127.7 (CH), 130.3 (CH), 132.4 (C_q), 133.7 (CH), 135.9 (C_q), 163.7 (C=O), 164.1 (C=O), 165.7 (C=O), 199.0 (C=O), 201.8 (C=O); HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 462.2023 found: 462.2021 ((M+H)⁺ detected).

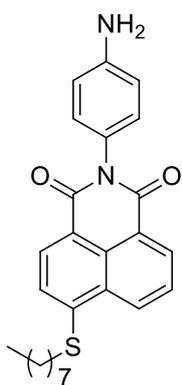
4-Bromo-*N*-(*p*-phenylamine)-1,8-naphthalimide (21).



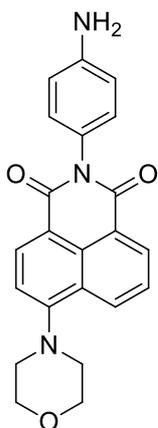
A mixture of 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride (2.0 g, 7.22 mmol, *M* = 277.07 g/mol) and *p*-phenylenediamine (1.17 g, 10.83 mmol, 1.5 eq., *M* = 108.14 g/mol) in ethanol (20 mL) was stirred at reflux temperature for 16 h. The solution was cooled at room temperature. The grey precipitate was collected by filtration, washed with ethanol and pentane and then dried under vacuum. The crude product was purified by column chromatography on neutral aluminum oxide (CH₂Cl₂/AcOEt: 8/2) to provide a yellowish solid (1.36 g, 3.70 mmol, 51 % yield). ¹H NMR (DMSO-*d*₆) $\delta(\text{ppm})$: 5.28 (s, 2H), 6.64 (d, 2H, ³J = 8.5 Hz), 6.95 (d, 2H, ³J = 8.5 Hz), 8.02 (dd, 1H, ³J = 8.5

Hz, $^3J = 7.3$ Hz), 8.24 (d, 1H, $^3J = 7.8$ Hz), 8.33 (d, 1H, $^3J = 7.8$ Hz), 8.56 (dd, 1H, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 8.58 (dd, 1H, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) $\delta(\text{ppm})$: 113.7 (CH), 122.7 (C_q), 123.4 (C_q), 123.5 (C_q), 128.6 (C_q), 128.8 (CH), 129.0 (C_q), 129.1 (CH), 129.8 (C_q), 130.9 (CH), 131.3 (CH), 131.5 (CH), 132.5 (CH), 148.6 (C_q), 163.3 (C=O), 163.4 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 367.0077 found: 367.0078 ((M+H)⁺ detected).

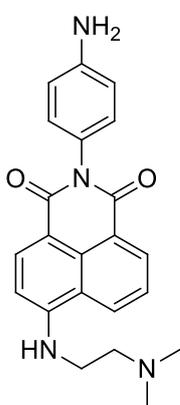
***N*-(*p*-Phenylamine)-4-(octylthio)-1,8-naphthalimide (**22a**).**



A mixture of 4-bromo-*N*-(*p*-phenylamine)-1,8-naphthalimide (0.25 g, 0.68 mmol, $M = 367.2$ g/mol), octanethiol (199 mg, 0.24 mL, 1.36 mmol, 2 eq., $M = 146.29$ g/mol, $d = 0.843$) and K_2CO_3 (58 mg, 0.42 mmol, $M = 138.2$ g/mol) in 2-ethoxyethanol (3 mL) was heated at 70 °C for 16 h. The obtained solution was cooled to room temperature. Then, the resulting precipitate was collected by filtration and washed with water, ethanol and pentane. The solid was dissolved in a mixture of CH_2Cl_2 /ether (1/1). The insoluble fraction was filtered off and the solvent was removed under reduced pressure using a rotary evaporator. The pure product was obtained as yellow solid (195 mg, 0.45 mmol, 66 % yield). $^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) $\delta(\text{ppm})$: 0.84 (t, 3H, $^3J = 6.8$ Hz), 1.24-1.28 (m, 8H), 1.47 (quint, 2H, $^3J = 7.0$ Hz), 1.73 (quint, 2H, $^3J = 7.1$ Hz), 3.25 (t, 2H, $^3J = 7.2$ Hz), 5.26 (s, 2H), 6.64 (d, 2H, $^3J = 8.5$ Hz), 6.93 (d, 2H, $^3J = 8.5$ Hz), 7.74 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 7.87 (t, 1H, $^3J = 7.8$ Hz), 8.34 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 8.49 (d, 1H, $^3J = 7.0$ Hz), 8.54 (d, 1H, $^3J = 8.3$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) $\delta(\text{ppm})$: 13.9 (CH_3), 22.1 (CH_2), 27.8 (CH_2), 28.3 (CH_2), 28.5 (CH_2), 28.6 (CH_2), 31.0 (CH_2), 31.2 (CH_2), 113.7 (CH), 118.9 (C_q), 122.8 (CH), 123.2 (C_q), 123.7 (C_q), 127.0 (CH), 127.8 (C_q), 128.7 (C_q), 129.2 (CH), 129.5 (CH), 130.4 (CH), 130.9 (CH), 144.5 (C_q), 148.5 (C_q), 163.6 (C=O), 163.7 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 433.1944 found: 433.1942 ((M+H)⁺ detected).

***N*-(*p*-Phenylamine)-4-(morpholine)-1,8-naphthalimide (22b).**

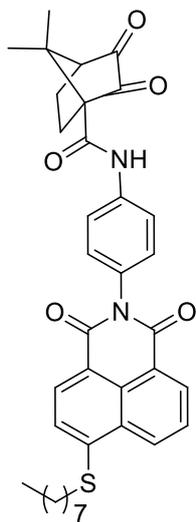
A mixture of 4-bromo-*N*-(*p*-phenylamine)-1,8-naphthalimide (0.5 g, 1.36 mmol, $M = 367.2$ g/mol) and morpholine (356 mg, 0.35 mL, 4.08 mmol, 3 eq., $M = 87.12$ g/mol, $d = 1.007$) in 2-ethoxyethanol (5 mL) was stirred at reflux temperature for 16 h. After cooling, the solvent was removed under reduced pressure using a rotary evaporator. The residue was poured into the water. The yellow precipitate was collected by filtration, washed with water, ethanol and diethyl ether to afford the desired compound as yellow solid (472 mg, 1.26 mmol, 93 % yield). $^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) $\delta(\text{ppm})$: 3.23 (t, 4H, $^3J = 4.1$ Hz), 3.92 (t, 4H, $^3J = 4.4$ Hz), 5.25 (s, 2H), 6.63 (d, 2H, $^3J = 8.5$ Hz), 6.91 (d, 2H, $^3J = 8.5$ Hz), 7.38 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 7.83 (d, 1H, $^3J = 7.8$ Hz), 8.40 (d, 1H, $^3J = 8.3$ Hz), 8.46 (d, 1H, $^3J = 7.3$ Hz), 8.53 (d, 1H, $^3J = 8.3$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) $\delta(\text{ppm})$: 53.1 (CH_2), 66.2 (CH_2), 113.7 (CH), 115.1 (CH), 116.6 (C_q), 123.3 (C_q), 123.9 (C_q), 125.4 (C_q), 126.1 (CH), 129.2 (CH), 129.5 (C_q), 130.5 (CH), 130.7 (CH), 132.1 (CH), 148.5 (C_q), 155.4 (C_q), 163.6 (C=O), 164.1 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 374.1499 found: 374.1501 (($\text{M}+\text{H}$) $^+$ detected).

***N*-(*p*-Phenylamine)-4-((dimethylamino)ethylamino)-1,8-naphthalimide (22c).**

A mixture of 4-bromo-*N*-(*p*-phenylamine)-1,8-naphthalimide (0.25 g, 0.68 mmol, $M = 367.2$ g/mol) and *N,N*-dimethylethylenediamine (180 mg, 0.22 mL, 2.04 mmol, 3 eq., $M = 88.15$ g/mol, $d = 0.810$) in 2-ethoxyethanol (3 mL) was stirred at reflux temperature for 16 h. After cooling, the solvent was removed under reduced pressure using a rotary evaporator. The residue was dissolved in the CH_2Cl_2 then washed with saturated Na_2CO_3 (3 \times 15 mL) and water (3 \times 15 mL). The organic layer was dried over MgSO_4 and the solvent was removed under reduced pressure using a rotary evaporator to afford the compound as orange solid (185 mg, 0.49 mmol, 73 % yield). $^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) $\delta(\text{ppm})$: 2.24 (s, 6H), 2.60 (t, 2H, $^3J = 6.7$ Hz), 3.49 (dt, 2H, $^2J = 12.1$ Hz, $^3J = 6.3$ Hz), 5.21 (s, 2H), 6.62 (d, 2H, $^3J = 8.8$ Hz), 6.82 (d, 1H, $^3J = 8.8$ Hz), 6.87 (d, 2H, $^3J = 8.5$ Hz), 7.63 (t, 1H, $^3J = 5.3$ Hz), 7.70 (dd, 1H, $^3J = 8.3$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz), 8.25 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz), 8.42 (dd, 1H, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz), 8.67 (dd, 1H, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) $\delta(\text{ppm})$: 41.0 (CH_2), 45.3 (CH_3), 56.9 (CH_2), 103.8 (CH), 108.2 (C_q), 113.7 (CH), 120.2 (C_q), 122.5 (C_q), 124.3

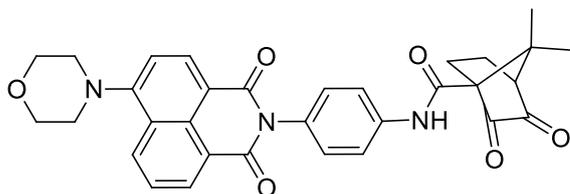
(CH), 124.4 (C_q), 128.4 (CH), 129.3 (CH), 129.8 (C_q), 130.7 (CH), 134.2 (CH), 148.2 (C_q), 150.4 (C_q), 163.5 (C=O), 164.3 (C=O); **HRMS (ESI MS) *m/z***: theor: 375.1816 found: 375.1815 ((M+H)⁺ detected).

7,7-Dimethyl-*N*-(4-(6-(octylthio)-1,3-dioxo-1*H*-benzo[*de*]isoquinolin-2-(3*H*)-yl)phenyl)-2,3-dioxobicyclo[2.2.1]heptane-1-carboxamide (23a).



A mixture of *N*-(*p*-phenylamine)-4-(octylthio)-1,8-naphthalimide (0.1 g, 0.23 mmol, *M* = 432.58 g/mol), and 7,7-dimethyl-2,3-dioxobicyclo[2.2.1]heptane-1-carbonyl chloride (99.2 mg, 0.46 mmol, 2 eq., *M* = 214.65 g/mol) in CH₃CN (2.5 mL) was heated at 60 °C for 2 h 30 under argon atmosphere. After cooling to room temperature, the solvent was removed under reduced pressure using a rotary evaporator. The residue was poured into the diethyl ether. A yellow precipitate was formed and it was collected by filtration, washed with diethyl ether to afford the desired compound as yellow solid (121 mg, 0.2 mmol, 86 % yield). **¹H NMR (CDCl₃) δ(ppm)**: 0.90 (t, 3H, ³J = 6.7 Hz), 1.15 (s, 3H), 1.32 (m, 8H), 1.46 (s, 3H), 1.55 (quint, 2H, ³J = 7.5 Hz), 1.82 (m, 3H), 1.99 (m, 1H), 2.44 (m, 1H), 2.75 (d, 1H, ³J = 4.8 Hz), 2.85 (td, 1H, ²J = 13.4 Hz et ³J = 4.7 Hz), 3.19 (t, 2H, ³J = 7.4 Hz), 7.32 (d, 2H, ³J = 8.5 Hz), 7.57 (d, 1H, ³J = 8.0 Hz), 7.79 (t, 1H, ³J = 7.7 Hz), 7.84 (d, 2H, ³J = 8.8 Hz), 8.52 (d, 1H, ³J = 7.8 Hz), 8.64 (d, 1H, ³J = 8.5 Hz), 8.67 (d, 1H, ³J = 7.3 Hz), 9.32 (s, 1H); **¹³C NMR (CDCl₃) δ(ppm)**: 14.1 (CH₃), 19.5 (CH₃), 22.1 (CH₃), 22.6 (CH₂), 22.9 (CH₂), 28.3 (CH₂), 28.9 (CH₂), 29.0 (CH₂), 29.1 (CH₂), 31.7 (CH₂), 32.2 (CH₂), 46.1 (C_q), 58.0 (CH), 65.6 (C_q), 118.9 (C_q), 120.8 (CH), 122.5 (CH), 123.15 (C_q), 126.6 (CH), 128.7 (C_q), 129.4 (CH), 129.6 (C_q), 130.5 (CH), 131.2 (CH), 131.6 (C_q), 131.9 (CH), 137.5 (C_q), 146.3 (C_q), 164.2 (C=O), 164.3 (C=O), 164.8 (C=O), 199.4 (C=O), 202.0 (C=O); **HRMS (ESI MS) *m/z***: theor: 628.2840 found: 628.2841 ((M+NH₄)⁺ detected).

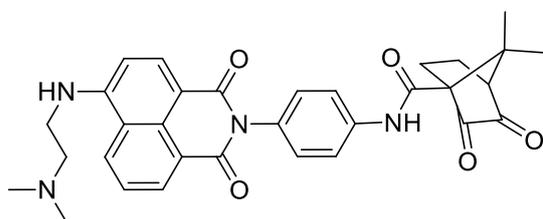
7,7-Dimethyl-*N*-(4-(6-morpholino-1,3-dioxo-1*H*-benzo[*de*]isoquinolin-2(3*H*)-yl)phenyl)-2,3-dioxobicyclo[2.2.1]heptane-1-carboxamide (23b).



A mixture of *N*-(*p*-phenylamine)-4-(morpholine)-1,8-naphthalimide (0.4 g, 1.07 mmol, *M* = 373.4 g/mol) and 7,7-dimethyl-2,3-dioxobicyclo[2.2.1]heptane-

1-carbonyl chloride (459.9 mg, 2.14 mmol, 2 eq., *M* = 214.65 g/mol) in CH₃CN (9 mL) was heated at 60 °C for 2 h 30 under argon atmosphere. After cooling, the solvent was removed under reduced pressure using a rotary evaporator. The residue was poured into the diethyl ether. The yellow precipitate was collected by filtration, washed with diethyl ether to afford the compound as yellow solid (581 mg, 1.05 mmol, 98 % yield). ¹H NMR (CDCl₃) δ(ppm): 1.15 (s, 3H), 1.46 (s, 3H), 1.80 (m, 1H), 1.98 (m, 1H), 2.44 (m, 1H), 2.74 (d, 1H, ³J = 5.0 Hz), 2.85 (td, 1H, ²J = 13.1 Hz et ³J = 4.6 Hz), 3.31 (t, 4H, ³J = 4.0 Hz), 4.05 (t, 4H, ³J = 4.1 Hz), 7.27 (d, 1H, ³J = 7.8 Hz), 7.31 (d, 2H, ³J = 8.5 Hz), 7.75 (t, 1H, ³J = 7.8 Hz), 7.83 (d, 2H, ³J = 8.5 Hz), 8.49 (d, 1H, ³J = 8.3 Hz), 8.58 (d, 1H, ³J = 8.0 Hz), 8.64 (d, 1H, ³J = 7.0 Hz), 9.31 (s, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ(ppm): 19.5 (CH₃), 22.1 (CH₃), 22.9 (CH₂), 28.9 (CH₂), 46.1 (C_q), 53.4 (CH₂), 58.1 (CH), 65.6 (C_q), 67.0 (CH₂), 115.0 (CH), 117.1 (C_q), 120.8 (CH), 123.4 (C_q), 125.9 (CH), 126.3 (C_q), 129.4 (CH), 130.3 (C_q), 130.4 (CH), 131.6 (CH), 131.7 (C_q), 133.0 (CH), 137.5 (C_q), 155.9 (C_q), 164.1 (C=O), 164.6 (C=O), 164.8 (C=O), 199.4 (C=O), 202.0 (C=O); HRMS (ESI MS) *m/z*: theor: 552.2129 found: 552.2130 ((*M*+*H*)⁺ detected).

***N*-(4-(6-((2-(Dimethylamino)ethyl)amino)-1,3-dioxo-1*H*-benzo[*de*]isoquinolin-2(3*H*)-yl)phenyl)-7,7-dimethyl-2,3-dioxobicyclo[2.2.1]heptane-1-carboxamide (23c).**



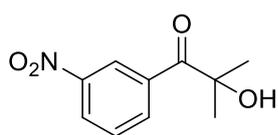
A mixture of *N*-(*p*-phenylamine)-4-((dimethylamino)ethylamino)-1,8-naphthalimide (0.11 g, 0.3 mmol, *M* = 367.2 g/mol) and 7,7-dimethyl-2,3-dioxobicyclo[2.2.1]heptane-1-carbonyl chloride (128.6 mg, 0.6

mmol, 2 eq., *M* = 214.65 g/mol) in CH₃CN (3 mL) was heated at 60 °C for 2 h 30 under N₂ atmosphere. The obtained solution was cooled with an ice/water bath. Then resulting precipitate was collected by filtration and washed with acetonitrile and ether to afford the compound as yellow solid (157 mg, 0.28 mmol, 95 % yield). ¹H NMR (DMSO-*d*₆)

$\delta(\text{ppm})$: 1.19 (s, 3H), 1.23 (s, 3H), 1.67 (m, 1H), 2.27 (m, 2H), 2.68 (m, 1H), 2.70 (s, 6H), 2.76 (d, 1H, $^3J = 4.8$ Hz), 3.22 (m, 2H), 3.74 (m, 2H), 6.92 (d, 1H, $^3J = 8.8$ Hz), 7.26 (d, 2H, $^3J = 8.5$ Hz), 7.72 (t, 1H, $^3J = 7.8$ Hz), 7.77 (d, 2H, $^3J = 8.8$ Hz), 8.03 (bs, 1H), 8.29 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz), 8.45 (d, 1H, $^3J = 7.3$ Hz), 8.89 (d, 1H, $^3J = 8.3$ Hz), 9.55 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR (DMSO-}d_6)$ $\delta(\text{ppm})$: 18.2 (CH₃), 21.1 (CH₂), 22.2 (CH₃), 26.6 (CH₂), 43.1 (CH₃), 44.3 (CH₂), 55.1 (CH₂), 57.5 (CH), 67.7 (C_q), 104.2 (CH), 108.8 (C_q), 120.5 (C_q), 120.9 (CH), 122.3 (C_q), 124.5 (CH), 129.3 (CH), 129.8 (C_q), 130.9 (CH), 132.0 (C_q), 134.1 (CH), 137.9 (C_q), 150.2 (C_q), 163.3 (C=O), 164.1 (C=O), 165.0 (C=O), 198.5 (C=O), 201.2 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 553.2445 found: 553.2448 ((M+H)⁺ detected).

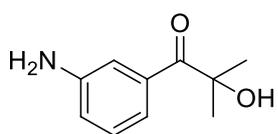
A.2.d Synthesis of Irgacure 1173 derivatives

2-Hydroxy-2-methyl-1-(3-nitrophenyl)propan-1-one (**24**).



A solution of 2-hydroxy-2-methylpropiophenone (6.139 g, 5.7 mL, 37.4 mmol, M = 164.2 g/mol d = 1.077) was added dropwise to a solution of HNO₃ at 69 % (2.59 g, 2.64 mL, 41.1 mmol, 1.1 eq., M = 63.01 g/mol, d = 1.42) and concentrated H₂SO₄ (30 mL) at -10 °C. The reaction was allowed to stir at -10 °C for 1 h. The product was diluted with cold water and extracted with CH₂Cl₂. The organic layer was washed with water, dried over MgSO₄ and concentrated. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (CHCl₃/pentane/AcOEt: form 5/4.5/0.5 to 5/4/1) to provide a white solid (2.898 g, 13.9mmol, 37 % yield). $^1\text{H NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$ $\delta(\text{ppm})$: 1.59 (s, 6H), 3.29 (s, 1H), 7.66 (t, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 8.37 (ddd, 1H, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 8.40 (dt, 1H, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz), 8.89 (t, 1H, $^4J = 1.9$ Hz); $^{13}\text{C NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$ $\delta(\text{ppm})$: 28.5 (CH₃), 78.0 (C_q), 125.2 (CH), 127.4 (CH), 130.1 (CH), 136.1 (CH), 136.4 (C_q), 148.6 (C_q), 202.9 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 232.0580 found: 232.0581 ((M+Na)⁺ detected).

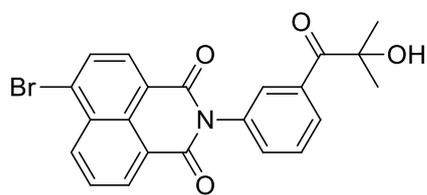
2-Hydroxy-2-methyl-1-(3-aminophenyl)propan-1-one (**25**).



A mixture of 2-hydroxy-2-methyl-1-(3-nitrophenyl)propan-1-one (1.0 g, 4.95 mmol, M = 209.2 g/mol) and Pd/C (10.53 mg, 0.099 mmol, 2 % mol, M = 106.42 g/mol) in ethanol (20 mL) was stirred at room temperature for 6 h under H₂ atmosphere. The obtained solution was filtered over celite and the solvent was removed under reduced pressure using a rotary

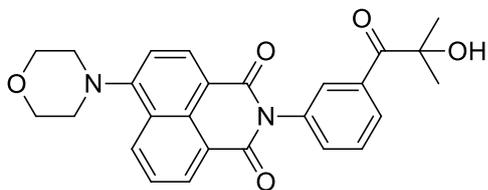
evaporator. The crude product was purified by column chromatography on silica gel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$: 9.5/0.5) to provide a yellowish oil (1.788 g, 10.0 mmol, 81 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 1.61 (s, 6H), 3.84 (bs, 2H), 4.21 (s, 1H), 6.87 (ddd, 1H, $^3\text{J} = 8.0$ Hz, $^4\text{J} = 2.4$ Hz, $^4\text{J} = 0.9$ Hz), 7.22 (t, 1H, $^3\text{J} = 7.9$ Hz), 7.28 (t, 1H, $^4\text{J} = 2.0$ Hz), 7.35 (ddd, 1H, $^3\text{J} = 7.8$ Hz, $^4\text{J} = 1.5$ Hz, $^4\text{J} = 1.0$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 28.4 (CH_3), 76.2 (C_q), 115.5 (CH), 119.4 (CH), 119.6 (CH), 129.2 (CH), 134.8 (C_q), 146.6 (C_q), 205.1 (C=O); *HRMS* (*ESI MS*) *m/z*: theor: 202.0839 found: 202.0844 ((M+Na)⁺ detected).

6-Bromo-2-(3-(2-hydroxy-2-methylpropanoyl)phenyl)-1*H*-benzo[de]isoquinoline-1,3(2*H*)-dione (28).



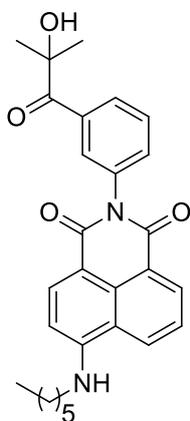
A mixture of 2-hydroxy-2-methyl-1-(3-aminophenyl)propan-1-one (1.5 g, 8.37 mmol, 1.5 eq., $M = 179.22$ g/mol) and 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride (1.55 g, 5.58 mmol, $M = 277.07$ g/mol) in ethanol (25 mL) was stirred at reflux temperature for 16 h. The solution was cooled at room temperature. The solvent was removed under reduced pressure using a rotary evaporator. The obtained yellowish oil was purified by column chromatography on silica gel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$: 9 / 1) to afford the desired compound as yellow solid (720 mg, 1.64 mmol, 29 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 1.66 (s, 6H), 3.88 (s, 1H), 7.54 (ddd, 1H, $^3\text{J} = 7.5$ Hz, $^4\text{J} = 1.9$ Hz, $^4\text{J} = 1.0$ Hz), 7.67 (t, 1H, $^3\text{J} = 7.9$ Hz), 7.91 (dd, 1H, $^3\text{J} = 8.4$ Hz, $^3\text{J} = 7.3$ Hz), 8.06 (t, 1H, $^4\text{J} = 1.8$ Hz), 8.10 (d, 1H, $^3\text{J} = 8.0$ Hz), 8.17 (dt, 1H, $^3\text{J} = 8.0$ Hz, $^4\text{J} = 1.3$ Hz), 8.46 (d, 1H, $^3\text{J} = 7.8$ Hz), 8.67 (dd, 1H, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, $^4\text{J} = 0.8$ Hz), 8.71 (dd, 1H, $^3\text{J} = 7.3$ Hz, $^4\text{J} = 1.0$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 28.4 (CH_3), 76.7 (C_q), 122.1 (C_q), 123.0 (C_q), 128.2 (CH), 129.3 (C_q), 129.4 (CH), 130.1 (CH), 130.4 (CH), 130.8 (C_q), 131.0 (C_q), 131.3 (CH), 131.7 (CH), 132.6 (CH), 133.2 (CH), 133.9 (CH), 134.8 (C_q), 135.2 (C_q), 163.58 (C=O), 163.62 (C=O), 203.2 (C=O); *HRMS* (*ESI MS*) *m/z*: theor: 438.0335 found: 438.0338 ((M+H)⁺ detected).

2-(3-(2-Hydroxy-2-methylpropanoyl)phenyl)-6-morpholino-1H-benzo[de]isoquinoline-1,3(2H)-dione (29a).



A mixture of 6-bromo-2-(3-(2-hydroxy-2-methylpropanoyl)phenyl)-1H-benzo[de]isoquinoline-1,3(2H)-dione (0.25 g, 0.57 mmol, $M = 438.27$ g/mol) and morpholine (0.15 mL, 149.1 mg, 1.71 mmol, 3 eq., $M = 87.12$ g/mol, $d = 1.007$) in 2-ethoxyethanol (2 mL) was stirred at reflux temperature for 16 h. After cooling, the solvent was removed under reduced pressure using a rotary evaporator. The obtained residue was poured into the water leading to the formation of a yellow precipitate. The solid was collected by filtration, washed with water to afford the pure product as yellow solid (252 mg, 0.57 mmol, 99 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 1.66 (s, 6H), 3.32 (t, 4H, $^3J = 4.3$ Hz), 3.95 (bs, 1H), 4.06 (t, 4H, $^3J = 4.1$ Hz), 7.29 (d, 1H, $^3J = 8.3$ Hz), 7.54 (d, 1H, $^3J = 7.8$ Hz), 7.66 (t, 1H, $^3J = 7.9$ Hz), 7.77 (t, 1H, $^3J = 7.9$ Hz), 8.05 (bs, 1H), 8.16 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 8.51 (d, 1H, $^3J = 8.3$ Hz), 8.59 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 8.65 (d, 1H, $^3J = 7.0$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 28.4 (CH_3), 53.4 (CH_2), 66.9 (CH_2), 76.6 (C_q), 115.0 (CH), 116.8 (C_q), 123.2 (C_q), 125.9 (CH), 126.2 (C_q), 129.3 (CH), 129.9 (CH), 130.3 (C_q), 130.6 (CH), 130.7 (CH), 131.7 (CH), 133.1 (CH), 133.4 (CH), 134.7 (C_q), 135.7 (C_q), 156.2 (C_q), 163.9 (C=O), 164.4 (C=O), 203.4 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 445.1758 found: 445.1759 ((M+H) $^+$ detected).

6-(Hexylamino)-2-(3-(2-hydroxy-2-methylpropanoyl)phenyl)-1H-benzo[de]isoquinoline-1,3(2H)-dione (29b).

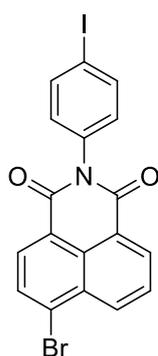


A mixture of 6-bromo-2-(3-(2-hydroxy-2-methylpropanoyl)phenyl)-1H-benzo[de]isoquinoline-1,3(2H)-dione (0.25 g, 0.57 mmol, $M = 438.27$ g/mol) and hexylamine (0.22 mL, 173.2 mg, 1.71 mmol, 3 eq., $M = 101.19$ g/mol, $d = 0.773$) in 2-ethoxyethanol (2 mL) was stirred at reflux temperature for 16 h. After cooling, the solvent was removed under reduced pressure using a rotary evaporator. The obtained residue was diluted with water and the crude product was extracted with CH_2Cl_2 . The combined organic layers were washed with water and dried over MgSO_4 . The solvent was removed under reduced pressure using a rotary evaporator. The crude product was purified by column chromatography on silica gel

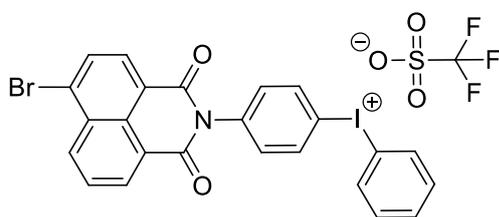
(CH₂Cl₂/AcOEt: 9/1) to provide a yellow solid (160mg, 0.35 mmol, 61 % yield). ¹H NMR (CDCl₃) δ(ppm): 0.92 (t, 3H, ³J = 6.5 Hz), 1.37 (m, 4H), 1.50 (quint, 2H, ³J = 7.3 Hz), 1.63 (s, 6H), 1.81 (quint, 2H, ³J = 7.3 Hz), 3.40 (m, 2H), 4.07 (bs, 1H), 5.56 (bs, 1H), 6.73 (d, 1H, ³J = 8.5 Hz), 7.53 (d, 1H, ³J = 7.8 Hz), 7.60 (t, 2H, ³J = 7.9 Hz), 8.06 (bs, 1H), 8.10 (d, 1H, ³J = 8.0 Hz), 8.17 (d, 1H, ³J = 8.3 Hz), 8.47 (d, 1H, ³J = 8.5 Hz), 8.58 (d, 1H, ³J = 7.3 Hz); ¹³C NMR (CDCl₃) δ(ppm): 14.0 (CH₃), 22.5 (CH₂), 26.8 (CH₂), 28.4 (CH₃), 28.8 (CH₂), 31.5 (CH₂), 43.7 (CH₂), 76.6 (C_q), 104.4 (CH), 109.5 (C_q), 120.2 (C_q), 122.9 (C_q), 124.6 (CH), 126.6 (CH), 129.1 (CH), 129.6 (CH), 130.3 (C_q), 130.6 (CH), 131.6 (CH), 133.5 (CH), 134.5 (C_q), 135.0 (CH), 136.1 (C_q), 150.0 (C_q), 164.0 (C=O), 164.7 (C=O), 203.5 (C=O); HRMS (ESI MS) m/z: theor: 459.2278 found: 459.2279 ((M+H)⁺ detected).

A.2.e Synthesis of Iod derivative

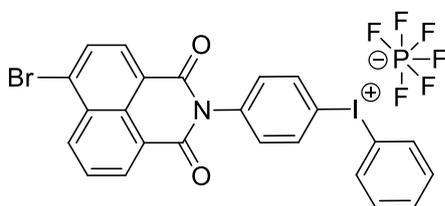
4-Bromo-N-(p-iodophenyl)-1,8-naphthalimide (**30**).



A mixture of 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride (0.6 g, 2.17mmol, M = 277.07 g/mol), 4-iodoaniline (949 mg, 4.33 mmol, 2 eq., M = 219.02 g/mol) and imidazole (2.95 g, 43.31 mmol, 20 eq., M = 68.08 g/mol) in CH₂Cl₂ (18 mL) was stirred at reflux temperature for 3 h. After cooling, the solvent was removed under reduced pressure using a rotary evaporator. The crude product was taken up in absolute ethanol and the resulting suspension was sonicated for 15 min. The suspension was filtered and washed with ethanol to provide the pure product as white solid (857 mg, 1.79 mmol, 83 % yield). ¹H NMR (CDCl₃) δ(ppm): 7.08 (d, 1H, J = 8.6 Hz), 7.90 (m, 3H), 8.10 (d, 1H, ³J = 7.8 Hz), 8.47 (d, 1H, ³J = 7.8 Hz), 8.66 (dd, 1H, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 1.1 Hz), 8.71 (dd, 1H, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.0 Hz); ¹³C NMR (CDCl₃) δ(ppm): 94.6 (C_q), 122.1 (C_q), 123.0 (C_q), 128.2 (CH), 129.3 (C_q), 130.6 (CH), 130.85 (C_q), 130.93 (C_q), 131.3 (CH), 131.7 (CH), 132.6 (CH), 133.8 (CH), 134.8 (C_q), 138.6 (CH), 163.50 (C=O), 163.54 (C=O); HRMS (ESI MS) m/z: theor: 477.8934 found: 477.8933 ((M+H)⁺ detected).

(4-(6-Bromo-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-yl)phenyl)(phenyl)iodonium trifluoromethanesulfonate (31).

4-Bromo-*N*-(*p*-iodophenyl)-1,8-naphthalimide (0.2 g, 0.42 mmol, $M = 478.08$ g/mol), *m*-CPBA (77 %, 103 mg, 0.46 mmol, 1.1 eq., $M = 172.57$ g/mol) and benzene (0.04 mL, 35.9 mg, 0.46 mmol, 1.1 eq., $M = 78.11$ g/mol, $d = 0.876$) were introduced in CH_2Cl_2 (5 mL). Trifluoromethanesulfonic acid (0.07 mL, 125.6 mg, 0.84 mmol, 2 eq., $M = 150.08$ g/mol, $d = 1.7$) was added dropwise, then the mixture was stirred at room temperature for 1 h 30. Diethyl ether (10 mL) was introduced and the resulting precipitate was filtered and washed with diethyl ether to provide the pure product as grey solid (206 mg, 0.29 mmol, 70 % yield). $^1\text{H NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) $\delta(\text{ppm})$: 7.68 (t, 2H, $^3J = 7.8$ Hz), 7.73 (d, 2H, $^3J = 8.7$ Hz), 7.82 (t, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 8.06 (dd, 1H, $^3J = 8.4$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz), 8.26 (d, 1H, $^3J = 7.8$ Hz), 8.43 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 8.47 (dd, 2H, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz), 8.53 (d, 2H, $^3J = 8.7$ Hz), 8.65 (dd, 1H, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz), 8.69 (dd, 1H, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz); $^{19}\text{F NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) $\delta(\text{ppm})$: -78.84 (s, 3F); $^{13}\text{C NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) $\delta(\text{ppm})$: 114.1 (C_q), 115.2 (C_q), 123.8 (C_q), 124.6 (C_q), 129.6 (CH), 130.3 (C_q), 130.7 (C_q), 131.6 (C_q), 132.1 (CH), 132.5 (CH), 132.8 (CH), 133.4 (CH), 134.0 (CH), 134.2 (CH), 134.3 (CH), 136.9 (CH), 137.2 (CH), 141.5 (C_q), 164.08 (C=O), 164.14 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 553.9247 found: 553.9252 ((M-TfO⁻)⁺ detected).

(4-(6-Bromo-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-yl)phenyl)(phenyl)iodonium hexafluorophosphate (32).

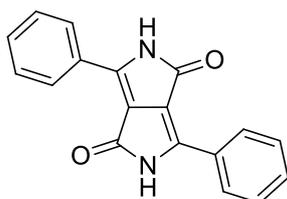
A mixture of (4-(6-bromo-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-yl)phenyl)(phenyl)iodonium trifluoromethanesulfonate (150 mg, 0.21 mmol, $M = 704.25$ g/mol) and NaPF_6 (214.6 mg, 1.28 mmol, 6 eq., $M = 167.95$ g/mol) in CH_3CN (3 mL) was stirred at room temperature for 24 h. The solvent was removed under reduced pressure using a rotary evaporator and the residue was poured into the water. The precipitate was collected by filtration and washed with water to afford the pure compound as grey solid (138 mg, 0.20 mmol, 94 % yield). $^1\text{H NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) $\delta(\text{ppm})$:

7.69 (t, 2H, $^3J = 7.8$ Hz), 7.75 (d, 2H, $^3J = 8.7$ Hz), 7.84 (tt, 1H, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz), 8.05 (dd, 1H, $^3J = 8.5$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz), 8.25 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz), 8.42 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz), 8.48 (dd, 2H, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 8.54 (d, 2H, $^3J = 8.8$ Hz), 8.65 (dd, 1H, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 8.69 (dd, 1H, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz); $^{19}\text{F NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) $\delta(\text{ppm})$: -72.46 (d, 6F, $^1J = 707.1$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) $\delta(\text{ppm})$: 113.9 (C_q), 115.0 (C_q), 123.8 (C_q), 124.5 (C_q), 129.6 (CH), 130.3 (C_q), 130.8 (C_q), 131.6 (C_q), 132.1 (CH), 132.5 (CH), 132.8 (CH), 133.6 (CH), 134.18 (CH), 134.24 (CH), 134.5 (CH), 136.9 (CH), 137.3 (CH), 141.6 (C_q), 164.08 (C=O), 164.13 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 553.9247 found: 553.9255 ((M-TfO)⁺ detected).

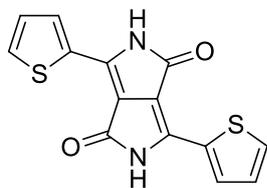
A.3 Synthesis of diketopyrrolopyrrole derivatives

A.3.a Synthesis of one-component type II derivatives

3,6-Diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (**33a**).

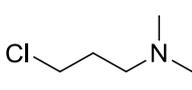


Tert-amyl alcohol (40 mL), sodium (1.15 g, 50.0 mmol, 5 eq., $M = 23$ g/mol) and a catalytic amount of iron (III) chloride were introduced in a three-neck round bottom flask under an argon atmosphere then the mixture was refluxed until sodium was completely reacted. The reaction was cooled to 90 °C and benzonitrile (2.37 g, 2.37 mL, 23.0 mmol, 2.3 eq., $M = 103.12$ g/mol, $d = 1$) was added with a syringe. The mixture was heated to 110 °C and diisopropyl succinate (2.02 g, 2.1 mL, 10.0 mmol, $M = 202.25$ g/mol, $d = 0.99$) was added dropwise. After 16 h of reaction at 110 °C, the mixture was cooled at room temperature and a solution of water/methanol/acetic acid (1/1/1) (100 mL) was added. The resulting suspension was refluxed for few minutes then cooled to 30 °C. The obtained solid precipitate was filtered, washed several times with hot water and methanol and dried under vacuum to provide a red solid (1.44 g, 4.99 mmol, 50 % yield). $^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) $\delta(\text{ppm})$: 7.58 (m, 6H), 8.49 (m, 4H), 11.35 (s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) $\delta(\text{ppm})$: 110.7 (C_q), 127.7 (C_q), 127.7 (CH), 129.1 (CH), 131.9 (CH), 144.1 (C_q), 162.5 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor C₁₈H₁₃N₂O₂: 289.0972 found: 289.0973 ((M+H)⁺ detected).

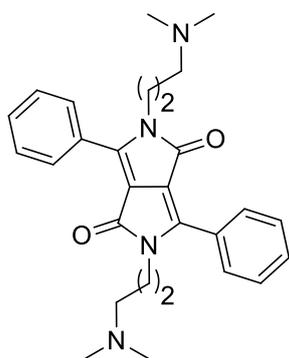
3,6-Di(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (33b).

Tert-amyl alcohol (40 mL), sodium (1.15 g, 50.0 mmol, 5 eq., $M = 23$ g/mol) and a catalytic amount of iron (III) chloride were introduced in a three-neck round bottom flask under argon atmosphere then the mixture was refluxed until sodium was completely reacted. The reaction was cooled to 90 °C and thiophene-2-carbonitrile (2.51 g, 2.14 mL, 23.0 mmol, 2.3 eq., $M = 109.15$ g/mol, $d = 1.172$) was added with a syringe. The mixture was heated to 110 °C and diisopropyl succinate (2.02 g, 2.1 mL, 10.0 mmol, $M = 202.25$ g/mol, $d = 0.99$) was added dropwise. After 16 h of reaction at 110 °C, the mixture was cooled at room temperature and a solution of water/methanol/acetic acid (1/1/1) (100 mL) was added. The resulting suspension was refluxed for few minutes then cooled to 30 °C. The obtained solid precipitate was filtered, washed several times with hot water and methanol and dried under vacuum to provide a dark red solid (2.71 g, 9.02 mmol, 90 % yield). $^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) $\delta(\text{ppm})$: 7.30 (t, 2H, $^3J = 4.4$ Hz), 7.96 (d, 2H, $^3J = 5.0$ Hz), 8.21 (d, 2H, $^3J = 3.8$ Hz), 11.24 (s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) $\delta(\text{ppm})$: 108.5 (C_q), 128.7 (CH), 130.8 (C_q), 131.3 (CH), 132.7 (CH), 136.1 (C_q), 161.6 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$: 301.0100 found: 301.0101 ((M+H) $^+$ detected).

3-Chloro-*N,N*-dimethylpropylamine (R₃Cl).

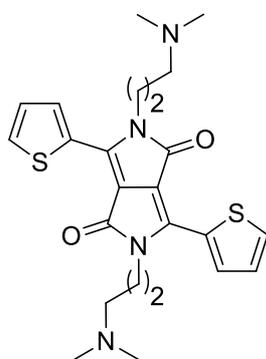
 A mixture of 3-chloro-*N,N*-dimethylpropylamine hydrochloride (10.0 g, 63.3 mmol, $M = 158.07$ g/mol) and NaOH (2.78 g, 69.6 mmol, $M = 40.0$ g/mol) in water (6.4 mL) was stirred at 50 °C for 2 h. After cooling at room temperature, the crude product was extracted with diethyl ether. The combined organic layers were washed with water and dried over MgSO_4 . The solvent was removed under reduced pressure using a rotary evaporator to provide the pure product as white oil (4.98 g, 40.95 mmol, 65 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 1.92 (quint, 2H, $^3J = 6.8$ Hz), 2.22 (s, 6H), 2.40 (t, 2H, $^3J = 7.0$ Hz), 3.59 (t, 2H, $^3J = 6.7$ Hz).

2,5-Bis(3-(dimethylamino)propyl)-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (34a).



3,6-Diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (1.5 g, 5.2 mmol, $M = 288.3$ g/mol) was dissolved in anhydrous DMF (50 mL) under argon atmosphere. NaH (60 % in mineral oil, 520 mg, 13.0 mmol, 2.5 eq., $M = 24$ g/mol) was added in small fractions then the mixture was stirred until the extinction of boiling (15 min). 3-Chloro-*N,N*-dimethylpropylamine (1.58 g, 1.69 mL, 13.0 mmol, 2.5 eq., $M = 121.61$ g/mol, $d = 0.937$) was added dropwise followed by KI (216 mg, 1.3 mmol, 0.25 eq., $M = 166$ g/mol). The mixture was heated at 140 °C for 16 h. The resulting solution was cooled at room temperature and a maximum of DMF was removed using a rotary evaporator under vacuum. The obtained residue was diluted with CH_2Cl_2 and washed with water. The organic layer was dried over MgSO_4 and the solvent was removed using a rotary evaporator under vacuum. The crude product was purified by column chromatography on silica gel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}/\text{NEt}_3$: 9/1/0.1) to provide a red solid (1.1 g, 2.40 mmol, 46 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 1.78 (quint, 4H, $^3J = 7.4$ Hz), 2.14 (s, 12H), 2.26 (t, 4H, $^3J = 7.1$ Hz), 3.81 (t, 4H, $^3J = 7.6$ Hz), 7.53 (m, 6H), 7.81 (m, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 27.4 (CH_2), 40.2 (CH_2), 45.2 (CH_3), 56.8 (CH_2), 109.7 (C_q), 128.1 (C_q), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 131.2 (CH), 148.5 (C_q), 162.7 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 459.2755 found: 459.2754 ((M+H)⁺ detected).

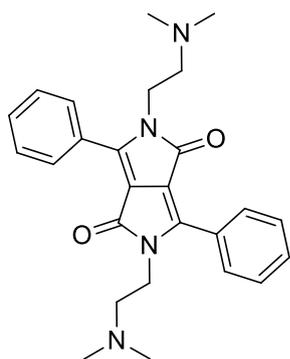
2,5-Bis(3-(dimethylamino)propyl)-3,6-di(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (34b).



3,6-Di(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (1.0 g, 3.33 mmol, $M = 300.36$ g/mol) was dissolved in anhydrous DMF (34 mL) under argon atmosphere. NaH (60 % in mineral oil, 333 mg, 8.32 mmol, 2.5 eq., $M = 24$ g/mol) was added in small fractions then the mixture was stirred until the extinction of boiling (15 min). 3-Chloro-*N,N*-dimethylpropylamine (1.01 g, 1.08 mL, 8.32 mmol, 2.5 eq., $M = 121.61$ g/mol, $d = 0.937$) was added dropwise followed by KI (138.2 mg, 0.83 mmol, 0.25 eq., $M = 166$ g/mol). The mixture was heated at 140 °C for 16 h. The resulting solution was cooled at room

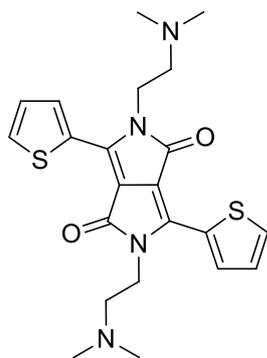
temperature and a maximum of DMF was removed using a rotary evaporator under vacuum. The obtained residue was diluted with CH₂Cl₂ and washed with water. The organic layer was dried over MgSO₄ and the solvent was removed using a rotary evaporator under vacuum. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (CH₂Cl₂/EtOH/NEt₃: 9/1/0.1) to provide a dark purple solid (473 mg, 1.0 mmol, 30 % yield). ¹H NMR (CDCl₃) δ(ppm): 1.95 (quint, 4H, ³J = 7.5 Hz), 2.27 (s, 12H), 2.45 (t, 4H, ³J = 7.3 Hz), 4.15 (t, 4H, ³J = 7.7 Hz), 7.29 (dd, 2H, ³J = 5.0 Hz, ³J = 4.0 Hz), 7.65 (dd, 2H, ³J = 5.0 Hz, ⁴J = 1.0 Hz), 8.89 (dd, 2H, ³J = 3.9 Hz, ⁴J = 1.0 Hz); ¹³C NMR (CDCl₃) δ(ppm): 27.9 (CH₂), 40.4 (CH₂), 45.4 (CH₃), 56.9 (CH₂), 107.7 (C_q), 128.7 (CH), 129.6 (C_q), 130.8 (CH), 135.2 (CH), 140.0 (C_q), 161.4 (C=O); HRMS (ESI MS) m/z: theor: 471.1883 found: 471.1884 ((M+H)⁺ detected).

2,5-Bis(2-(dimethylamino)ethyl)-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (35a).



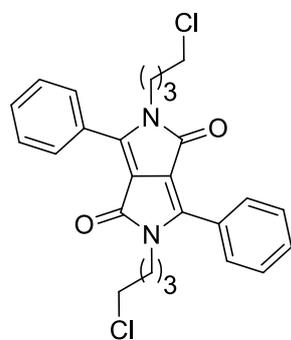
3,6-Diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (0.25 g, 0.87 mmol, M = 288.3 g/mol) was dissolved in anhydrous DMF (8 mL) under argon atmosphere. NaH (60 % in mineral oil, 173.4 mg, 4.3 mmol, 5 eq., M = 24 g/mol) was added in small fractions then the mixture was stirred until the extinction of boiling (15 min). The mixture was cooled with an ice/water bath then 2-chloro-*N,N*-dimethylethylamine hydrochloride (312.3 mg, 2.16 mmol, 2.5 eq., M = 144.04 g/mol) was added dropwise followed by KI (36 mg, 0.22 mmol, 0.25 eq., M = 166 g/mol). The mixture was heated at 60 °C for 16 h. The resulting solution was cooled at room temperature and a maximum of DMF was removed using a rotary evaporator under vacuum. The obtained residue was diluted with CH₂Cl₂ and washed with water. The organic layer was dried over MgSO₄ and the solvent was removed using a rotary evaporator under vacuum. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (CH₂Cl₂/EtOH/NEt₃: 9.5/0.5/0.1) to provide a red/orange solid (80 mg, 0.19 mmol, 21 % yield). ¹H NMR (CDCl₃) δ(ppm): 2.17 (s, 12H), 2.51 (t, 4H, ³J = 6.8 Hz), 3.88 (t, 4H, ³J = 6.8 Hz), 7.52 (m, 6H), 7.82 (m, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ(ppm): 40.0 (CH₂), 45.6 (CH₃), 57.9 (CH₂), 109.9 (C_q), 128.3 (C_q), 128.9 (CH), 129.1 (CH), 131.3 (CH), 148.8 (C_q), 162.9 (C=O); HRMS (ESI MS) m/z: theor: 431.2442 found: 431.2441 ((M+H)⁺ detected).

2,5-Bis(2-(dimethylamino)ethyl)-3,6-di(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (35b).



3,6-Di(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (0.5 g, 1.66 mmol, $M = 300.36$ g/mol) was dissolved in anhydrous DMF (16 mL) under argon atmosphere. NaH (60 % in mineral oil, 499.4 mg, 12.5 mmol, 7.5 eq., $M = 24$ g/mol) was added in small fractions then the mixture was stirred until the extinction of boiling (15 min). The mixture was cooled with an ice/water bath then 2-chloro-*N,N*-dimethylethylamine hydrochloride (1.2 g, 8.32 mmol, 5 eq., $M = 144.04$ g/mol) was added dropwise followed by KI (69.1 mg, 0.42 mmol, 0.25 eq., $M = 166$ g/mol). The solution was heated at 60 °C for 16 h. The resulting solution was cooled at room temperature and a maximum of DMF was removed using a rotary evaporator under vacuum. The obtained residue was diluted with CH_2Cl_2 and washed with water. The organic layer was dried over MgSO_4 and the solvent was removed using a rotary evaporator under vacuum. The crude product was purified by column chromatography on silica gel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}/\text{NEt}_3$: 9.5/0.5/0.1) to provide a dark purple solid (329 mg, 0.74 mmol, 45 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 2.36 (s, 12H), 2.65 (t, 4H, $^3\text{J} = 7.8$ Hz), 4.24 (t, 4H, $^3\text{J} = 7.8$ Hz), 7.30 (dd, 2H, $^3\text{J} = 4.9$ Hz, $^3\text{J} = 4.0$ Hz), 7.66 (dd, 2H, $^3\text{J} = 5.0$ Hz, $^4\text{J} = 0.9$ Hz), 8.86 (dd, 2H, $^3\text{J} = 3.9$ Hz, $^4\text{J} = 1.0$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 40.3 (CH_2), 45.7 (CH_3), 57.9 (CH_2), 107.8 (C_q), 128.7(CH), 129.5 (C_q), 130.8 (CH), 135.1 (CH), 140.0 (C_q), 161.3 ($\text{C}=\text{O}$); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 453.1570 found: 453.1571 (($\text{M}+\text{H}$) $^+$ detected).

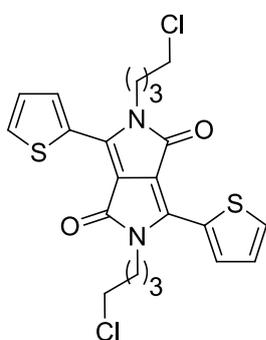
2,5-Bis(4-chlorobutyl)-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (36a).



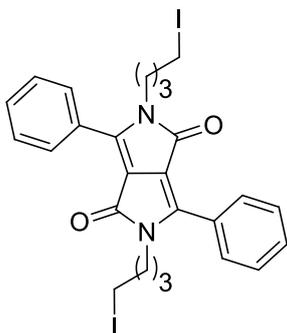
3,6-Diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (0.5 g, 1.73 mmol, $M = 288.3$ g/mol) was dissolved in anhydrous DMF (20 mL) under argon atmosphere. NaH (60 % in mineral oil, 173.4 mg, 4.34 mmol, 2.5 eq., $M = 24$ g/mol) was added in small fractions then the mixture was stirred until the extinction of boiling (15 min). 1-Chloro-4-iodobutane (947.1 mg, 0.53 mL, 4.34 mmol, 2.5 eq., $M = 218.46$ g/mol, $d = 1.785$) was added dropwise and all the mixture was heated at 60 °C for 16 h. The resulting solution was cooled at room temperature and a maximum of DMF was removed using a rotary

evaporator under vacuum. The obtained residue was diluted with CH_2Cl_2 and washed with water. The organic layer was dried over MgSO_4 and the solvent was removed using a rotary evaporator under vacuum. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (CH_2Cl_2) to provide an orange solid (388 mg, 0.83 mmol, 48 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 1.75 (m, 8H), 3.47 (t, 4H, $J = 6.1$ Hz), 3.81 (t, 4H, $J = 6.9$ Hz), 7.55 (m, 6H), 7.81 (m, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 26.7 (CH_2), 29.6 (CH_2), 40.9 (CH_2), 44.2 (CH_2), 109.7 (C_q), 128.0 (C_q), 128.6 (CH), 129.0 (CH), 131.3 (CH), 148.4 (C_q), 162.6 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 469.1444 found: 469.1443 ((M+H)⁺ detected).

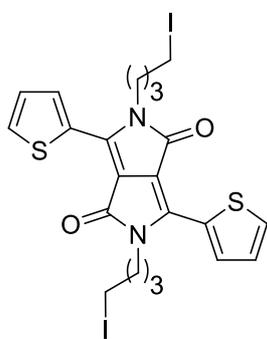
2,5-Bis(4-chlorobutyl)-3,6-di(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (36b).



3,6-Di(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (1.5 g, 4.99 mmol, $M = 300.36$ g/mol) was dissolved in anhydrous DMF (50 mL) under argon atmosphere. NaH (60 % in mineral oil, 499.4 mg, 12.49 mmol, 2.5 eq., $M = 24$ g/mol) was added in small fractions then the mixture was stirred until the extinction of boiling (15 min). 1-Chloro-4-iodobutane (2.73 g, 1.53 mL, 12.49 mmol, 2.5 eq., $M = 218.46$ g/mol, $d = 1.785$) was added dropwise and the mixture was heated at 60 °C for 16 h. The resulting solution was cooled at room temperature and a maximum of DMF was removed using a rotary evaporator under vacuum. The residue was poured onto water. The obtained precipitate was collected by filtration and washed with water, few milliliters of cold ethanol and pentane to afford a dark purple powder. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (CHCl_3) to provide a dark purple solid (1.8 g, 3.74 mmol, 75 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 1.93 (m, 8H), 3.59 (t, 4H, $J = 5.9$ Hz), 4.15 (t, 4H, $J = 6.9$ Hz), 7.31 (dd, 2H, $^3J = 5.0$ Hz, $^3J = 4.1$ Hz), 7.67 (dd, 2H, $^3J = 5.0$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 8.91 (dd, 2H, $^3J = 3.9$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 27.5 (CH_2), 29.8 (CH_2), 41.2 (CH_2), 44.4 (CH_2), 107.7 (C_q), 128.8 (CH), 129.5 (C_q), 130.9 (CH), 135.4 (CH), 140.0 (C_q), 161.4 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 481.0573 found: 481.0569 ((M+H)⁺ detected).

2,5-Bis(4-iodobutyl)-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (38a).

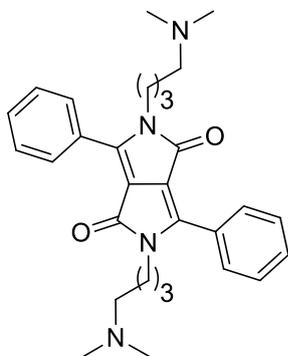
A mixture of 2,5-bis(4-chlorobutyl)-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (0.5 g, 1.07 mmol, $M = 469.4$ g/mol) and NaI (1.6 g, 10.65 mmol, 10 eq., $M = 149.89$ g/mol) in acetone (10 mL) was heated at reflux temperature for 24 h. The resulting solution was cooled at room temperature and the solvent was removed using a rotary evaporator under vacuum. The obtained residue was diluted with CH_2Cl_2 then washed with saturated $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ and water. The organic layer was dried over MgSO_4 and the solvent was removed using a rotary evaporator under vacuum to provide the pure product as a red solid (589 mg, 0.9 mmol, 85 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 1.75 (m, 8H), 3.11 (t, 4H, $^3J = 6.5$ Hz), 3.80 (t, 4H, $^3J = 7.0$ Hz), 7.55 (m, 6H), 7.81 (m, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 5.6 (CH_2), 30.2 (CH_2), 30.5 (CH_2), 40.6 (CH_2), 109.7 (C_q), 128.0 (C_q), 128.6 (CH), 129.1 (CH), 131.3 (CH), 148.4 (C_q), 162.6 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 653.0157 found: 653.0161 ((M+H)⁺ detected).

2,5-Bis(4-iodobutyl)-3,6-di(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (38b).

A mixture of 2,5-bis(4-chlorobutyl)-3,6-di(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (1.0 g, 2.08 mmol, $M = 481.46$ g/mol) and NaI (3.11 g, 20.8 mmol, 10 eq., $M = 149.89$ g/mol) in a mixture acetone/chloroform (2/1) (150 mL) was heated at reflux temperature for 5 days. The resulting solution was cooled at room temperature and the solvent was removed using a rotary evaporator under vacuum. The obtained residue was diluted with CH_2Cl_2 then washed with saturated $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ and water. The organic layer was dried over MgSO_4 and the solvent was removed using a rotary evaporator under vacuum to provide the pure product as a purple solid (1.087 g, 1.64 mmol, 79 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 1.93 (m, 8H), 3.24 (t, 4H, $^3J = 6.7$ Hz), 4.14 (t, 4H, $^3J = 7.2$ Hz), 7.31 (dd, 2H, $^3J = 4.7$ Hz, $^3J = 4.2$ Hz), 7.67 (dd, 2H, $^3J = 5.0$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz), 8.91 (dd, 2H, $^3J = 3.8$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 5.6 (CH_2), 30.7 (CH_2), 30.9 (CH_2), 40.9 (CH_2), 107.7 (C_q), 128.8 (CH), 129.5 (C_q), 130.9 (CH), 135.4

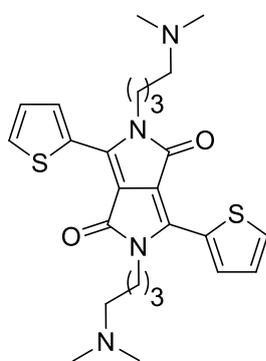
(CH), 140.0 (C_q), 161.3 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z**: theor: 664.9285 found: 664.9293 ((M+H)⁺ detected).

2,5-Bis(4-(dimethylamino)butyl)-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (37a).



In a sealed flask, 2,5-bis(4-iodobutyl)-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (0.5 g, 0.77 mmol, M = 652.31 g/mol) was dissolved in anhydrous THF (10 mL) under argon atmosphere. Dimethylamine (2 M in THF, 1.91 mL, 3.83 mmol, 5 eq., M = 45.08 g/mol) was added then the mixture was heated at 60 °C for 4 h. The solution was cooled at room temperature and a second fraction of dimethylamine (2 M in THF, 1.91 mL, 3.83 mmol, 5 eq., M = 45.08 g/mol) was added. The mixture was heated at 60 °C for 2 h. The resulting solution was cooled at room temperature and the solvent was removed using a rotary evaporator under vacuum. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (CHCl₃/MeOH: 9/1 to CHCl₃/MeOH/NEt₃: 9/1/0.1) to provide an orange solid (160 mg, 0.33 mmol, 43 % yield). **¹H NMR (CDCl₃) δ(ppm)**: 1.41 (quint, 4H, ³J = 7.5 Hz), 1.62 (quint, 4H, ³J = 7.6 Hz), 2.15 (s, 12H), 2.18 (t, 4H, ³J = 7.6 Hz), 3.79 (t, 4H, ³J = 7.5 Hz), 7.53 (m, 6H), 7.82 (m, 4H); **¹³C NMR (CDCl₃) δ(ppm)**: 24.9 (CH₂), 27.3 (CH₂), 41.7 (CH₂), 45.4 (CH₃), 59.0 (CH₂), 109.8 (C_q), 128.2 (C_q), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 131.1 (CH), 148.4 (C_q), 162.7 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z**: theor: 487.3068 found: 487.3064 ((M+H)⁺ detected).

2,5-Bis(4-(dimethylamino)butyl)-3,6-di(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (37b).

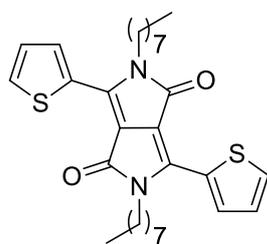


In a sealed flask, 2,5-bis(4-iodobutyl)-3,6-di(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (1.0 g, 1.51 mmol, M = 664.36 g/mol) was dissolved in anhydrous THF (20 mL) under argon atmosphere. Dimethylamine (2 M in THF, 3.76 mL, 7.53 mmol, 5 eq., M = 45.08 g/mol) was added then the mixture was heated at 60 °C for 4 h. The solution was cooled at room temperature and a second fraction of dimethylamine (2 M in THF, 3.76 mL, 7.53 mmol, 5 eq., M = 45.08 g/mol) was added. The mixture was heated at 60 °C for 2 h. The resulting solution was cooled at room temperature and the solvent was

removed using a rotary evaporator under vacuum. The crude product was purified by column chromatography on silica gel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NEt}_3$: 9/1/0.1) to provide a dark purple solid (457 mg, 0.92 mmol, 61 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 1.61 (quint, 4H, $^3\text{J} = 7.5$ Hz), 1.79 (quint, 4H, $^3\text{J} = 7.7$ Hz), 2.24 (s, 12H), 2.35 (t, 4H, $^3\text{J} = 7.5$ Hz), 4.12 (t, 4H, $^3\text{J} = 7.7$ Hz), 7.29 (dd, 2H, $^3\text{J} = 5.0$ Hz, $^3\text{J} = 3.9$ Hz), 7.65 (dd, 2H, $^3\text{J} = 5.0$ Hz, $^4\text{J} = 1.1$ Hz), 8.91 (dd, 2H, $^3\text{J} = 3.9$ Hz, $^4\text{J} = 1.1$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 24.8 (CH_2), 27.9 (CH_2), 41.9 (CH_2), 45.3 (CH_3), 59.1 (CH_2), 107.7 (C_q), 128.6 (CH), 129.7 (C_q), 130.7 (CH), 135.2 (CH), 140.0 (C_q), 161.4 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 499.2196 found: 499.2195 ((M+H) $^+$ detected).

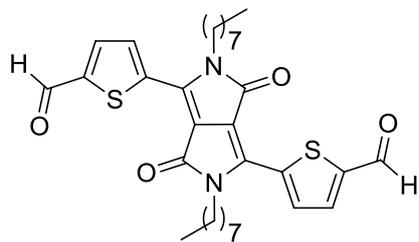
A.3.b Synthesis of acylphosphine oxide derivative

2,5-Dioctyl-3,6-di(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (**39**).



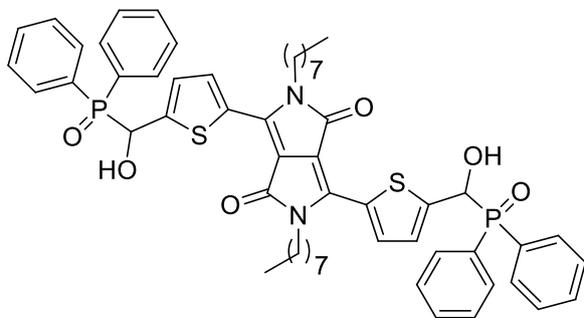
3,6-Di(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (2.0 g, 6.66 mmol, M = 300.36 g/mol) was dissolved in anhydrous DMF (70 mL) under argon atmosphere. NaH (60 % in mineral oil, 665.9 mg, 16.7 mmol, 2.5 eq., M = 24 g/mol) was added in small fractions then the mixture was stirred until the extinction of boiling (15 min). 1-Bromooctane (3.2 g, 2.9 mL, 16.7 mmol, 2.5 eq., M = 193.12 g/mol, d = 1.118) was added dropwise and the mixture was stirred at 140 °C for 16 h. The resulting solution was cooled at room temperature and a maximum of DMF was removed using a rotary evaporator under vacuum. The obtained residue was diluted with CH_2Cl_2 then washed with water. The organic layer was dried over MgSO_4 and the solvent was removed using a rotary evaporator under vacuum. The crude product was purified by column chromatography on silica gel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{pentane}$: 8/2) to provide a dark purple solid (2.27 g, 4.33 mmol, 65 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 0.88 (t, 6H, $^3\text{J} = 6.7$ Hz), 1.27 (m, 16H), 1.42 (quint, 4H, $^3\text{J} = 7.0$ Hz), 1.75 (quint, 4H, $^3\text{J} = 7.6$ Hz), 4.08 (t, 4H, $^3\text{J} = 7.9$ Hz), 7.29 (dd, 2H, $^3\text{J} = 5.0$ Hz, $^3\text{J} = 4.1$ Hz), 7.65 (dd, 2H, $^3\text{J} = 5.0$ Hz, $^4\text{J} = 0.9$ Hz), 8.93 (dd, 2H, $^3\text{J} = 3.9$ Hz, $^4\text{J} = 0.9$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 14.1 (CH_3), 22.6 (CH_2), 26.9 (CH_2), 29.17 (CH_2), 29.19 (CH_2), 29.9 (CH_2), 31.8 (CH_2), 42.2 (CH_2), 107.7 (C_q), 128.6 (CH), 129.8 (C_q), 130.6 (CH), 135.2 (CH), 140.0 (C_q), 161.4 (C=O); **HRMS (ESI MS) m/z** : theor: 525.2604 found: 525.2603 ((M+H) $^+$ detected).

5,5'-(2,5-Dioctyl-3,6-dioxo-2,3,5,6-tetrahydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-diyl)dithiophene-2-carbaldehyde (40).



In a 250 mL two-neck round bottom flask, 2,5-dioctyl-3,6-di(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2*H*,5*H*)-dione (2.0 g, 3.81 mmol, $M = 524.78$ g/mol) was dissolved in THF (100 mL) under argon atmosphere. The mixture was cooled at -20 °C. Lithium diisopropylamide (2 M in THF, 4.0 mL, 8.0 mmol, 2.1 eq., $M = 107.12$ g/mol) was added dropwise then the mixture was warmed up to 0 °C and stirred for 1h. After this time, 1-formylpiperidine (905.7 mg, 0.89 mL, 8.0 mmol, 2.1 eq., $M = 113.16$ g/mol, $d = 1.019$) was added dropwise then the mixture was stirred at 0 °C for 2 h. HCl 0.5 M (130 mL) was added to the resulting solution. The mixture was extracted with CH_2Cl_2 . The latter organic fraction was further washed with water. The organic layer was dried over MgSO_4 and the solvent was removed using a rotary evaporator under vacuum. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (CHCl_3) to provide a dark purple solid (1.06 g, 1.83 mmol, 48 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 0.88 (t, 6H, $^3J = 6.7$ Hz), 1.27 (m, 16H), 1.43 (quint, 4H, $^3J = 6.6$ Hz), 1.75 (quint, 4H, $^3J = 7.5$ Hz), 4.12 (t, 4H, $^3J = 7.7$ Hz), 7.89 (d, 2H, $^3J = 4.0$ Hz), 9.10 (d, 2H, $^3J = 3.9$ Hz), 10.04 (s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 14.1 (CH_3), 22.6 (CH_2), 26.8 (CH_2), 29.1 (CH_2), 29.2 (CH_2), 30.1 (CH_2), 31.7 (CH_2), 42.5 (CH_2), 110.8 (C_q), 136.1 (CH), 136.6 (C_q), 140.1 (C_q), 146.6 (C_q), 161.0 (C=O), 182.8 (CHO); **HRMS (ESI MS)** m/z : theor: 581.2502 found: 581.2501 ((M+H)⁺ detected).

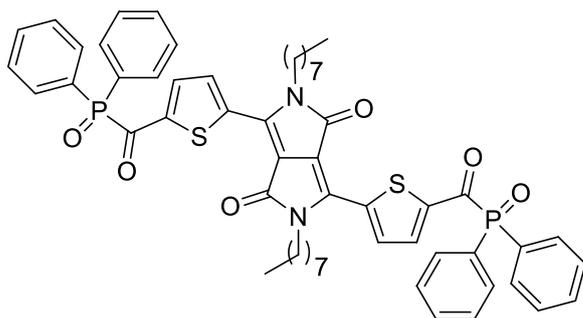
3,6-Bis(5-((diphenylphosphoryl)(hydroxy)methyl)thiophen-2-yl)-2,5-dioctylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2*H*,5*H*)-dione (41).



5,5'-(2,5-Dioctyl-3,6-dioxo-2,3,5,6-tetrahydropyrrolo-[3,4-c]pyrrole-1,4-diyl)dithiophene-2-carbaldehyde (0.4 g, 0.69 mmol, $M = 580.8$ g/mol) and diphenylphosphine oxide (348.1 mg, 1.72 mmol, 2.5 eq., $M = 202.19$ g/mol) was introduced in THF (8 mL). Triethylamine (0.24 mL, 1.72 mmol, 2.5 eq., $M = 101.19$ g/mol, $d = 0.726$) was added dropwise then the mixture was stirred at room temperature

for 3 h 30. The solvent was removed using a rotary evaporator under vacuum. Then the obtained residue was washed with acetonitrile and pentane to provide the pure product as a purple/pink solid (0.5 g, 0.51 mmol, 74 % yield). $^1\text{H NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TFA-d}$: 4/1) $\delta(\text{ppm})$: 0.89 (t, 6H, $^3\text{J} = 6.5$ Hz), 1.28 (m, 20H), 1.57 (bs, 4H), 3.88 (t, 4H, $^3\text{J} = 7.6$ Hz), 6.12 (d, 2H, $^3\text{J} = 5.5$ Hz), 7.01 (bs, 2H), 7.52 (m, 4H), 7.59 (m, 4H), 7.69 (m, 10H), 7.83 (m, 4H), 8.45 (d, 2H, $^3\text{J} = 3.3$ Hz); $^{31}\text{P NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TFA-d}$: 4/1) $\delta(\text{ppm})$: 37.77 (s, 2P); $^{13}\text{C NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TFA-d}$: 4/1) $\delta(\text{ppm})$: 14.0 (CH_3), 22.6 (CH_2), 26.6 (CH_2), 29.08 (CH_2), 29.09 (CH_2), 29.7 (CH_2), 31.7 (CH_2), 42.6 (CH_2), 70.1 (CH), 107.9 (C_q), 125.6 (m, C_q), 129.1 (m, CH), 129.6 (d, C_q , $\text{J} = 2.9$ Hz), 132.0 (d, CH, $\text{J} = 9.5$ Hz), 132.2 (d, CH, $\text{J} = 10.3$ Hz), 133.8 (m, CH), 135.8 (CH), 141.3 (C_q), 145.3 (d, C_q , $\text{J} = 5.9$ Hz), 161.8 (C=O); HRMS (ESI MS) m/z : theor: 985.3597 found: 985.3598 ((M+H) $^+$ detected).

3,6-Bis(5-((diphenylphosphoryl)carbonyl)thiophen-2-yl)-2,5-dioctylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (42).



A mixture of 3,6-bis(5-((diphenylphosphoryl)(hydroxy)methyl)thiophen-2-yl)-2,5-dioctylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (0.3 g, 0.3 mmol, $M = 985.18$ g/mol) and manganese dioxide (1.059 g, 12.18 mmol, 40 eq., $M = 86.94$ g/mol) in

CH_2Cl_2 (15 mL) was stirred at room temperature for 16 h. The obtained solution was filtered on celite and the solvent was removed using a rotary evaporator under vacuum. The residue was dissolved in diethyl ether and pentane was added to provoke the crystallization of the pure product as blue solid. The product was recovered by filtration (130 mg, 0.13 mmol, 44 % yield). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 0.86 (t, 6H, $^3\text{J} = 6.7$ Hz), 1.25 (m, 16H), 1.39 (quint, 4H, $^3\text{J} = 7.3$ Hz), 1.70 (quint, 4H, $^3\text{J} = 7.5$ Hz), 4.07 (t, 4H, $^3\text{J} = 7.7$ Hz), 7.53 (m, 8H), 7.61 (m, 4H), 7.93 (m, 8H), 8.95 (d, 2H, $^3\text{J} = 4.4$ Hz), 8.96 (d, 2H, $^3\text{J} = 4.4$ Hz); $^{31}\text{P NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 20.70 (s); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 14.1 (CH_3), 22.6 (CH_2), 26.7 (CH_2), 29.09 (CH_2), 29.10 (CH_2), 30.0 (CH_2), 31.7 (CH_2), 42.5 (CH_2), 111.4 (C_q), 128.8 (CH, $\text{J} = 11.7$ Hz), 129.7 (C_q), 131.9 (d, CH, $\text{J} = 9.5$ Hz), 132.8 (d, CH, $\text{J} = 2.2$ Hz), 136.7 (CH), 138.4 (C_q), 138.8 (CH), 140.2 (C_q), 146.4 (d, C_q , $\text{J} = 58.7$ Hz), 160.9 (C=O), 196.7 (d, C=O, $^1\text{J} = 86.6$ Hz); HRMS (ESI MS) m/z : theor: 1003.3104 found: 1003.3116 ((M+Na) $^+$ detected).

B UV-visible absorption spectroscopy

Spectroscopic techniques are based on the interaction between matter and electromagnetic radiation. Radiation consists of a beam of photons whose energy E depends on their frequency and wavelength.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

h : Planck's constant (6.62×10^{-34} J.s), λ : wavelength, ν : wave frequency and c : speed of light (2.99×10^8 m/s)

A spectroscopic measurement is possible only if the interaction between the matter and the photons leads to a change in energy, frequency or wavelength of the incident radiation. Once a sample absorbs a photon, its electrons undergo a transition from a lower-energy state to a higher energy state called excited state. The transition between the levels is possible if the photon energy is equal to the energy gap between the levels. In case of ultraviolet and visible radiations the possible transitions are between molecular bonding, non-bonding and anti-bonding orbitals that possess an energy gap between 125 and 650 KJ.mol^{-1} .

The spectrometer records the wavelength at which absorption of a certain radiation occurs. As a result, a plot of absorbance (A) versus wavelength is obtained. Thanks to Beer-Lambert law (*i.e.* $A = \epsilon lc$) it is possible to calculate the molar absorptivity ϵ that can be useful to compare spectra of different compounds determining the relative strength of each molecule as chromophore.

The UV-Visible spectra were recorded in a UV-Visible spectrometer JASCO V730.

C Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Infrared spectroscopy (IR) is an analytic technique largely employed to characterize the structure of organic molecules. Indeed, most of these molecules are able to absorb light in the IR region of the electromagnetic spectrum. This absorption corresponds specifically to the natural vibration of the bonds between the atoms that constitute the molecule. IR techniques are particularly useful in the study of polymerization and photopolymerization reactions since generally they proceed through the modification of the

molecule's structure such as rupture of double bonds or ring-opening that are easily recognisable in the IR spectrum.

Fourier Transform IR spectroscopy uses a Michelson interferometer to modulate the wavelength from a broadband IR source. The analysis of the obtained signal is processed by Fourier transform to obtain a single-beam IR spectrum. FTIR technique improves the signal-to-noise ratio and the resolution of the signal; moreover, the results can be collected in a faster way compared to traditional IR technique allowing the control of fast reactions.

Real-Time IR Spectroscopy (RT-FTIR) is a valuable technique to follow polymerization reaction. Indeed, the possibility to record several spectra in a short period of time ($t < \text{second}$) allows monitoring the change in the FTIR spectrum due to the modification of atoms bonds. For instance, to follow a photo polymerization reaction by RT-FTIR, the sample is irradiated at the same time by UV-visible light, responsible of the polymerization, and IR light to collect several IR spectra. The reaction is followed-up by continuous monitoring the progressive disappearance of the peak relative to acrylate functions of the monomers. RT-FTIR spectra are plotted as 3D surfaces that show the variation of the absorbance with two different parameters: the time and the wave number.

C.1 Instrument

The employed spectrometer is a Nexus 870 (Nicolet) that is able to record an average of 5 spectra/second. Different visible light sources were used for the irradiation of photocurable samples: LED centered at 365 nm (Hamamatsu; $\sim 500 \text{ mW cm}^{-2}$), LED centered at 385 nm (Hamamatsu; $\sim 500 \text{ mW cm}^{-2}$), LED centered at 395 nm (ThorLabs; $\sim 40 \text{ mW cm}^{-2}$), violet LED centered at 405 nm (M405L2 – ThorLabs; $\sim 110 \text{ mW cm}^{-2}$), blue LEDs centered at 455 nm (M455L3 – ThorLabs; $\sim 80 \text{ mW cm}^{-2}$) and at 470 nm (M470L3 – ThorLabs; $\sim 70 \text{ mW.cm}^{-2}$), green LED at 530 nm (M530L3 – ThorLabs; $\sim 16 \text{ mW.cm}^{-2}$).

C.2 Samples preparation

- Thin-film polymerization:

The resin was deposited between two polypropylene films. The distance between the two films was calculated by Beer-Lambert law measuring the absorbance of the monitored IR peak. The oxygen present in the starting mixture would be rapidly

consumed by the photoinitiating system resulting in a short initial inhibition period. Its action would be negligible during the polymerization and it would not influence the polymerization kinetic.

- Open-air polymerization:

The resin was deposited directly in a BaF₂ pellet; the thickness of the films was measured by absorbance. The comparison between the results obtained by open-air polymerization and the ones obtained by thin-film polymerization allowed the evaluation of the possible interference of the atmospheric oxygen over the polymerization mechanism.

C.3 Results interpretation

Acrylic and epoxide monomers show characteristic absorption bands in the IR region. In the presented study the considered absorption bands are the ones at 790, 1620, 1630 and 1650 cm⁻¹ for EPOX, DVE-3, BisGMA-TEGDMA, and TMPTA, respectively.

The evolution of the mentioned absorption bands was used to study the polymerization kinetic of the acrylic monomers by observing the conversion within the time. Indeed, the more the conversion increases, the more the acrylate characteristic absorption band decrease. The conversion can be calculated by the following equation:

$$Cf(t) = \frac{A^0 - A^t}{A^0} \times 100$$

A^0 and A^t represent the surface of the characteristic absorption band before (A^0) and after the irradiation (A^t) at t time

D Laser Flash Photolysis

Laser Flash Photolysis (LFP), also known as transient absorption, is a useful technique commonly used to study fast photochemical reactions. Once photosensitive molecules are exposed to an intense light pulse from a pulsed laser source (*i.e.* pump source), they generate short-lived transient photo-excited intermediates such as excited states, radicals and ions. The chemical and physical interactions that can occur between these species produce changing in the characteristic absorption.

The UV-Visible spectra were recorded in a UV-Visible spectrometer JASCO V730.

E Fluorescence spectroscopy

In normal conditions, the electrons of the most part of molecules occupy the lowest vibrational level of the ground electronic state. The absorption of light at specific wavelength causes the electrons to pass from the ground state to one of the higher vibrational levels of the excited electronic states (*i.e.* S_1 or S_2).

Once the electrons are promoted to the excited state, they rapidly lose the excess of vibrational energy by non-radiative processes (*i.e.* internal conversion and vibrational relaxation) falling to the lowest vibrational level of S_1 excited state. From this level, molecules return to the vibrational level of the ground state emitting their energy as photons. This process is known as fluorescence. Due to the loss of energy in internal conversion processes, the absorbed energy is generally different compared to the emitted energy (*i.e.* Stokes shift). Furthermore, there is a competition between radiative and non-radiative processes (*e.g.* internal conversion, intersystem crossing, etc.). The fluorescence quantum yield (φ_r), that is the ratio of emitted photons through fluorescence on absorbed photons, gives the probability of the excited state to be deactivated by fluorescence than by other non-radiative mechanism.

The most reliable method to calculate φ_r is a comparative method that employs a well characterized standard with a known fluorescence quantum yield. In the case of this work of thesis, anthracene (*i.e.* $\varphi_r = 0.27$) was used to calculate φ_r of the proposed compounds. This standard was chosen since its absorbance and emission are closed to the ones of the analysed samples. If samples and standard, analysed in the same conditions, possess comparable absorbance at a specific excitation wavelength, it can be assumed that they absorb the same number of photons. The fluorescence quantum yield value is obtained applying the following equation:

$$\varphi_x = \varphi_{ST} \left(\frac{S_x}{S_{ST}} \right) \cdot \left(\frac{\eta_x^2}{\eta_{ST}^2} \right)$$

φ_x and φ_{ST} : fluorescence quantum yields of the samples and the standard, S_x and S_{ST} : integrals of the fluorescence spectra of the samples and the standard, η_x and η_{ST} : refractive indexes of the solvents used for the samples and the standard

The stationary fluorescence of the samples was measured with a spectrofluorimeter Fluoromax-2 by Jobin-Yvon equipped with a photomultiplier and a JASCO FP-750 fluorometer. The solution to analyse was placed in a quartz cuvette and the measure was performed at room temperature.

F Measuring the redox potential

The redox potential (E^0) of a substance is a measure of the ability of a compound to accept or lose electrons. To measure the redox potential, a classical three electrodes system with platinum auxiliary electrode and saturated calomel reference electrode (SCE) was employed. The system was calibrated previously with ferrocene. The samples were analysed in nitrogen saturated acetonitrile solution in which hexafluorophosphate tetra-butylammonium was dissolved at concentration 0.1 M. The reported redox potentials are the half-wave potential. A Voltalab 6 radiometer was employed to perform the analysis.

Résumé : La photopolymérisation joue un rôle prééminent dans l'industrie comme en témoigne son nombre d'applications croissant dans des domaines classiques tels que les revêtements, les encres et les adhésifs mais aussi dans des domaines de haute technologie comme l'optoélectronique, l'imagerie laser, la stéréolithographie et la nanotechnologie. En effet, la photopolymérisation présente de nombreux avantages. C'est un processus rapide. Elle peut être réalisée à température ambiante et/ou sans solvant, permettant ainsi de limiter la formation de composés organiques volatils. Enfin, la photopolymérisation permet de réticuler dans des zones spatialement bien définies puisqu'elle se fait uniquement dans les zones exposées au rayonnement lumineux. Depuis 2011, le système photoamorceur, considéré comme l'un des éléments clés de cette technique de polymérisation, fait l'objet d'intenses recherches pour développer des systèmes capables d'amorcer des réactions de polymérisation dans des conditions d'irradiation douces de manière à limiter les risques de toxicité et les coûts relatifs à l'utilisation de sources UV. Néanmoins, même si certains résultats sont prometteurs, les systèmes reportés sont caractérisés par des réactivités modérées et peuvent difficilement rivaliser avec les systèmes UV actuels. Dans ce contexte, nous avons synthétisé une large librairie de molécules photosensibles construites à partir de chromophores naphthalimides ou dicétopyrrolopyrroles et capables d'amorcer une réaction de polymérisation dans des conditions d'irradiation douces. La fonctionnalisation *ad hoc* des chromophores et les propriétés photochimiques qui en découlent ont été exploitées pour développer des systèmes photoamorçants très performants capables d'absorber la lumière dans le domaine du proche UV ou du visible, émise par les LEDs. Dans ce manuscrit, nous présentons aussi bien la synthèse et les capacités de polymérisation des composés que leurs propriétés photochimiques étudiées par des expériences de luminescence, voltammétrie cyclique, photolyse éclair au laser et résonance paramagnétique électronique.

Mots-clés : Economie d'atomes et d'énergie, voies de synthèse innovantes, procédés propres et sûrs, intensification, solvants et réactifs sans composés organiques volatils.

Abstract: Photoinitiated polymerization has gained significant importance in industry as illustrated by the large number of applications of this technique in conventional areas such as coatings, inks, and adhesives but also high-tech domains, like optoelectronics, laser imaging, stereolithography, and nanotechnology. Indeed, photopolymerization presents several advantages such as decreasing the time of reaction, the possibility to be performed at room temperature or without solvents limiting the formation of volatile organic compounds. Moreover, the possibility to irradiate with high precision specific zones allows the spatial-control of the polymerization. Since 2011, photoinitiating systems able to initiate polymerization under soft light irradiation sources have been the subject of intense efforts to minimize the risks and the cost related to UV irradiation. However, even if some results are promising, the reported systems still present moderate reactivity and can hardly compete with actual UV systems. In this context, we have synthesized a large library of photosensitive molecules based on naphthalimide and dicetopyrrolopyrrole derivatives are able to initiate the polymerization under soft irradiation sources. The *ad hoc* functionalization of the chromophore and the consequent tuning of the photochemical properties have been used to develop highly efficient photoinitiating systems able to absorb into the near UV and visible spectra emitted by LED. In this manuscript, we present the synthesis and the polymerization abilities of the compounds as well as their photochemical properties investigated by luminescence, cyclic voltammetry, laser flash photolysis and electron spin resonance experiments.

Keywords: Economy of atoms and energy, innovative synthetic pathways, intensification, clean and safe processes, solvents and reagents volatile organic compounds-free.
