

Couplage électrochimie-luminescence

Développement instrumental et systèmes électrofluorochromes

Fabien Miomandre et Pierre Audebert

Résumé L'électrofluorochromisme est l'activation électrochimique de la luminescence, concept analogue à l'électrochromisme en remplaçant l'absorption de lumière par l'émission. Cet article décrit l'instrumentation permettant d'étudier les mécanismes de l'électrofluorochromisme, ainsi que les systèmes moléculaires et nano-objets pouvant donner lieu à ce phénomène de manière réversible. Les applications envisagées dans le domaine de l'affichage sont également abordées.

Mots-clés **Électrofluorochromisme, luminescence, microscopie de fluorescence, spectroélectrochimie.**

Abstract **Electrochemistry and luminescence coupling: instrumental set-up and electrofluorochromic systems** Electrofluorochromism is the electrochemical tuning of luminescence, a concept similar to electrochromism when light absorption is replaced by emission. This article describes the instrumental set-up allowing the investigation of the mechanisms responsible for electrofluorochromism, as well as the molecular systems and nano-objects likely to exhibit this phenomenon in a reversible way. Applications in the field of displays are also a matter of discussion.

Keywords **Electrofluorochromism, luminescence, fluorescence microscopy, spectroelectrochemistry.**

L'électrochimie est connue depuis de nombreuses années pour son aptitude à activer des modifications de structure et/ou de réactivité qui peuvent être suivies, entre autres, par des techniques spectroscopiques [1]. De son côté, la luminescence, phénomène basé sur l'émission de photons, est restée longtemps reliée à l'électrochimie dans l'unique cadre des phénomènes d'électrochimiluminescence (ECL), c'est-à-dire lorsque l'émission de lumière est induite par la réaction électrochimique, généralement *via* la formation d'une espèce moléculaire à l'état excité (voir l'article de N. Sojic *et coll.* p. 20). Cette technique analytique a connu un vif succès, notamment en immunologie ou couplée à des techniques de séparation comme la chromatographie.

L'idée de coupler la photoluminescence (excitation photonique) avec l'électrochimie comme signal déclencheur (sorte d'interrupteur « on/off ») n'est apparue qu'au début des années 1990, notamment sous l'impulsion des travaux de R. Compton [2]. Il s'agissait alors de développer une spectroélectrochimie d'émission sur un modèle analogue à la spectroélectrochimie d'absorption, à la fois du point de vue instrumental (utilisation de cellules en couche mince), mais aussi du point de vue des objectifs (analyse des espèces électrogénérées). Une revue traitant de ces aspects sous l'appellation « spectroélectrochimie de luminescence » est d'ailleurs apparue peu de temps après ces premiers travaux [3].

Cependant, la luminescence est loin de se limiter à son aspect spectroscopique : le développement des techniques de microscopie de fluorescence a donné lieu à une nouvelle

imagerie, associant la résolution spatiale des techniques de microscopie *via* la focalisation de l'excitation au travers d'un objectif de microscope et l'excellente sensibilité de la fluorescence. La résolution spatiale a d'ailleurs été rapidement accrue grâce à l'utilisation des techniques confocales d'une part et d'excitation en mode de réflexion totale (TIRF*) d'autre part, sur lesquelles nous reviendrons plus en détail dans la suite de cet article. Le champ d'application des techniques de microscopie de fluorescence est vaste mais se situe principalement dans des problématiques biochimiques, *via* le marquage de cellules à l'aide de fluorophores spécifiques (voir l'article de F. Lemaître et M. Guille-Collignon p. 17). Aussi le couplage de stimuli électrochimiques avec la microscopie de fluorescence a-t-il notamment été introduit dans le but de contrôler différentes interactions comme l'adsorption de protéines sur des surfaces, la relation anticorps-antigène ou streptavidine-biotine, afin de pouvoir par exemple régénérer des biocapteurs dont la détection utilisait la luminescence [4].

En parallèle, l'idée selon laquelle il était possible d'allumer et d'éteindre de manière réversible la luminescence en fonction de l'état redox d'une molécule s'est également développée et le couplage électrochimie-luminescence y trouve tout naturellement une place prépondérante. Afin de donner un aperçu des connaissances actuelles dans ce domaine, nous passerons donc en revue à la fois les aspects de développement instrumental qui ont permis les progrès dans le domaine de la résolution spatiale et de l'analyse temporelle des phénomènes, mais également la recherche de composés moléculaires,

liaires, macromoléculaires ou de nano-objets susceptibles de présenter des propriétés de contrôle électrochimique de la luminescence efficaces et stables dans le temps.

Systèmes électrofluorochromes

On définira un système électrofluorochrome (EF) comme un système présentant au moins deux états redox stables, dont l'un au moins est fluorescent⁽¹⁾. La plupart de ces systèmes fonctionnent selon un mode « on/off », c'est-à-dire qu'ils sont susceptibles de basculer entre un état allumé et un état éteint par activation électrochimique. On voit ainsi l'analogie avec les systèmes électrochromes, mais avec en plus le bénéfice d'utiliser la couleur d'émission plutôt que l'absorption, et donc d'obtenir un bien meilleur contraste ou une bien meilleure sensibilité selon l'utilisation (afficheur ou capteur).

Le phénomène d'allumage-extinction peut se faire de manière directe, lorsque l'entité électroactive et l'entité fluorescente ne font qu'un. Il suffit alors que l'espèce électrogénérée ne soit pas émissive, ce qui est le cas dans l'immense majorité des cas, dès lors que la réaction électrochimique ne fait intervenir qu'un transfert monoélectronique (pas de réaction chimique couplée) : en effet, les espèces de type ion-radical ne présentent généralement pas de luminescence notable⁽²⁾. Le phénomène peut également avoir lieu de manière indirecte : en effet l'extinction de luminescence (quenching*) fait fréquemment appel à des mécanismes de transfert d'électrons ou de transfert d'énergie. Dans le cas du transfert d'électrons, on imagine aisément que la réaction électrochimique est capable de s'opposer à ce transfert, empêchant ainsi l'extinction de se produire, d'où le contrôle électrochimique de l'état émissif. Dans le cas du transfert d'énergie, l'une des conditions nécessaires à ce transfert est

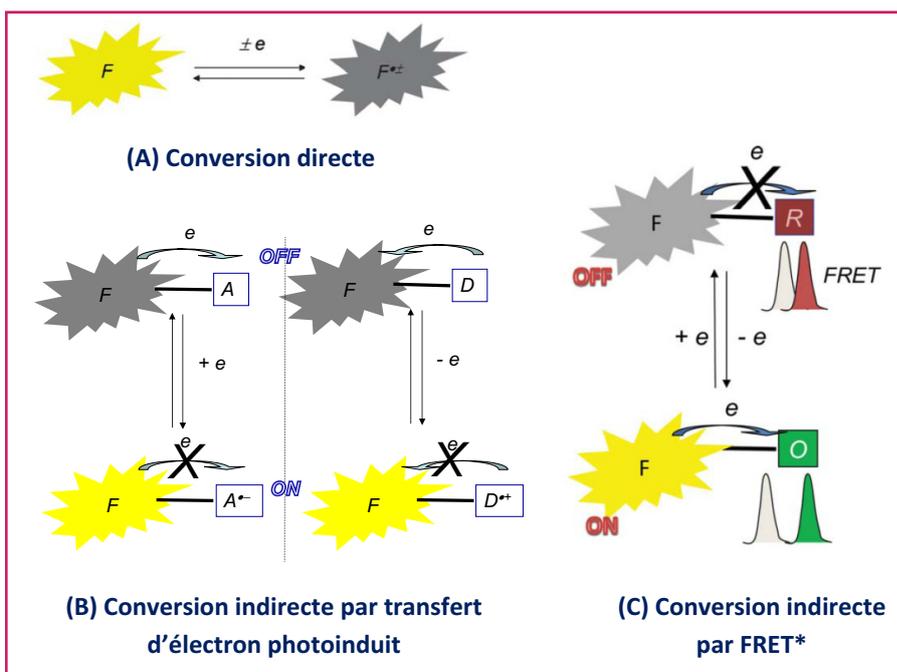


Figure 1 - Principe de la modulation électrochimique de la fluorescence.

le recouvrement spectral entre l'émission de l'état excité (donneur) et l'absorption de l'accepteur (qui joue le rôle de « quencher »*). Un décalage spectral de ce dernier induit par un changement d'état redox aboutit là encore à un contrôle électrochimique de l'état émissif. L'ensemble des différents cas est représenté sur la figure 1.

On dispose ainsi d'une certaine modularité dans la structure moléculaire des systèmes EF permettant au chimiste d'imaginer des compositions variées et plus ou moins complexes. Néanmoins, un certain nombre de briques de base pouvant jouer le rôle soit de fluorophore, soit d'espèce électroactive, soit les deux à la fois, peuvent être identifiées et sont présentées ci-après.

Systèmes moléculaires à conversion directe

• Composés organiques

Les fluorophores organiques les plus courants présentent des structures polycycliques aromatiques souvent conjuguées (figure 2), dans lesquels l'introduction d'hétéroatomes ou de groupements électroattracteurs ou électrodonneurs est susceptible de stabiliser l'ajout d'une charge négative ou positive. On peut ainsi espérer moduler réversiblement la luminescence présente dans la molécule initiale, soit par réduction comme dans le cas des pérylènediimides (PDI) [5], des tétrazines (TZ) [6], ou de colorants comme le violet de crésyl [7], soit par oxydation comme pour les dérivés de la triphénylamine (TPA) [8]⁽³⁾. Après des premiers travaux de conversion redox opérée par voie chimique, divers exemples de conversion électrochimique sont apparus au cours des dix dernières années. L'utilisation de l'électrochimie pour la conversion d'un fluorophore présente en effet deux avantages notables :

- Il devient possible de regarder précisément en fonction du potentiel l'évolution de la fluorescence (et de l'absorption), ce qui permet de garantir éventuellement l'unicité de l'espèce formée par l'apparition d'un point isoémissif (équivalent du point isobestique en absorption).
- L'analyse des durées de vie de fluorescence en fonction du potentiel devient possible et permet de différencier la

Glossaire

Les termes suivis d'un astérisque* dans le texte sont définis ci-dessous.

FRET (« Forster resonant energy transfer ») : mode de transfert d'énergie entre une molécule à l'état excité et un accepteur, conduisant généralement à une extinction de luminescence.

ITO (« indium tin oxide », $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$) : matériau semi-conducteur transparent constitutif des électrodes utilisées en spectroélectrochimie.

OTTE (« optically transparent thin layer electrodes ») : type de cellules utilisées en spectroélectrochimie dans lesquelles une couche mince de solution est insérée entre deux supports transparents dont l'un se comporte comme une électrode de travail.

Quantum dot : nanoparticule inorganique semi-conductrice, constituée d'un oxyde ou chalcogénure métallique, présentant des propriétés quantiques se matérialisant par une forte dépendance de l'absorption et de l'émission de lumière en fonction de la taille et de la forme de la particule.

Quencher : espèce conduisant à une désexcitation non radiative et donc à une extinction de luminescence, généralement par transfert d'énergie ou d'électrons.

TIRF (« total internal reflection fluorescence ») : mode d'excitation de la fluorescence utilisant l'onde évanescente associée à la réflexion totale à l'interface entre le substrat et la solution.

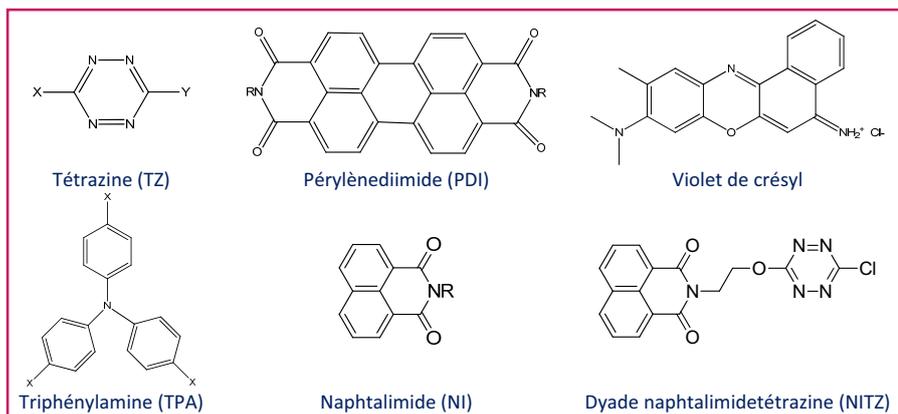


Figure 2 - Exemples de molécules organiques électrofluochromes.

diminution intrinsèque de la fluorescence de celle liée à la désactivation mutuelle, issue de l'échange électronique entre les espèces neutres encore présentes (fluorescentes) et l'ion-radical formé⁽⁴⁾.

• Complexes organométalliques

Déjà connus pour être à la base de nombreux systèmes électrochimiluminescents, les complexes métalliques à ligands azotés (polypyridine, phénantroline, porphyrine...) sont de bons candidats pour les propriétés EF, notamment grâce aux couples redox Ru(II)/Ru(III) ou Ir(III)/Ir(IV). Ces deux systèmes conduisent donc à une extinction de luminescence lors de l'oxydation du centre métallique, luminescence qui peut être récupérée quasi intégralement lors de la réduction [9-10]. Cependant, la sensibilité au dioxygène de leur luminescence et leur coût dans le cas de l'iridium restent des handicaps à surmonter en vue d'applications. En revanche, ils présentent souvent un important décalage de la longueur d'onde d'émission par rapport à l'absorption (décalage de Stokes) qui peut être utilement mis à profit.

Dyades à conversion indirecte

Le choix des molécules EF s'étend notablement dans le cas des dyades, puisque le fluorophore et l'entité redox sont désormais distincts et peuvent être associés de façons diverses. On retrouve alors de nombreux exemples dans lesquels les systèmes redox à transfert d'électron rapide comme le ferrocène [11] ou les quinones [12] se trouvent associés à diverses entités luminescentes *via* des espaceurs conjugués ou non. En effet, la plupart des fluorophores organiques sont en général plutôt riches en électrons, et par conséquent leur état excité sera un réducteur fort. Le partenaire idéal pour la désactivation par transfert d'électron est alors un oxydant modéré, et les quinones ont été très utilisées dans ce sens. En revanche, lorsque le fluorophore est un accepteur d'électrons tel que PDI ou TZ (cas plus rare), il est intéressant d'utiliser comme partenaire un réducteur monoélectronique (oxydant) modéré, comme un ferrocène par exemple.

Polymères

Dans ce domaine comme dans celui des petites molécules, on peut distinguer le cas des polymères à la fois luminescents et électroactifs comme le polyparaphénylènevinylène (PPV) ou le polyfluorène, deux composants bien connus des diodes électroluminescentes, et celui des polymères électroactifs porteurs de groupements fluorescents comme substituants

sur la chaîne principale. Dans le premier cas, l'influence du taux de dopage du polymère sur la luminescence, suivi *via* une expérience couplée, a permis de mettre en évidence le rôle des changements structuraux du polymère (gonflement, rétractation) [13]. Ces études permettent de mieux comprendre les mécanismes intervenant dans la propagation des excitons et leur désactivation par séparation de charge, une problématique au cœur du fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques. Dans le second cas, il s'agit de démontrer la possibilité de contrôler la luminescence du substituant *via* l'état redox de la chaîne principale, ce qui est réalisé d'autant plus facilement dans le cas des polymères conjugués que ce change-

ment d'état redox s'accompagne d'un changement important de conductivité. En outre, de nombreux polymères conjugués possédant également des propriétés électrochromes, on peut ainsi obtenir un contrôle électrochimique à la fois de la couleur absorbée et de la couleur émise, comme dans le cas du couplage du polyéthylènedioxythiophène (dont la couleur change du bleu au transparent) avec le polymère du 9-méthylantracène (qui émet du bleu sous irradiation UV) [14]. Ce concept ouvre la voie à des cellules pouvant soit offrir une large palette de couleurs, soit fonctionner en mode jour-nuit (vide infra).

Nano-objets

Ce champ reste encore largement à explorer. Une tentative de modulation électrochimique de la luminescence de « quantum dots »* (nanoparticules de CdS) déposés sur des couches ultraminces d'or a bien été réalisée [15], mais il s'agit plutôt d'une modulation par le champ interfacial induit que d'une vraie conversion redox. La réalisation de nano-objets luminescents organiques demande déjà un travail d'ingénierie, le passage à l'état solide étant souvent réhibitioire pour le maintien de rendements de luminescence élevés. Y adjoindre une composante électroactive et déposer l'ensemble sur la surface d'une électrode restent encore des défis à relever.

Le développement instrumental du couplage électrochimie-luminescence

Les premiers exemples de développement instrumental dans ce domaine concernent l'aspect spectroélectrochimique. Par analogie avec la spectroélectrochimie d'absorption, des cellules spécifiques de type « couche mince » (OTTLE*) ont été utilisées et adaptées à la configuration requise pour une spectroélectrochimie d'émission. Typiquement, il s'agit d'exciter le fluorophore contenu dans une couche mince de solution électrolytique (de quelques centaines de microns d'épaisseur) entre l'électrode de travail et une fenêtre transparente, puis de récolter la luminescence généralement dans une direction perpendiculaire à l'excitation. Au début des années 1990, des cellules à circulation ont été développées par le groupe de Compton, permettant notamment un contrôle de la fluorescence par voltamétrie hydrodynamique [16]. Puis, au début des années 2000, le concept de cellules spectroélectrochimiques multifonctions est apparu, permettant, moyennant quelques adaptations, d'enregistrer aussi bien les variations de spectres d'absorption UV-visible, proche IR ou

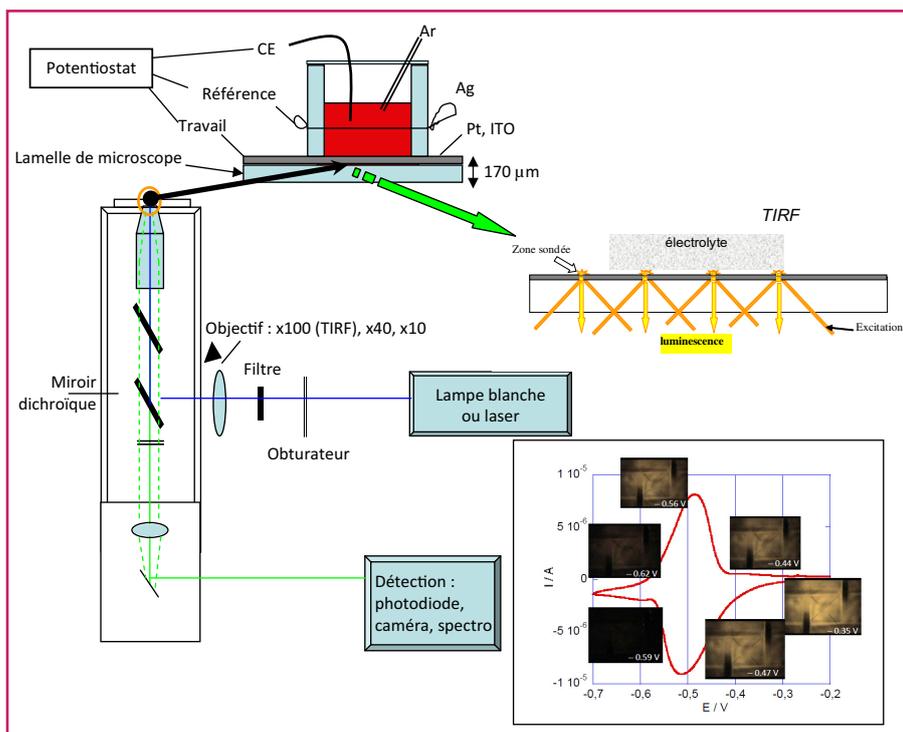


Figure 3 - Schéma d'un montage de microscopie de fluorescence en excitation TIRF couplé à une cellule électrochimique. L'excitation (en bleu) est focalisée via l'objectif de microscope sur l'interface avec un angle d'incidence supérieur à l'angle critique (réflexion totale). La luminescence induite (en vert) repasse par l'objectif et est séparée de l'excitation grâce au miroir dichroïque. La détection se fait grâce à un compteur de photons ou une caméra CCD et peut être synchronisée avec l'acquisition du signal électrochimique. En encart : images de fluorescence enregistrées au cours d'un balayage cyclique de potentiel en cellule « couche mince » d'une solution contenant un dérivé de la tétrazine (d'après [19]).

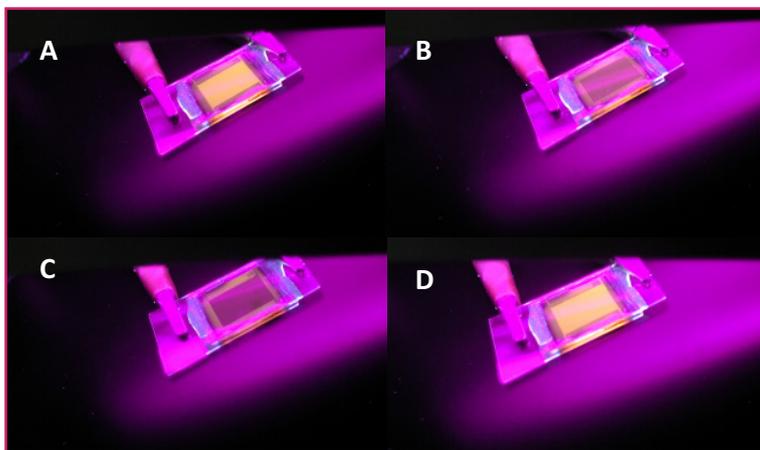


Figure 4 - Exemple d'afficheur électrofluorochrome. On observe la modulation de fluorescence en fonction de la tension appliquée : A) 0 V ; B) -1,25 V ; C) -3 V ; D) +1 V (d'après [20]).

de fluorescence induits par un signal électrochimique. On peut notamment citer les cellules en deux parties avec excitation et détection par fibres optiques mises au point par le groupe de E. Levillain [5]. Ce type de cellules, également de type couche mince mais d'épaisseur variable, est particulièrement bien adapté pour une détection optimale de la modulation de luminescence, comme cela a pu être démontré avec des dérivés de PDI.

Un autre aspect du couplage électrochimie-luminescence concerne l'utilisation des techniques microscopiques, qui

permettent à la fois une excitation et une détection dans une zone de l'espace de dimension réduite. Ainsi est-il possible d'associer très simplement une cellule électrochimique dans un environnement de microscopie de fluorescence en utilisant la lamelle de microscope sur laquelle est focalisé le faisceau excitateur comme électrode de travail. Ceci requiert bien entendu une étape préalable de dépôt sur la lamelle d'un matériau conducteur soit transparent (ITO*), soit semi-transparent (platine, or en faible épaisseur). Une fois cette électrode mise en présence d'une solution d'un fluorophore électroactif, il est possible d'enregistrer la modulation électrochimique de la fluorescence en temps réel. Un contraste de quasiment 100 % entre l'état allumé et l'état éteint peut être obtenu de deux manières :

- soit en confinant l'espèce dans une couche mince de solution en utilisant une cellule spectroélectrochimique (OTTLE*) adaptée [17]. Dans ce cas, une modulation lente du potentiel permet d'activer l'ensemble des molécules ;
- soit en confinant l'excitation dans la couche de diffusion de l'électrode au moyen de la configuration TIRF* [6]. Cette configuration permet d'utiliser l'onde évanescente associée pour exciter la fluorescence au voisinage immédiat (quelques centaines de nanomètres) de l'interface, ce qui permet une détection très sensible même pour des modulations rapides du potentiel (figure 3).

Outre l'apport en termes de résolution spatiale, l'avantage des techniques de microscopie de fluorescence réside dans la détermination simultanée de plusieurs paramètres : intensités, images, spectres, durées de vie. L'utilisation des techniques de fluorescence résolue en temps via une excitation laser pulsée permet par exemple d'enregistrer la modulation électrochimique de la durée de vie de fluorescence, qui renseigne sur le mécanisme à l'origine des variations d'intensité ; ainsi, lorsqu'une modulation électrochimique est observée, l'espèce électro-générée peut contribuer au mécanisme d'extinction, via un transfert d'électron avec l'état excité de la forme neutre, entraînant une modulation électrochimique de la durée de vie. C'est typiquement ce que l'on observe avec les fluorophores électroactifs comme les TZ [6].

Applications : des afficheurs au codage de l'information

Parmi les applications potentielles de l'EF, on trouve l'affichage. La réalisation d'afficheurs EF est moins simple que leurs analogues électrochromes, du fait de la nécessité de contrôler assez précisément le potentiel appliqué à l'électrode active et d'éviter la présence d'espèces désactivantes (quencher*). Kim et Audebert ont réalisé en 2006 le premier afficheur EF [18] (figure 4). Ce dernier est un sandwich entre deux électrodes transparentes d'ITO*, comportant sur l'une des électrodes une fine couche d'un gel électrolyte contenant la substance active (chlorométhoxytétrazine) et sur l'autre une couche un peu plus épaisse d'un gel électrolyte préalablement réticulé sous irradiation à 160 nm⁽⁵⁾. Les deux électrodes

sont assemblées avec soin (en excluant les bulles) et on peut observer la modulation réversible de la fluorescence en fonction de la tension appliquée entre les deux électrodes, sous irradiation à 365 nm avec une classique lampe UV de laboratoire.

Récemment, les mêmes auteurs ont publié le premier dispositif contrôlable à trois couleurs, comportant deux fluorophores complémentaires à base de naphthalimide (NI) [19] (figure 2) : NI émet de la lumière bleue avec un rendement modéré (~ 8 %) tandis que la dyade NITZ émet de la lumière jaune avec un meilleur rendement (~ 40 %). Les deux fluorophores ont en outre le même coefficient d'absorption dans l'UV, car dans le cas de la dyade, c'est l'imide qui joue le rôle de collecteur de lumière et qui transfère ensuite l'énergie à TZ de manière quasi quantitative. D'autre part, les deux fluorophores n'ont pas le même potentiel redox, TZ étant réduite vers - 0,7 V alors que l'imide l'est vers - 1,3 V. Ainsi en circuit ouvert, le système émet un mélange de bleu et de jaune, donc de la lumière blanche. Lorsque TZ est réduite, l'émission jaune est neutralisée et la cellule émet de la lumière bleue. Enfin, en-deçà du potentiel de réduction de l'imide, les deux fluorophores sont éteints et la cellule est non émissive (noire). Le système est donc capable d'émettre trois « couleurs » en fonction de la sollicitation en potentiel.

Un autre exemple digne d'intérêt est la cellule duale électrochrome-EF publiée par le groupe de Kobayashi [20]. Basée sur une combinaison de composés électrochromes (méthylviologène) et d'un luminophore inorganique (complexe d'euporium), la cellule fonctionne sur le principe de la conversion indirecte par transfert d'énergie : lorsque le composé électrochrome change d'état, le luminophore s'allume ou s'éteint. La cellule fonctionne globalement sur un mode dual : réflectif pour une vision de jour (auquel cas seul le composé électrochrome est actif) et émissif pour une vision de nuit.

D'autres applications plus prospectives peuvent être imaginées, notamment dans le codage de l'information, dont la révélation se ferait lors de l'application d'une tension qui rendrait le fluorophore émissif. Enfin, l'introduction d'autres propriétés optiques que la luminescence, notamment les propriétés plasmoniques, peut permettre d'étendre le concept de la modulation électrochimique indirecte. L'activation des propriétés plasmoniques peut agir comme un deuxième interrupteur vis-à-vis de la luminescence et ainsi conduire à des combinaisons plus sophistiquées. Un contrôle électrochimique des propriétés plasmoniques et par voie de conséquence des propriétés de luminescence est également envisageable.

Conclusion

À n'en pas douter, l'électrofluorochromisme reste un champ à explorer, que ce soit pour le chimiste, grâce à la synthèse de structures moléculaires originales adaptées, ou pour le physico-chimiste via la mise au point d'instruments permettant une analyse fine des phénomènes, avec une résolution spatiale et temporelle toujours meilleure. L'essor des ultramicroélectrodes ouvre la voie au couplage des microscopies électrochimiques et de fluorescence, afin de bénéficier des avantages des deux techniques : l'identification des espèces redox et leur suivi spatial (diffusion) pour la première, la sensibilité et l'imagerie « visuelle » pour la seconde. Du point de vue des applications dans le domaine de l'affichage, l'adressage électrochimique peut offrir des avantages en termes de durée de vie (il est moins coûteux d'éteindre la lumière via l'interrupteur électrochimique que d'éteindre

directement la source, tout en conservant de meilleurs rendements qu'avec l'électroluminescence), et on pourrait imaginer faire varier la longueur d'onde d'émission à l'aide du potentiel plutôt qu'en utilisant des émetteurs différents. Ceci pourrait permettre aux systèmes électrofluorochromes de s'offrir un avenir radieux et à l'électrochimie de trouver un nouveau terrain de développement.

Notes et références

- (1) Nous pouvons étendre le concept à la modulation électrochimique de luminescence, qui évoque un cadre plus large que les désexcitations radiatives singulet-singulet associées au phénomène de fluorescence proprement dit.
 - (2) Il y a une croyance partagée que des radicaux (systèmes dits « à couche ouverte ») ne doivent pas être fluorescents. Cela est vrai dans l'ensemble bien qu'un petit nombre de radicaux (faiblement) fluorescents soient connus. Le cas des ions-radicaux est différent et plus complexe, car les radicaux ont une orbitale semi-occupée (SOMO) en général non dégénérée, alors que les ions-radicaux, justement à cause de la délocalisation mutuelle du spin et de la charge, ont une SOMO toujours dégénérée. Toutefois, les rares travaux décrivant la fluorescence d'ions-radicaux les montrent, soit non fluorescents, soit dans de rares cas (pérylène, dihydrodiméthylphénazine) très faiblement fluorescents. La règle de la (quasi) non-fluorescence des ions-radicaux ne souffre donc pas d'exception à ce jour. Cette règle ne s'applique plus lorsque les espèces électrogénérées résultent d'un transfert biélectronique.
 - (3) Nous n'évoquerons ici que les cas de molécules présentant une fluorescence notable dans le visible et dont la conversion redox est au moins partiellement réversible. Le choix est donc relativement restreint, de nombreuses espèces organiques ayant tendance à dimériser une fois qu'elles ont gagné ou perdu un électron.
 - (4) Par exemple, dans le cas des tétrazines (Tz), la désactivation mutuelle s'opère selon la réaction $Tz^+ + Tz^{2-} \rightarrow Tz^{\cdot-} + Tz$.
 - (5) Il n'est pas possible d'irradier tout le dispositif car cela détruirait le fluorophore ; aussi le gel contenant le fluorophore est-il simplement aplani avec une lame égalisatrice (« doctor-blading ») et laissé sécher.
- [1] Bard A.J., Faulkner L.R., Spectroelectrochemistry and other coupled characterization methods, in *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley, 2001.
 - [2] Compton R.G., Fisher A.C., Wellington R.G., *Electroanalysis*, 1991, 3, p. 27.
 - [3] Kirchoff J.R., *Current Separations*, 1997, 16 p. 11.
 - [4] Asanov A.N., Wilson W.W., Odham P.B., *Anal. Chem.*, 1998, 70, p. 1156.
 - [5] Dias M., Hudhomme P., Levillain E., Perrin L., Sahin Y., Sauvage F.X. et al., *Electrochem. Commun.*, 2004, 6, p. 325.
 - [6] Miomandre F., Lepicier E., Munteanu S., Galangau O., Audibert J.F., Meallet-Renault R. et al., *ACS Appl. Mater. Int.*, 2011, 3, p. 690.
 - [7] Lei C., Hu D., Ackerman E.J., *Chem. Commun.*, 2008, p. 5490.
 - [8] Quinton C., Alain-Rizzo V., Dumas-Verdes C., Miomandre F., Clavier G., Audebert P., *RSC Advances*, 2014, 4, p. 34332.
 - [9] Miomandre F., Pansu R.B., Audibert J.F., Guerlin A., Mayer C.R., *Electrochem. Commun.*, 2012, 20, p. 83.
 - [10] Miomandre F., Stancheva S., Audibert J.-F., Brosseau A., Pansu R.B., Lepeltier M. et al., *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117, p. 12806.
 - [11] Zhang R.L., Wang Z.L., Wu Y.S., Fu H.B., Yao J.N., *Org. Lett.*, 2008, 10, p. 3065.
 - [12] Illos R.A., Shamir D., Shimon L.J.W., Zilbermann I., Bittner S., *Tet. Lett.*, 2006, 47, p. 5543.
 - [13] Montilla F., Mallavia R., *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, p. 25791.
 - [14] Kim Y., Kim J., You J., Kim E., *Mol. Cryst. Liquid. Cryst.*, 2011, 538, p. 39.
 - [15] Cameron P.J., Zhong X.H., Knoll W., *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, p. 6003.
 - [16] Compton R.G., Fisher A.C., Wellington R.G., Winkler J., *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, p. 8153.
 - [17] Miomandre F., Allain C., Clavier G., Audibert J.F., Pansu R.B., Audebert P. et al., *Electrochem. Commun.*, 2011, 13, p. 574.
 - [18] Kim Y., Kim E., Clavier G., Audebert P., *Chem. Commun.*, 2006, p. 3612.
 - [19] Seo S., Kim Y., Zhou Q., Clavier G., Audebert P., Kim E., *Adv. Funct. Mater.*, 2012, 22, p. 3556.
 - [20] Kanazawa K., Nakamura K., Kobayashi N., *Chem. Asian J.*, 2012, 7, p. 2551.



F. Miomandre

Fabien Miomandre (auteur correspondant) et **Pierre Audebert** sont professeurs au Laboratoire de photo-physique et photochimie supramoléculaires et macromoléculaires (PPSM) à l'École Normale Supérieure de Cachan*.



P. Audebert

* Laboratoire PPSM, UMR CNRS 8531, École Normale Supérieure de Cachan, Université Paris Saclay, 61 avenue du Président Wilson, F-94235 Cachan. Courriels : mioman@ens-cachan.fr ; audebert@ens-cachan.fr