

Université de Montréal

Département de Chimie

Ce mémoire intitulé

Modulation des propriétés de surfaces par des liaisons réversibles

Présenté par
Abdel Al Ahmad

A été évalué par un jury composé des personnes suivantes

Pre. Antonella Badia
Présidente-rapporteuse

Pr. William G. Skene
Directeur de recherche

Pre. Suzanne Giasson
Membre du jury

Résumé

Les azométhines contiennent des liaisons covalentes qui peuvent se former de façon réversible entre une amine et un aldéhyde. Cette réversibilité peut être exploitée pour échanger leurs composantes constitutionnelles. Les propriétés intrinsèques des azométhines peuvent être modulées en échangeant les composantes amines ou aldéhydes. L'échange des composantes constitutionnelles est possible en solution. Toutefois, les produits échangés doivent être purifiés pour éliminer les divers réactifs et produits échangés indésirables. Il est donc avantageux de simplifier l'étape de purification pour isoler le produit échangé désiré. Un moyen possible pour atteindre cet objectif est d'immobiliser l'amine ou l'aldéhyde sur une surface. Dans ce cas, les produits échangés souhaités peuvent être facilement isolés en rinçant la surface à la suite de cet échange. À cette fin, un monomère d'aldéhyde électroactif dérivé de la triphénylamine a été préparé. Il a été polymérisé thermiquement sur une électrode transparente. La polymérisation a été confirmée par les spectroscopies FT-IR ATR et Raman. Une série d'amines (aminocoumarines et diaminobenzothiadiazole) présentant chacune une couleur unique, une longueur d'émission et un potentiel d'oxydation électrochimique ont été choisis. Leur formation en azométhine et leur échange dynamique sur film mince d'aldéhyde électroactif ont donc pu être suivis électrochimiquement, par des spectroscopies UV-visibles et Raman, et par la fluorescence. Des composés modèles de ces fluorophores azométhines ont également été préparés pour l'analyse comparative de leurs propriétés électrochimiques et spectroscopiques, ainsi que pour la confirmation de l'échange des composantes. Il a été montré que les propriétés multiples (potentiel redox, couleur, longueur d'onde et rendement d'émission) du film électroactif pouvaient être simultanément modulées par la formation réversible d'azométhine. En immobilisant les azométhines sur une surface, leurs propriétés pourraient être modifiées de façon réversible par échange des composantes, soit en immergeant le substrat dans une solution d'amine, soit en enduisant la surface d'un jet d'amine suivi d'un rinçage. Ce processus direct permet de développer des surfaces dont les propriétés peuvent être constamment modifiées, tout en ouvrant la possibilité de réparer la surface et de restaurer les propriétés souhaitées par un échange dynamique de composantes.

Mots clés : Immobilisation, triphénylamine, réversibilité, azométhine, échange dynamique

Abstract

Azomethines incorporate covalent bonds that can be reversibly formed between an amine and aldehyde. This reversibility can be exploited to exchange their constitutional components. The intrinsic properties of the azomethines can be modulated by exchanging either the amine or the aldehyde components. Exchanging the constitutional components is possible in solution. However, the exchanged products must be purified to remove the various reagents and undesired exchanged products. It is therefore advantageous to simplify the purification step for isolating the desired exchanged product. A possible means towards this goal is by immobilizing either the amine or the aldehyde on a surface. In such a case, the desired exchanged products can be readily isolated by rinsing the surface following the dynamic component exchange. Towards this end, an electroactive aldehyde monomer derived from triphenylamine was prepared. It was thermally polymerized on a transparent electrode. Polymerization was confirmed by FT-IR ATR and Raman spectroscopies. A series of amines (aminocoumarin and diaminobenzothiadiazole) each with a unique color, emission wavelength and electrochemical oxidation potential were chosen. Their azomethine formation and dynamic exchange with the electroactive aldehyde thin film could therefore be tracked electrochemically, by UV-visible and Raman spectroscopies, and by fluorescence. Model compounds of these azomethine fluorophores were also prepared for benchmarking their electrochemical and spectroscopic properties along with confirming component exchange. It was shown that multiple properties (redox potentials, color, emission wavelength, and emission yield) of the electroactive film could be simultaneously modulated by reversible azomethine formation. By immobilizing the azomethines on a surface, their properties could be reversibly modified by component exchange by either dipping the substrate in an amine solution or coating the surface with a spray of amine followed by rinsing. This straight-forward process provides the means for developing surfaces whose properties can be perpetually modified, while opening the possibility of repairing the surface and restoring desired properties by dynamic component exchange.

Keywords : Immobilization, triphenylamine, reversibility, azomethine, dynamic exchange

Table des matières

Résumé	2
Abstract	3
Table des matières	4
Liste des figures	6
Abréviations	10
Remerciements	11
Chapitre 1. Introduction	13
1.1 Introduction générale	13
1.1.1 Le système conjugué	15
1.1.2 Les semi-conducteurs	16
1.1.3 Exemple d'application	20
1.1.4 Les molécules mises en jeu	21
1.1.5 La chimie dynamique	28
1.1.6 L'objectif	31
1.2 Introduction des différentes propriétés	31
1.2.1 La photophysique	32
1.2.2 L'électrochimie	36
Chapitre 2. Partie expérimentale	41
2.1 La démarche synthétique	42
2.2 L'élaboration des films minces	44

2.3 La formation et caractérisation des azométhines en surface	50
2.3.1 Formation par voie thermique	50
2.3.2 Formation par immersion	59
Chapitre 3. Conclusion et perspectives	67
Bibliographie	69
Chapitre 4. Annexes	80
4.1 Sommaire des composés/ échantillons	80
4.2 Synthèses chimiques	81
4.3 Préparation des couches minces	93
4.3.1 Sample preparation and electrochemical measurements	93
4.3.2 Imine formation on surface and dynamic exchange	93
4.3.2.1 Hot method (annealing)	93
4.3.2.2 Cold method (dipping)	94
4.4 Spectroélectrochimie	94

Liste des figures

<i>Fig.1.1. : Principe de fonctionnement du CVD et PVD</i>	14
<i>Fig.1.2. : Illustration des techniques de spin coating et spray coating</i>	15
<i>Fig.1.3. : a. Hybridation de l'atome de carbone b. Représentation des liaisons σ et π c. Illustration d'une orbitale moléculaire</i>	16
<i>Fig.1.4. : Représentation d'un semi-conducteur. Inorganique (à gauche), organique (à droite)</i>	17
<i>Fig.1.5. : Structure de bande d'un semi-conducteur, a) intrinsèque b) type n c) type p</i>	17
<i>Fig.1.6. : Illustration de la diminution du gap via l'allongement de la conjugaison</i>	18
<i>Fig.1.7. : Illustration de la structure aromatique et quinoïdale avec leur gap respectif</i>	19
<i>Fig.1.8. : Représentation d'une hybridation D/A et l'effet sur la bande interdite</i>	20
<i>Fig.1.9. : Schéma du fonctionnement d'une cellule solaire organique</i>	21
<i>Fig.1.10. : Structure du TPA avec les différentes formes mésomères</i>	22
<i>Fig.1.11. : Mécanisme de dimérisation du TPA</i>	23
<i>Fig.1.12. : Mécanisme réactionnel de Vilsmeier-Haack</i>	24
<i>Fig.1.13. : Mécanisme réactionnel du couplage de Stille</i>	25
<i>Fig.1.14. : Schéma réactionnel des différentes étapes de polymérisation radicalaire du styrène</i>	26
<i>Fig.1.15. : Schéma réactionnel de formation d'une azométhine</i>	27
<i>Fig.1.16. : Les perspectives de la chimie dynamique constitutionnelle (CDC). Une ouverture à la chimie dynamique covalente et non covalente</i>	29
<i>Fig.1.17. : Représentation schématique de formation réversible et échange dynamique d'azométhine immobilisée en surface</i>	31
<i>Fig.1.18. : Représentation schématique des différents scénarios possibles suites à l'excitation d'une molécule</i>	33

<i>Fig.1.19. : Différentes transitions électroniques possibles après excitation du formaldéhyde</i>	34
<i>Fig.1.20. : Diagramme de Jablonski représentant les principaux processus de relaxation suite à l'excitation</i>	35
<i>Fig.1.21. : Illustration d'une cellule optoélectronique et le phénomène de recombinaison radiative et non radiative</i>	36
<i>Fig.1.22 : a. Voltammogramme cyclique d'une espèce redox libre en solution. b. Immobilisée à la surface d'une électrode et c. Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité mesurée</i>	38
<i>Fig.1.23. : Variation du potentiel en voltampéométrie à vague carrée</i>	40
<i>Fig.2.1. : Structures des azométhines étudiées libres en solution (A1 et A2) et immobilisées en surface (S1 et S2). A : Azométhine, S :Surface et R : Réactif</i>	41
<i>Fig.2.2. : Schéma réactionnel du réactif aminé R1</i>	42
<i>Fig.2.3. : Schéma réactionnel du composé 2</i>	42
<i>Fig.2.4. : Schéma réactionnel des composés 3 et 4</i>	43
<i>Fig.2.5. : Schéma réactionnel du composé A1</i>	43
<i>Fig.2.6. : Schéma réactionnel du composé A2</i>	44
<i>Fig.2.7. : Représentation schématique des différents TPAs déposées en surface (à gauche). Réseau de poly-4 en surface (S0) (à droite)</i>	44
<i>Fig.2.8. : Thermogramme du composé 4</i>	45
<i>Fig.2.9. : Résultat d'analyse DSC du composé 4</i>	46
<i>Fig.2.10. : Spectre FT-IR ATR des différents TPAs</i>	47
<i>Fig.2.11. : Illustration sous lampe UV du composé 4 déposé par spin coating sur substrat solide avant et après recuit</i>	48
<i>Fig.2.12. : Spectre FT-IR ATR du composé 4 sur support (—) et de S0 (—)</i>	49
<i>Fig.2.13. : Spectre Raman du composé 4 avant recuit (—), après recuit (—) sur support solide</i>	49
<i>Fig.2.14. : Illustration sous lampe UV de S0 et de la formation de l'échantillon S1_r avec la méthode thermique (indice r : recuit)</i>	51
<i>Fig.2.15. : Spectre FT-IR ATR des surfaces S0 (—), SA1 (—) et S1_r (—)</i>	52
<i>Fig.2.16. : Spectre d'émission normalisé des surfaces S0 (—), S1_r (—) et SRI</i>	53

Fig.2.17. : Spectre d'émission normalisé des surfaces SI_r (→) et $SA1$ (←)	54
Fig.2.18. : Illustration sous lampe UV de $S0$ et de la formation de l'échantillon $S2_r$ avec la méthode par chauffage (indice r : recuit)	54
Fig.2.19. : Spectre d'émission normalisé des surfaces $S2_r$ (→) et $SA2$ (←)	55
Fig.2.20 : Schéma d'un échange dynamique $S2_r-S1_r$	56
Fig.2.21. : Spectre d'émission normalisé des surfaces $S2_r$ (→) et $S1_r$ échange (←)	56
Fig.2.22. : Structure de $A1_2$	57
Fig.2.23. : Voltammogramme à vague carrée des surface $SA1_2$ (→) et $S1_r$ (←)	58
Fig.2.24. : Voltammogramme à vague carrée des surface $S0$ (→), $S1_r$ (←) et $S2_r$ (←)	59
Fig.2.25. : Voltammogramme à vague carrée des surface $S0$ (→), $S2_i$ (←) (indice i : immergé)	60
Fig.2.26. : Voltammogramme à vague carrée de $S1_i$ (←)	61
Fig.2.27. : Structure probable de l'azométhine de $S1_i$	61
Fig.2.28. : Structure de $R3$ et représentation de $S3_i$	62
Fig.2.29. : Voltammogramme de $S3_i$. Après 3h d'immersion (→) et après 1 h d'immersion (←)	62
Fig.2.30. : Schéma de formation des substrats $S2_i$, $S0_h$ et $S1_i$ et le voltammogramme à vague carrée de $S2_i$ (→), $S0_h$ (←) et $S1_i$ (→) (indice h : hydrolyse)	63
Fig.2.31. : Voltammogramme à vague carrée de $S1_i$ (→) et $S4_i$ échange (←)	64
Fig.2.32. : Schéma de formation du substrat $S1_i$ à partir de $S2_i$ et le voltammogramme à vague carrée de $S2_i$ (→) et $S1_i$ échange (←)	65
Annexe 1. : NMR 1H spectrum of 1	86
Annexe 2. : NMR 1H spectrum of R1	87
Annexe 3. : NMR 1H spectrum of 2	88
Annexe 4. : NMR 1H spectrum of 3	89
Annexe 5. : NMR 1H spectrum of 4	90
Annexe 6. : NMR 1H spectrum of A1	91

<i>Annexe 7. : NMR ^1H spectrum of A2</i>	92
<i>Annexe 8. : UV-vis absorbance spectra of S1_r in a solution of anhydrous DCM with TBAPF_6 as an electrolyte (0.1 M). As the solution is oxidized, the peak at 727 nm arises</i>	94
<i>Annexe 9. : UV-vis absorbance spectra of S1_r in a solution of anhydrous DCM with TBAPF_6 as an electrolyte (0.1 M). As the solution is neutralized, the peak at 727 nm is lost, displaying a reversible process</i>	95

Abréviations

A : Accepteur

ATR : Réflectance totale atténuée

CDC : Chimie dynamique covalente

CV : Voltampérométrie cyclique

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

D : Donneur

DCC : Chimie dynamique constitutionnelle

DCE : Échange dynamique de composé

DCM : Dichlorométhane

DMF : Diméthylformamide

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

$E_{1/2}$: Potentiel à mi-hauteur

E_g : Différence énergétique (bande interdite) entre les orbitales HOMO et LUMO

E_{ox} : Potentiel d'oxydation

E_{red} : Potentiel de réduction

FT-IR : Infrarouge à transformation de Fourier

HOMO : Plus haute orbitale moléculaire occupée

ITO : Oxyde d'étain et d'indium

LUMO : Plus basse orbitale moléculaire inoccupée

OFET : Transistor organique à effet de champ

OLED : Diode organique électroluminescente

OPV : Cellule photovoltaïque organique

PVD : Dépôt physique en phase vapeur

SWV : Voltampérométrie à vagues carrées

TBABF₆ : Hexafluoroborate de tétrabutylammonium

TFA : Acide trifluoroacétique

TGA : Analyse thermogravimétrique

THF : Tétrahydrofurane

TPA : Triphénylamine

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement le professeur William G. Skene, qui m'a accueilli au sein de son laboratoire de recherche. Je suis extrêmement reconnaissant pour son soutien, ses remarques et ses encouragements tout au long de ma maîtrise. Il m'a apporté de précieux conseils par sa rigueur et son savoir afin d'accomplir mon travail de manière consciencieuse et efficace. Je le remercie également pour sa patience et sa modestie.

Je souhaite remercier également l'équipe enseignante du département, à commencer par les membres du jury constitués par la professeure Antonella Badia et la professeure Suzanne Giasson pour avoir corrigé mon mémoire et aussi pour leurs conseils avisés. Je tiens à prononcer ma gratitude envers le professeur James D. Wuest, le professeur Christian Pellerin et le professeur Christian Reber, pour leurs temps consacrés à plusieurs reprises et leurs encouragements dans les moments les plus difficiles de mon parcours.

Ce parcours si riche et abouti n'a pu être achevé sans le soutien de mes chers collègues du groupe Skene. En commençant par Michael Lerond qui m'a initié à ma première synthèse chimique et aux différentes techniques d'analyses. À Alexandre Malinge, à Yohann Gauthier, à Lei Hu et à Hu Zhang, nous avons passé tous ensemble des moments forts qui nous ont unis. Je leur souhaite de tout mon cœur leurs succès dans leur vie personnelle et professionnelle.

J'ai pu également rencontrer des gens merveilleux pendant ces deux dernières années que je remercie chaleureusement. En commençant par le docteur Gaétan Caron avec qui j'ai toujours eu un grand plaisir de dialoguer, de partager mes enthousiasmes ainsi que mes craintes et qui a toujours été d'une gentillesse et d'une bienveillance profonde. À Monsieur Denis Deschênes dont la chimie n'a plus aucun secret, toujours présent pour m'apporter des suggestions pertinentes de synthèse et bien entendu, je n'oublierai jamais

son sens de l'humour. À Madame Aïda Mikhno pour son immense gentillesse et sa disponibilité permanente pour le bien-être des étudiants.

Un grand remerciement à mes responsables d'enseignements, le professeur Dominic Rochefort, la professeure Karen Waldron, la professeure Hélène Lebel, le professeur Richard Giasson, le professeur Alexis Vallé-Bélisle, le professeur Samy Cecioni, à docteure Fatima Helzy et à Monsieur Dany Halim. Également à mes collègues d'enseignements, en commençant par Margaux Lecluse avec qui j'ai eu un immense plaisir de partager les tâches de démonstration de travaux pratiques. À Guillaume Lefrançois, à Emna Azek et aux autres membres de l'équipe d'auxiliaires. Je leur souhaite beaucoup de succès.

C'est ainsi une immense joie d'arriver à la fin de cette aventure, mais c'est avec tristesse que j'accomplis ce travail en sachant que beau nombre de personnes qui me sont chères, ne seront pas à mes côtés pour fêter cet évènement. Je tiens particulièrement à remercier du fond du cœur Monsieur Mohamad Abou-Rashid et Monsieur Mohamad Khayatta, mes deux mentors pendant mon adolescence passée en Syrie. Ils m'ont appris à aimer la science et à toujours aller de l'avant sans jamais baisser les bras. Je prie pour eux afin qu'ils puissent à nouveau, vivre dans la paix et l'harmonie.

Un très grand remerciement et une très profonde gratitude à mes parents qui m'ont apporté tout le soutien dont j'avais besoin. À mes sœurs, à mon frère et à ma chère et tendre épouse Fatena, pour sa patience et son soutien sans failles depuis le début de mon cursus. Elle a toujours été à mes côtés dans les moments les plus difficiles de ma vie et m'a offert les plus beaux cadeaux qu'un homme puisse avoir, mes chers et tant aimés Lilya et Dany. Je vous aime !

Enfin, je remercie également tous celles et ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Chapitre 1.

Introduction

1.1 Introduction générale

Le développement de divers types de films minces s'est accru en recherche. En effet, ils permettent de créer une frontière entre la matière et son environnement et trouvent un intérêt dans de nombreuses applications, telles que : la protection des matériaux contre certaines agressions extérieures comme la corrosion, l'érosion ou encore l'abrasion ^{1,2} ainsi que le maintien de deux ou plusieurs matériaux ensemble, facilitant ainsi l'adhésion, l'organisation structurale et la création d'une fonctionnalité utile.

Ces films minces sont souvent associés à leurs propriétés intrinsèques comme dans le cas des dispositifs semi-conducteurs, ³ les panneaux solaires photovoltaïques ⁴ et les couches minces optiques. ⁵ L'épaisseur de ces films varie en fonction de leur propriété ou utilité, allant de quelques nanomètres pour les monocouches, ⁶ à plusieurs microns selon le type de dépôts, la quantité et la qualité du matériau désiré. ⁷ De par leurs capacités à être formés sur différents types de substrats (silicium, verre, ITO, etc...) et ce, quelle que soit la nature du matériau (solide ou souple), les films minces représentent un outil précieux pour l'étude des interactions atomiques et moléculaires de ses composantes entre elles et/ou vis-à-vis du substrat.

L'élaboration des films minces repose sur un spectre large de techniques. Dans la littérature, il existe de nombreuses techniques pour fabriquer ces matériaux, avec dans un premier temps, toute une gamme de techniques utilisant principalement les phases gazeuses, exigeant un environnement inerte. Parmi les exemples sont les techniques classiques de dépôt physique en phase vapeur (PVD) (fig.1.1), comme le dépôt par ablation laser (PLD),⁸ la pulvérisation cathodique (sputtering), ⁹ les procédures épitaxiales de jet moléculaire ou les méthodes d'évaporation thermique par effet Joule. ²

Dans un second temps, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), une autre technique récurrente d'élaboration de films minces ^{2,10} se caractérise quant à elle par la dissociation des réactifs gazeux dans un environnement activé, suivie par des réactions chimiques hétérogènes à la/en surface, conduisant à la formation de films sur substrat. En effet, la matière première gazeuse est activée par l'énergie thermique ou lumineuse et forme des films minces différenciés par leur composition chimique avec des propriétés chimiques, mécaniques, optiques et électriques. ¹¹

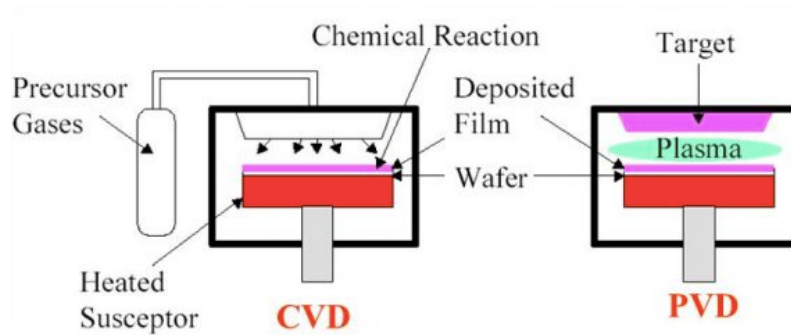


Fig.1.1. : Principe de fonctionnement du CVD et PVD ²

Enfin, d'autres voies de dépôts plus accessibles, tant sur la faisabilité que sur le plan pécuniaire existent. Nous pouvons citer les méthodes d'auto-assemblage moléculaire pour former des monocouches, ¹² la méthode couche-par-couche ¹³ et la voie de sol-gel ¹⁴ utilisée notamment en optique, ¹⁵ dans les biomatériaux ¹⁶ et en microélectronique ¹⁷ qui nous intéresse particulièrement. Le principe de cette dernière repose sur une solution à base de précurseurs en phase liquide, qui se transforme en solide par un ensemble de réactions chimiques, le plus souvent à basse température, d'où le terme de chimie « douce ». Cette technique comporte différentes méthodes de traitement selon l'aspect du substrat (géométrie, mouillabilité) d'une part, et selon la nature du film et son épaisseur d'autre part. Parmi ces méthodes, deux d'entre elles feront l'objet d'une attention particulière : les méthodes de spin- et spray-coating. Celles-ci sont couramment utilisées et nécessitent la préparation d'une ou plusieurs solutions chimiques avant d'effectuer un dépôt. Les différences majeures interviennent au niveau de l'épaisseur du film et de son homogénéité (fig.1.2.). ^{18,19}

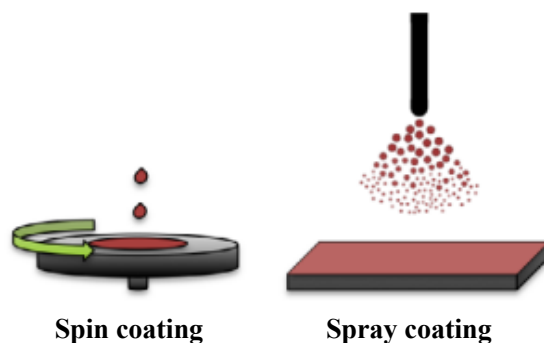


Fig.1.2. : Illustration des techniques de spin coating et spray coating ¹⁹

Le spin coating est une méthode de dépôt qui consiste à centrifuger une solution sur une surface plane maintenue à l'horizontale tournant autour d'un axe vertical. Lors du dépôt sur substrat, la vitesse et la durée de rotation sont prédéfinies selon l'épaisseur de la couche souhaitée. En début de rotation, l'accélération va permettre l'étalement de la solution sur tout le substrat. Puis au moment d'atteindre la vitesse prédéfinie, le film commence à s'uniformiser et l'excès de liquide sera éjecté du substrat en forme de gouttelettes. À terme, les solvants s'évaporent et le film est formé.

Dans le cas du spray coating, la solution est déposée par un flux d'air/gaz sous pression et distribuée dans un flux continu de gouttelettes fines. L'épaisseur éventuelle du film dépendra des propriétés du flux de gaz, de la distance de travail et de la vitesse de revêtement. Dans le cadre nos travaux, notamment dans l'élaboration des surfaces fonctionnalisées par des matériaux conjugués, les techniques de spin- et spray-coating seront exclusivement employées.

1.1.1 Le système conjugué

Les matériaux discutés par la suite sont exclusivement des matériaux conjugués. Ils se caractérisent par la présence d'une série d'atomes de carbone liés entre eux par une alternance de liaison simple et double induisant une délocalisation électronique à travers ce système dit, conjugué. Les liaisons doubles du carbone sont issues de l'hybridation des orbitales $2s, 2p_x, 2p_y$ impliquant la formation d'une hybridation atomique de type sp^2 . Ces

orbitales atomiques sp^2 vont subir un recouvrement axial qui va permettre la formation de deux orbitales moléculaires σ et σ^* , liantes et anti-liantes respectivement. D'un autre côté, l'orbital non-hybridé $2p_z$ va subir un recouvrement latéral entraînant la formation des deux autres orbitales moléculaires π pour une liante et π^* pour l'anti-liante. ²⁰

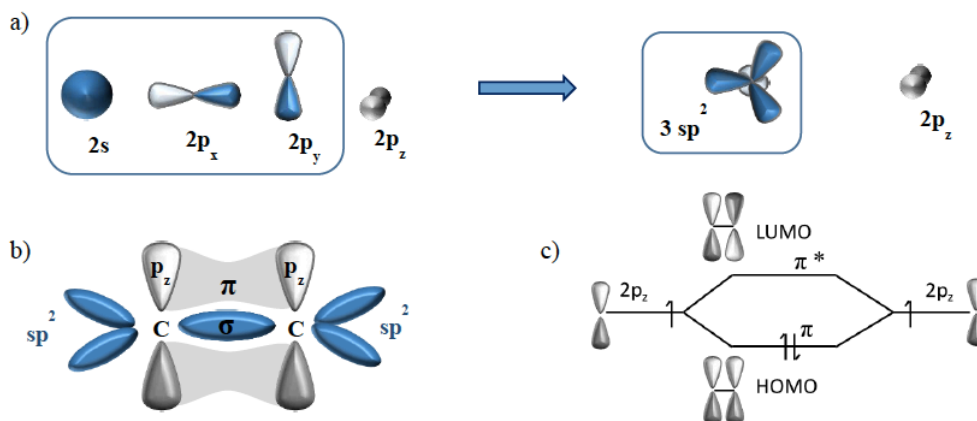


Fig.1.3. : a. Hybridation de l'atome de carbone b. Représentation des liaisons σ et π c. Illustration d'une orbitale moléculaire ²⁰

1.1.2 Les semi-conducteurs

Le phénomène de conjugaison est à l'origine du fonctionnement des semi-conducteurs organiques. En effet, contrairement aux matériaux conducteurs, ils sont spécifiés par la présence d'une bande d'énergie dite interdite ou bande « gap ». À l'instar de son homologue inorganique qui possède également un gap entre la bande de valence et la bande de conduction, le gap des semi-conducteurs organiques est situé entre l'HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), provenant des orbitales liantes σ et π de plus hautes énergies occupées par des électrons, et la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) représentant le niveau énergétique le plus bas des orbitales moléculaires anti-liantes π^* . Ce gap est représenté par une valeur énergétique notée E_g , qui est propre pour chaque semi-conducteur dont les valeurs varient entre 2 à 4 eV. Au-delà, le matériau est considéré comme étant isolant.

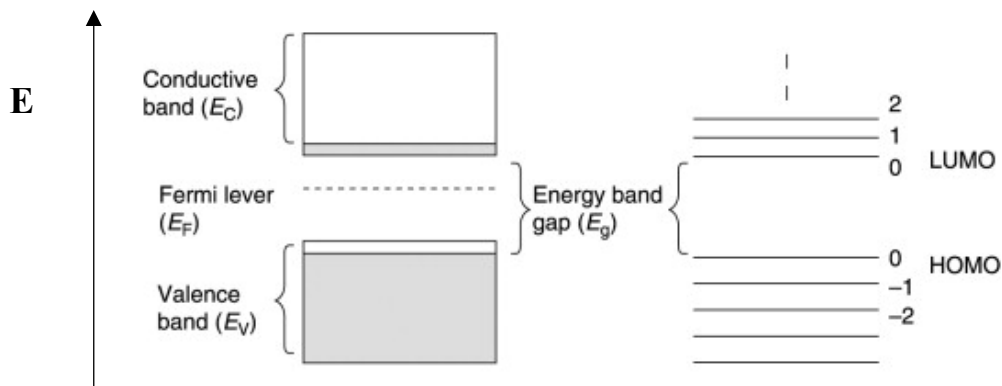


Fig.1.4. : Représentation d'un semi-conducteur. Inorganique (à gauche), organique (à droite)
 (Source : Morin, J. Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2014)

De ce fait, cette bande interdite représente la fin du parcours électronique. Elle nécessite une énergie électrique, thermique, ou optique supérieure à E_g pour permettre aux électrons de la traverser et d'acquérir un caractère conducteur.

Il est possible de réduire le gap en procédant à des dopages ²¹ attribuant l'avantage d'utiliser moins d'énergie pour réaliser ce transfert. On note à titre d'exemple l'oxyde de zinc (ZnO) connu pour sa bonne conductivité électrique et sa transparence optique dans le visible. ²² Il fait partie des matériaux prometteurs pour le photovoltaïque. ¹⁵ Il possède une E_g de 3,37 eV ^{18,22} et nécessite un apport énergétique conséquent pour qu'il soit conducteur. Le dopage dans ce cas-ci consiste à introduire une impureté qui est un matériau différent comme le manganèse, l'aluminium ou d'autres métaux à faible quantité permettant d'optimiser son caractère conducteur par le biais d'une variation de la valeur du gap.

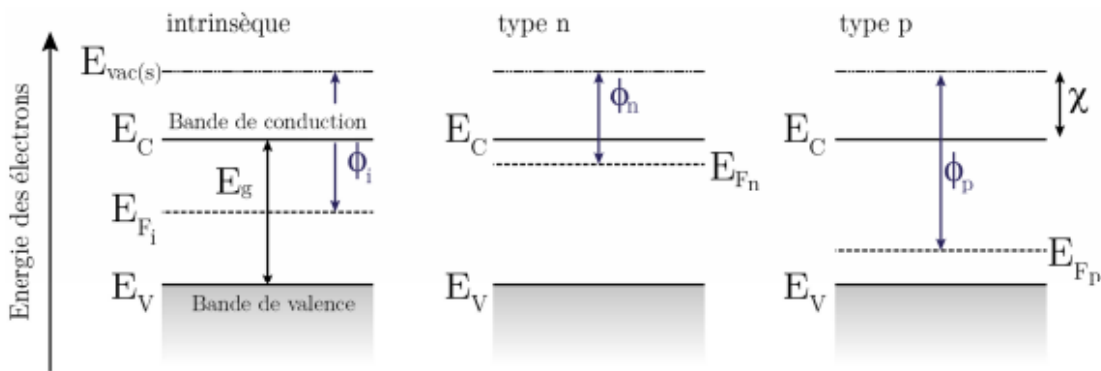


Fig.1.5. : Structure de bande d'un semi-conducteur, a) intrinsèque b) type n c) type p
 (Source : Morin, J. Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2014)

Sur la figure 1.5, on aperçoit les variations des niveaux énergétiques par le biais du dopage. Cette réduction du gap se réalise soit par l'élévation de la bande de valence (cas du dopage type-n) ou par l'abaissement de la bande de conduction (cas du dopage type-p). En ce qui concerne les semi-conducteurs organiques, l'abaissement du gap peut être réalisé par l'élongation du système conjugué *via* l'allongement de la chaîne carbonée (fig.1.6).²³ En effet, le polyacétylène développé par les travaux de Heeger, MacDiarmid et Shirakawa en 1977^{24,25} est l'exemple le plus connu. Cela a permis d'ouvrir un nouvel axe de recherche multidisciplinaire sur le système conjugué linéaire (monomère et polymère) et de l'électronique organique. Puis, le système s'est peu à peu développé en employant d'autres composés. Les noyaux aromatiques et les hétéroatomes ont donné naissance à des polymères conjugués intéressants tels que le polyaniline et le polythiophène qui sont très étudiés en organique électronique de nos jours.²⁵ La faiblesse d'un système conjugué linéaire s'explique par sa délocalisation limitée. En effet, cette délocalisation ne s'étend pas plus d'une dizaine d'unités, car au-delà, des torsions de chaînes issues des rotations entre deux unités affaiblissent les recouvrements des orbitales p_z , responsable de cette délocalisation. Il est important de souligner également que la différence de longueur entre les liaisons σ et π impose une barrière énergétique. Cet effet engendre une distorsion de Peierls traduite par un gap entre la HOMO et la LUMO et il est de ce fait, impossible d'obtenir un gap nul.

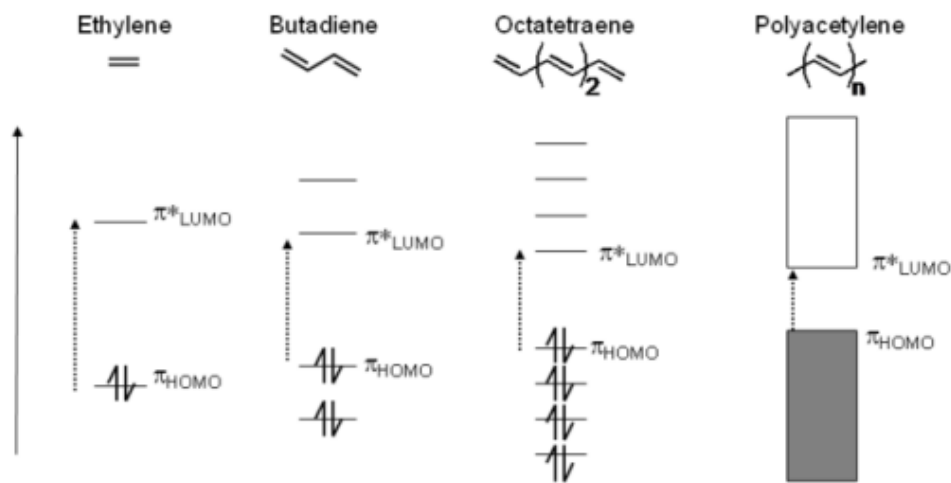


Fig.1.6. : Illustration de la diminution du gap *via* l'allongement de la conjugaison²¹

Il existe d'autres moyens de réduire la bande gap. On note l'élaboration des structures quinoïdales, réalisées par Wudl en 1984 en étudiant le polyisothianaphtène (PITN).²⁶ Il s'est aperçu que l' E_g diminue avec l'augmentation du caractère quinoïdal des unités thiophènes. Les noyaux aromatiques sont de nature extrêmement stable du fait de leur énergie de résonance et donc nécessitent une énergie non négligeable pour rompre cette aromaticité. L'idée de convertir la structure aromatique à une structure quinoïdale permet de rompre l'aromaticité et donc de diminuer le gap.

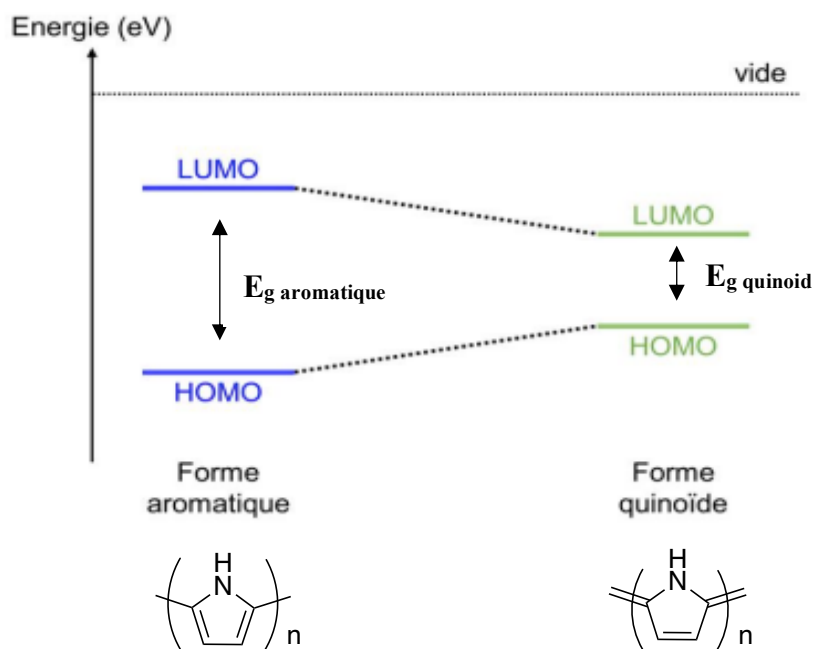


Fig.1.7. : Illustration de la structure aromatique et quinoïdale avec leur gap respectif

Une approche analogue à l'élongation du système conjugué est l'hybridation des molécules donneuses (D) et acceptuses (A) qui entrainerait le rapprochement des deux niveaux énergétiques que ça soit par une élévation de la HOMO ou par un abaissement de la LUMO. Cette méthode a été mise en place par Brocks *et al.* en 1996,²⁷ lorsqu'ils ont démontré par des calculs théoriques, la possibilité de diminuer l' E_g via l'hybridation des niveaux énergétiques sur des polymères à base de squaraine. Depuis, l'alternance (D/A) ou l'effet "push-pull" est fortement utilisé de nos jours dans l'étude des diodes organiques électroluminescentes OLED,²⁸ des transistors organiques à effets de champs OFET²⁹ et des cellules photovoltaïques organiques OPV.³⁰

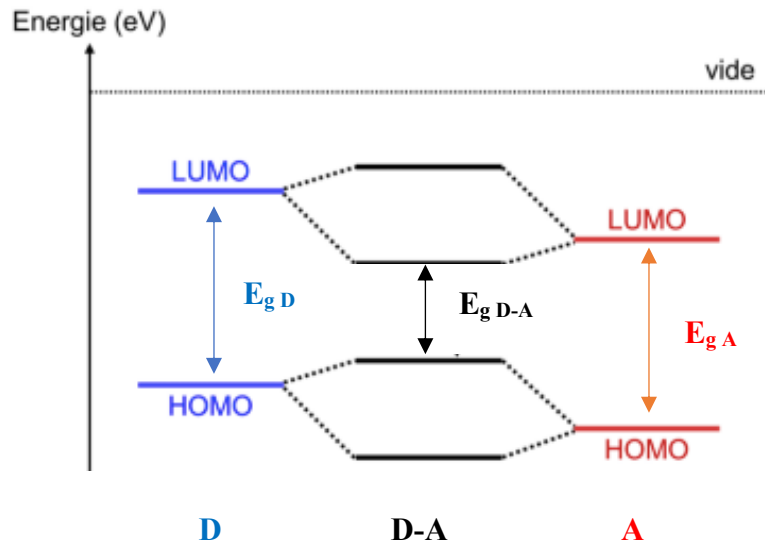


Fig.1.8. : Représentation d'une hybridation D/A et l'effet sur la bande interdite

De manière générale, cette classification de donneur ou accepteur d'électron dépend notamment de son potentiel d'ionisation (position de la HOMO) ainsi que de son affinité électronique (position de la LUMO). Dans le cas où le potentiel d'ionisation (PI) est faible, on considère le matériau comme étant donneur (D) et donc oxydable. Si en revanche, un matériau possède une affinité élevée aux électrons, la LUMO sera plus basse et donne un caractère accepteur d'électron (réductible).

1.1.3 Exemple d'application

Dans cette partie, nous allons nous intéresser sur une des applications des semi-conducteurs organiques ainsi que leur principe de fonctionnement. Prenons l'exemple d'une cellule photovoltaïque organique. Les matériaux conjugués dans ce cas-ci constituent la couche active dont sa fonction principale est la conversion d'énergie radiative (lumineuse) en électricité. Cette couche active absorbe la lumière et forme un exciton (pair d'électron-trou) ou encore appelé porteur de charges. Ce porteur de charges va se mouvoir tout au long de la couche active jusqu'à l'interface D-A provoquant la séparation des charges. Cette séparation de charge va permettre la création d'un courant par le biais du cheminement des charges dissociées en direction des électrodes (fig.1.9).

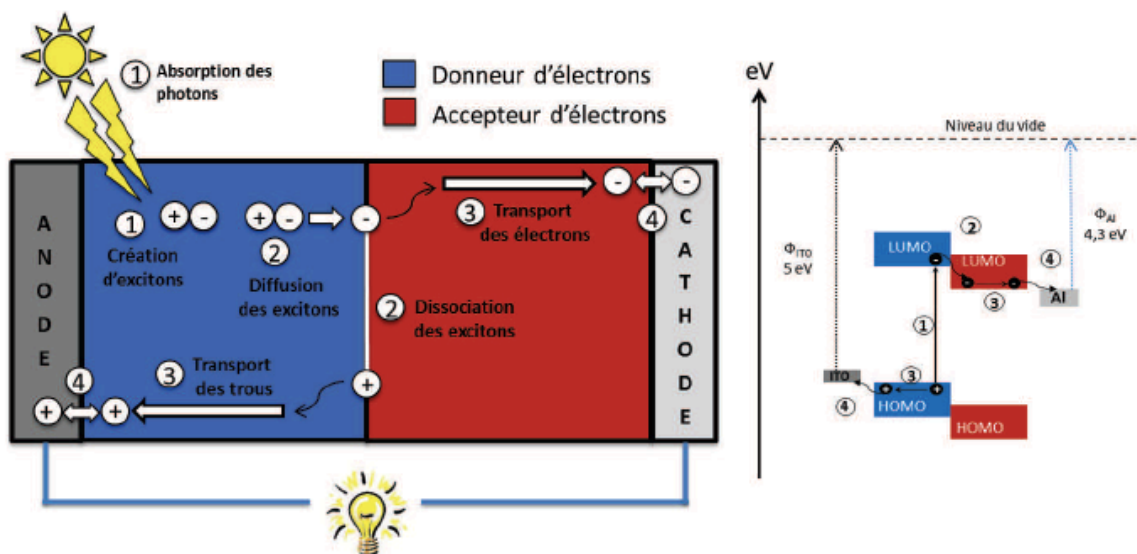


Fig.1.9. : Schéma du fonctionnement d'une cellule solaire organique. (Source : Bulut, I., Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 2015)

L'exemple sur la figure 1.9 illustre explicitement le fonctionnement d'un dispositif optoélectronique. Néanmoins le caractère D-A de la couche active n'est pas l'unique facteur qualitatif associé à la conversion. D'autres facteurs sont à prendre également en considération assurant la qualité fonctionnelle d'un dispositif. On cite la mobilité des charges qui peut empêcher leurs recombinaisons après dissociation et par conséquent, porte une certaine influence sur le rendement de conversion. Nous avons aussi la collecte de ces charges dépendantes de la qualité de contact entre la couche active/électrode. Ce paramètre même est influencé par quelques facteurs tels que la présence d'impureté ou non, la rugosité de surface et les couches d'interfaces. Cet exemple cité a pour but de développer l'intérêt des semi-conducteurs organiques et d'illustrer la complexité qui en découle. Notamment dans le cadre de nos recherches, les différentes structures impliquées dans l'élaboration des couches minces seront présentées.

1.1.4 Les molécules mises en jeu

Parmi les molécules utilisées dans les dispositifs électroniques, nous allons aborder plus en détail une famille de donneurs d'électrons aux propriétés intéressantes, les triphénylamines (TPAs). Les TPAs sont une classe de molécules polyvalentes qui ont attiré

l'attention particulière en ce qui concerne leurs propriétés prometteuses de transporteur de charges. ^{31,32} Diverses applications comme les dispositifs opto-électroniques en couche mince telles que les OLEDs, ³³ les dispositifs électrochromiques ³⁴ et les OPV ³⁵ ont été mises en avant du fait de leur particularité d'être riche en électrons. Ces molécules de type amine tertiaire possèdent une géométrie intéressante pour la réalisation des systèmes tridimensionnels ³¹ grâce à son atome d'azote central de type sp^2 . Cela permet une délocalisation dans toutes les directions ³⁶ (fig.1.10). ³⁷ Ce sont des matériaux généralement facilement oxydables et souvent de manière réversible. ³⁸

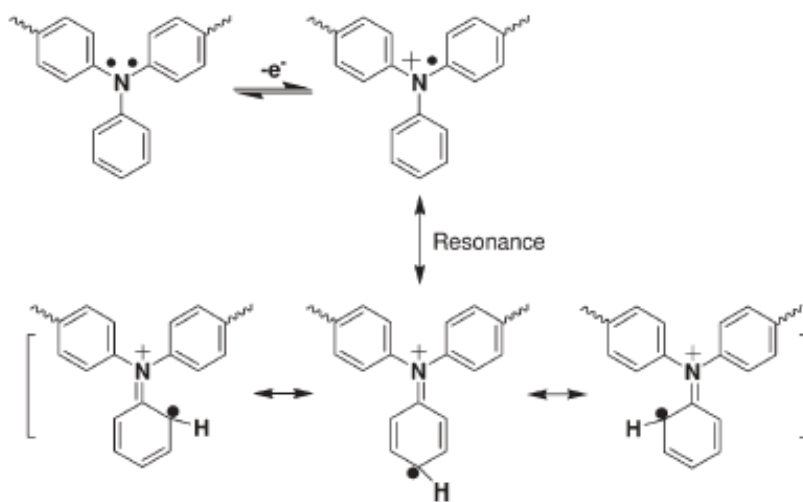


Fig.1.10. : Structure de la TPA avec les différentes formes mésomères ³⁷

Ces composés sont actifs électrochimiquement par leur pouvoir de délocalisation élevé donnant quelquefois plusieurs potentiels réversibles. Néanmoins, une particularité à noter et qui représente un des défauts des TPAs, est la possibilité de se dimériser. ³⁹ À l'oxydation, le premier électron arraché est celui de l'azote entraînant la formation d'un radical cationique. Ce radical va subir une délocalisation électronique sur les phényles périphériques jusqu'à ce qu'il aille se situer sur l'un d'eux en position *para* (fig.1.11). Ce phénomène est à l'origine de l'intérêt d'inactiver les cycles en substituant les hydrogènes en position *para* par des groupements tels que les alkyles, les O-alkyles ou les halogènes. ^{40,41} Ainsi, le radical cationique se stabilise et se délocalise sur toute la structure sans qu'il y ait dimérisation.

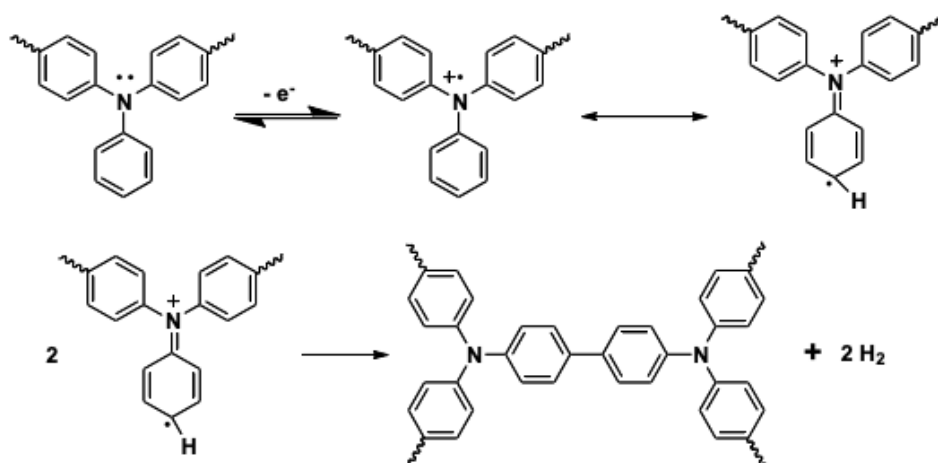


Fig.1.11. : Mécanisme de dimérisation de la TPA ³⁷

Optiquement, les TPAs absorbent la lumière dans le domaine proche de l'UV et possèdent des propriétés solvatochromiques. ⁴² En effet, dépendamment du groupement qui s'incorpore sur les noyaux aromatiques périphériques, une alternance de conjugaison peut se produire. Si nous prenons en compte l'effet de solvant qui est responsable du solvatochromisme, une différence du moment dipolaire pourrait se dessiner selon la polarité du solvant, ce qui entrainerait un décalage bathochrome (vers les longueurs d'onde les plus hautes) pour le solvatochromisme positif, ou hypsochrome (vers les longueurs d'onde les plus basses) pour le solvatochromisme négatif.

Thermiquement, l'analyse thermique gravimétrique (TGA) démontre que les TPAs sont stables. En effet à plus de 450 °C, les premiers pourcentages de perte de masse des TPAs s'observent et vers les 800 °C, la décomposition serait totale. ⁴³

D'un point de vue chimique, les TPAs peuvent être utilisées dans diverses réactions. Ces réactions se focalisent essentiellement sur ses noyaux périphériques. L'atome d'azote central est *ortho* et *para* orienteur dans les réactions de substitution électrophile. Cependant, l'encombrement stérique généré par les 3 cycles réduit fortement la probabilité d'insérer des substituants en position *ortho*. Par conséquent le produit majoritaire serait en position *para*.

Ces TPAs seront intégrées dans un système conjugué étendu sur support solide, ce qui nécessite leurs fonctionnalisations au préalable par diverses séries de réactions chimiques. Deux d'entre elles nous intéressent particulièrement, la formylation et la vinylation. La première est une réaction activant la molécule par l'insertion d'un groupement carbonyle *via* la synthèse de Vilsmeier-Haack ⁴⁴ (fig.1.12). Il s'agit d'une réaction qui fait appel à des réactifs spécifiques tels qu'un amide substitué (comme le DMF) et le trichlorure de phosphore (POCl_3). Ce complexe (DMF/ POCl_3) formé *in situ* va réagir avec une molécule riche en électrons (la TPA dans ce cas-ci) afin de réaliser une substitution électrophile et donc ainsi, insérer le groupement carbonyle sur les phényles périphériques en position *para*.

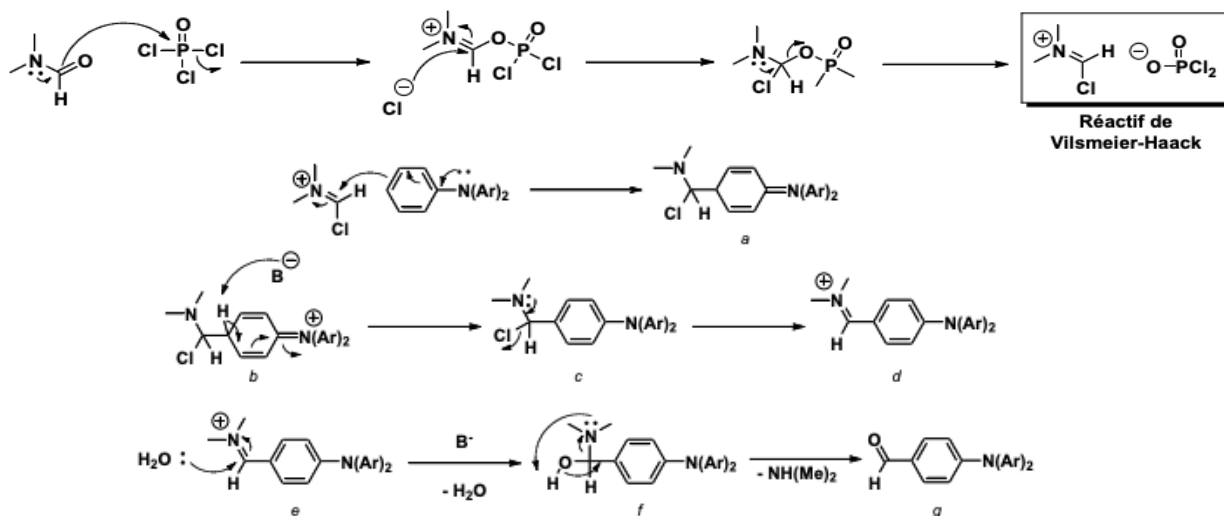


Fig.1.12. : Mécanisme réactionnel de Vilsmeier-Haack ⁴⁴

La deuxième consiste à introduire une fonction vinyle sur les noyaux phényles de la TPA. Elle est réalisée par le couplage de Stille ⁴⁵ (fig.1.13) entre un composé halogéné et un organo-stannique avec un catalyseur au palladium. Par conséquent, cela nécessite une halogénéation du TPA au préalable pour pouvoir effectuer ce couplage. Elle débute par la formation d'un complexe tétravalent lors de l'addition oxydative du catalyseur avec l'organo-halogéné. À la suite vient s'insérer la fonction organique couplée à l'étain dans le complexe tétravalent par le biais d'une réaction de transmétallation. Cette étape a pour but de substituer l'halogène du complexe tétravalent par la fonction organique associée à

l'étain. Le mécanisme réactionnel s'achève par l'isomérisation et l'élimination réductive restituant le catalyseur à son état initial ainsi que la formation du produit final désiré.

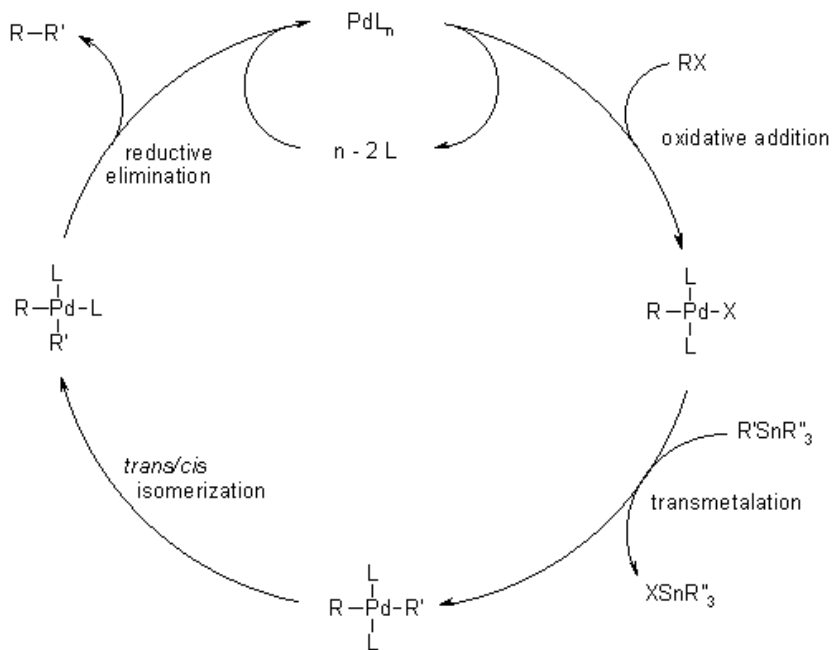


Fig.1.13. : Mécanisme réactionnel du couplage de Stille ⁴⁵

Les fonctions vinyles seront essentielles dans nos travaux, car ils représentent les sites de polymérisation radicalaire après dépôts en surface lors de l'élaboration des films minces. La polymérisation par définition, est la formation de macromolécules à partir d'unités ou de molécules identiques ou différentes appelées monomères formant un polymère. Les monomères s'unissent entre eux par des liaisons covalentes. Durant la polymérisation, la double liaison de la molécule de carbone (vinyle dans notre cas) participe dans la formation de liaison simple pour ainsi former la macromolécule. D'un point de vue atomique, il existe plusieurs types de polymérisation, incluant des processus ionique et radicalaire. La première se base sur la dissociation moléculaire formant des anions ou cations pendant l'amorçage/initiation constituant la première étape de la polymérisation cationique/anionique suivie par la propagation et la terminaison. Le second type de polymérisation sous l'effet d'un amorceur qui soit d'origine thermique ou radiative, mène à une formation d'un radical pendant la période d'initiation. Celui-ci va engendrer pendant la phase de propagation, une réaction en chaîne ou une polyaddition permettant la

formation d'une longue chaîne de monomères répétés, et ceci jusqu'au moment où les radicaux vont se recombiner aboutissant au polymère souhaité. Cette étape représente le processus de terminaison de la polymérisation.

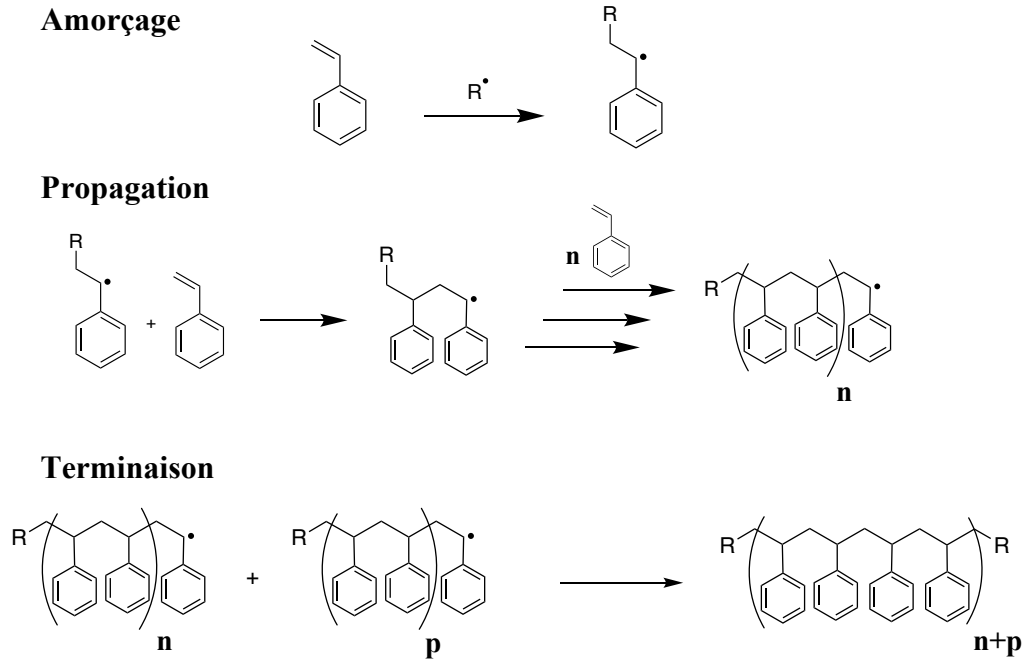


Fig.1.14. : Schéma réactionnel des différentes étapes de polymérisation radicalaire du styrène

Les polymères peuvent s'interconnecter les uns aux autres par l'intermédiaire des ponts hydrogène, forces électrostatiques, interactions hydrophobes, liaisons ioniques ou encore liaisons covalentes pour réticuler et former des réseaux. Ces forces d'interconnexions déterminent la nature de réticulation dont on en distingue deux particulièrement : physique et chimique. La réticulation physique comprenant les forces non covalentes est de nature réversible, contrairement au lien chimique dépendant des liaisons covalentes qui est irréversible.⁴⁶ Ce phénomène de réticulation chimique dont les vinyliques en sont les acteurs a été utilisé pour la première fois par Lécayon *et al.* en 1982 lors de dépôts de polymères en couches minces sur des électrodes métalliques,⁴⁷ ce qui a permis par la suite l'emploi de plusieurs vinyliques tels que les acrylates, méthacrylates et des structures plus complexes.⁴⁸

C'est par le biais de ces types d'activations ou de fonctionnalisations des TPAs que nous dessinons le chemin réactionnel et ainsi, le profil expérimental de nos recherches. La réaction de condensation d'un aldéhyde et d'une amine forme l'imine ou l'azométhine (fig.1.15) qui constituera la structure phare de nos travaux grâce à la présence d'une liaison double permettant la conjugaison avec les unités TPA. La condensation aldéhyde-amine (avec les TPAs formylées dans notre cas) se réalise habituellement dans un milieu anhydre (THF ou éthanol anhydre) avec l'aide d'un catalyseur acide (TFA ou acide acétique) ou inorganique (triflate de scandium ou $TiCl_4$). Néanmoins, la particularité des imines est la liaison $C=N$ labile, d'où l'intérêt du choix du catalyseur et du solvant qui favoriserait le déplacement de l'équilibre chimique vers le sens de formation. Le sous-produit obtenu de cette réaction est l'eau, ce qui entrainerait le déplacement dans le sens inverse par l'hydrolyse de cette liaison.

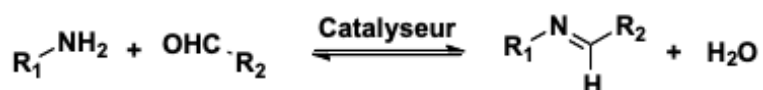


Fig.1.15. : Schéma réactionnel de formation d'une azométhine

Les azométhines communément appelées encore bases de Schiff contribuent dans différents domaines. Elles sont dotées de propriétés intéressantes observées en biologie moléculaire, notamment dans l'étude des agents antioxydants.⁴⁹ On les observe également dans le développement des agents antibactériens et antifongiques luttant contre le *C. albicans*,⁵⁰ le *S. aureus*,⁵¹ et l'*E. coli*.⁵² En oncologie, des tests *in vitro* d'agents anti tumoraux constitués d'azométhines ont été rapportés.⁵³

Dans le domaine de l'électronique organique, les matériaux conjugués hybrides D/A (ou matériaux *push-pull*) sont habituellement préparés via des couplages de Suzuki, Heck et Stille.^{54,55,56} Leur inconvénient majeur est l'emploi de catalyseurs à base de métaux de transition souvent onéreux à préparer et nécessitant un protocole strict pour l'aboutissement de ces synthèses. L'avantage de la synthèse des azométhines est qu'elle peut être réalisée de façon plus simple et sans difficulté de purification. L'autre avantage à prendre en considération est le fait que les azométhines sont isolélectroniques avec leurs

analogues vinyles, ⁵⁷ ce qui leur confère des similitudes de propriétés notamment en optoélectroniques où elles ont pu œuvrer dans le domaine des OLED ⁵⁸ et du photovoltaïque organique. ^{59, 60}

On les retrouve également dans le domaine de l'électrochromisme, ^{61,62} qui se définit entre autres par l'aptitude d'un matériau à changer de couleur selon son état (chargé ou neutre). En d'autres termes, sous l'effet d'un courant électrique, la couleur peut varier. Une des plus importantes propriétés notables des azométhines dans les dispositifs est l'oxydation réversible, le changement de couleur entre leurs états neutres et chargés, ainsi que leur stabilité à l'état neutre et oxydé dans des conditions douces. ⁶³ En somme, cette liste non exhaustive donne une idée globale sur les applications des azométhines. L'association TPA-azométhine, impliquée notamment dans le domaine des OLED et des dispositifs électrochromiques, sera longuement discutée dans nos travaux.

1.1.5 La chimie dynamique

La chimie moléculaire ou la chimie des liaisons covalentes se définit essentiellement par la découverte et la maîtrise des règles qui régissent les structures, les propriétés et les transformations des espèces chimiques. ⁶⁴ Or, au-delà de la chimie moléculaire, nous avons une chimie qui vise à construire des systèmes fonctionnels très complexes à partir de composantes maintenues ensemble par des forces intermoléculaires. Cette chimie se définit comme étant la « chimie au-delà de la molécule » ou la chimie supramoléculaire. Il s'agit d'une chimie dont ses entités sont constituées de composantes moléculaires maintenues ensemble par des interactions non-covalentes, ^{65,66} lui attribuant une nature dynamique sans modifier les propriétés et les structures de ses unités sous-jacentes.

La mise en place de telles caractéristiques dans la chimie moléculaire, par l'introduction de liaisons réversibles dans les molécules, conduit à l'émergence d'une chimie dynamique constitutionnelle (CDC), ^{65,67} couvrant à la fois les niveaux moléculaire et supramoléculaire. La participation des liaisons covalentes par la suite dans ce processus

a permis de l'optimiser et d'entraîner l'apparition d'une dynamique chimique covalente (DCC).^{68,69} Cette approche comprend les entités ainsi que les systèmes capables de répondre aux sollicitations extérieures/stimulus telles qu'une irradiation lumineuse,⁷⁰ une température,⁷¹ un champ électrique⁷² ou encore, une variation de pH,⁷³ ce qui engendre une modification de leur constitution soit par l'échange ou la réorganisation des composantes. Cette approche nous conduit ainsi, vers une chimie adaptative et évolutive.

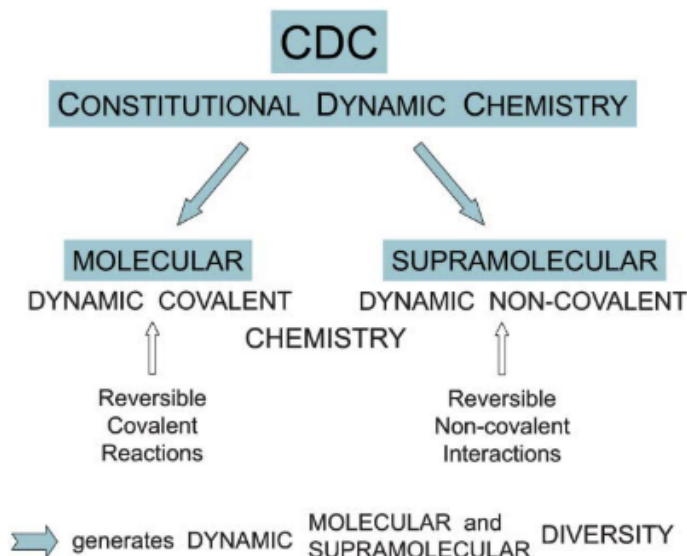


Fig.1.16. : Les perspectives de la chimie dynamique constitutionnelle (CDC). Une ouverture à la chimie dynamique covalente et non covalente⁶⁴

Ces évolutions/adaptations *via* les liaisons réversibles ont depuis fortement contribué dans une série d'échanges pouvant moduler des propriétés. Ces modifications ont été utiles, à titre d'exemple, dans le domaine pharmaceutique pour cibler des inhibiteurs de protéines,⁷⁴ dans le domaine de transport membranaire pour faciliter l'accès des acides aminés dans le cytoplasme à travers la bicouche lipidique⁷⁵ et également dans le domaine des polymères, notamment dans la conception des polymères étirables,⁷⁶ poreux,⁷⁷ ou encore auto-réparant.^{78,79} Des polymères disposants naturellement de liaisons réversibles ont pu démontrer leurs atouts dynamiques en réalisant des échanges de fragments de macromolécules par d'autres avec l'observation des propriétés nouvelles. Dans ce cas-ci on parle alors de dynamères dont les premiers exemples ont été mis au point par le groupe de Jean-Marie Lehn en 2005 en exploitant la réversibilité de la liaison azométhine, pouvant être contrôlée par ajustement de la température ou du pH.⁸⁰ Cela étant, les étapes de

purifications par isolations à la suite de chaque échange en solution, provoqueraient une perte considérable en termes de rendement.

Pour résoudre le problème, le groupe Skene a pu récemment œuvrer dans ce domaine en employant un aryle-aldéhyde greffé sur une électrode d'ITO par un processus de réduction électrochimique d'un dérivé de diazonium généré *in situ*.⁸¹ Cette molécule a permis de former des azométhines électroactives en surface liées de manière covalente. Une fois immobilisées, celles-ci ont subi de multiples échanges de composantes avec d'autres amines (fig.1.17). Ces séquences de formation - hydrolyse - formation ont permis de moduler les propriétés électrochimiques dont les variations des potentiels d'oxydations s'observent à la suite des échanges. Autrement dit, la possibilité d'obtenir différents composés par l'échange dynamique en employant des quantités infimes de produits et sans passer par des étapes de purifications impliquant de faibles rendements, a été démontrée électrochimiquement sur une seule et même surface. En effet, les liaisons imine des azométhines, étant réversibles par hydrolyse, ont été exploitées pour réaliser de multiples cycles de formation de liaisons et d'hydrolyse sur les azométhines présentes à la surface de l'ITO. Il a également été démontré que l'échange dynamique pouvait être opéré directement en surface, sans procéder à l'hydrolyse.⁸¹ Ainsi, ces multiples échanges de composés observables électrochimiquement ont permis aux azométhines dans ce cas-ci d'établir des échanges dynamiques covalents (DCE).

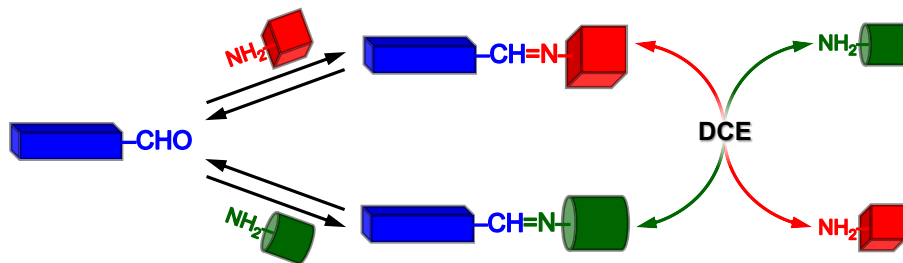


Fig.1.17. : Représentation schématique de formation réversible et échange dynamique d'azométhines immobilisées en surface.⁸¹ (Approbation obtenue par la Royal Society of Chemistry (RSC) journal)

1.1.6 L'objectif

Il a été démontré lors des précédents travaux du groupe Skene qu'un aryle-aldéhyde pouvait être électrogreffé aux substrats d'ITO et que cette électrode modifiée pouvait soutenir la formation d'azométhines.⁸¹ Ces incorporations d'aryle-aldéhyde puis d'azométhines ont par la suite, fourni aux surfaces des propriétés modulables. La réversibilité des liaisons dont l'azométhine fait l'objet permet de moduler ces propriétés. Ainsi, leurs échanges avec d'autres arylamines et leurs hydrolyses ont pu être réalisés et démontrés électrochimiquement. Ces échanges dynamiques successifs d'arylamines ont été possibles en immergeant le substrat dans la solution de ces dernières, suivie d'un rinçage ainsi que des cycles multiples d'hydrolyse-formation d'azométhines.

Notre but dans le cadre nos recherches est dans un premier temps, d'employer d'autres moyens d'immobilisation des aryle-aldéhydes (TPA formylée et vinylée) ainsi que de démontrer son maintien en surface. Un deuxième objectif est de rationaliser la condensation aldéhyde-amine pour former des azométhines sur substrat solide et de les observer optiquement et électrochimiquement. Enfin, un troisième objectif est d'établir des séries de formation-hydrolyse-formation et des séries d'échanges dynamiques dans le but d'élaborer des surfaces fonctionnalisées modulables (avec des propriétés électrochimiques et fluorescentes) et réutilisables. Ces travaux seront constitués d'une série de synthèses chimiques et de diverses caractérisations structurales et fonctionnelles évaluant les différents facteurs impliqués notamment dans l'immobilisation des aryle-aldéhydes, la formation des azométhines et l'établissement d'une série d'échanges dynamiques.

1.2 Introduction des différentes propriétés

L'amélioration des unités TPA par sa fonctionnalisation et son implication dans la formation d'imines, créant ainsi des structures avec une conjugaison étendue, sera l'élément principal pour la fabrication de nos films minces. Dans l'optique d'évaluer les performances des matériaux synthétisés et immobilisés en surface, nous allons brièvement citer certains principes fondamentaux des différentes techniques employées dans nos recherches. Généralement un matériau optoélectronique s'identifie par sa capacité à absorber la lumière dans le visible et par sa possession d'un faible écart énergétique entre la HOMO et la LUMO et donc d'une E_g relativement basse. Deux propriétés seront abordées, la photophysique et l'électrochimie.

1.2.1 La photophysique ^{82, 20}

Les molécules conjuguées par leurs pouvoirs de délocalisation, notamment *via* la présence de liaison π sont susceptibles d'absorber la lumière à certaines longueurs d'onde et de l'émettre à une longueur d'onde différente. Autrement dit, l'absorption de photon va permettre le transfert d'électron de la HOMO vers la LUMO, puis une relaxation dans le sens inverse peut avoir lieu sous différentes formes : radiatives et non radiatives. En effet, le processus d'excitation lors de l'absorption de ce quanta d'énergie peut provoquer une multitude de phénomènes (fig. 1.18). On cite particulièrement, une désexcitation entraînant un retour à son état fondamental avec émission dans le cas de la fluorescence, ou sans émission dans le cas d'une conversion interne (IC). Mais également des croisements intersystème sont possibles (ICS) et provoquent soit une fluorescence (retardée) ou une phosphorescence, soit un transfert de charge intramoléculaire ou bien encore un changement de conformation. Une possibilité qu'une structure dans son état excité puisse interagir avec d'autres est plausible, ce qui impliquerait des transferts d'électrons, de protons ou d'énergie. Enfin, ces composés excités peuvent très bien interagir avec une molécule identique non-excitée pour former un excimère, ou avec une autre molécule de nature différente formant un exciplexe.

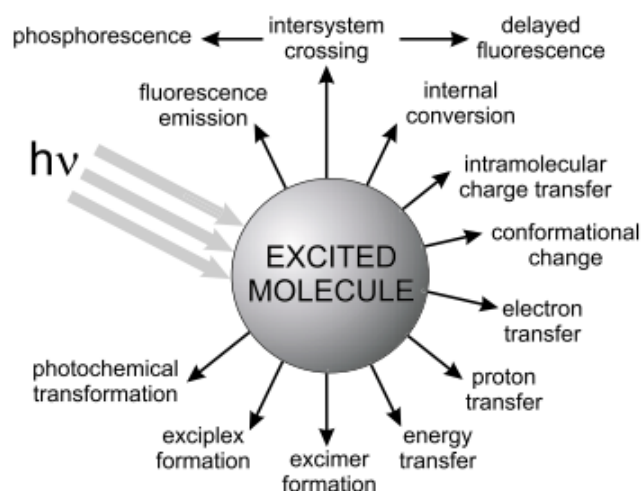


Fig.1.18. : Représentation schématique des différents scénarios possibles suites à l'excitation d'une molécule ⁸²

Intéressons-nous à présent d'un point de vue mécanistique aux différentes possibilités de parcours électroniques suite à l'excitation. Ces électrons vont subir certaines transitions dépendamment de la nature du composé. Prenons l'exemple de l'éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), possédant une liaison σ et π . L'absorption d'un photon de ce composé va provoquer une transition d'un de ses électrons de l'orbital π liante (HOMO), vers l'orbital π^* anti-liante (LUMO), et ce type de transition se nomme $\pi \rightarrow \pi^*$. Lorsqu'il s'agit de liaison carbone avec un hétéroatome (O, N, S, etc.....) possédant des doublets d'électrons non-liantes, une orbital n s'ajoute et par conséquent, une transition d'un électron non-liant en direction d'une orbital anti-liante permet une transition de type $n \rightarrow \pi^*$. Les trois autres types de transitions possibles ($n \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$ et $\sigma \rightarrow \sigma^*$) nécessitent plus d'énergie et ne seront pas considérés. Pour illustrer ces types de transitions nous avons à titre d'exemple, le cas du formaldéhyde (fig.1.19) avec les différents types de transitions.

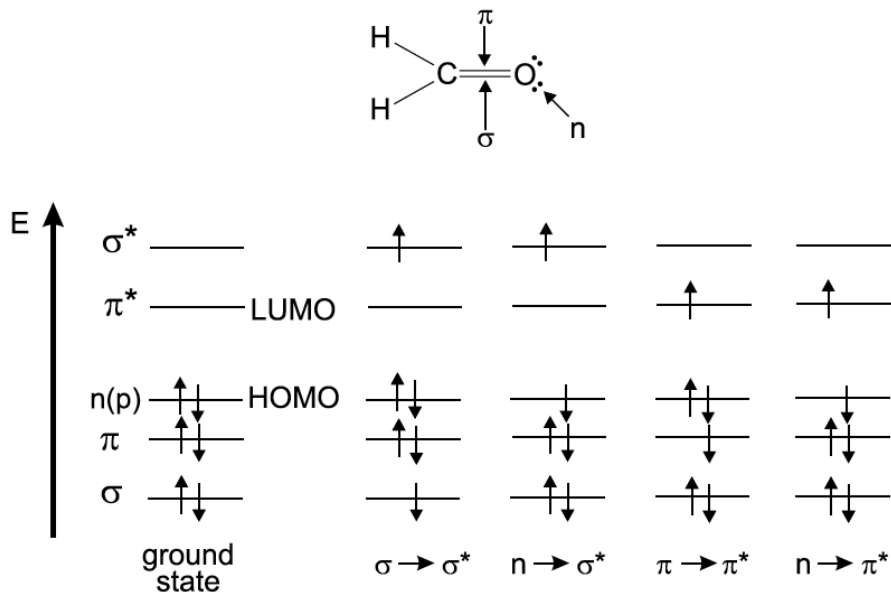


Fig.1.19. : Différentes transitions électroniques possibles après excitation du formaldéhyde⁸²

Lorsqu'on excite une molécule, il faut prendre en considération deux types d'états, les états singulets et triplets. En effet, dans un système de deux électrons, les états sont représentés par un nombre quantique de spins total (S) ($S = \sum S_i$ avec $S_i = +\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$), ainsi que par des multiplicités (M) ($M = 2S + 1$). Si ces deux électrons s'apparient avec un spin total nul ($S=0$), cela implique un état ayant une multiplicité de 1, ou encore un état singulet. En revanche, si la somme totale de spin est de 1, cela correspond à un état avec une multiplicité de 3, appelé état triplet. Par ailleurs, une fois la molécule excitée, l'électron qui change de niveau d'énergie aura une configuration singulet du fait de son spin inchangé. La désexcitation radiative à partir de ce niveau se produit rapidement (environ 10^{-9} s) et par conséquent, génère de la fluorescence (fig.1.20). Si le spin d'électron s'inverse contrairement à l'état singulet, la désexcitation pour revenir à son niveau fondamental pourrait être plus longue (entre 10^{-6} à 10^{-10} s) et engendrerait soit le croisement inter-système (ICS), soit la fluorescence retardée ou encore la phosphorescence (fig.1.20).

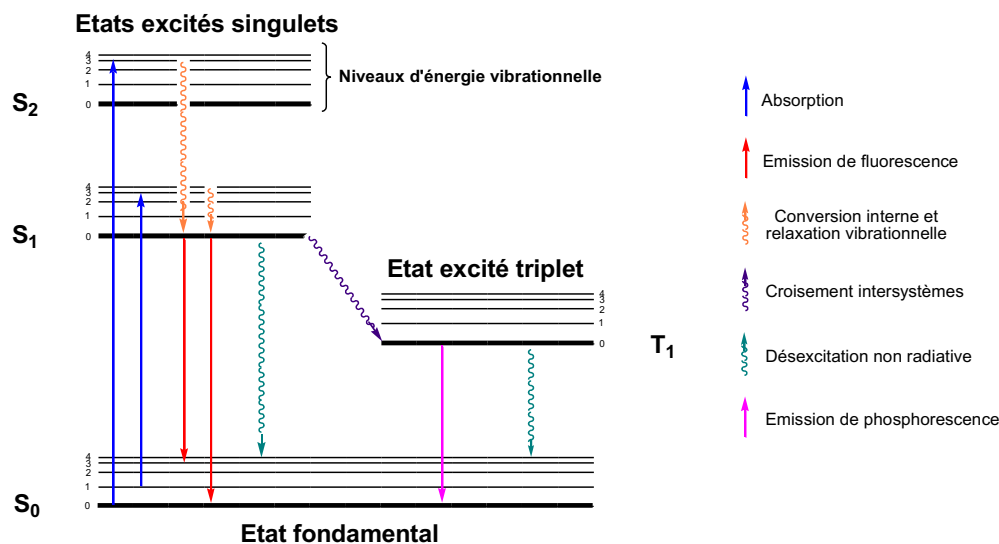


Fig.1.20. : Diagramme de Jablonski représentant les principaux processus de relaxation suite à l'excitation ⁸²

Outre la diminution de la E_g dans nos systèmes D/A, un phénomène de transfert de charges peut se produire. En effet, lors de l'excitation, de la formation et de la dissociation de l'exciton (électron/trou), l'électron du donneur de la HOMO traverse le gap pour se loger dans la LUMO et pourrait être transféré vers la LUMO de l'accepteur (fig.1.21). Ceci implique naturellement deux phénomènes, une recombinaison radiative (fluorescence) avec un décalage bathochrome (vers les longueurs d'onde plus élevées) et par conséquent l'émission sera moins énergétique selon l'équation suivante :

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

Où h est la constante de Planck en Joules/s, ν est la fréquence en Hz, c est la vitesse de la lumière en m/s et λ est la longueur d'onde d'absorbance/émission du composé en m. Ainsi, plus le matériau absorbe/émet dans les longueurs d'onde élevées, plus l'énergie de sa bande interdite est faible et vice versa. Expérimentalement, on peut calculer la E_g spectroscopique *via* cette formule et ainsi déterminer son gap. L'autre phénomène cette fois-ci, lorsque nous prenons en compte également la recombinaison non radiative, d'un point de vue statistique la somme de ces deux types de recombinaisons peut entraîner une atténuation de fluorescence. Autrement dit, le rendement quantique de notre système peut être affecté négativement.

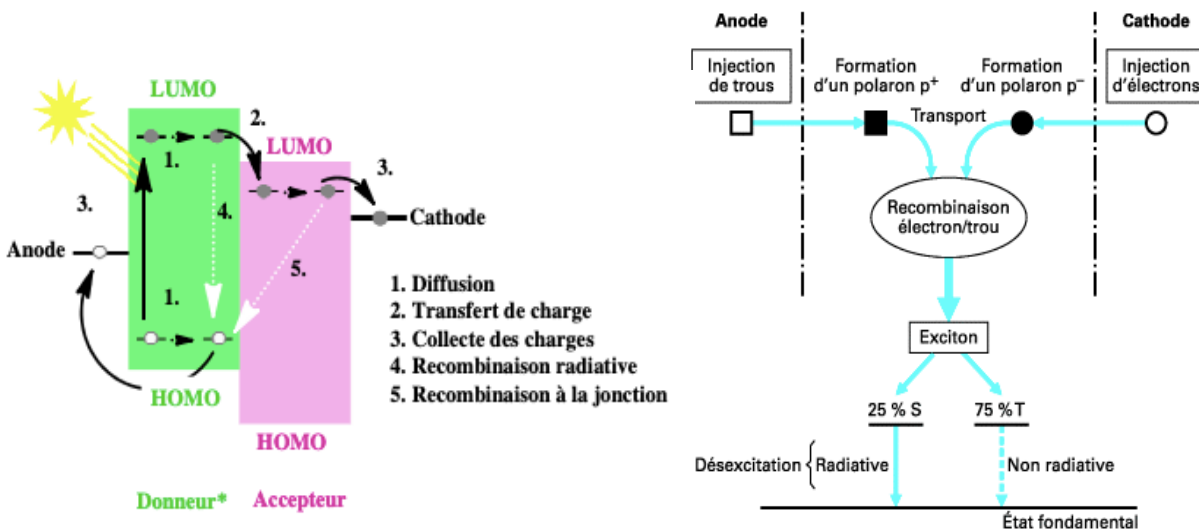


Fig.1.21. : Illustration d'une cellule optoélectronique et le phénomène de recombinaison radiative et non radiative

Le rendement quantique de fluorescence (ϕ_f) est le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés. Ainsi, si nous devons considérer tous les phénomènes précédemment cités à la suite de l'excitation, la somme de tous les rendements quantiques est égale à 1 d'après l'équation :

$$\phi_f + \phi_{nr} + \phi_{tr} + \phi_{autre} = 1 \quad (2)$$

Où (ϕ_{nr}) est le rendement quantique non-radiatif, (ϕ_{tr}) est le rendement quantique de l'état triplet impliqué notamment dans le croisement inter-système et (ϕ_{autre}) est le rendement quantique pour tout autre processus non radiatif (chaleur par exemple).

1.2.2 L'électrochimie ⁸³⁻⁸⁵

Pour induire un échange d'électrons d'une espèce électroactive à l'électrode de travail, et plus précisément d'une espèce redox en solution ou immobilisée en surface, deux techniques électrochimiques peuvent être utilisées : les techniques de voltampérométrie cyclique et de voltampérométrie à vague carrée. La voltampérométrie cyclique ou Cyclic Voltammetry (CV) est l'outil de base pour étudier les espèces électroactives. Elle permet d'obtenir rapidement des informations essentielles sur les phénomènes thermodynamiques

et cinétiques d'un processus redox. En effet, dans une étude électrochimique, la CV est la première technique à être utilisée, car elle permet une étude rapide du potentiel redox d'espèces électroactives et de l'influence du milieu sur ces processus pour un système donné.

En voltampérométrie cyclique, le potentiel (E) est mesuré entre l'électrode de référence (en argent, calomel saturé) et l'électrode de travail, tandis que le courant (i) est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode (en platine essentiellement). Cette technique consiste à appliquer une rampe linéaire de potentiel à l'électrode de travail en fonction du temps (t) avec une certaine vitesse de balayage (v) donnée. Cette rampe linéaire correspond à deux balayages de potentiel successifs en sens inverse dans une solution maintenue sans agitation. Selon l'information recherchée, un ou plusieurs cycles de balayage peuvent être appliqués.

Cette rampe linéaire de potentiel est de la forme $E = E_i \pm vt$, où E représente le potentiel appliqué à l'électrode en Volt, E_i le potentiel initial de l'électrode et v la vitesse de balayage en V/s. Le balayage aller est appliqué jusqu'à une valeur maximale de potentiel (E_{\max}) prédéfinie selon le solvant employé, pendant lequel l'intensité du courant s'accroît jusqu'au potentiel d'oxydation de l'analyte où $Red \rightarrow Ox + ne^-$ (fig. 1.19) ((Ox) pour oxydant (Red) pour réducteur et (e) pour électron). Puis, lorsque la concentration de l'analyte diminue autour de la surface de l'électrode, le potentiel décroît jusqu'à atteindre le potentiel de réduction de l'analyte où $Ox + ne^- \rightarrow Red$, puis jusqu'à une valeur $-E_{\max}$ prédéfinie. Enfin, pour compléter le balayage retour, le potentiel revient au potentiel initial E_i . Durant le balayage de potentiel variant avec le temps, le potentiostat relié aux électrodes mesure le courant résultant du potentiel appliqué à l'électrode de travail, ce qui donne lieu à un graphique, nommé voltammogramme cyclique comprenant l'intensité du courant en ordonnée et le potentiel en abscisse. Pour illustrer ceci, considérons un système électrochimique réversible/rapide de type $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$, où Ox et Red sont stables pendant le balayage de potentiel. Deux cas de figure peuvent ainsi être présentés, le cas d'une espèce redox libre en solution et le cas d'une espèce redox immobilisée à la surface de l'électrode (fig. 1.22 a et b respectivement). Nous pouvons notamment mettre en

évidence les principales grandeurs caractéristiques d'un voltammogramme cyclique ainsi que l'influence de la vitesse de balayage sur l'intensité mesurée (fig. 1.22.c) :

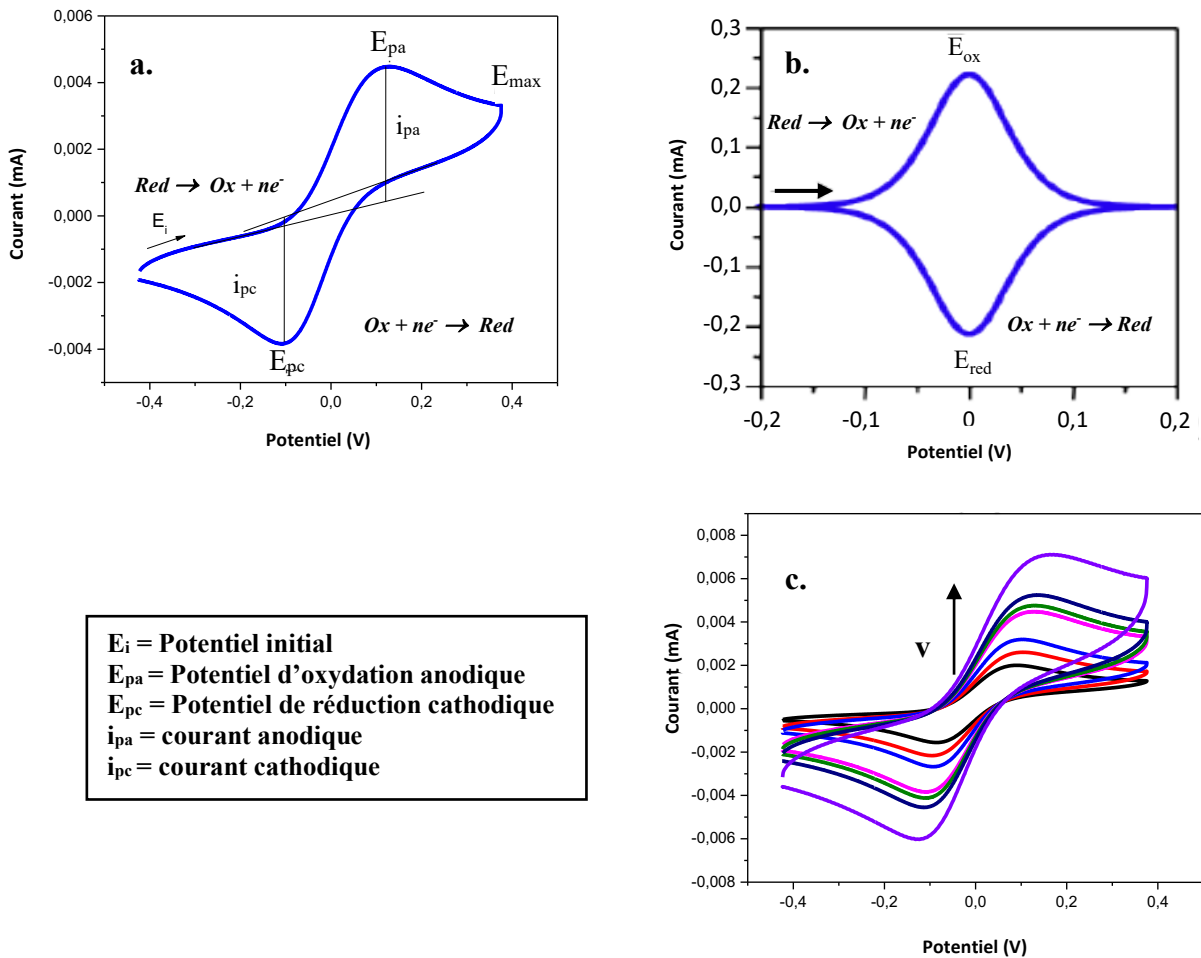


Fig.1.22 : a. Voltammogramme cyclique d'une espèce redox libre en solution. b. Immobilisée à la surface d'une électrode et c. Influence de la vitesse de balayage sur l'intensité mesurée ⁸⁴

La figure 1.22.c indique que plus la vitesse de balayage augmente, plus l'intensité mesurée par le potentiostat est élevée. En ce qui concerne les différences observées entre les allures des voltammogrammes cycliques d'une espèce redox libre en solution et celle immobilisée à la surface de l'électrode, une explication simple peut être apportée grâce à deux équations mathématiques (équation 3 et 4). En effet, cette différence d'allure peut principalement être reliée à l'effet de diffusion. Cet effet est induit par des forces dues entre autres, au gradient de concentration créée lorsque la concentration de l'espèce oxydée diminue et que celle de l'espèce réduite augmente (ou inversement). La diffusion est

présente quand l'espèce redox est libre en solution. Ainsi, l'apparition des pics d'intensité i_{pc} et i_{pa} (c : cathodique et a : anodique) est due à la limitation par diffusion des espèces oxydées et réduites respectivement, et peuvent être décrite par l'équation 3 :

$$i_{pc} = 0,446 n F A C_{Ox}^{Sol} \sqrt{D_{ox}} \sqrt{\frac{nFv}{RT}} \quad (3)$$

où i_{pc} est l'intensité du pic cathodique (de réduction), n est le nombre d'électrons impliqués dans le processus redox, F est la constante de Faraday en C/mol, A la surface active de l'électrode en cm^2 , D_{ox} le coefficient de diffusion de l'espèce oxydée en m^2/s , v la vitesse de balayage en V/s, R la constante des gaz parfaits en J/mol/K et T la température en K. À l'inverse, quand on prend le cas de molécules redox immobilisées à la surface de l'électrode, le processus d'échange électronique s'affranchit de l'effet de diffusion. Les pics d'oxydation et de réduction vont alors tendre à se symétriser et se centrer sur le potentiel standard E^0 du couple redox (figure 1.22.b). Dans ce cas, l'intensité du pic de réduction peut être déterminée par l'équation 4 :

$$i_{pc} = n^2 \times \frac{F^2 S \Gamma_{ox}}{4RT} \times v \quad (4)$$

Où Γ_{ox} correspond à la concentration surfacique de l'espèce oxydée en fonction du temps en mol/cm^2 .

À noter que dans une réaction électrochimique, on observe deux types de courant, le courant faradique i_f et le capacitif i_c . Le faradique apparait dans le processus redox d'une espèce électroactive et par conséquent, il est le seul à être lié à la réaction électrochimique et ainsi considéré comme étant le courant utile pour l'analyse quantitative. Le capacitif s'intéresse uniquement à la répartition de la charge électrique et à la réorganisation des électrons à la surface de l'électrode. Il ne contribue pas à la modification des composés chimiques. La sensibilité de nos mesures électrochimiques peut être affectée par la présence du courant capacitif, vu qu'on mesure le courant total : $i_t = i_f + i_c$. Par

conséquent, la sensibilité est fonction du rapport $\frac{i_f}{i_c}$, d'où l'intérêt d'utiliser la méthode de voltampérométrie à vague carrée ou Square Wave Voltammetry (SWV).

La SWV, tout comme la CV fait varier le potentiel entre deux valeurs fixes. La différence est que l'évolution du potentiel n'est plus linéaire, mais par impulsion avec des valeurs maximales et minimales dont la moyenne correspond à un signal (fig. 1.23). Ces valeurs moyennes donnent plus de précisions en permettant la séparation des signaux du courant faradique et capacitif. La technique se caractérise par des impulsions en hauteur (PH) et en largeur (PW) et le courant est prélevé deux fois au cours de chaque cycle de SWV, une fois à la fin de l'impulsion dans le sens aller et une deuxième fois au bout de l'impulsion dans le sens retour. La résultante entre les formes du pic est symétrique par rapport au potentiel de demi-onde et le pic du courant est proportionnel à la concentration de l'échantillon.

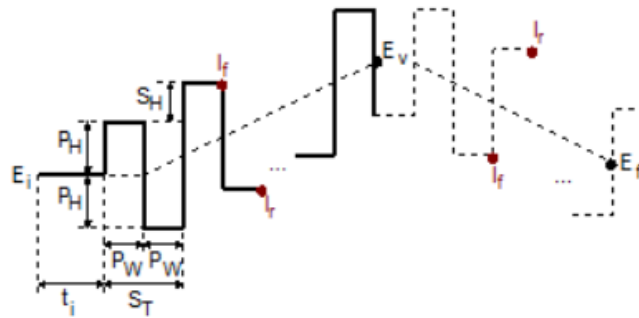


Fig.1.23. : Variation du potentiel en voltampérométrie à vague carrée. (Illustration tirée du logiciel Ec-Labs)

La variation du potentiel se faisant plus rapidement en mode par impulsion, cela permet une décroissance du courant capacitif plus rapidement que le courant faradique et ainsi une augmentation du rapport $\frac{i_f}{i_c}$ donnant une meilleure sensibilité. De plus, des produits issus de réactions électrochimiques irréversibles détectables dans la CV, peuvent couvrir les signaux recherchés qui proviennent essentiellement des processus réversibles et empêchent ainsi de les rendre visibles. De ce fait, la SWV nous permet de séparer les 2 processus et de maintenir le réversible uniquement. Cela permettra aux faibles quantités d'espèces actives d'être révélées, ce qui en fait une technique clé pour nos électrodes fonctionnalisées.

Chapitre 2. Partie expérimentale

C'est à travers ce chapitre que nous allons développer le cheminement de nos travaux en respectant une certaine chronologie afin de rationaliser les phénomènes observés. L'objectif synthétique ultime est la formation d'azométhines. Dans le cadre de nos recherches nous avons ciblé deux particulièrement (fig. 2.1).

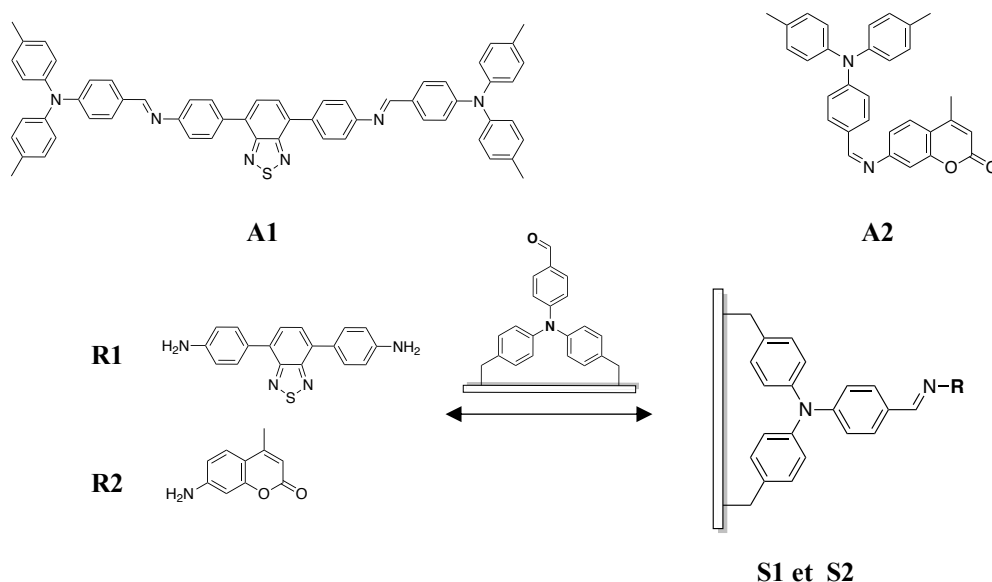


Fig.2.1. : Structures des azométhines étudiées libres en solution (**A1** et **A2**) et immobilisées en surface (**S1** et **S2**). A : Azométhine, S : Surface et R : Réactif

Les structures **A1** et **A2** sont constituées d'une entité électroactive commune, la TPA. L'intérêt particulier repose sur leurs unités aminées respectives (**R1** et **R2**) par leurs propriétés optiques et électrochimiques. En effet, ces deux structures de la famille des benzothiadiazoles et coumarines respectivement ont par le passé, fortement contribué dans le domaine l'électronique organique, notamment dans les OPV.^{86,87} Également, l'intérêt des deux amines choisies repose sur leurs propriétés d'absorbance et de fluorescence ainsi qu'étant des amines aromatiques, ils favorisent la condensation aldéhyde-amine dans des conditions douces, ce qui nous mène vers une étude comparative de ces azométhines en phase solide sur couche mince. Par conséquent, la stratégie expérimentale est d'exploiter judicieusement les différents paramètres associés à la synthèse des composés et leurs immobilisations sur surface (**S1** et **S2**). Dans un deuxième temps, l'objectif est d'observer les variations structurales en employant les instruments de mesures adéquates. Enfin, nous

allons investiguer les propriétés physico-chimiques ainsi que les évolutions fonctionnelles notables.

2.1 La démarche synthétique (voir annexe)

Nous commençons par présenter un couplage de Suzuki entre un composé boronique et un halogéné qui a été effectué dans le but d'obtenir le composé **1**. Il s'agit d'une structure conjuguée protégée par la *tert*-butoxycarbonyl (BOC) qui par la suite, va subir une dé-protection *via* l'ajout d'un acide trifluoroacétique (TFA) permettant le départ du groupement BOC et ainsi d'obtenir l'amine primaire souhaitée **R1** (fig. 2.2). À noter que la deuxième unité aminée **R2** est commerciale (fig. 2.1).

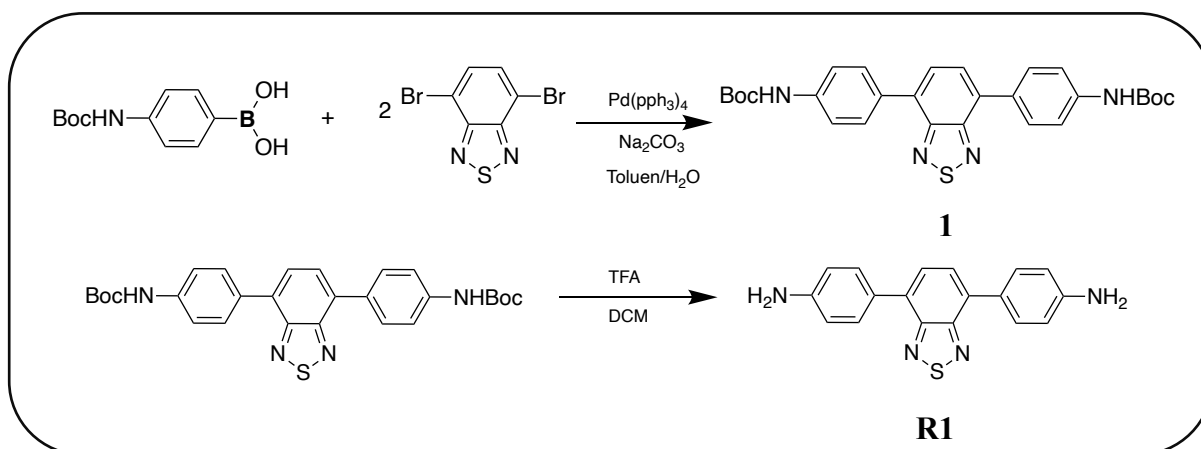


Fig.2.2. : Schéma réactionnel du réactif aminé **R1**

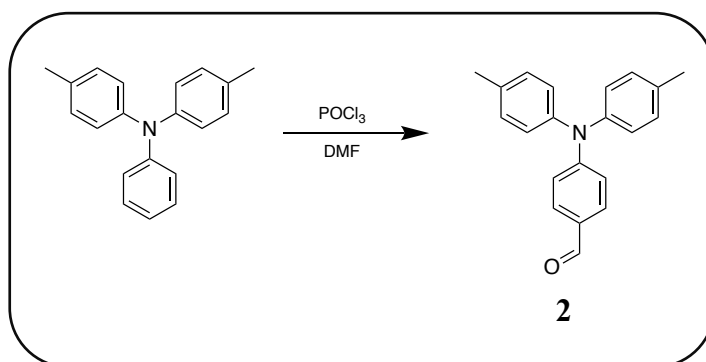


Fig.2.3. : Schéma réactionnel du composé **2**

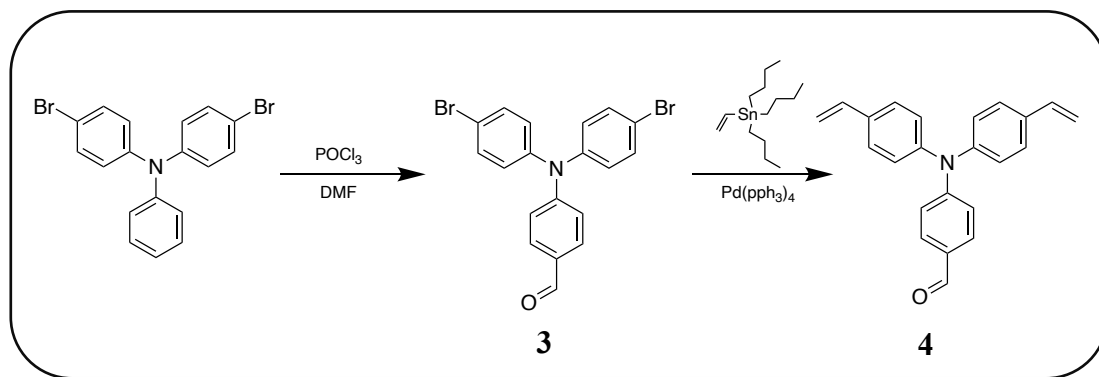


Fig.2.4. : Schéma réactionnel des composés 3 et 4

Sur les figures 2.3 et 2.4, une formylation a été mise en œuvre par le biais de la réaction de Vilsmeier-Haack fonctionnalisant la TPA pour ainsi obtenir les composés 2 et 3. Puis un couplage de Stille établi sur le composé 3 avec un dérivé stannique a permis l'insertion des fonctions vinyliques sur les phényles périphériques et ainsi d'aboutir au composé 4.

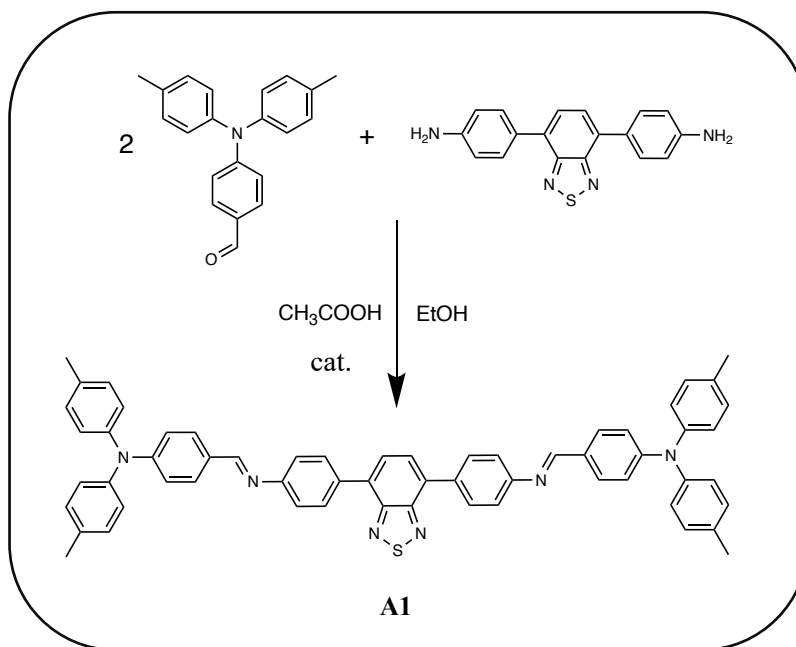


Fig.2.5. : Schéma réactionnel du composé A1

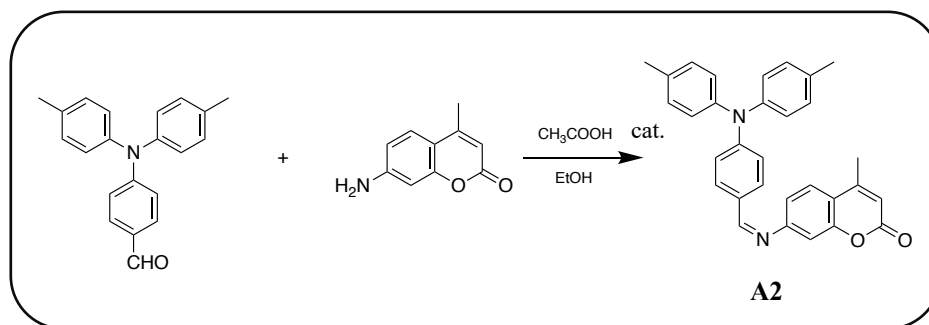


Fig.2.6. : Schéma réactionnel du composé **A2**

Les figures 2.5 et 2.6 décrivent la formation des composés azométhines cibles. Ces condensations s'opèrent dans un solvant anhydre et en présence d'une quantité catalytique d'acide acétique favorisant la formation des composés **A1** et **A2**.

2.2 L'élaboration des films minces

Le composé **4** contenant des vinyles sur ses noyaux périphériques, a été préparé dans le but d'une étude comparative avec son homologue méthylé et bromé (composé **2** et **3**). En effet, ces fonctions vinyliques constituent les sites de polymérisation radicalaire et de réticulation formant un réseau de **poly-4** (noté **S0**). Cette structure immobilisée en surface va fonctionnaliser les différents supports (verre, ITO et silicium) selon le mode de caractérisation et d'analyse employés.

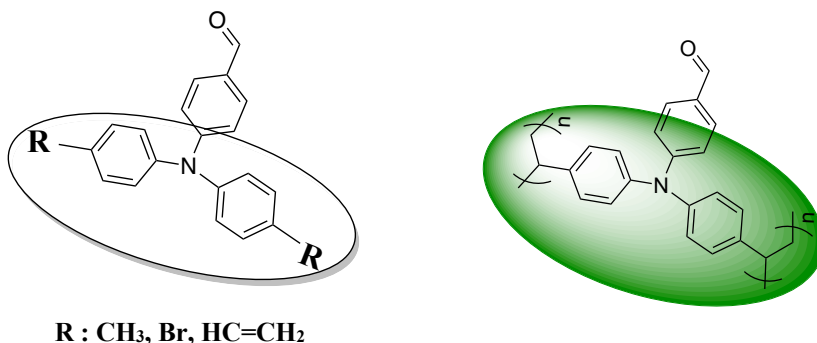


Fig.2.7. : Représentation schématique des différentes TPAs déposées en surface (à gauche).
Poly-4 en surface (**S0**) (à droite)

Une analyse thermique du composé au préalable est essentielle dans l'optique d'avoir un aperçu général sur sa résistance thermique et de déterminer le spectre thermique adéquat. L'analyse thermique gravimétrique (TGA) a été utilisée avec une rampe de 10⁰C/min (fig. 2.8).

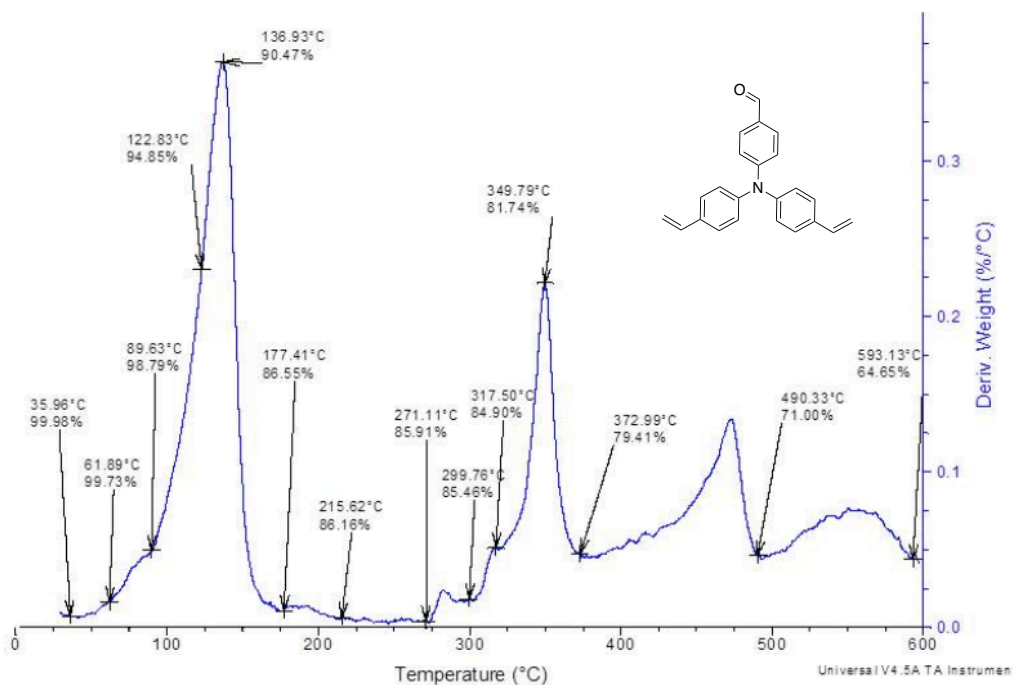


Fig.2.8. : Thermogramme du composé 4

On observe une réduction massique de 10% à partir de 100 °C représentant une probable évaporation d'eau ainsi qu'une perte de plus de 30 % à 590⁰C. Ces observations nous apportent des informations capitales sur le spectre thermique d'analyse, ce qui nous mène à l'étape suivante qui est l'étude de calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Cette technique nous donne des indications sur certaines propriétés thermiques d'une structure, notamment la température de fusion, de transition vitreuse, de cristallisation et nous permet de déterminer la température de polymérisation/réticulation.

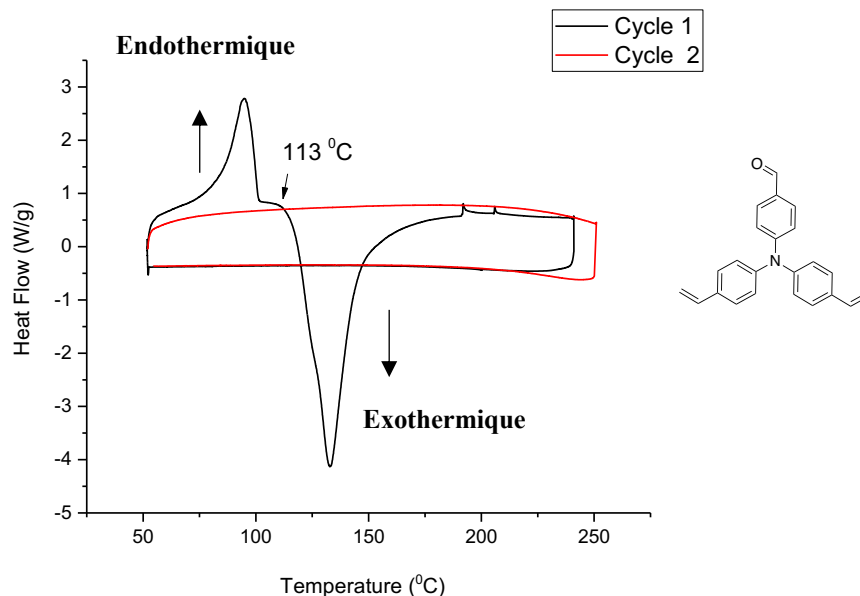


Fig.2.9. : Résultat d'analyse DSC du composé 4

Sur la figure 2.9, on observe durant le premier cycle une déclinaison de température à partir de 113 °C indiquant une ébauche d'un processus exothermique (irréversible). Autrement dit, un début de processus de polymérisation du composé 4 se produit. Cette déclinaison de température se poursuit jusqu'à 135 °C représentant la température optimale de polymérisation et le départ de la réticulation. Le deuxième cycle observé indique qu'aucune variation notable n'est à souligner, ce qui nous apporte une confirmation de polymérisation effective et totale dès le premier cycle.

Nous avons déterminé à présent la température de polymérisation du composé 4 qui est de 140 °C, et ainsi réuni les conditions nécessaires pour l'élaboration de nos films. L'importance de confirmer la viabilité de nos films est primordiale. Il est nécessaire d'observer la disparition du groupement vinylique et le maintien de l'unité carbonyle du composé 4 déposée en surface après recuit, synonyme d'une surface fonctionnalisée opérationnelle. Le type de caractérisation structurale adéquate pour identifier les groupements constitutifs du composé 4 est la technique infrarouge par la voie de réflectance totale atténuée (ATR). Cette technique spectroscopique permet l'identification des liaisons chimiques présentes et peut être réalisée sur des composés en phase liquide et solide.

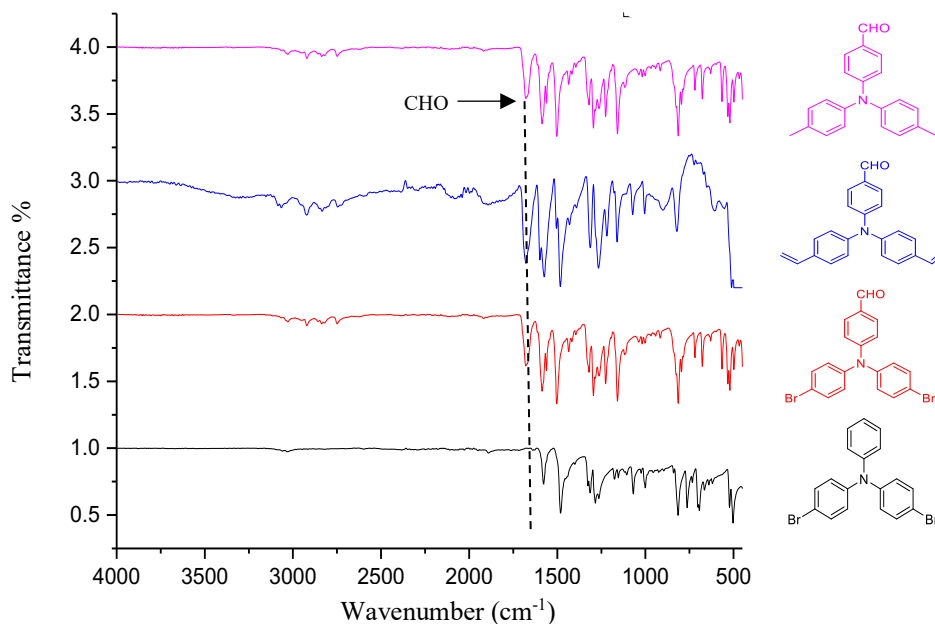


Fig.2.10. : Spectre FT-IR ATR des différents TPAs

Les mesures ont été réalisées sur les TPAs en phase solide (poudre) en appliquant 32 scans, ce qui est suffisant pour obtenir un bon rapport signal sur bruit. Sur la figure 2.10, nous observons quatre variétés de TPAs dont trois formylées (**3** en rouge, **4** en bleu et **2** en rose) et une sans groupement carbonyle (en noir). On observe ainsi la présence sur les trois formylées une présence d'un pic entre 1650 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} (1690 cm^{-1} plus précisément) caractéristique d'un signal de vibration des liaisons C=O.⁸⁸ La dernière structure non formylée qui est le dibromo-TPA est quant à elle, dépourvue du pic de vibration à 1690 cm^{-1} . Les pics présents entre 1500 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} sur les quatre types de TPA, sont représentatifs d'étirement de liaison C=C aromatique des phényles périphériques.⁸⁹ Une subtilité à signaler sur le composé **4** est la présence d'un pic peu évident à 1550 cm^{-1} qui pourrait correspondre à la fonction vinylique positionnée en *para* des phényles périphériques. Cette observation sera toutefois discutée et confirmée lors de nos analyses ultérieures. L'élaboration des films passe par une dissolution du composé **4** dans un solvant anhydre et préférablement hydrophile tel que le tétrahydrofurane (THF) favorisant la mouillabilité lors du dépôt. Sa concentration massique est de 5 mg/mL et le dépôt est procédé par spin-coating paramétré à 1500 rpm (rotations par minute) pour 60 secondes.

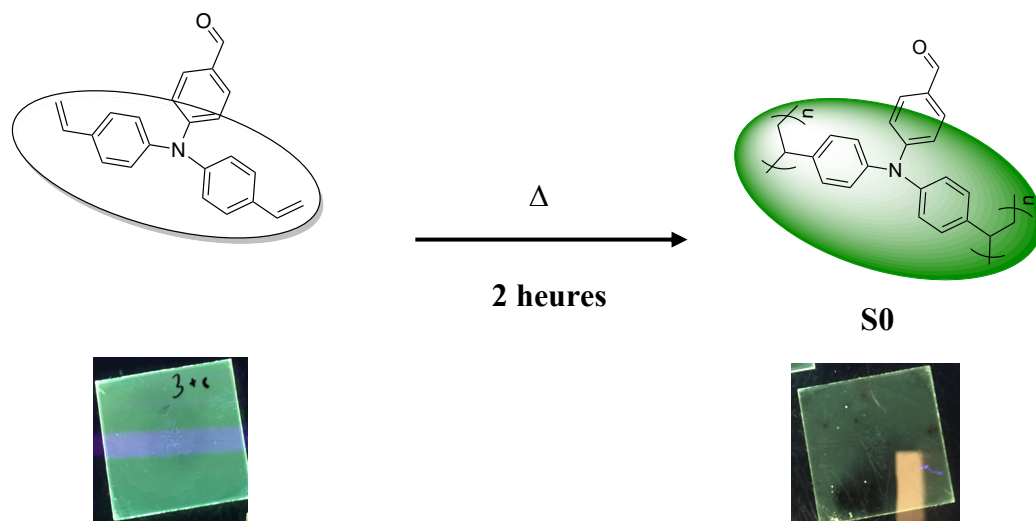


Fig.2.11. : Illustration sous lampe UV du composé 4 déposé par spin coating sur substrat solide avant et après recuit

Le substrat recouvert a été placé sous atmosphère inerte sur une plaque chauffante réglée à 140 °C pendant deux heures, puis il est retiré et rincé avec du THF avant de le révéler sous une lampe UV. La figure 2.11 nous montre suite au rinçage, le maintien éventuel du composé 4 sur le support. Cette observation nous laisse penser que la réticulation serait réalisée avec succès. Néanmoins, des analyses approfondies seraient bien plus édifiantes afin de confirmer nos observations. Une analyse ATR a été effectuée sur nos films (fig.2.12) avec un nombre de scans plus conséquents (128 scans) du fait qu'il s'agit d'un film d'une certaine épaisseur. Nous remarquons le maintien du groupement carbonyle après recuit confirmant partiellement nos objectifs de fonctionnalisation de surface.

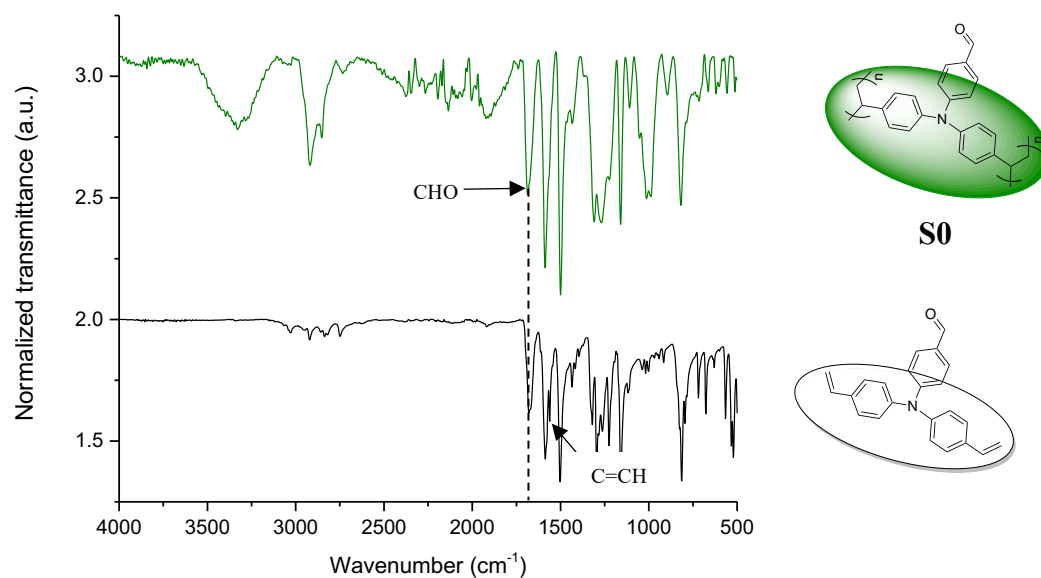


Fig.2.12. : Spectre FT-IR ATR du composé 4 sur support (—) et de S0 (—)

Nous constatons également que l'éventuel pic de vinyle à 1561 cm^{-1} présent avant recuit a disparu complètement du spectre. Cela laisse supposer une probable formation et réticulation du **poly-4**. Une spectroscopie Raman (fig.2.13) intervient dans cette deuxième partie d'analyse qui est une méthode analytique plus adéquate pour identifier les fonctions vinyliques. Les pics vinyliques sont distinctement observables à 1630 cm^{-1} caractérisant l'étirement de la liaison C=C.^{90,91}

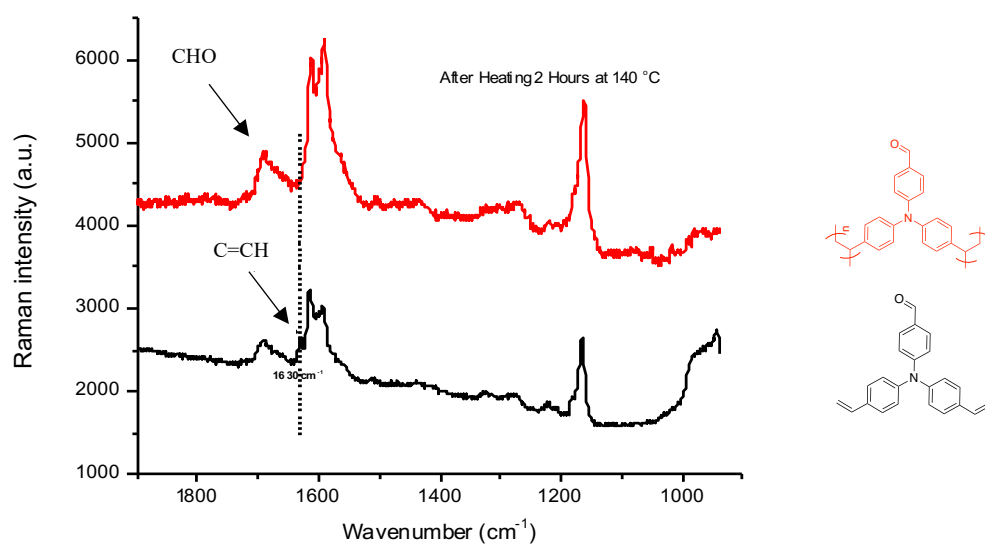


Fig.2.13. : Spectre Raman du composé 4 avant recuit (—), après recuit (—) sur support solide

L'analyse Raman a été réalisée avec une source laser à 633 nm avec un filtre laissant traverser 25% de rayon incident avec un temps d'acquisition de 5 secondes. En effet, les chromophores sont l'une des limitations de la méthode Raman, car ces composés sont susceptibles d'émètre de la fluorescence après excitation par la source laser, ce qui interfère avec les signaux Raman et provoque une saturation du détecteur. Autrement dit, lorsque la molécule émet de la fluorescence, aucun signal ne peut être aperçu. Il est possible de varier la puissance du laser à des longueurs d'onde de 785 nm et 1064 nm. À ces longueurs d'onde, on génère certes, très peu de fluorescences, mais cela nécessite un temps bien plus conséquent pour analyser les échantillons avec un risque non négligeable de les endommager.^{92,93}

2.3 Formation et caractérisation des azométhines en surface

À partir de ces premiers résultats, les échantillons sont dorénavant prêts pour entamer la procédure de condensation aldéhyde-amine et ainsi former les azométhines cibles en surface. Nous allons explorer deux voies de synthèse distinctes : par voie thermique et par immersion. La première voie de synthèse se déroule toujours sous atmosphère inerte en chauffant l'échantillon à 100 °C après que celui-ci soit recouvert d'une quantité d'amine en excès (5-10 équivalents) déposée par spin-coating. La seconde est par immersion de la surface dans une solution anhydre d'amine (5-10 équivalents), sous azote. À noter que selon les observations expérimentales antérieures, la durée du recuit ou d'immersion est dépendante de la réactivité de l'amine.

2.3.1 Formation par voie thermique

Le composé aminé **R1** est dissous dans du THF anhydre à concentration massique de 5-10 mg/mL, quelques gouttes sont déposées sur l'échantillon recouvert de **poly-4** formé (ou **S0**), puis le liquide est étalé sur l'ensemble de la surface par spin-coating à 1500 rpm/60 secondes. L'échantillon est placé sous atmosphère inerte pendant une heure à 100 °C.

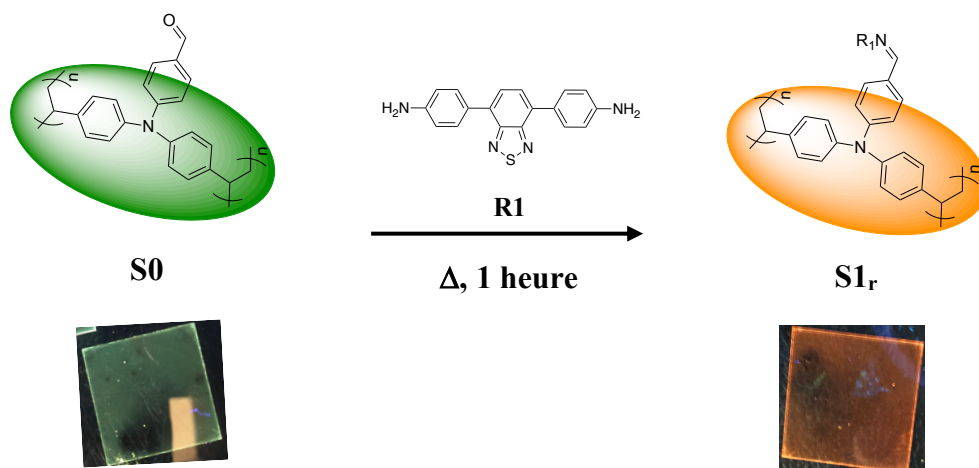


Fig.2.14. : Illustration sous lampe UV de **S0** et de la formation de l'échantillon **S1_r** avec la méthode thermique (indice *r* : recuit)

On observe sur la figure 2.14 un changement de couleur après dépôt du composé **R1**. Le passage de la couleur verte au rouge/orange indique une probable formation de l'azométhine correspondante. Dans notre démarche, nous avons également déposé le composé **A1** sur du verre et du silicium à titre d'étude comparative. La surface recouverte de **A1** indique également une couleur orange sous la lampe UV et ceci présente un premier signe encourageant en ce qui concerne la formation d'azométhine sur support solide. Une première analyse infrarouge/ATR sur nos échantillons ont été effectuée dont trois d'entre elles ont été caractérisés *via* l'ATR, les surfaces **S0**, **S1_r** et la surface recouverte de composé **A1** (**SA1**) (fig. 2.15). Le but est d'identifier les liaisons caractéristiques de chacun des composés respectifs, notamment la liaison imine C=N pour l'échantillon **S0** et **A1**. Pour ces 3 films, le paramétrage de l'instrument ATR est de 128 scans.

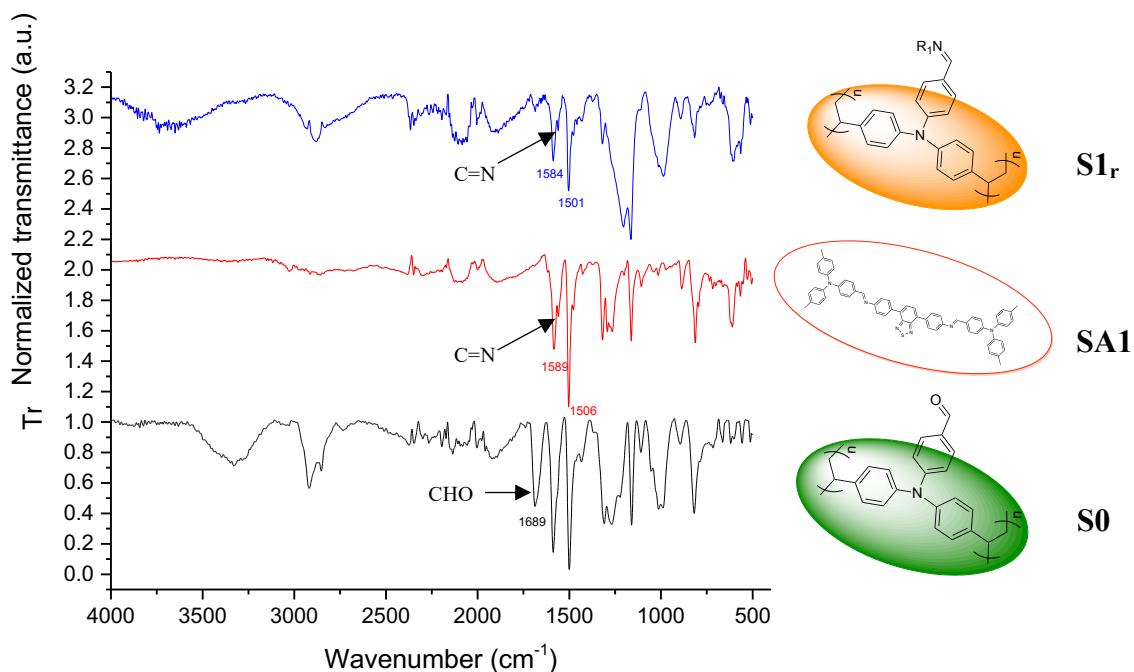


Fig.2.15. : Spectre FT-IR ATR des surfaces **S0** (—), **SA1** (—) et **S1_r** (—)

Des observations intéressantes sont à signaler sur la figure 2.15. La première se situe entre 1580 cm^{-1} et 1590 cm^{-1} pour les surfaces **SA1** et **S1_r** où nous voyons un pic de vibration représentatif d'une région d'étirement de la liaison C=N.⁹⁴ L'autre observation à mettre en avant en comparant avec le spectre **S0**, est la disparition du pic de vibration du carbonyle sur le spectre de **S1_r**. Cela permet de confirmer directement et indirectement la formation du composé azométhine en surface. Une approche additionnelle avec l'instrument Raman en guise de confirmation supplémentaire a été tentée. Or, ces surfaces étant recouvertes de chromophores, cette technique fut sans succès et par conséquent écartée.

À présent nous allons nous diriger tout droit vers l'étude fonctionnelle de ces échantillons, en commençant par l'étude photophysique des films élaborés. Toujours à titre comparatif dans un premier temps, les azométhines formées en surfaces seront directement opposées à leurs homologues pré-synthétisées et déposées sur support.

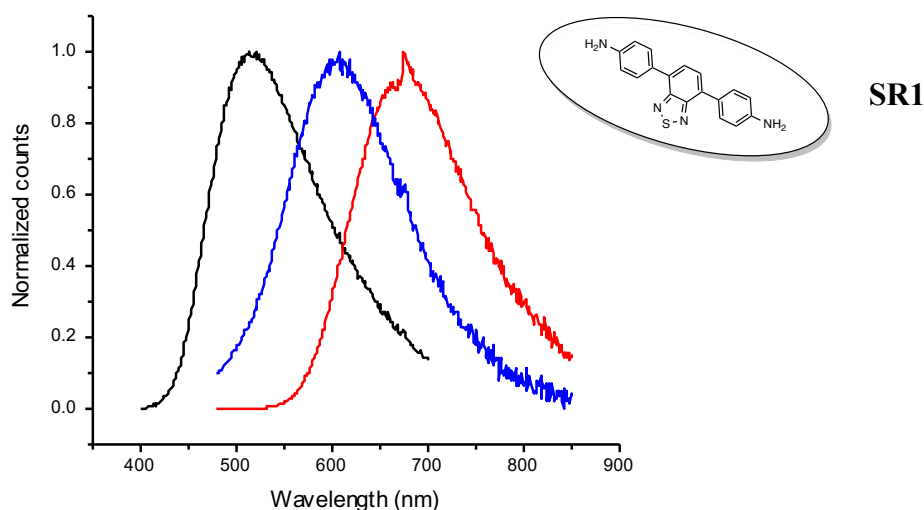


Fig.2.16. : Spectre d'émission normalisé des surfaces **S0** (—), **S1_r** (—) et **SR1** (—)

La figure 2.16 représente les spectres d'émission des échantillons préparés. La surface **S0** émet à 515 nm pour une longueur d'onde d'excitation de 370 nm et possède un rendement quantique de 4%, ce qui est concordant avec les résultats obtenus pour son homologue méthylé sur surface. L'échantillon **SR1** n'est autre que le composé aminé **R1** déposé et il émet à 692 nm pour un rendement quantique de 34 % sous excitation à 450 nm. La surface **S1_r**, produit de condensation **S0-R1**, subit un décalage bathochrome par rapport à **S0**. Sa longueur d'onde d'excitation est également de 450 nm et le composé émet à 605 nm avec un rendement quantique de 11 %. Nous constatons par conséquent, que l'échantillon **S0** constitué d'une entité conjuguée, subit une absorbance maximale à 370 nm et lorsque celui-ci se condense pour former **S1_r**, nous augmentons le degré de conjugaison impliquant un décalage bathochrome d'absorption et d'émission. Cette intéressante observation nécessite d'être étudiée davantage en comparant directement avec l'échantillon **SA1** (fig. 2.17).

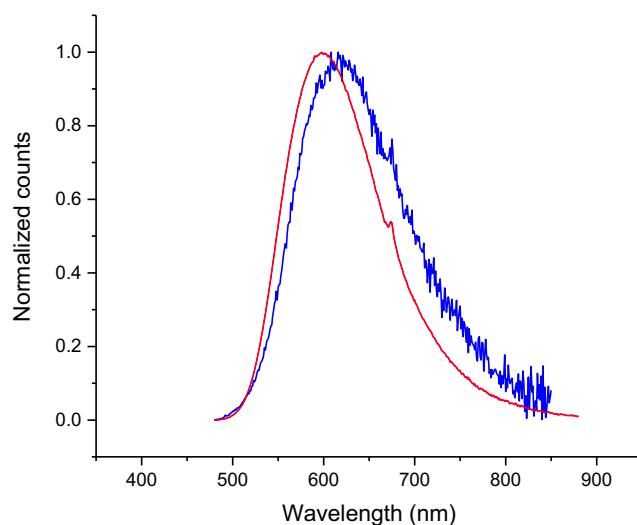


Fig.2.17. : Spectre d'émission normalisé des surfaces SI_r (—) et SAI (—)

La comparaison entre les deux échantillons est décrite sur la figure 2.17. Les deux spectres d'émission se superposent pratiquement avec un léger écart de 5 nm. Toutefois, ces observations nous apportent des éléments de réponses supplémentaires, notamment sur l'efficacité de la voie de préparation des azométhines sur support solide par voie thermique. Nous avons souhaité préparer l'échantillon $S2_r$ en empruntant la même méthode mais la réactivité de l'amine est un facteur influant sur la durée de condensation aldéhyde-amine. En effet, le temps nécessaire dans ce cas de figure est largement plus long (environ 3 heures) à $100\text{ }^\circ\text{C}$ afin de réaliser la conversion totale de $S0$ à $S2_r$ (fig. 2.18).

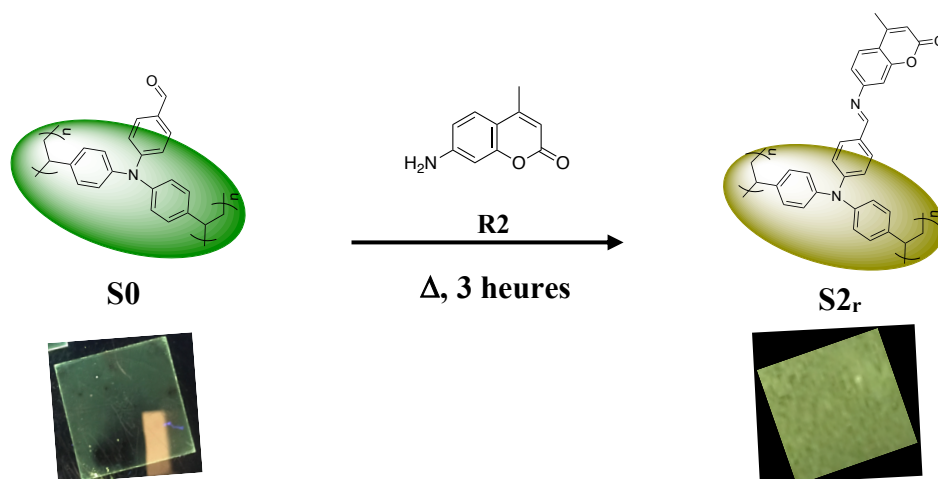


Fig.2.18. : Illustration sous lampe UV de $S0$ et de la formation de l'échantillon $S2_r$ avec la méthode thermique (indice r : recuit)

La première impression en observant la figure 2.18 est que la condensation menant à la formation de l'échantillon **S2_r**, a été réalisée avec succès. La démarche analytique dans ce cas-ci s'établit uniquement sur la partie photophysique avec comme élément de comparaison, la surface **SA2** (**A2** sur support) (fig. 2.19).

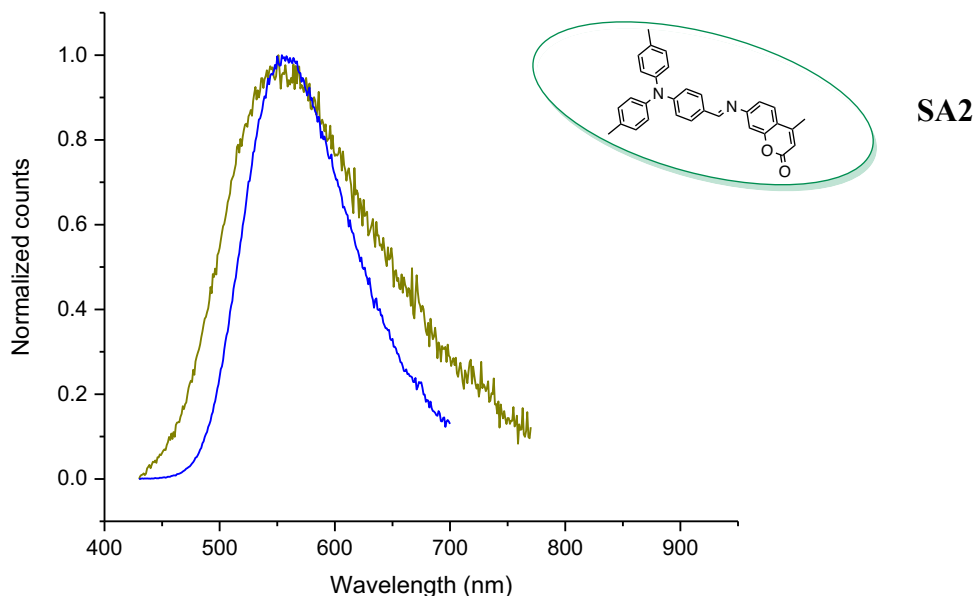


Fig.2.19. : Spectre d'émission normalisé des surfaces **S2_r** (—) et **SA2** (—)

La même constatation est observée sur la figure 2.19. L'échantillon **S2_r** sous excitation à 400 nm émet à 560 nm, soit un décalage bathochrome de 30 nm pour le maximum d'absorbance et de 45 nm pour l'émission par rapport à **S0**. Pour la même raison, l'accroissement du degré de conjugaison est à l'origine de cette translation. Les pics d'émissions du **SA2** et de **S2_r** se chevauchent et ceci indique ainsi que la condensation **S0-R2** s'est bien produite. Les 2 échantillons ont un rendement quantique inférieur à 1%. La réalisation des deux azométhines en surface a été démontrée et nous allons à présent, tenter d'explorer la possibilité de réaliser le passage directement de **S1_r** à **S2_r** et ainsi de procéder à l'échange dynamique.

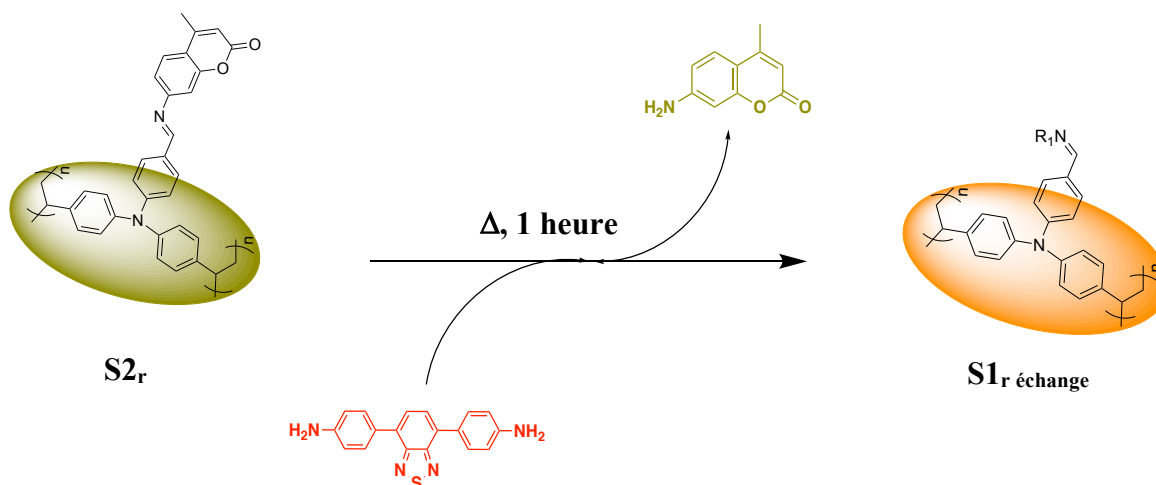


Fig.2.20. : Schéma d'un échange dynamique $S2_r$ - $S1_r$ échange

Le déroulement de l'échange dynamique $S2_r$ - $S1_r$ s'effectue dans les mêmes conditions (cf. sous atmosphère inerte, 100 °C et 1h-3h). À terme, une observation sous lampe UV indique une variation de couleur à l'orange. Une analyse de fluorescence est mise en place afin de confirmer cette observation et de déterminer le degré de variation (fig. 2.21).

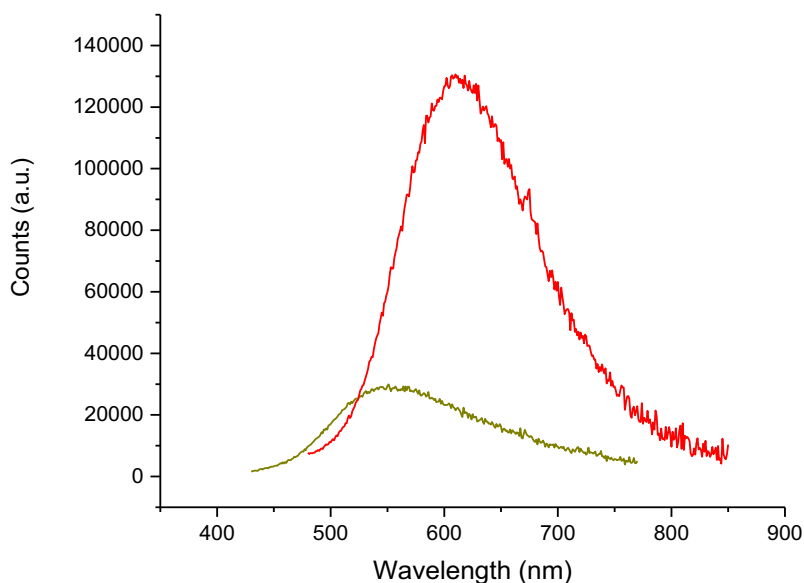


Fig.2.21. : Spectre d'émission normalisé des surfaces $S2_r$ (—) et $S1_r$ échange (—)

Tel qu'observé sur la figure 2.21, le décalage bathochrome a bien eu lieu suite à l'ajout du composé **R1** sur la surface **S2_r**. La surface **S1_r** échange émet également à 605 nm sous une longueur d'onde d'excitation de 450 nm et possède un rendement quantique de 10%, ce qui est concordant avec l'analyse effectuée sur la surface **S1**. Ainsi, ce résultat confirmerait la possibilité d'établir l'échange dynamique en phase solide. Néanmoins, l'idée d'obtenir un échange dynamique dans le sens inverse (passage de **S1_r** à **S2_r**) a été tentée à de nombreuses reprises, sans succès. La raison plausible est la réactivité de l'amine. En effet, la structure **R1** avec ses deux amines primaires contribue à une attaque nucléophile plus puissante que son homologue **R2**. Également, le comportement moléculaire des deux structures citées est observable lors de la formation de nos films, où l'on voit que la durée de formation de **S1** est beaucoup plus courte que celle de **S2**. Et Cela s'est aussi observé pendant la synthèse des azométhines respectives.

À présent, nous souhaitons évaluer les propriétés électrochimiques des surfaces élaborées par la voie thermique. Dans ce cas-ci, nous allons tout d'abord mener une étude comparative entre la surface **S1_r** et une structure préalablement synthétisée ressemblante fortement à **A1** mais qui est munie d'un site de polymérisation à la place des méthyles sur l'un des deux phényles périphériques en position *para* (noté **A1₂**) (fig. 2.22).

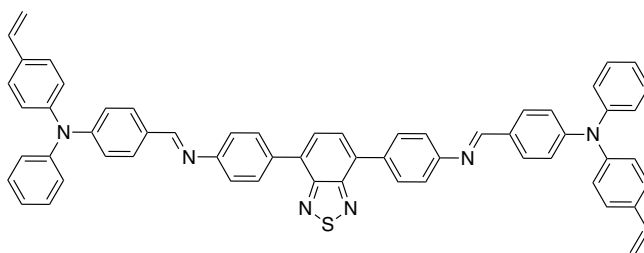


Fig.2.22. : Structure de **A1₂**

Le composé **A1₂** en solution, comme le composé **4**, a été déposé sur l'électrode d'ITO et chauffé à 135 °C pendant deux heures. Cette surface d'ITO recouverte a été par la suite rincée puis connectée à un potentiostat muni d'une électrode de référence en argent, d'une contre-électrode en platine et d'une solution d'électrolyte (0.1 M) d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (TBAPF₆). Le solvant est le dichlorométhane anhydre (DCM)

placé sous azote pendant 20 minutes et l'ITO recouverte/fonctionnalisée est l'électrode de travail. Le système de mesure électrochimique a été paramétré afin d'établir des mesures de voltampérométrie à vague carrée. L'instrument de mesure est le Bio Analytical System EC Epsilon avec un étalon interne qui est le ferrocène.

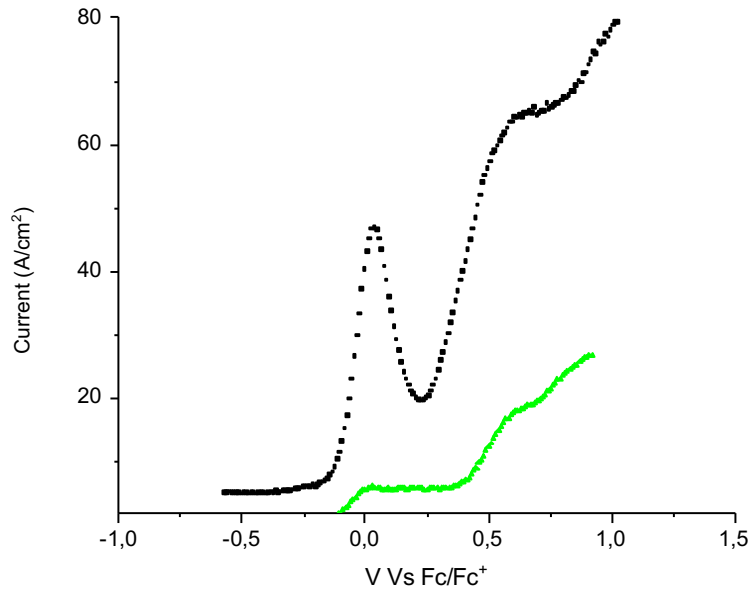


Fig.2.23. : Voltammogramme à vague carrée des surface **SA1₂** (—) et **S1_r** (—)

Sur la figure 2.23, nous observons les voltammogrammes de **S1_r** et de **SA1₂** scanné dans le sens aller uniquement afin de déterminer leurs potentiels de première oxydation. Nous constatons que les potentiels d'oxydation de **S1_r** ainsi que de **SA1₂** sont identiques. Cela nous confirme encore une fois que la formation de l'azométhine par voie thermique est réussie. Puis nous avons effectué les mesures électrochimiques des trois surfaces **S0**, **S1_r** et **S2_r** sans ferrocène (fig. 2.24).

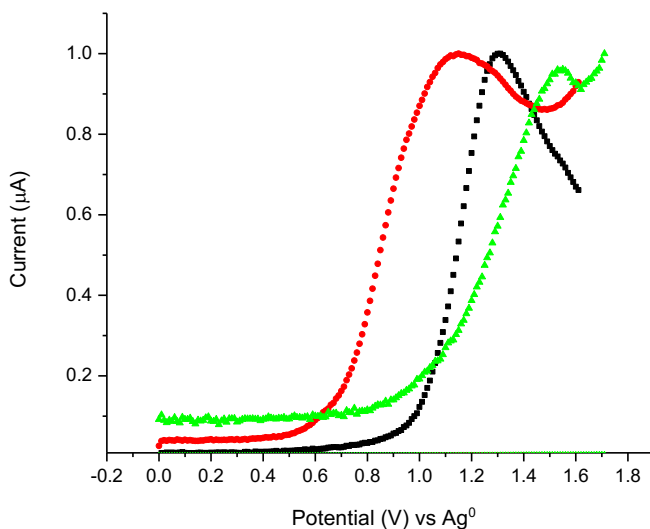


Fig.2.24. : Voltammogramme à vague carrée des surface **S0** (—), **S1_r** (—) et **S2_r** (—)

Les potentiels d'oxydations des trois surfaces **S0**, **S1_r** et **S2_r** sont bien distincts et leurs potentiels respectifs sont de 1,31V, 1,14 V et 1,55 V. L'allongement du système conjugué à tendance de faire varier les potentiels d'oxydations, notamment en l'affaiblissant, ce qui n'est pas observé avec la surface **S2_r**. Nous allons tenter d'explorer l'autre voie de synthèse d'azométhines sur couche mince, afin d'obtenir plus d'informations.

2.3.2 Formation par immersion

Explorons à présent la voie de synthèses des azométhines sur couche mince par immersion. Les surfaces **S0** étant toujours élaborées de la même manière, nous procédons dans ce cas de figure à l'immersion de **S0** dans des solutions d'amines en excès. Le temps d'immersion dépend du type d'azométhine souhaitée. Généralement, la surface **S0** est immergée dans une solution d'amine dissoute dans du THF anhydre dégazé et l'ensemble du système est scellé. À terme, le substrat est retiré, rincé puis connecté au potentiostat pour effectuer les mesures électrochimiques.

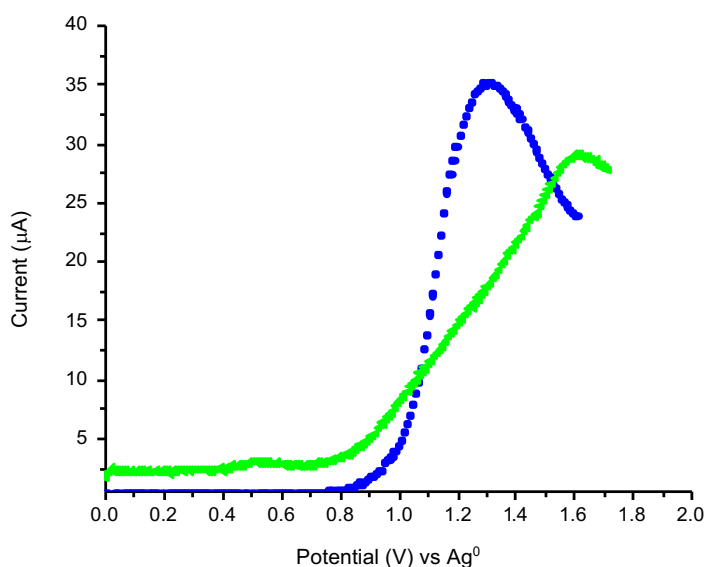


Fig.2.25. : Voltammogramme à vague carrée des surface **S0** (—), **S2_i** (—) (indice i : immergé)

La surface **S2_i** est formée par l'immersion de **S0** dans une solution de **R2** en excès (10 équivalents) pendant 8 à 12 heures à température ambiante. Puis le substrat est retiré, rincé et soumis à une mesure de voltampérométrie à vague carrée (fig.2.25). Nous observons que la surface **S0** génère un potentiel d'oxydation de 1,30 V. La mesure voltampérométrique indique le potentiel d'oxydation de **S2_i** à 1,58 V (contre 1,55 V pour **S2_r**), ce qui nous amène au même constat établi pendant nos mesures sur le substrat **S2_r**. Malgré l'allongement du système conjugué, l'affaiblissement du potentiel d'oxydation par rapport à **S0** ne s'est pas produit. En effet, la liaison ester sur le cycle de la coumarine a un caractère électroaccepteur, ce qui contribuerait à l'augmentation du potentiel d'oxydation. En ce qui concerne la formation de **S1_i** (fig. 2.26), son temps de préparation est de 2 à 4 heures, significativement inférieur à celui de **S2_i**.

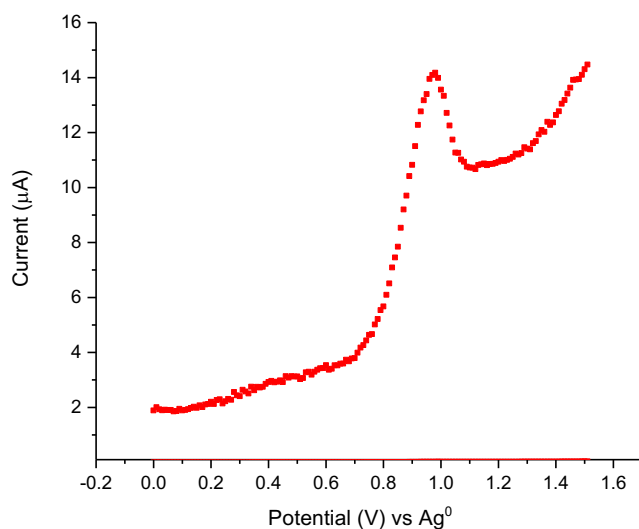


Fig.2.26. : Voltammogramme à vague carrée de **S1_i** (—)

Sur la figure 2.26, nous trouvons que le potentiel d'oxydation de l'échantillon **S1_i** est de 0,97 V qui est inférieur à celui de **S0** (1,31 V). Cependant, nous observons une différence de valeurs de potentiels d'oxydation entre **S1_r** (1,14 V) et **S1_i**. Ceci soulève une interrogation sur le type d'azométhine formée en surface. En effet, bien que les analyses électrochimiques comparatives pour les surfaces **S1_r** et **SA1₂** démontreraient une certaine similitude structurale, notamment *via* leurs potentiels d'oxydations équivalents (fig.2.23), la surface **S1_i** serait éventuellement le produit de condensation d'une seule amine de **R1**. Cette hypothèse est plausible du fait du caractère électrodonneur de l'amine primaire non réagie déposée qui contribuerait à cette baisse de potentiel, ce qui nous laisserait penser que la structure d'azométhine formée dans ce cas de figure serait uniquement d'un côté, et donc en dimère (fig.2.27).

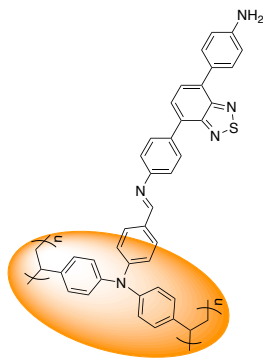


Fig.2.27. : Structure probable de l'azométhine de **S1_i**

Nous avons également souhaité synthétiser une autre azométhine en surface avec un autre composé aminé, l'aminoferrocène (noté **R3**) (fig. 2.28).

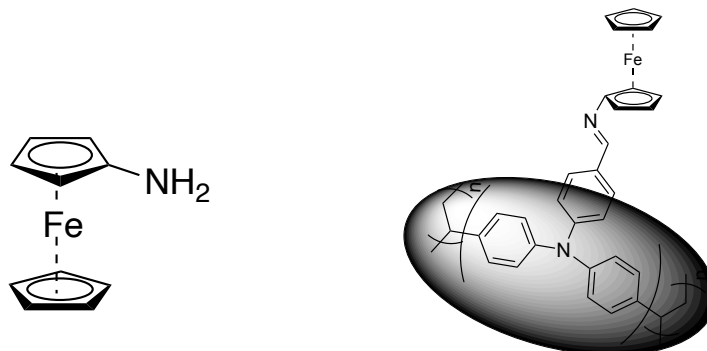


Fig.2.28. : Structure de **R3** et représentation de **S3i**

Ce produit obtenu commercialement a été utilisé dans le but de confirmer la formation d'azométhine par immersion. En effet, l'imine ferrocène sur couche mince (**S3i**) a déjà été élaborée et caractérisée électrochimiquement. ⁸¹

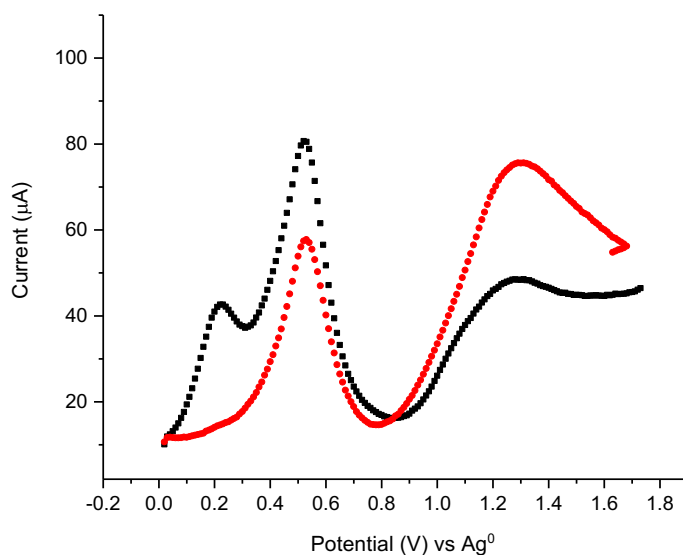


Fig.2.29. : Voltammogramme de **S3i**. Après 3h d'immersion (—) et après 1 h d'immersion (---)

La surface **S3i** a été préparée par immersion de **S0** dans une quantité équivalente d'aminoferrocène en solution pendant 3 heures. Puis le substrat est retiré sans être rincé

avant la mesure dans l'intérêt de bien distinguer les potentiels de l'aminoférocène, et de l'éventuelle imine ferrocène. D'après la figure 2.29, nous observons deux potentiels d'oxydations de valeurs de 0,2 V et 0,51 V, dont le premier est celui de l'aminoférocène observée expérimentalement. Le second potentiel observé est probablement celui de l'azométhine formée. De plus, nous pouvons observer une diminution du courant généré par l'aldéhyde après 3 heures d'immersion avec une augmentation de celui de l'imine, ce qui indiquerait que la quantité d'aldéhyde convertie en imine a augmenté avec le temps.

Nous avons procédé également à une série de formation d'imine-hydrolyse-formation telle que décrite sur la figure 2.30.

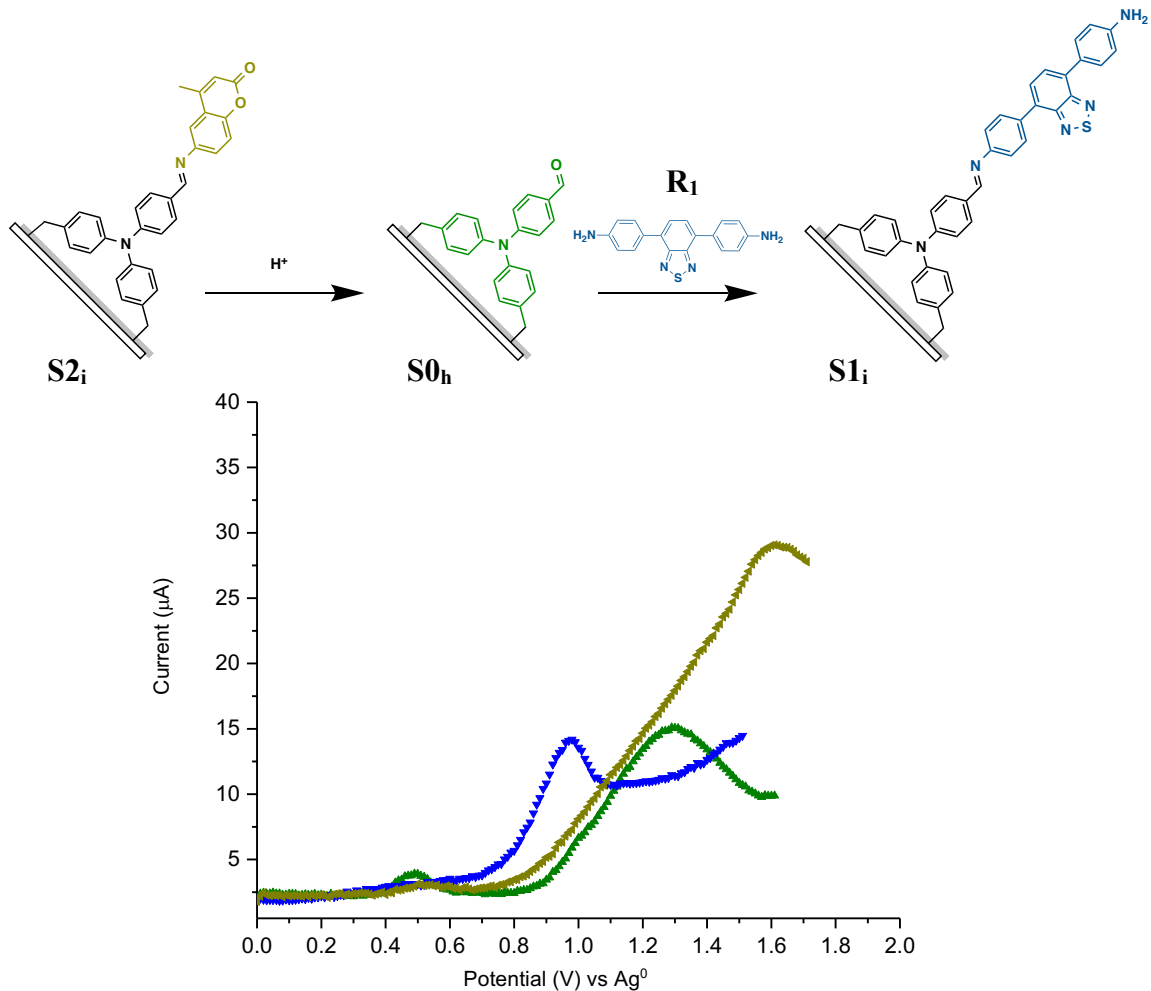


Fig.2.30. : Schéma de formation des substrats S_{2i} , S_{0h} et S_{1i} et le voltammogramme à vague carrée de S_{2i} (—), S_{0h} (—) et S_{1i} (—). (indice h : hydrolyse)

Le processus d'hydrolyse s'effectue par l'immersion de **S2_i** dans une solution eau/THF (1:1) et 10⁻³ M d'HCl pendant deux heures. On observe une diminution du potentiel d'oxydation de 1,58 V (**S2_i**) à 1,25V (**S0_h**) avec une diminution notable du courant, synonyme d'une perte partielle du composé par une éventuelle délamination liée à l'hydrolyse. Cette surface hydrolysée est réutilisée pour la formation de **S1_i** où l'on observe son nouveau potentiel d'oxydation à 0,97 V, ce qui correspond parfaitement au potentiel d'oxydation lorsque nous l'avons préparé antérieurement.

Puis nous avons tenté également le processus d'échange dynamique directement en immergeant **S1_i** dans une solution concentrée d'aniline pour ainsi obtenir **S4_i** (fig.2.31).

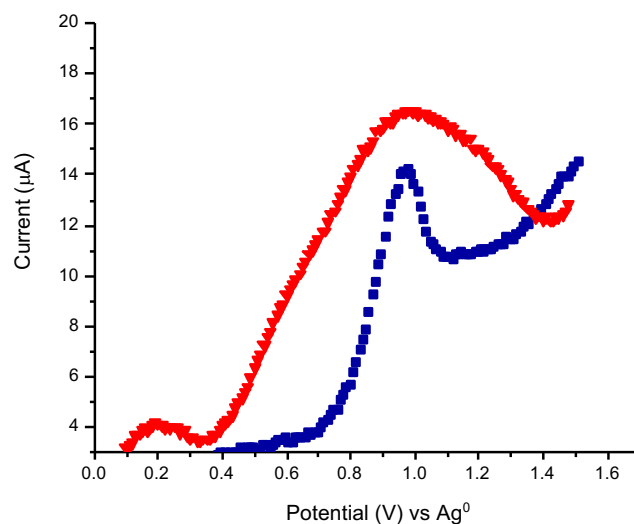
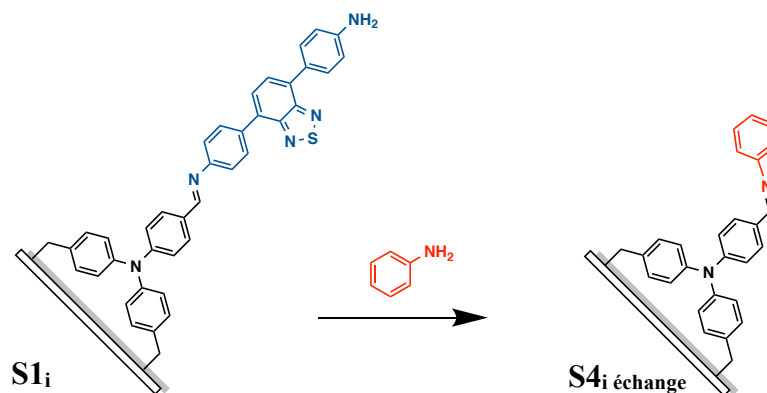


Fig.2.31. : Voltammogramme à vague carrée de **S1_i** (—) et **S4_i échange** (—)

L'évolution du potentiel d'oxydation ne démontre pas une grande variation lors du passage de $S1_i$ à $S4_i$ échange. Cependant, nous observons une aire sous la courbe élargie indiquant une quantité de courant supérieure pour l'échantillon $S4_i$ échange.

Le passage de $S2_i$ à $S1_i$ échange a également été évalué électrochimiquement (fig.2.32).

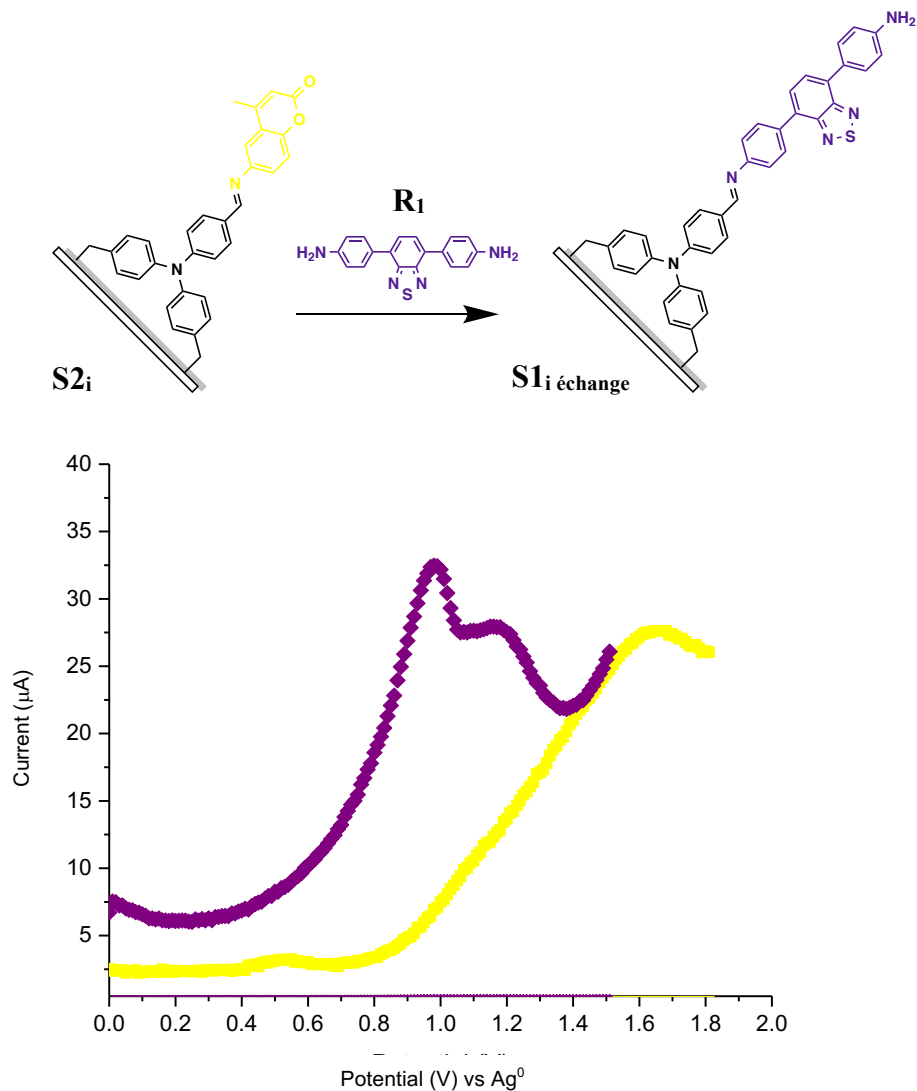


Fig.2.32. : Schéma de formation du substrat $S1_i$ à partir de $S2_i$ et le voltammogramme à vague carrée de $S2_i$ (—) et $S1_i$ échange (—)

Une fois de plus, le voltammogramme sur la figure 2.32 démontre que l'échange dynamique de $S2_i$ à $S1_i$ ait pu être réalisé avec succès. En effet, nous pouvons observer une variation du potentiel d'oxydation de 1,58 V à 0,97 V et aussi un pic d'oxydation à 1,2 V

qui correspond à celui de **R1** non réagit. Car suite à l'immersion pour effectuer l'échange dynamique, le substrat a été retiré sans être rincé afin de bien distinguer les potentiels d'oxydations du réactif et du produit. Ainsi, ces résultats exposés à travers les méthodes d'analyses employées, nous ont permis de confirmer la faisabilité de formation des azométhines en couches minces sur substrat fonctionnalisé thermiquement, d'investiguer leurs propriétés physico-chimiques et d'observer leurs modulations par une série de formation-hydrolyse-formation et d'échanges dynamiques.

Chapitre 3.

Conclusion et perspectives

Ces travaux présentés nous ont permis d'explorer les possibilités d'échanges dynamiques entre azométhines en couche mince. Nous avons pu procéder dans un premier temps, à l'immobilisation des TPAs par voie thermique sur support solide, et ceci a pu être vérifié par diverses techniques analytiques. La stratégie d'insérer des fonctions vinyliques sur les TPAs nous a offert une possibilité alternative au greffage électrochimique.

Par la suite, nous avons pu réaliser la formation d'azométhines en employant la méthode par voie thermique et par immersion. Nous les avons analysés tout d'abord de manière à ce qu'on puisse identifier leurs structures *via* l'infrarouge/ ATR. Puis nous avons procédé aux analyses spectroscopiques et électrochimiques. Les résultats obtenus nous ont permis de confirmer la viabilité de nos démarches notamment dans le processus de formation-hydrolyse-formation ainsi que l'échange dynamique des composés sur support. Toutefois, nous avons constaté une certaine limite des fonctions vinyliques lorsque nous avons procédé à de mesures électrochimiques, notamment en termes de maintien du film sur l'ITO. La répétition des analyses électrochimiques pour une seule et même surface, n'a malheureusement pas été possible, car nous avons constaté une délamination partielle voir totale du film compromettant ainsi, le processus d'échange dynamique à plus grandes échelles.

Néanmoins, on pourrait songer à résoudre cette problématique par l'utilisation d'autres fonctions polymérisables. Nous pouvons penser aux acrylates, aux méthacrylates et aux oxétanes. En effet, J. Jensen *et al.* ont utilisé la fonction méthacrylate pour réticuler leurs polymères et ont pu former ainsi, des couches sans que ceci altère leurs propriétés électrochimiques.⁹⁵ Meerholz *et al.* ont quant à eux pu former des couches réticulées en employant l'oxétane qui forme des polyéthers une fois polymérisée.⁹⁶ Bien entendu, ces deux fonctions potentiellement exploitables nécessiteraient un regard plus approfondi sur différents types d'immobilisation, tels que la photopolymérisation et la polymérisation par ouverture de cycles. Une idée d'associer nos TPAs vinyliques avec un co-réticulant comme un styrène, n'est pas à exclure.

Nous avons souhaité aller au-delà dans nos démarches en établissant des mesures spectroélectrochimiques sur nos échantillons **SI_r** (Annexe 8 et 9). Nous avons pu observer des variations de couleurs de manière réversible lors du passage de l'état neutre à l'état oxydé et inversement. Malheureusement, pour des raisons de délamination évoquées, cette tentative s'est restreinte à la formation d'azométhines sans progresser vers la voie de l'échange dynamique.

Ainsi, une nouvelle preuve de concept a pu être mise en œuvre par nos travaux. Le but ultime est de réaliser des surfaces fonctionnalisées « intelligentes » par leurs capacités de moduler leurs propriétés de manière diversifiée et répétitive à grande échelle. C'est bien par nos observations que nous avons pu rationaliser tous ces phénomènes rencontrés et rendre intelligible, tous les acteurs compromettants pour notre progression, à savoir, les modes opératoires, les outils d'analyses, les conditions d'élaborations (temps, température et pressions), le choix des réactifs (les types d'amines) et des solvants (THF et DCM anhydre). Finalement, tout ceci est pour mettre en exergue l'intérêt que nous exprimons sur les azométhines qui ont pu encore une fois, démontrer toute une gamme d'applications explorables notamment par leurs diversités fonctionnelles et leurs caractères singuliers.

Bibliographie

- (1) Dafinone, M. I.; Feng, G.; Brugarolas, T.; Tettey, K. E.; Lee, D. Mechanical Reinforcement of Nanoparticle Thin Films Using Atomic Layer Deposition. *ACS Nano* **2011**. <https://doi.org/10.1021/nn201167j>.
- (2) Tugui, C. A.; Vitureanu, P.; Nejneru, C.; Perju, M. C.; Achitei, D. C.; Axinte, M. Study of Various Thin Films Obtained by Several Deposition Methods. In *Open J. Adv Mater. Res.*; **2014**. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1036.201>.
- (3) Wager, J. F. Transparent Electronics: Schottky Barrier and Heterojunction Considerations. *Thin Solid Films* **2008**. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.06.164>.
- (4) Yan, F.; Noble, J.; Peltola, J.; Wicks, S.; Balasubramanian, S. Semitransparent OPV Modules Pass Environmental Chamber Test Requirements. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.09.031>.
- (5) Tang, H.; Prasad, K.; Sanjinès, R.; Schmid, P. E.; Lévy, F. Electrical and Optical Properties of TiO₂anatase Thin Films. *J. Appl. Phys.* **1994**. <https://doi.org/10.1063/1.356306>.
- (6) Chapman, R. G.; Ostuni, E.; Liang, M. N.; Meluleni, G.; Kim, E.; Yan, L.; Pier, G.; Warren, H. S.; Whitesides, G. M. Polymeric Thin Films That Resist the Adsorption of Proteins and the Adhesion of Bacteria. *Langmuir* **2001**. <https://doi.org/10.1021/la001222d>.
- (7) Setter, N.; Damjanovic, D.; Eng, L.; Fox, G.; Gevorgian, S.; Hong, S.; Kingon, A.; Kohlstedt, H.; Park, N. Y.; Stephenson, G. B.; et al. Ferroelectric Thin Films: Review of Materials, Properties, and Applications. *J. Appl. Phys.* **2006**. <https://doi.org/10.1063/1.2336999>.
- (8) Singh, R. K.; Narayan, J. Pulsed-Laser Evaporation Technique for Deposition of Thin Films: Physics and Theoretical Model. *Phys. Rev. B* **1990**. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.8843>.
- (9) Bohdansky, J. Sputtering. *Nucl. Fusion* **1994**. <https://doi.org/10.1088/0029-5515/24/S1/001>.
- (10) Bhat, D. G. Chemical Vapor Deposition. In *Coatings Technology: Fundamentals*,

- Testing, and Processing Techniques*; **2006**.
<https://doi.org/10.1201/9781420044089.ch36>.
- (11) Olmon, R. L.; Rang, M.; Krenz, P. M.; Lail, B. A.; Saraf, L. V.; Boreman, G. D.; Raschke, M. B. Determination of Electric-Field, Magnetic-Field, and Electric-Current Distributions of Infrared Optical Antennas: A near-Field Optical Vector Network Analyzer. *Phys. Rev. Lett.* **2010**.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.167403>.
- (12) Chaki, N. K.; Vijayamohanan, K. Self-Assembled Monolayers as a Tunable Platform for Biosensor Applications. *Biosens. Bioelectron.* **2002**.
[https://doi.org/10.1016/S0956-5663\(01\)00277-9](https://doi.org/10.1016/S0956-5663(01)00277-9).
- (13) Decher, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science.* **1997**. <https://doi.org/10.1126/science.277.5330.1232>.
- (14) Hench, L. L.; West, J. K. The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.* **1990**.
<https://doi.org/10.1021/cr00099a003>.
- (15) Znaidi, L. Sol-Gel-Deposited ZnO Thin Films: A Review. In *Mat. Sci. Eng. B: Solid-State Materials for Advanced Technology*; **2010**.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.07.001>.
- (16) Arcos, D.; Vallet-Regí, M. Sol-Gel Silica-Based Biomaterials and Bone Tissue Regeneration. *Acta Biomater.* **2010**. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.012>.
- (17) Belleville, P. Functional Coatings: The Sol-Gel Approach. *Comptes Rendus Chim.* **2010**. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2009.12.005>.
- (18) Firdaus, C. M.; Shah Rizam, M. S. B.; Rusop, M.; Rahmatul Hidayah, S. Characterization of ZnO and ZnO: TiO₂ Thin Films Prepared by Sol-Gel Spray-Spin Coating Technique. In *Procedia Eng.*; **2012**.
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.323>.
- (19) Faure, B.; Salazar-Alvarez, G.; Ahniyaz, A.; Villaluenga, I.; Berriozabal, G.; De Miguel, Y. R.; Bergström, L. Dispersion and Surface Functionalization of Oxide Nanoparticles for Transparent Photocatalytic and UV-Protecting Coatings and Sunscreens. *Sci. Technol. Adv. Mat.* **2013**. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/14/2/023001>.
- (20) Atkins, P.; Paula, J. De. Atkins' Physical Chemistry 8th Edition. *Chemistry.* **2009**.

- <https://doi.org/10.1021/ed056pA260.1>.
- (21) Dingle, R.; Störmer, H. L.; Gossard, A. C.; Wiegmann, W. Electron Mobilities in Modulation-Doped Semiconductor Heterojunction Superlattices. *Appl. Phys. Lett.* **1978**. <https://doi.org/10.1063/1.90457>.
- (22) Deicher, M.; Bollmann, J.; Gerten, R.; Henry, M.; Kronenberg, J.; Al-qaradawi, I. Defects in ZnO , CdTe , and Si : Optical , Structural , and Electrical Characterization. *Structure* **2009**.
- (23) Reddinger, J. L.; Reynolds, J. R. Molecular Engineering of π -Conjugated Polymers. *Adv. Polym. Sci.* **1999**. https://doi.org/10.1007/3-540-70733-6_2.
- (24) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **1977**. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.39.1098>.
- (25) Chiang, C. K.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G. Conducting Polymers: Halogen Doped Polyacetylene. *J. Chem. Phys.* **1978**. <https://doi.org/10.1063/1.436503>.
- (26) Wudl, F.; Kobayashi, M.; Heeger, A. J. Poly(Isothianaphthene). *J. Org. Chem.* **1984**. <https://doi.org/10.1021/jo00192a027>.
- (27) Brocks, G.; Tol, A. Small Band Gap Semiconducting Polymers Made from Dye Molecules: Polysquaraines. *J. Phys. Chem.* **1996**. <https://doi.org/10.1021/jp952276c>.
- (28) Lin, Y.; Chen, Y.; Ye, T. L.; Chen, Z. K.; Dai, Y. F.; Ma, D. G. Oligofluorene-Based Push-Pull Type Functional Materials for Blue Light-Emitting Diodes. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2012**. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2011.12.008>.
- (29) Devibala, P.; Dheepika, R.; Vadivelu, P.; Nagarajan, S. Synthesis of Aroylbenzoate-Based *Push-Pull* Molecules for OFET Applications. *ChemistrySelect* **2019**. <https://doi.org/10.1002/slct.201803394>.
- (30) Meier, H.; Gerold, J.; Kolshorn, H.; Mühlhling, B. Extension of Conjugation Leading to Bathochromic or Hypsochromic Effects in OPV Series. *Chem. - A Eur. J.* **2004**. <https://doi.org/10.1002/chem.200305447>.
- (31) Shirota, Y.; Kageyama, H. Charge Carrier Transporting Molecular Materials and

- Their Applications in Devices. *Chem. Rev.* **2007**.
<https://doi.org/10.1021/cr050143+>.
- (32) Barea, E. M.; Garcia-Belmonte, G.; Sommer, M.; Hüttner, S.; Bolink, H. J.; Thelakkat, M. Determination of Charge Carrier Mobility of Hole Transporting Polytriarylamine-Based Diodes. *Thin Solid Films* **2010**.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.10.003>.
- (33) Zhou, G.; Wong, W. Y.; Yao, B.; Xie, Z.; Wang, L. Triphenylamine-Dendronized Pure Red Iridium Phosphors with Superior OLED Efficiency/Color Purity Trade-Offs. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**. <https://doi.org/10.1002/anie.200604094>.
- (34) Lian, X.; Zhao, Z.; Cheng, D. Recent Progress on Triphenylamine Materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2017**.
<https://doi.org/10.1080/15421406.2017.1302042>.
- (35) Fan, C.; Yang, P.; Wang, X.; Liu, G.; Jiang, X.; Chen, H.; Tao, X.; Wang, M.; Jiang, M. Synthesis and Organic Photovoltaic (OPV) Properties of Triphenylamine Derivatives Based on a Hexafluorocyclopentene “Core.” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.12.010>.
- (36) Thelakkat, M. Star-Shaped, Dendrimeric and Polymeric Triarylamines as Photoconductors and Hole Transport Materials for Electro-Optical Applications. *Macromol. Mater. Eng.* **2002**. [https://doi.org/10.1002/1439-2054\(20020701\)287:7<442::AID-MAME442>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1439-2054(20020701)287:7<442::AID-MAME442>3.0.CO;2-H).
- (37) Yen, H. J.; Guo, S. M.; Liou, G. S. Synthesis and Unexpected Electrochemical Behavior of the Triphenylamine-Based Aramids with Ortho- and Para-Trimethyl-Protective Substituents. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2010**.
<https://doi.org/10.1002/pola.24326>.
- (38) Sek, D.; Iwan, A.; Jarzabek, B.; Kaczmarczyk, B.; Kasperczyk, J.; Mazurak, Z.; Domanski, M.; Karon, K.; Lapkowski, M. Hole Transport Triphenylamine-Azomethine Conjugated System: Synthesis and Optical, Photoluminescence, and Electrochemical Properties. *Macromolecules* **2008**.
<https://doi.org/10.1021/ma702637k>.
- (39) Meeker, D. L.; Mudigonda, D. S. K.; Osborn, J. M.; Loveday, D. C.; Ferraris, J. P. Tailoring Electrochromic Properties Using Poly(N-Vinylcarbazole) and Poly(N-

- Phenyl-2-(2'-Thienyl)-5-(5''-Vinyl-2''-Thienyl)Pyrrole) Blends. *Macromolecules* **1998**. <https://doi.org/10.1021/ma971212s>.
- (40) Zhang, C. L.; Wu, Y. X.; Xu, X.; Li, Y.; Feng, L.; Wu, G. Y. Synthesis of Polyisobutylene with Arylamino Terminal Group by Combination of Cationic Polymerization with Alkylation. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**. <https://doi.org/10.1002/pola.22437>.
- (41) Quesne, M. G.; De Visser, S. P. Regioselectivity of Substrate Hydroxylation versus Halogenation by a Nonheme Iron(IV)-Oxo Complex: Possibility of Rearrangement Pathways. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2012**. <https://doi.org/10.1007/s00775-012-0901-4>.
- (42) Abegão, L. M. G.; Fonseca, R. D.; Ramos, T. N.; Mahuteau-Betzer, F.; Piguel, S.; Joatan, J. R.; Mendonça, C. R.; Canuto, S.; Silva, D. L.; De Boni, L. Oxazole Dyes with Potential for Photoluminescence Bioprobes: A Two-Photon Absorption Study. *J. Phys. Chem. C* **2018**. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01904>.
- (43) Chen, W. H.; Wang, K. L.; Liaw, D. J.; Lee, K. R.; Lai, J. Y. N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,4-Phenylenediamine-Fluorene Alternating Conjugated Polymer: Synthesis, Characterization, and Electrochromic Application. *Macromolecules* **2010**. <https://doi.org/10.1021/ma902138g>.
- (44) Vilsmeier, A.; Haack, A. Über Die Einwirkung von Halogenphosphor Auf Alkyl-Formanilide. Eine Neue Methode Zur Darstellung Sekundärer Und Tertiärer p - Alkylamino-Benzaldehyde . *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.* **1927**. <https://doi.org/10.1002/cber.19270600118>.
- (45) Milstein, D.; Stille, J. K. Palladium-Catalyzed Coupling of Tetraorganotin Compounds with Aryl and Benzyl Halides. Synthetic Utility and Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**. <https://doi.org/10.1021/ja00511a032>.
- (46) Mane, S.; Ponrathnam, S.; Chavan, N. Effect of Porogen Concentration on Surface Area and Porous Properties of Cross-Linked Polymer Beads. *Can. Chem. Trans.* **2016**. <https://doi.org/10.13179/canchemtrans.2016.04.02.0284>.
- (47) Lecayon, G.; Bouizem, Y.; Le Gressus, C.; Reynaud, C.; Boiziau, C.; Juret, C. Grafting and Growing Mechanisms of Polymerised Organic Films onto Metallic Surfaces. *Chem. Phys. Lett.* **1982**. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(82\)83100-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(82)83100-X).

- (48) Benedetto, A.; Viel, P.; Noël, S.; Izard, N.; Chenevier, P.; Palacin, S. Carbon Nanotubes/Fluorinated Polymers Nanocomposite Thin Films for Electrical Contacts Lubrication. *Surf. Sci.* **2007**. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.04.022>.
- (49) Alam, M. S.; Choi, J. H.; Lee, D. U. Synthesis of Novel Schiff Base Analogues of 4-Amino-1,5-Dimethyl-2-Phenylpyrazol-3-One and Their Evaluation for Antioxidant and Anti-Inflammatory Activity. *Bioorganic Med. Chem.* **2012**. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2012.04.058>.
- (50) Rajasekar, M.; Sreedaran, S.; Prabu, R.; Narayanan, V.; Jegadeesh, R.; Raaman, N.; Kalilur Rahiman, A. Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Activities of Nickel(II) and Copper(II) Schiff-Base Complexes. *J. Coord. Chem.* **2010**. <https://doi.org/10.1080/00958970903296362>.
- (51) Abdulghani, A. J.; Hussain, R. K. Synthesis and Characterization of Schiff Base Metal Complexes Derived from Cefotaxime with 1H-indole-2,3-dione (isatin) and 4-N,N-Dimethyl-Aminobenzaldehyde. *Open J. Inorg. Chem.* **2015**. <https://doi.org/10.4236/ojic.2015.54010>.
- (52) Zayed, E. M.; Zayed, M. A. Synthesis of Novel Schiff's Bases of Highly Potential Biological Activities and Their Structure Investigation. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2015**. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.02.024>.
- (53) Krátký, M.; Dzurková, M.; Janoušek, J.; Konečná, K.; Trejtnar, F.; Stolaříková, J.; Vinšová, J. Sulfadiazine Salicylaldehyde-Based Schiff Bases: Synthesis, Antimicrobial Activity and Cytotoxicity. *Molecules* **2017**. <https://doi.org/10.3390/molecules22091573>.
- (54) Mata, G.; Luedtke, N. W. Synthesis and Solvatochromic Fluorescence of Biaryl Pyrimidine Nucleosides. *Org. Lett.* **2013**. <https://doi.org/10.1021/ol400930s>.
- (55) Amaladass, P.; Clement, J. A.; Mohanakrishnan, A. K. Pd-Mediated C-H Arylation of EDOT and Synthesis of Push-Pull Systems Incorporating EDOT. *Tetrahedron* **2007**. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2007.07.037>.
- (56) Allard, N.; Beaupré, S.; Aïch, B. R.; Najari, A.; Tao, Y.; Leclerc, M. Synthesis and Characterization of New Poly(Thieno[3,4-d]Thiazole) Derivatives for Photovoltaic Applications. *Macromolecules* **2011**. <https://doi.org/10.1021/ma201360r>.

- (57) Pérez Guarín, S. A.; Skene, W. G. Thermal, Photophysical, and Electrochemical Characterization of a Conjugated Polyazomethine Prepared by Anodic Electropolymerization of a Thiophenoazomethine Co-Monomer. *Mater. Lett.* **2007**. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.04.015>.
- (58) Iwan, A.; Sęk, D.; Kasperczyk, J. Characterization and Photoluminescence Study of Blue and Green Emitting Polyketanils and Their Blends. *Macromolecules* **2005**. <https://doi.org/10.1021/ma050102f>.
- (59) Petrus, M. L.; Morgenstern, F. S. F.; Sadhanala, A.; Friend, R. H.; Greenham, N. C.; Dingemans, T. J. Device Performance of Small-Molecule Azomethine-Based Bulk Heterojunction Solar Cells. *Chem. Mater.* **2015**. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00313>.
- (60) Wałęsa-Chorab, M.; Skene, W. G. Investigation of an Electroactive Immobilized Azomethine for Potential Electrochromic Use. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2019**. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.109977>.
- (61) Wałęsa-Chorab, M.; Tremblay, M. H.; Skene, W. G. Hydrogen-Bond and Supramolecular-Contact Mediated Fluorescence Enhancement of Electrochromic Azomethines. *Chem. - A Eur. J.* **2016**. <https://doi.org/10.1002/chem.201600859>.
- (62) Ma, X.; Niu, H.; Wen, H.; Wang, S.; Lian, Y.; Jiang, X.; Wang, C.; Bai, X.; Wang, W. Synthesis, Electrochromic, Halochromic and Electro-Optical Properties of Polyazomethines with a Carbazole Core and Triarylamine Units Serving as Functional Groups. *J. Mater. Chem. C* **2015**. <https://doi.org/10.1039/c4tc02400a>.
- (63) Sicard, L.; Navarathne, D.; Skalski, T.; Skene, W. G. On-Substrate Preparation of an Electroactive Conjugated Polyazomethine from Solution-Processable Monomers and Its Application in Electrochromic Devices. *Adv. Funct. Mater.* **2013**. <https://doi.org/10.1002/adfm.201203657>.
- (64) Lehn, J. -M. Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture). *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1988**. <https://doi.org/10.1002/anie.198800891>.
- (65) Philip, D. Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives. By J.-M. Lehn, VCH, Weinheim 1995, x, 271 Pp., Softcover, DM 58.00, ISBN 3-527-2931 1-6. *Adv. Mater.* **1996**. <https://doi.org/10.1002/adma.19960081029>.

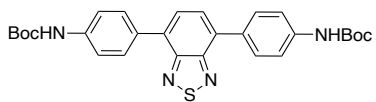
- (66) Lehn, J. M. Cryptates: Inclusion Complexes of Macropolycyclic Receptor Molecules. *Pure Appl. Chem.* **1978**. <https://doi.org/10.1351/pac197850090871>.
- (67) Lehn, J. M. From Supramolecular Chemistry towards Constitutional Dynamic Chemistry and Adaptive Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36* (2), 151–160. <https://doi.org/10.1039/b616752g>.
- (68) Lehn, J. M.; Eliseev, A. V. Dynamic Combinatorial Chemistry. *Science*. **2001**. <https://doi.org/10.1126/science.1060066>.
- (69) Lehn, J. M. Dynamers: Dynamic Molecular and Supramolecular Polymers. In *Progress in Polymer Science (Oxford)*; **2005**. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2005.06.002>.
- (70) Orgiu, E.; Samorì, P. 25th Anniversary Article: Organic Electronics Marries Photochromism: Generation of Multifunctional Interfaces, Materials, and Devices. *Adv. Mater.* **2014**. <https://doi.org/10.1002/adma.201304695>.
- (71) Yamaguchi, G.; Higaki, Y.; Otsuka, H.; Takahara, A. Reversible Radical Ring-Crossover Polymerization of an Alkoxyamine-Containing Dynamic Covalent Macrocycle. *Macromolecules* **2005**. <https://doi.org/10.1021/ma0503209>.
- (72) Herrmann, A.; Ghisepone, N.; Lehn, J. M. Electric-Field Triggered Controlled Release of Bioactive Volatiles from Imine-Based Liquid Crystalline Phases. *Chem. - A Eur. J.* **2009**. <https://doi.org/10.1002/chem.200801782>.
- (73) Nguyen, R.; Jouault, N.; Zanirati, S.; Rawiso, M.; Allouche, L.; Fuks, G.; Buhler, E.; Giuseppone, N. Core-Shell Inversion by PH Modulation in Dynamic Covalent Micelles. *Soft Matter* **2014**. <https://doi.org/10.1039/c4sm00072b>.
- (74) Mondal, M.; Hirsch, A. K. H. Dynamic Combinatorial Chemistry: A Tool to Facilitate the Identification of Inhibitors for Protein Targets. *Chem. Soc. Rev.* **2015**. <https://doi.org/10.1039/c4cs00493k>.
- (75) Wu, X.; Busschaert, N.; Wells, N. J.; Jiang, Y. B.; Gale, P. A. Dynamic Covalent Transport of Amino Acids across Lipid Bilayers. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**. <https://doi.org/10.1021/ja510063n>.
- (76) Mei, J. F.; Jia, X. Y.; Lai, J. C.; Sun, Y.; Li, C. H.; Wu, J. H.; Cao, Y.; You, X. Z.; Bao, Z. A Highly Stretchable and Autonomous Self-Healing Polymer Based on Combination of Pt···Pt and π - π Interactions. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**.

- <https://doi.org/10.1002/marc.201600428>.
- (77) Rao, J.; Khan, A. Using Reversibility of the Dynamic Covalent Bond to Create Porosity in Highly Ordered Polymer Thin Films under Mild Conditions and Nano-Pore Functionalization in the Gas Phase. *Polym. Chem.* **2013**.
<https://doi.org/10.1039/c3py00200d>.
- (78) Zhang, X.; Waymouth, R. M. 1,2-Dithiolane-Derived Dynamic, Covalent Materials: Cooperative Self-Assembly and Reversible Cross-Linking. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b00039>.
- (79) Armao, J. J.; Lehn, J. M. Adaptive Chemical Networks under Non-Equilibrium Conditions: The Evaporating Droplet. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**.
<https://doi.org/10.1002/anie.201606546>.
- (80) Giuseppone, N.; Lehn, J. M. Protonic and Temperature Modulation of Constituent Expression by Component Selection in a Dynamic Combinatorial Library of Imines. *Chem. - A Eur. J.* **2006**. <https://doi.org/10.1002/chem.200501038>.
- (81) Lerond, M.; Bélanger, D.; Skene, W. G. Surface Immobilized Azomethine for Multiple Component Exchange. *Soft Matter* **2017**, *13* (37), 6639–6646.
<https://doi.org/10.1039/c7sm01456b>.
- (82) Valeur, B. *Molecular Fluorescence - Principles and Applications*; **2001**.
<https://doi.org/10.1002/3527600248>.
- (83) Bard, A. J.; Murray, R. W. Electrochemistry. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America.* **2012**.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1209943109>.
- (84) Forget, A., Th.se de Doctorat, Universit. de Paris Diderot, **2015**.
- (85) Castro Ruiz, C.A, M.moire de Maitrise, Universit. de Montr.al, **2012**.
- (86) Barnsley, J.; Shillito, G.; Larsen, C.; van der Salm, H.; Wang, L.; Lucas, N.; Gordon, K. Benzo[c][1,2,5]Thiadiazole Donor-Acceptor Dyes: A Synthetic, Spectroscopic and Computational Study. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b00447>.
- (87) Sahoo, R. K.; Atta, S.; Singh, N. D. P.; Jacob, C. Influence of Functional Derivatives of an Amino-Coumarin/MWCNT Composite Organic Hetero-Junction

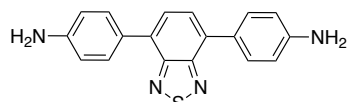
- on the Photovoltaic Characteristics. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2014**.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.01.001>.
- (88) Belfer, S.; Fainchtain, R.; Purinson, Y.; Kedem, O. Surface Characterization by FTIR-ATR Spectroscopy of Polyethersulfone Membranes-Unmodified, Modified and Protein Fouled. *J. Memb. Sci.* **2000**. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00316-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00316-1).
- (89) Bist, H. D.; Brand, J. C. D.; Williams, D. R. The 2750-Å Electronic Band System of Phenol. *J. Mol. Spectrosc.* **1966**. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(66\)90123-8](https://doi.org/10.1016/0022-2852(66)90123-8).
- (90) Sibbett, S. S.; Loehr, T. M.; Hurst, J. K. Resonance Raman Spectroscopic Evidence for Perturbation of Vinyl Modes in Copper(I)-Protoheme π -Complexes. *Inorg. Chem.* **1986**. <https://doi.org/10.1021/ic00223a016>.
- (91) Skoulika, S. G.; Georgiou, C. A. Rapid, Noninvasive Quantitative Determination of Acyclovir in Pharmaceutical Solid Dosage Forms through Their Poly(Vinyl Chloride) Blister Package by Solid-State Fourier Transform Raman Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* **2003**. <https://doi.org/10.1366/00037020360625943>.
- (92) Wei, D.; Chen, S.; Liu, Q. Review of Fluorescence Suppression Techniques in Raman Spectroscopy. *Applied Spectroscopy Reviews.* **2015**.
<https://doi.org/10.1080/05704928.2014.999936>.
- (93) Matousek, P.; Towrie, M.; Parker, A. W. Fluorescence Background Suppression in Raman Spectroscopy Using Combined Kerr Gated and Shifted Excitation Raman Difference Techniques. *J. Raman Spectrosc.* **2002**. <https://doi.org/10.1002/jrs.840>.
- (94) Kołodziej, B.; Morawiak, M.; Schilf, W.; Kamiński, B. Structure Investigations of Schiff Bases Derived from 3-Amino-1H-1,2,4-Triazole. *J. Mol. Struct.* **2019**.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.02.027>.
- (95) Jensen, J.; Dyer, A. L.; Shen, D. E.; Krebs, F. C.; Reynolds, J. R. Direct Photopatterning of Electrochromic Polymers. *Adv. Funct. Mater.* **2013**.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201203005>.
- (96) Bayerl, M. S.; Braig, T.; Nuyken, O.; Müller, D. C.; Groß, M.; Meerholz, K. Crosslinkable Hole-Transport Materials for Preparation of Multilayer Organic Light Emitting Devices by Spin-Coating. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**.

[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3927\(19990401\)20:4<224::AID-MARC224>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3927(19990401)20:4<224::AID-MARC224>3.0.CO;2-6)

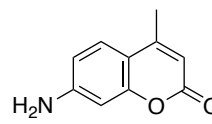
4.1 Sommaire des composés/ échantillons



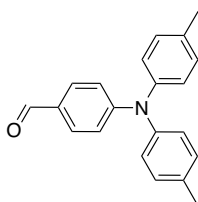
1



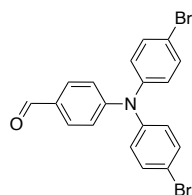
R1



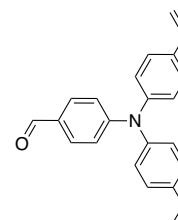
R2



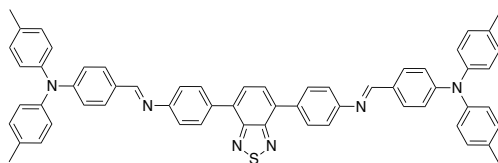
2



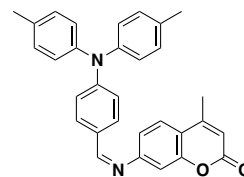
3



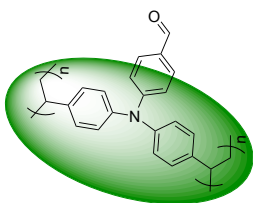
4



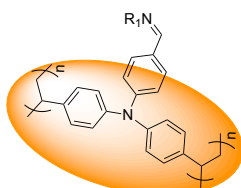
A1



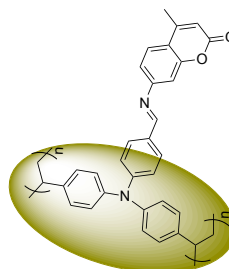
A2



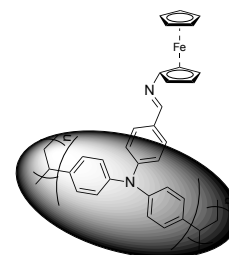
S0



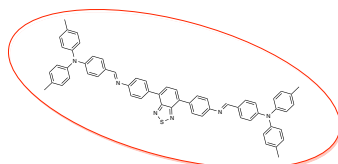
S1



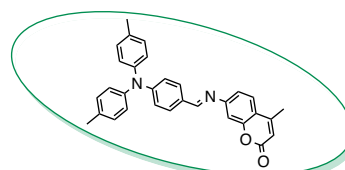
S2



S3



SA1



SA2

4.2 Synthèses chimiques

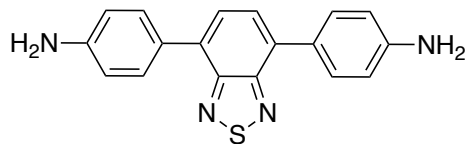


1

Di-tert-butyl (benzo[c][1,2,5]thiadiazole-4,7-diylbis(4,1 phenylene))dicarbamate. (1)

In a mixture of toluene (10 mL) and water (3 mL), were added 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]thiadiazole (200 mg, 0.65 mmol) and 4-((tert-butoxycarbonyl)amino)phenylboronic acid (308 mg, 1.3 mmol). Sodium carbonate (312 mg, 2.94 mmol) and tetrabutylammonium bromide (TBABr; 5 mg, 0.02 mmol) were then added. The mixture was degassed with nitrogen for 20 min. Afterwards Pd (PPh₃)₄ (68 mg, 0.06 mmol) was added and the solution was stirred and heated at 90 °C overnight. Dichloromethane (50 mL) was added to the cooled reaction mixture and the solution was washed with water (3 × 20 mL). The organic layer was dried over MgSO₄, filtered, and the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, dichloromethane/hexane 4:1 v/v) to afford **1** compound (300 mg, 90 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.93 (d, *J* = 8 Hz, 4H), 7.73 (s, 2H), 7.54 (d, *J* = 8 Hz, 4H), 6.63 (s, 2H), 1.55 (s, 18H).

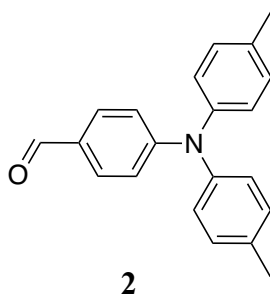


R1

4,4'-(Benzo[c][1,2,5] thiadiazole-4,7-yl) dibenzenamine. (R1)

In dichloromethane (7 mL), was dissolved **1** followed by the addition of a catalytic amount of trifluoroacetic acid that was previously diluted in dichloromethane. The solution was stirred at room temperature overnight. It was then carefully basified with NaHCO₃ (2M). The organic layer was extracted with dichloromethane and the aqueous phase was further washed with dichloromethane. The organic layer was dried over MgSO₄, filtered, and the solvent was evaporated to afford compound **2** as a red powder (110 mg, 89 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.82 (d, J = 8 Hz, 4H), 7.68 (s, 2H), 6.85 (d, J = 8 Hz, 4H), 3.84 (s, 2H).

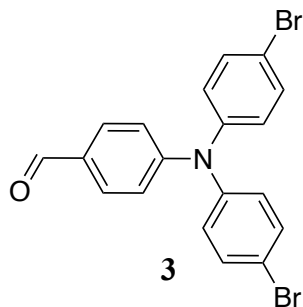


2

4-(Di-*p*-tolylamino)benzaldehyde. (2)

To a solution of 4-bromo-N-(4-bromophenyl)-N-phenylaniline (1,0 g, 3,7 mmol) in DMF (16 mL), was slowly added POCl₃ (19 mL). The mixture was heated at 100 °C overnight. The mixture was then cooled to room temperature and it was neutralized with a saturated solution of NaHCO₃. The crude product was extracted with dichloromethane and it was purified by column chromatography (SiO₂, hexane/ethyl acetate 9/1 v/v) to afford the product as a yellow solid (1,0 g, 91 %).

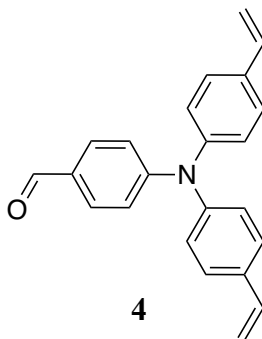
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.78 (s, 1H), 7.65 (d, J = 8 Hz, 2H), 7.15 (d, J = 8 Hz, 4H), 7.08 (d, J = 8 Hz, 4H), 6.95 (d, J = 4 Hz, 2H), 2.35 (s, 6H).



4-(Bis(4-bromophenyl) amino) benzaldehyde. (3)

To a solution of 4-bromo-N-(4-bromophenyl)-N-phenylaniline (3,3 g, 8,1 mmol) in anhydrous DMF (16 mL), was slowly added POCl₃ (19 mL). The mixture was then heated at 100 °C overnight. Afterwards, it was cooled to room temperature and a saturated solution of NaHCO₃ was slowly added until the solution was alkaline. The crude product was extracted with dichloromethane and it was purified by column chromatography (SiO₂, hexane/ethyl acetate 9/1 v/v) to afford the product as a yellow solid (3 g, 88 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.84 (s, 1H), 7.71 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.44 (d, *J* = 8 Hz, 4H), 7,05-7,07 (m, 6H).

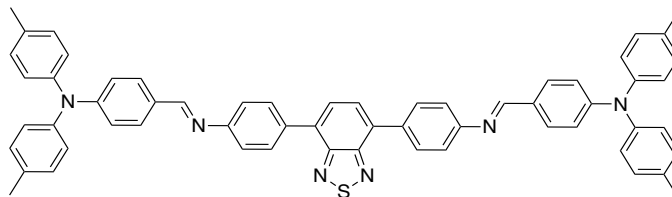


4-(Bis(4-vinylphenyl) amino) benzaldehyde. (4)

To a solution of 4-bromo-N-(4-bromophenyl)-N-phenylaniline (500 mg, 1,2 mmol) in toluene (15 mL) were added tributyl(vinyl)tin (0.56 g, 1.8 mmol) and 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT) (5 mg). The mixture was degassed for 10 min and Pd (PPh₃)₄ (70 mg, 0.06 mmol) was added. The mixture was heated at 100 °C overnight, then the solvent was

evaporated, and the residue was purified by column chromatography (SiO₂, hexane/ethyl acetate 9/1 v/v) to afford the product as a yellow powder (350 mg, 92 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.82 (s, 1H), 7.69 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.38 (d, *J* = 8 Hz, 4H), 7.12-7.05 (m, 6H), 6.69 (dd, *J* = 12 Hz, 2H), 5.71 (dd, *J* = 12 Hz, 2H), 5.24 (dd, *J* = 12 Hz, 2H).

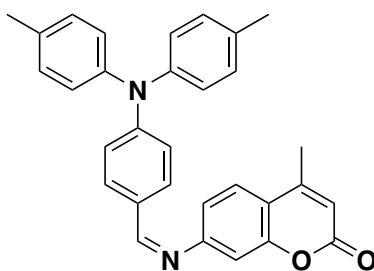


A1

4,4'-((Benzo[c][1,2,5]thiadiazole-4,7-diyl)bis(4,1-phenylene))bis(azaneylylidene))bis(methaneylylidene))bis(N,N-di-p-tolylaniline). (A1)

To a solution of 4,4'-(benzo[c][1,2,5] thiadiazole-4,7-diyl) dibenzenamine (44 mg, 0.14 mmol) and 4-(di-p-tolylamino) benzaldehyde (85 mg, 0.28 mmol) in THF was added a catalytic amount of trifluoroacetic acid (TFA). The solution was stirred at 50 °C for 4 h. The reaction mixture was then cooled to room temperature. The precipitated product was filtered and then washed with hexane to afford an orange powder (65 mg, 54%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.44 (s, 1H), 8.02 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.82 (s, 1H), 7.74 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.37 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.12 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 7.09 – 7.00 (m, 6H), 2.35 (s, 6H).

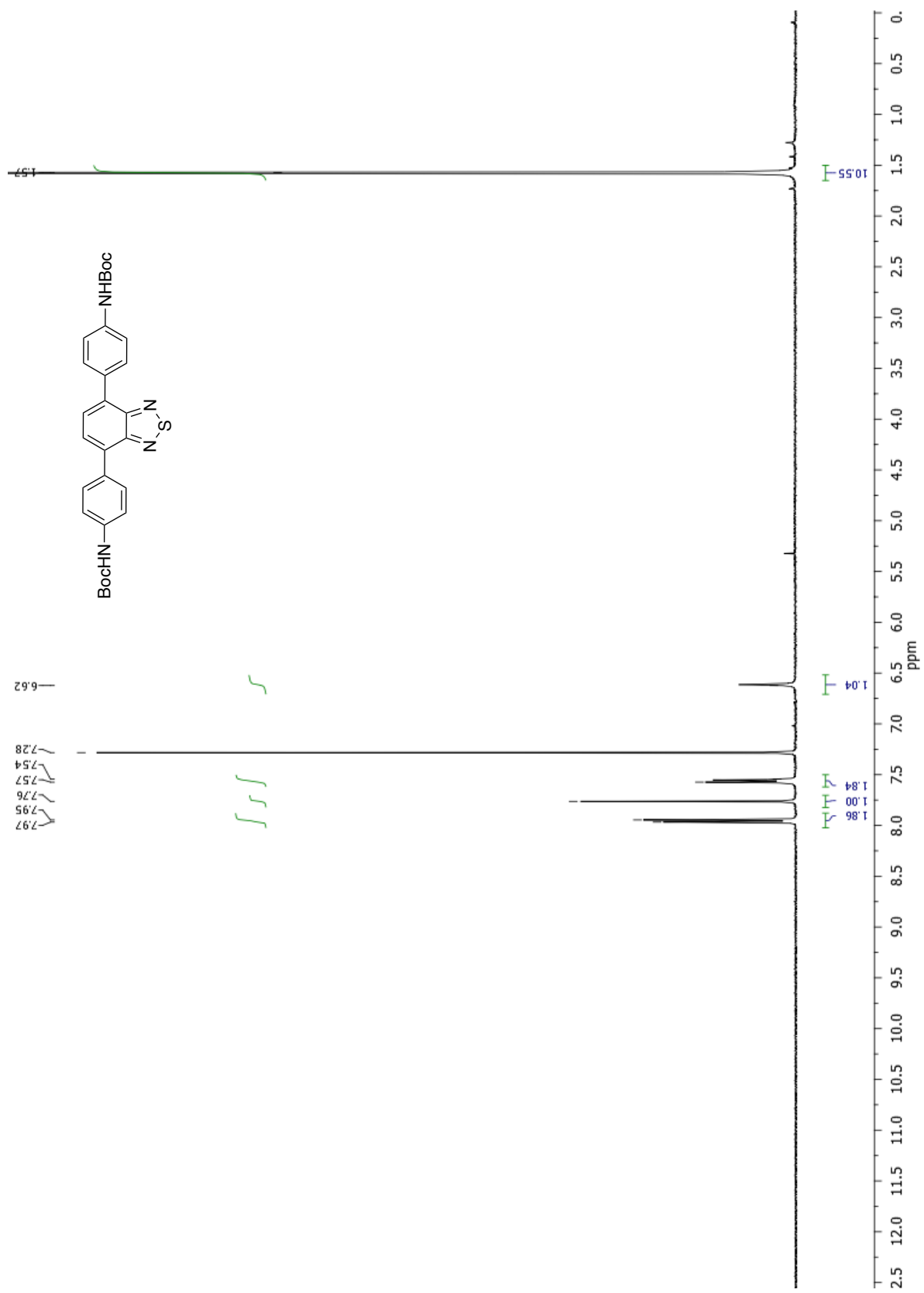


A2

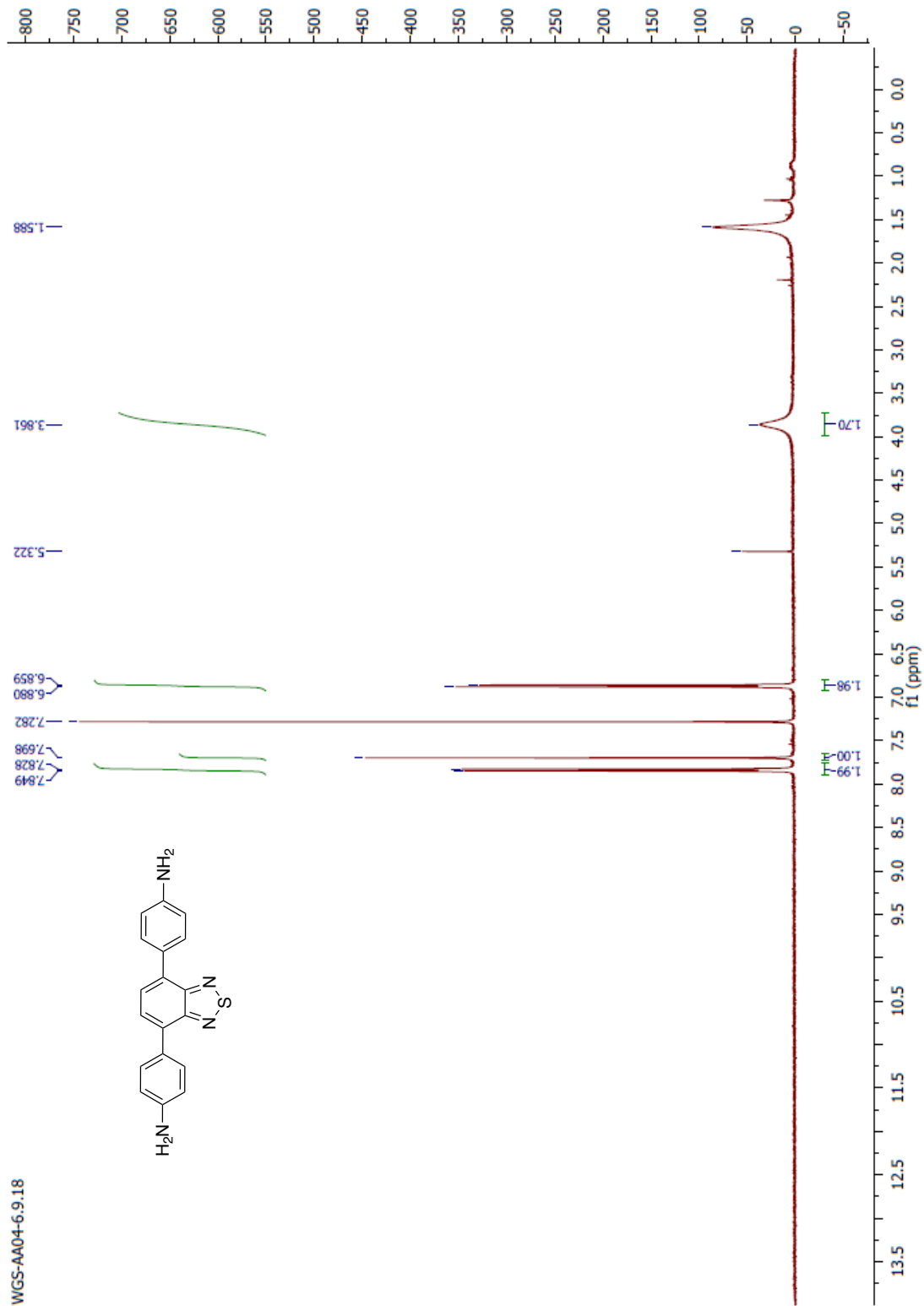
7-((4-(Di-*p*-tolylamino)benzylidene)amino)-4-methyl-2H-chromen-2-one. (A2)

Same protocol of **A1**. 4-(di-*p*-tolylamino) benzaldehyde (50 mg, 0.17 mmol) and 6-amino-4-methylchromen-2-one (30 mg, 0,17 mmol). A yellow powder was obtained (35 mg, 48 %).

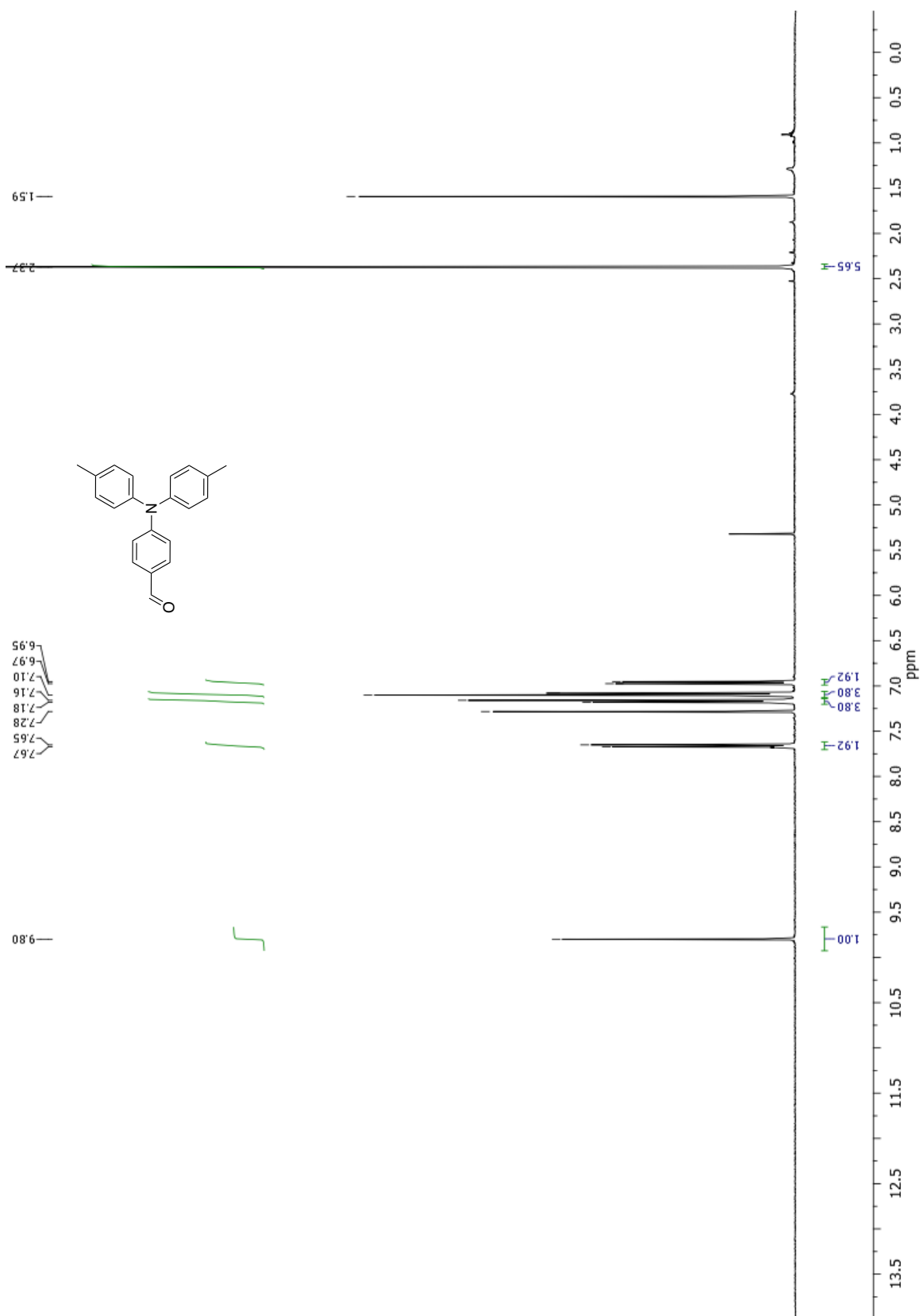
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, acetone- d_6) δ =8.56 (s, 1H), 7.89 (dd, J = 8.0 Hz, 3H), 7.23 (d, 5H), 7.21-7.11 (m, 5H), 6.99 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 6.25 (s, 1H), 2.51 (s, 3H), 2.35 (s, 6H) ppm.



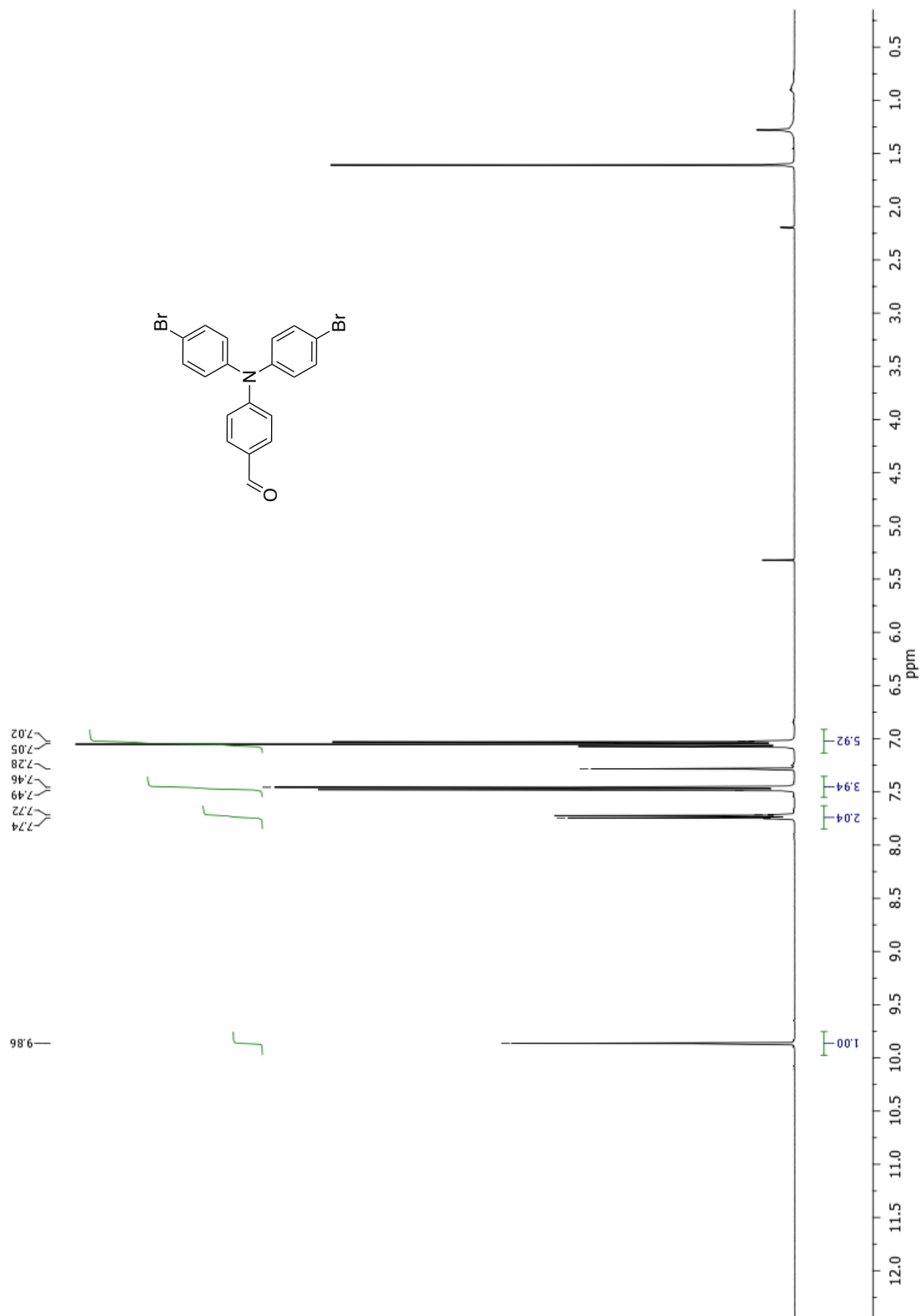
Annexe 1. : NMR ¹H spectrum of **1**



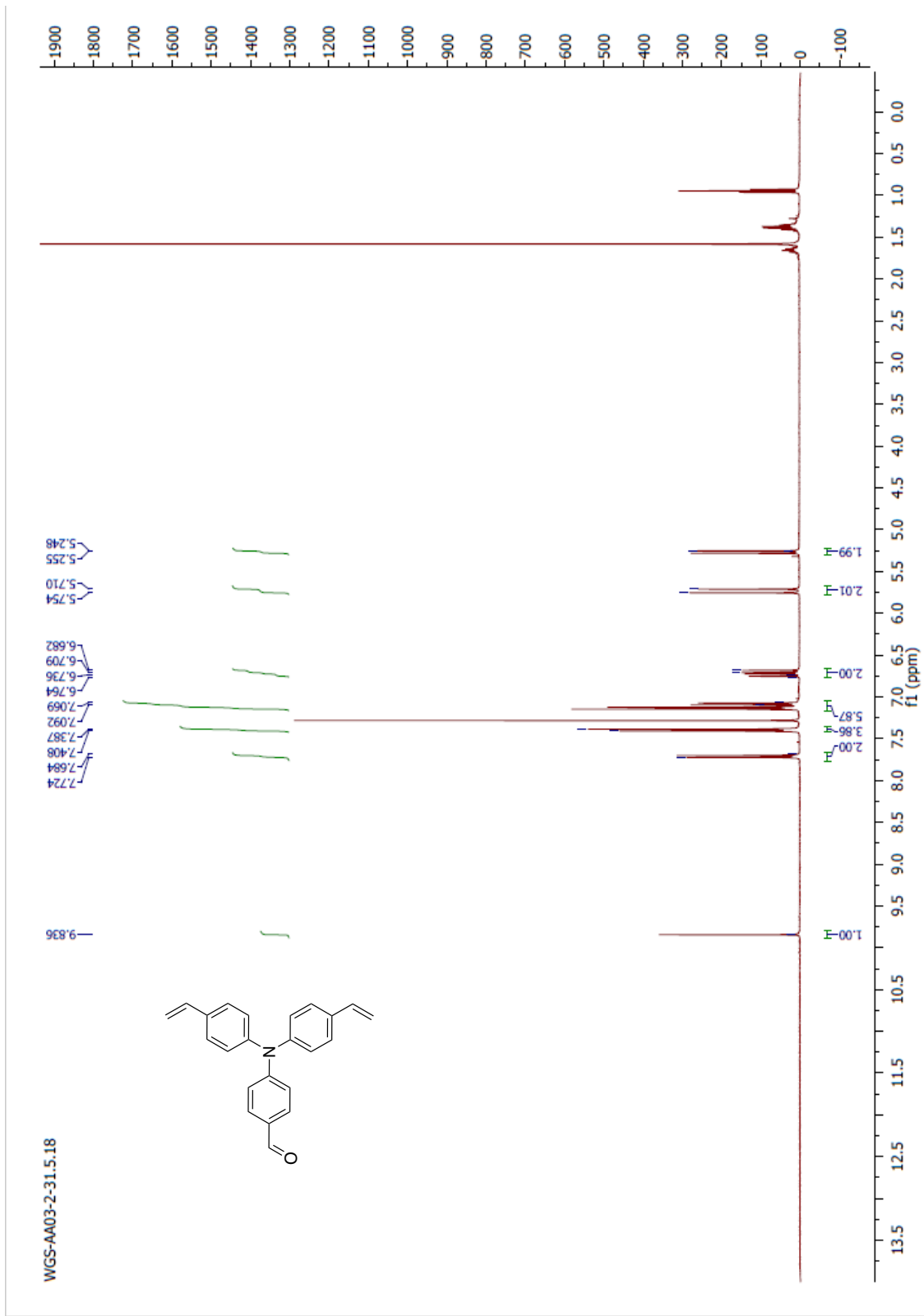
Annexe 2. : NMR ^1H spectrum of **R1**



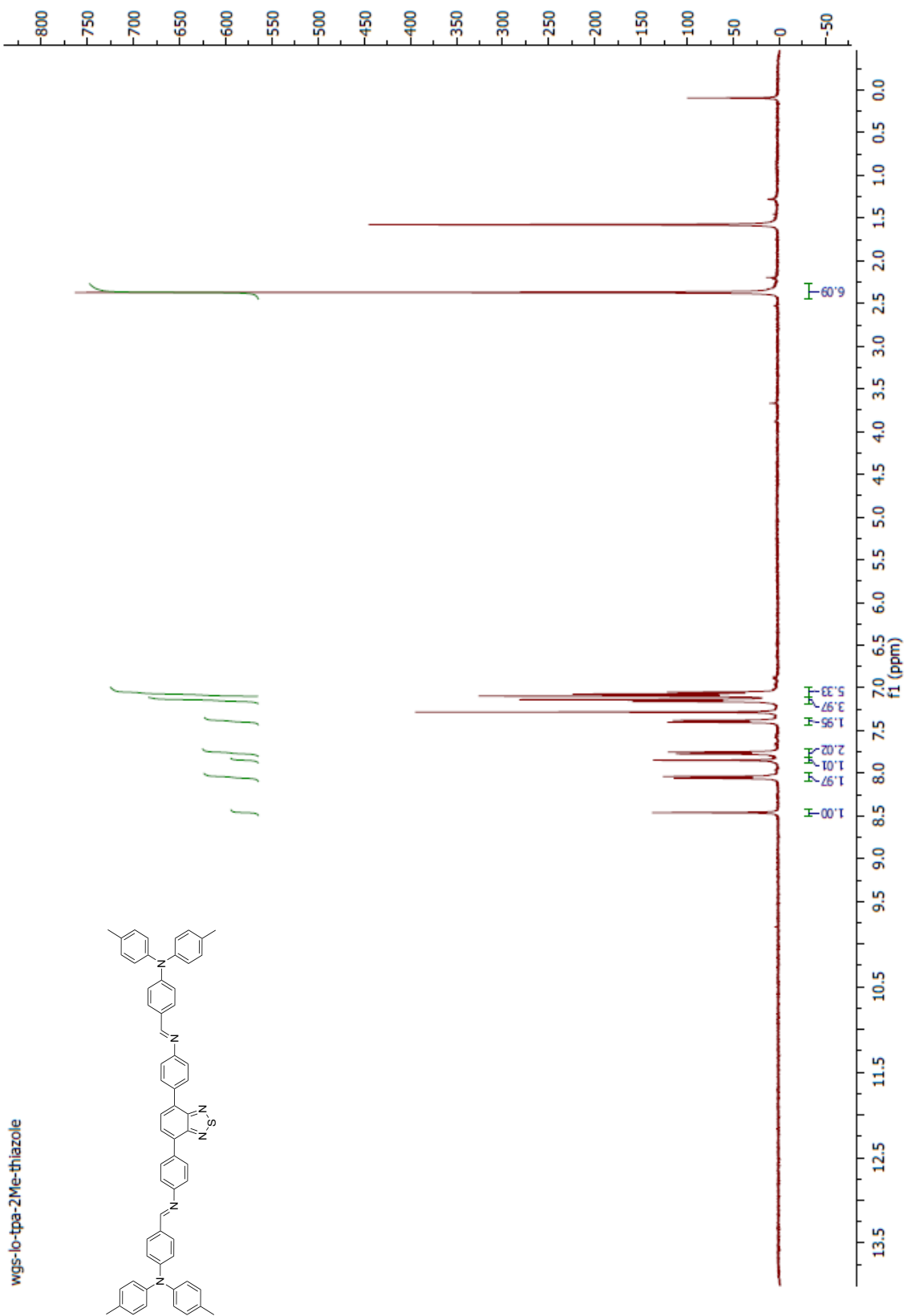
Annexe 3. : NMR 1H spectrum of 2



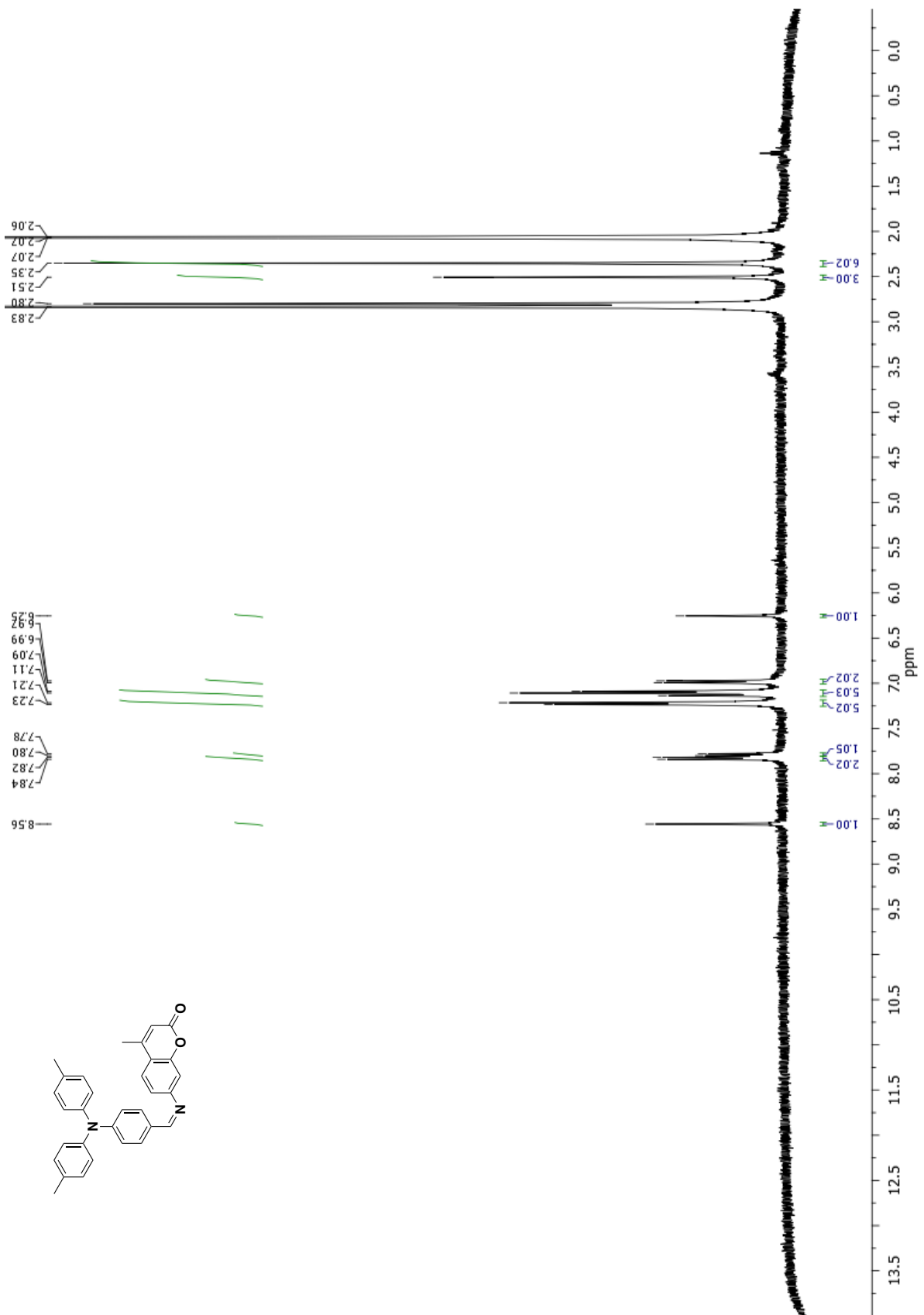
Annexe 4. : NMR ^1H spectrum of 3



Annexe 5. : NMR ^1H spectrum of 4



Annexe 6. : NMR ^1H spectrum of A1



Annexe 7. : NMR ^1H spectrum of A2

4.3 Préparation des couches minces :

4.3.1 Sample preparation and Electrochemical measurement:

Commercially available (Delta Technologies) indium-tin oxide (ITO) coated glass substrates ($17 \text{ Ohm square}^{-1}$; $2.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$) were sonicated in ethanol for 10 min. They were then rinsed with solvent and air-dried. Afterwards 10 mg of **(4)** was dissolved in 10 mL of dry THF which was deposited on the substrate by spray coating. The covered substrate was annealed on a hot plate under an inert atmosphere at $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$ for 2 hours. The sample was cooled and rinsed with dichloromethane. Substrate **S0** was stored in a covered Petri dish until used.

A dichloromethane solution of hexabutylammonium tetrafluoroborate (TBABF_6 ; 0.1 M) were bubbled with nitrogen for at least 10 min, afterwards **S0** was immersed. Electrochemical experiments were performed with a solartron model 187 potentiostat. A VSP potentiostat was used for square wave voltammetry measurement. All measurements were carried out at room temperature with a conventional three-electrode configuration consisting of a platinum or ITO working electrode, an auxiliary platinum electrode and a silver wire pseudo reference electrode.

4.3.2 Imine formation on surface and dynamic exchange:

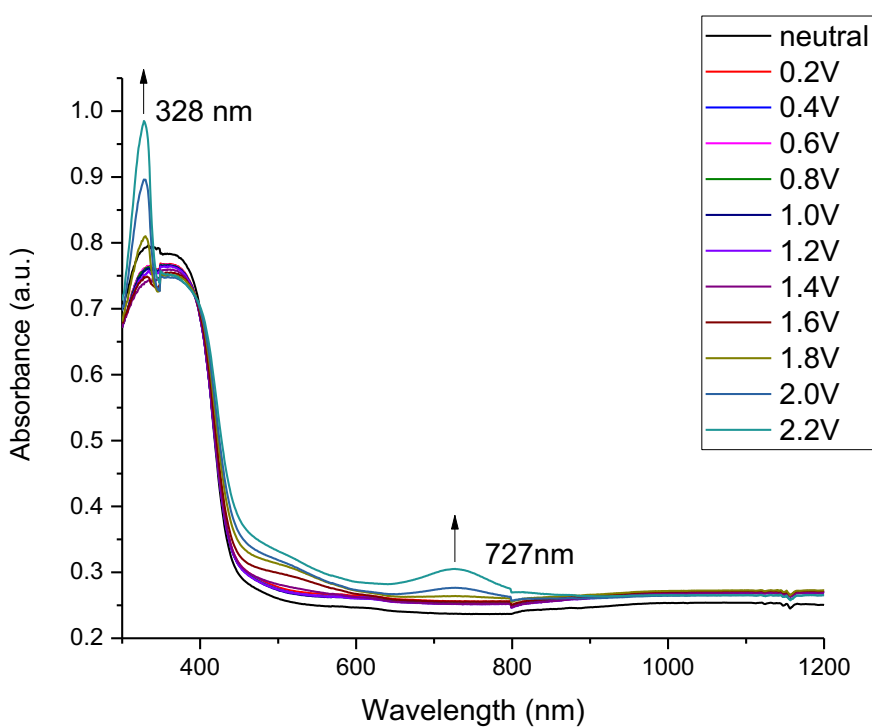
4.3.2.1 Hot method (annealing):

5-10 Equivalents of amine were dissolved in dry THF and drop casted on **S1** (aldehyde on surface). The sample was annealed on a hot plate under an inert atmosphere for 1-3 hours (according to the amine reactivity). Afterwards the sample was rinsed by DCM for removing unreacted amine. The sample is ready for characterization.

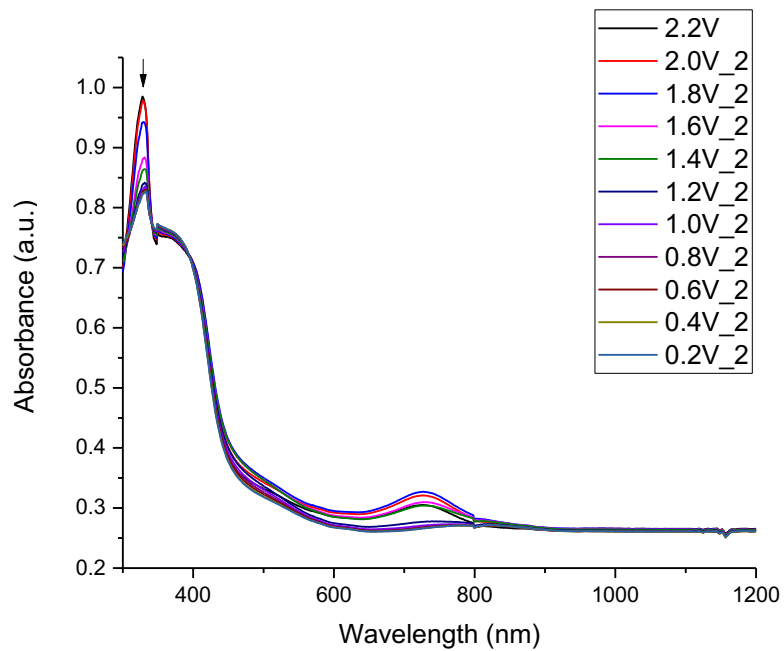
4.3.2.2 Cold method (dipping):

5-10 Equivalents of amine were dissolved in dry THF. **S1** was immersed in the solution for 5 to 24 hours (according to amine reactivity). The solution with the substrate immersed were sealed. Afterwards the sample is removed from the solution and rinsed by DCM and air dried.

4.4 Spectroélectrochimie



*Annexe 8. : UV-vis absorbance spectra of **S1**, in a solution of anhydrous DCM with TBAPF₆ as an electrolyte (0.1 M). As the solution is oxidized, the peak at 727 nm arises*



Annexe 9. : UV-vis absorbance spectra of **S1_r** in a solution of anhydrous DCM with TBAPF₆ as an electrolyte (0.1 M). As the solution is neutralized, the peak at 727 nm is lost, displaying a reversible process