## UNIVERSITÉ DE NANTES FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

### ÉCOLE DOCTORALE 3MPL

Année 2012

Synthèse de colorants multichromophores panchromatiques et exploration de l'acétylacétone comme fonction d'ancrage pour l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques hybrides à colorant

## THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Chimie fine Spécialité : Chimie organique

*Présentée et soutenue publiquement par* 

## Julien WARNAN

Le 25 octobre 2012, devant le jury ci-dessous

PrésidentDaniel LINCOT, Directeur de recherche • CNRS/Chimie Paristech/EDFRapporteursLaurence VIGNAU, Professeur • Institut Polytechnique de Bordeaux/ENSCBPGilles ULRICH, Directeur de recherche • CNRS/Université de StrasbourgExaminateurJohann BOUCLÉ, Maître de conférences • Université de Limoges

Directeur de thèse : Fabrice ODOBEL, Directeur de recherche • CNRS/Université de Nantes Co-encadrant de thèse : Yann PELLEGRIN, Chargé de recherche • CNRS/Université de Nantes

## Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'université de Nantes, au laboratoire CEISAM, dont je remercie le directeur, Bruno Bujoli, pour m'avoir accueilli pendant ces trois années.

Je tiens à remercier en premier lieu et tout particulièrement le Docteur Fabrice Odobel qui fut mon directeur de stage puis de thèse, pour m'avoir accordé sa confiance et fait découvrir un sujet de recherche passionnant. Sa curiosité, ses conseils et son amour de la recherche scientifique ont été des moteurs indéfectibles qui m'ont permis de progresser tout au long de cette thèse.

J'adresse une reconnaissance particulière à mon co-encadrant de thèse, le Docteur Yann Pellegrin, pour son soutien quotidien, ses conseils et son opiniâtreté sans commune mesure pour terminer nos études dans les temps. Je n'oublierai pas le temps passé et la pédagogie dont il a su faire preuve pour répondre à mes nombreuses interrogations. Merci Yann pour tout le reste : les corrections du manuscrit, les expériences pétatoires du we, les MacDo, les discussions scientifiques, les cinés, les chinois, le bar d'Aubonne et j'en passe...

Ma gratitude va tout autant au Docteur Errol Blart pour nos discussions mécanistiques et nos réflexions de synthèse souvent fructueuses; merci pour m'avoir poussé à agir quand il le fallait. Enfin, merci pour la prévenance et la sollicitude que tu sais témoigner sans réserve.

D'une manière plus générale je remercie vivement ces trois personnes pour leur disponibilité, l'encadrement et l'attention, scientifique ou non, portés pendant toutes ces années.

Je remercie aimablement le Professeur Laurence Vignau et le Docteur Gilles Ulrich pour avoir accepté de juger ce manuscrit et le travail réalisé, en tant que rapporteur. Mes remerciements s'adressent également aux Docteurs Daniel Lincot et Johann Bouclé pour leur participation en tant qu'examinateur lors la soutenance de cette thèse.

Je voudrais remercier les différents collaborateurs scientifiques qui ont contribué à l'enrichissement de cette thèse et de ma culture scientifique. En premier lieu, je souhaite remercier le Professeur Denis Jacquemin (laboratoire CEISAM, Nantes) pour les nombreux calculs quantiques réalisés ainsi que sa disponibilité pour répondre à mes questions dans ce domaine. Pour l'étude photo-physique des composés, je remercie l'équipe du Professeur Leïf Hammarström de l'université d'Uppsala (Suède). Enfin, je remercie les partenaires de l'ANR ASYSCOL et notamment l'équipe du Docteur Thierry Pauporté du laboratoire LECIME (Paris) pour les études réalisées sur l'oxyde de zinc.

Naturellement, je remercie les organismes ANR et CNRS pour le financement de cette bourse de thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement le doctorant Ludovic Favereau, que j'ai eu la chance d'encadrer pendant son stage de master 2, pour la quantité et à la qualité du travail qu'il a réalisé. Ludo ce fut un plaisir de travailler avec toi et de côtoyer ta bonne humeur au quotidien (malgré tes impertinences répétées...).

J'ai également une pensée pour les anciens doctorants de l'équipe d'ingénierie et photonique moléculaire : Julien, Loïc et Clément, aujourd'hui Docteurs, qui m'ont accueilli et m'ont aidé à faire mes premières armes dans ce domaine de recherche. Plus spécialement je voudrais remercier le docteur Clément Cabanetos (*alias* Balistos) pour son amitié et les (très) nombreux moments de détentes passés horslabo et même hors de France... Merci également à Martina Sandroni, confrère de doctorat depuis trois ans, qui a réussi à supporter mon côté taciturne et taquin (ah le bulot) pendant tout ce temps. Bonne chance avec le français québécois.

Évidemment, je voudrais saluer tous mes autres camarades de doctorat et collègues de laboratoire : Virginie (félicitations), Julie, Nadine, Aurélien, Clémence, Nicolas (Zim), Pierre, Sylvain, Vincent (le pâté rose...), Romain (nos discussions tardives me manqueront), Esma, Yoan (Trichelieu power...), Ugo (les JED 2011 resteront dans les mémoires), Romy, Clément et Antoine (bienvenu dans l'équipe et bonne chance) pour la bonne ambiance, les pauses café et les nombreux moments de rigolade passés en votre compagnie.

Finalement, je souhaite exprimer ma gratitude envers mes frères (Thibaut et Anthony) et mes amis (Florian et Johan) qui m'accompagnent et supportent mes histoires chimiques depuis des années. Votre soutien moral fut d'un grand secours.

Un grand merci final à mes parents qui m'ont permis d'arriver jusqu'ici par leur soutien inconditionnel, la confiance et la liberté de choix qu'ils me témoignent depuis toujours. Merci à vous deux, pour tout...

# Table des matières

ABRÉVIATIONS1
INTRODUCTION GÉNÉRALE
CHAPITRE 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE
I) INTRODUCTION HISTORIQUE
II) Généralités
B) Effet et cellules photovoltaïaues
C) Fonctionnement générale d'une cellule photovoltaïque à jonction p-n
III) DIFFÉRENTES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES
A) Cellules inorganiques
B) Cellules organiques à hétérojonctions p-n9
C) Cellules photoélectrochimiques hybrides : DSSCs 10
<ul> <li>IV) PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT ET DESCRIPTION DES COMPOSANTS D'UNE DSSC</li></ul>
sensibilisation d'un semi-conducteur de type n
B) Caractérisation des performances photovoltaïques
1. La courbe intensité/tension
2. Le spectre d'action
C) Le semi-conducteur
D) Le sensibilisateur
1. Les complexes de ruthénium : état de l'art17
2. Les colorants organiques : état de l'art18
3. Conclusions
E) Électrolyte et médiateur redox
1. Électrolyte liquide et couple redox22
2. Electrolyte solide et HTM
3. Additifs
F) La contre electrode (CE)
V) CONCLUSIONS DU CHAPITRE
VI) Références

SIBILISA	FION DE DSSC	29
I) I	NTRODUCTION SUR LES SENSIBILISATEURS ORGANIQUES	30
A)	Généralités	30
В)	Stratégies d'amélioration du LHE des cellules hybrides	31
1	. Le mélange de colorants ou cocktail dye	31
2	. Les colorants intrinsèquement panchromatiques	33
C)	Présentation du projet	34
1	. Le bloc dicétopyrrolopyrrole	34
2	. Une structure bichromophore : porphyrine de zinc-dicétopyrrolopyrrole (PZn-DPP)	36
II) I	UN DICÉTOPYRROLOPYRROLE PUSH-PULL SIMPLE	37
A)	Présentation des molécules cibles	37
В)	Synthèse de DPP1 et DPP2	38
C)	Calculs TD-DFT sur DPP1 et DPP2	39
D)	Spectroscopie UV-Visible et d'émission des molécules DPP1 et DPP2	40
E)	Étude électrochimique de DPP1 et DPP2 et calcul des enthalpies libres d'injection et a	le
régénér	ation	43
F)	Études photovoltaïques des sensibilisateurs DPP1 et DPP2	44
G)	Conclusions	46
III) (	COLORANTS BICHROMOPHORES DICETOPYRROLOPYRROLE-PORPHYRINE CONJUGUES: 1 <sup>ERE</sup> GENERATION	47
A)	Introduction	47
B)	Synthèse des dyades D1 et D2	47
1	Synthèse de la dyade <b>D1</b>	48
2	. Synthèse de la dyade <b>D2</b>	49
C)	Calculs TD-DFT sur D1 et D2	50
D)	Spectroscopie UV-visible et d'émission de D1 et D2	53
E)	Étude électrochimique de D1 et D2 et calcul des enthalpies libres d'injection et de	
régénér	ation	55
F)	Étude photovoltaïque des sensibilisateurs D1 et D2	56
G)	Conclusions	57
IV) (	COLORANTS BICHROMOPHORES DICETOPYRROLOPYRROLE-PORPHYRINE CONJUGUES : 2 <sup>NDE</sup> GENERATION	ı 58
, A)	Introduction	58
B)	Synthèse des dyades D3 et D4	58
-, 1	. Synthèse de la dyade <b>D3</b>	59
2	. Synthèse de la dyade <b>D4</b>	60
C)	Calculs TD-DFT sur D3 et D4	61
D)	Spectroscopie UV-Visible et d'émission de D3 et D4	63
E)	Étude électrochimique de D3 et D4 et calcul des enthalpies libres d'injection et de	
régénér	ation	64
- F)	Étude photovoltaïque des sensibilisateurs D3 et D4	65
G)	Conclusions	67
V) (	CONCLUSIONS DU CHAPITRE ET PERSPECTIVES	67
\/I\	REERENCES	60
vij 1		09

I) I	NTRODUCTION SUR L'EFFET D'ANTENNE	
A)	L'origine : les complexes d'antenne des photosystèmes	
B)	Le transfert d'énergie électronique	
1.	Le mécanisme coulombien dit de Förster	
2.	Le mécanisme de double échange dit de Dexter	
II) L	E TRANSFERT D'ENERGIE POUR AMELIORER LE LHE DES CELLULES HYBRIDES	
A)	La problématique de la couverture spectrale	
B)	Les systèmes à effet d'antenne dans les DSSCs	
1.	L'effet d'antenne dans les DSSCs	
2.	Approche I : les colorants relai d'énergie (CRE)	
3.	Approche II : les molécules multichromophores	
C)	Conclusions et présentation du projet	
III) F	REALISATION DE SENSIBILISATEUR A EFFET D'ANTENNE PAR LIAISON COVALENTE	
A)	Presentation des molecules cibles	••••
1.	Choix du colorant injecteur : la squaraine <b>SQI</b>	
2. ۲۱	Choix des colorants antennes collecteurs d'energie	
В)	Synthese des molecules multichromophores	••••
1. ว	Synthèse du colorant injecteur <b>SQI</b>	
2.	Line triade difluoroboradiazaindacène-nornhyrine de zinc-squaraine	
4	Conclusions	
C)	Études électro-optiques des molécules SOI. D5 et T1	
-,	Spectroscopie UV-visible de <b>SQI</b> . <b>D5</b> et <b>T1</b>	
2.	Spectroscopie d'émission	
3.	Étude électrochimique et calcul des enthalpies libres d'injection et de régénération	
4.	Conclusions	
D)	Étude photovoltaïque des molécules SQI, D5 et T1	
1.	Optimisation de l'épaisseur de TiO <sub>2</sub> par cellule	
2.	Optimisation de la concentration en co-adsorbant acide désoxycholique (DCA)	
3.	Étude des spectres IPCE des cellules optimisées	
E)	Conclusions	••••
IV) E	FFET D'ANTENNE PAR INTERACTION SUPRAMOLECULAIRE	••••
<i>A)</i>	Choix du colorant injecteur	••••
B)	Présentation des antennes envisagées	•••
C)	Synthèse des antennes supramoléculaires	••••
D)	Spectroscopies des antennes A1 et A2	••••
E)	Étude des conditions d'auto-assemblage et optimisations photovoltaïques	••••
1.	Etude du temps d'auto-assemblage dans un bain d'antenne	
2.	Etude du solvant d'auto-assemblage du bain d'antenne	
3.	Solubilisation de l'antenne dans l'électrolyte	
F)	COTICIUSIONS	••••
V) (	ONCLUSIONS DU CHAPITRE ET PERSPECTIVES	

CHAPITRE 4 : EFFET D'ANTENNE ET ACCEPTEUR D'ÉLECTRON APPLIQUÉS AUX P-DSSCS 1					
I)	INTRODUCTION SUR LES P-DSSCs	122			
A)	Description générale et principe de fonctionnement				
B)	Le médiateur redox				
,	1. Le couple $I_3/I^{-1}$				
	2. Les complexes de cobalt				
C)	Le sensibilisateur	124			
D)	Objectifs et présentation des molécules cibles	126			
	1. Colorant injecteur				
	2. Une antenne pérylène mono-imide (PMI)				
	<ol> <li>Ajout d'un accepteur secondaire d'électron naphtalène diimide (NDI)</li> </ol>	129			
11)	SYNTHESE DE LA DYADE D6 ET DE LA TRIADE T2				
, A)	Synthèse de la dvade D6				
B)	Synthèse de la triade T2				
111)	SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE ET D'EMISSION DES MOLECULES D6 ET T2	132			
A)	Spectroscopie UV-Visible				
B)	Spectroscopie de fluorescence	133			
IV)	CALCUL DES ENTHALPIES LIBRES D'INJECTION	134			
V)	ÉTUDES PHOTOVOLTAÏQUES DE SQI, D6 ET T2	134			
VI)	ÉTUDE PHOTO-PHYSIQUE DES MOLECULES SQI, D6 ET T2	137			
VII)	CONCLUSIONS DU CHAPITRE ET PERSPECTIVES	139			
VIII)	References	140			

СНАРІІ	IRE 5 : UNE NOUVELLE FONCTION D'ANCRAGE DU TYPE ACÉTYLACÉTONE	141
I)	L'ACÉTYLACÉTONE COMME FONCTION D'ANCRAGE	142
A)	Problématique de la fonction d'ancrage aux semi-conducteurs	142
	1. Cas de l'oxyde de zinc (ZnO)	142
	2. Cas de l'oxyde de nickel (NiO)	143
	3. Objectif de l'étude	144
B)	Sensibilisateurs fondés sur l'acétylacétone	145
C)	Voies de synthèse des acacH	146
	<ol> <li>A partir d'un dérivé aryle iodé par réaction de couplage croisé au cuivre</li> <li>a partir d'un dérivé aryle iodé par réaction de souplage croisé au cuivre</li> </ol>	
	<ol> <li>A partir d'un isoxazole par reaction de reduction</li> <li>À partir d'un aldéhyde par réaction avec un phosphorane ène-diol</li> </ol>	147 148
II)	ÉTUDE PRÉLIMINAIRE	148
A)	Calculs quantiques sur les structures préliminaires	149
В)	Tentatives de synthèse de synthons type alcène-acacH et alcyne-acacH	150
	Preparation d'un fragment thio-D-acacH	
	<ol> <li>Preparation d un fragment thio-i-acach</li> <li>Conclusions de l'étude préliminaire</li> </ol>	
III)	UN COMPLEXE DE RUTHENIUM POUR SENSIBILISER LE ZNO	153
A)	Généralité sur les complexes de ruthénium	153
В)	Un complexe de ruthénium hydrophobe porteur d'une fonction d'ancrage acacH	154
C)	Synthèse du complexe RuACAC	155
	1. Synthèse des ligands	
	2. Préparation du complexe de ruthénium <b>RuACAC</b>	
<i>D)</i>	Calculs quantiques sur RUACAC et 2907	158
	Spectroscopie UV-VISIble de RUACAC et 2907	159
Γ) róaón	ération	161
C	Elucion	101
6)	1 Généralités	102
	<ol> <li>2 Étude de l'immobilisation de <b>RuACAC</b> sur le 7nO</li> </ol>	102
H)	Études photovoltaïaues sur ZnO.	163
I)	Conclusions	166
IV)	COLORANT PUSH-PULL POUR SENSIBILISER LE NIO	166
A)	Présentation de la molécule cible : ACAC-PP	166
B)	Synthèse de ACAC-PP	167
C)	Calculs quantiques sur ACAC-PP	168
D)	Spectroscopie UV-visible et d'emission	169
<i>E)</i>	Etude electrochimique de ACAC-PP et calcul des enthalpies libres d'injection	170
F)	Etude de l'adsorption de l'ACAC sur NiO par suivi FT-IR	1/1
G)	Etudes photovoltaiques sur NiO	1/1
H)	Conclusions	173
V)	CONCLUSIONS DU CHAPITRE ET PERSPECTIVES	173
VI)	References	175
CONCL	USION GENERALE	179
EXPERI	MENTAL PART	181

# **ABRÉVIATIONS**

acacH : acétylacétone

ACN : acétonitrile

AM : masse-air

BC : bande de conduction

BODIPY : boradifluorodiazaindacène

BV : bande de valence

cDCA : acide chénodésoxycholique

CRE : colorant relai d'énergie

DCM : dichlorométhane

DPP : dicétopyrrolopyrrole

DSSC : *Dye Sensitized Solar Cell*, cellule photovoltaïque à base d'un semi-conducteur (de type n) sensibilisé par un colorant

p-DSSC : cellule photovoltaïque à base d'un semi-conducteur de type p sensibilisé par un colorant

 $D-\pi$ -A : donneur-connecteur  $\pi$ -accepteur

ECS : électrode au calomel saturé

EET : Electronic Energy Transfer, transfert d'énergie électronique

E<sub>f</sub> : énergie du niveau de Fermi

Eg: band-gap, énergie de la bande interdite

FF (ff) : facteur de forme

FRET : Förster Resonance Energy Transfer, transfert d'énergie de Förster

FTO : Fluorine doped Tin Oxyde, oxyde d'étain dopé au fluor

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital, orbitale la plus haute occupée

HI: Hole Injection, injection de trou

IPCE : Incident Photon to Current conversion Efficiency, spectre d'action

IR : infra-rouge

 $J_{SC}$  : densité de courant de court-circuit

LHE : Light Harvesting Efficiency, efficacité de collection de la lumière

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital, orbitale la plus basse vacante

MLCT : Metal to Ligand Charge Transfer, transfert de charge du métal au ligand

NDI : naphtalène di-imide

PMI : pérylène mono-imide

PZn : porphyrine de zinc

SCn : semi-conducteur de type n

SCp : semi-conducteur de type p

SQ : squaraine

TBP : 4-tert-butylpyridine

TCO: Transparent Conductive Oxide, oxyde transparent conducteur

TD-DFT : *Time-Dependent Density Functional Theory*, théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps

THF : tétrahydrofurane

UV : ultra-violet

V<sub>OC</sub> : tension de circuit ouvert

ZCE : zone de charge d'espace

## **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

« L'énergie solaire reçue par la Terre chaque année représente environ 10 000 fois la consommation énergétique mondiale ».<sup>1</sup> Cette phrase, à elle seule, résume l'intérêt de l'énergie solaire pour l'humanité. En effet, le soleil fournit plus de 3,0x10<sup>24</sup> J/an d'énergie propre, renouvelable, repartie sur toute la surface terrestre. Compte tenu de la crise énergétique à laquelle l'humanité est actuellement confrontée, elle fait figure d'alternative particulièrement séduisante et prometteuse aux énergies fossiles. Malheureusement, ce réservoir énergétique n'est pas directement utilisable en tant que tel et nécessite l'élaboration de technologies capables de convertir l'énergie lumineuse en énergie utilisable par l'homme.

Dans ce domaine, un des plus beaux exemples de la conversion de l'énergie solaire nous est fourni par la Nature avec le processus de photosynthèse, capable de générer toute la biomasse à partir d'énergie lumineuse, d'eau et de dioxyde de carbone. Un bilan simplifié est donné cidessous (1).

$$6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2 \text{O} \xrightarrow{\mathbf{h}_V} \text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_6 + 6 \text{ O}_2 \quad (1)$$

À l'heure actuelle, un des principaux vecteurs énergétiques pour l'Homme est l'électricité qui est issue des énergies fossiles consommées dans les centrales thermiques. Cependant, l'appauvrissement de nos réserves et les impacts environnementaux résultant de leur consommation font de la conversion de l'énergie solaire en électricité une priorité.<sup>2</sup> Le phénomène physique par lequel la lumière peut être transformée en électricité est appelé effet photo-électrique. Il a été observé pour la première fois en 1839, par E. Becquerel, puis rationalisé par les travaux d'A. Einstein, ce qui lui valut le prix Nobel de physique en 1921. Il faudra cependant attendre encore plusieurs décennies pour voir apparaître la première cellule photovoltaïque à base de silicium cristallin.<sup>3, 4</sup> Aujourd'hui, cette technologie est la plus répandue (80% de la production annuelle de panneaux photovoltaïques) avec des cellules produites industriellement atteignant des rendements de conversion de 15 % en moyenne (modules à 11-12 %). Elle repose sur l'utilisation d'une jonction p-n où un matériau semiconducteur riche en électron (SCn) transfert des électrons à un SC pauvre en électron (SCp) sous l'effet de la lumière. Au laboratoire, les meilleurs rendements atteints sont de l'ordre de 25 % avec du silicium monocristallin.<sup>5</sup> Cependant, la purification et les traitements du silicium conduisent à des coûts de production très élevés qui constituent aujourd'hui un frein important au développement de cette technologie photovoltaïque.

Dans l'objectif de réduire le coût des cellules, des technologies alternatives fondées sur des matériaux et des techniques de production peu couteux ont été développées depuis les années 1980. Ainsi, en 1968, on note l'apparition des premières cellules hybrides fondées sur l'utilisation d'un oxyde semi-conducteur en interaction avec des molécules organiques. Puis, en 1986, Tang décrit les premières cellules tout-organique fondées sur une jonction p-n, cette fois entre des matériaux organiques.<sup>6, 7</sup> Ces technologies potentiellement bas coût, qui atteignent en laboratoire des rendements de l'ordre de 11%, sont actuellement en fort développement et font figures d'alternatives viables pour la production d'électricité.<sup>8</sup>

Ainsi, les cellules hybrides appelées cellules photovoltaïques à colorants ou en anglais, *Dye-*Sensitized Solar Cells (DSSCs), qui nous intéresseront tout au long de ce mémoire, font partie de cette famille de cellules, fondées sur des matériaux bon marché, et ayant un faible coût global de production. Cette technologie unique possède un mode de fonctionnement apparenté à celui de la photosynthèse. En effet, à l'inverse des cellules traditionnelles à base de silicium, l'absorption de la lumière et le transport des charges photo-générées sont respectivement réalisés par des matériaux différents, à savoir un colorant organique, et un semi-conducteur à large gap optique. De cette façon chacun de ces processus peut être indépendamment optimisé, à la différence des cellules à jonction p-n où ces deux rôles sont assurés par un seul et unique matériau. À l'heure actuelle ces cellules sont au stade du développement industriel mais leur commercialisation reste limitée par différents défauts inhérents à la fabrication de la cellule ou aux matériaux qui la composent. À terme, l'objectif de cette technologie est de parvenir à réaliser des cellules stables avec des rendements supérieurs à 10% et un coût de production de 0,2-0,3 \$/W. Ce mémoire s'inscrit dans cette dynamique en cherchant à apporter de nouveaux éléments de réponse aux différentes problématiques auxquelles cette technologie est confrontée.

Ainsi, dans un premier chapitre introductif une étude générale du photovoltaïque sera proposée permettant de replacer le contexte, les différents dispositifs photovoltaïques ainsi qu'une étude plus détaillée sur l'état de l'art des cellules photovoltaïques hybrides. En outre, le principe de fonctionnement et une description des principaux constituants de ces cellules y seront présentés.

Suivront ensuite deux chapitres consacrés à la sensibilisation du dioxyde de titane par la synthèse de nouveaux sensibilisateurs à travers le concept de colorant organique panchromatique et le concept d'effet d'antenne. Il y sera notamment présenté l'avantage de la réalisation de colorants multichromophores permettant d'obtenir une couverture très large du spectre solaire et augmenter ainsi des performances.

L'effet d'antenne, précédemment défini, sera ensuite étendu dans un troisième chapitre consacré à la sensibilisation d'un semi-conducteur de type p (SCp) où l'on traitera notamment de l'importance de la durée de l'état à charges séparées. L'intérêt des cellules à colorants fondées sur la sensibilisation d'oxydes semi-conducteurs de type p, encore émergeant à l'heure actuelle, y sera également développé.

Enfin, dans le chapitre final, la fonction acétylacétone (acacH) sera proposée comme groupe d'ancrage alternatif aux acides carboxyliques dans le cadre de la sensibilisation de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de nickel.

# **Chapitre 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

Ce chapitre donne une présentation générale de l'énergie solaire ainsi que des différentes cellules photovoltaïques élaborées jusqu'alors pour permettre sa conversion en électricité. Une étude approfondie du fonctionnement et des composants des cellules hybrides à colorant, sur lesquelles porte cette thèse, y est notamment détaillée.

### I) Introduction historique

En 1839, le physicien français Edmond Becquerel (à l'âge de 19 ans) observe pour la première fois la transformation directe de l'énergie solaire en électricité en plongeant deux plaques de platine recouverte d'halogénure d'argent dans un électrolyte, et en les soumettant à l'action de la lumière.<sup>3</sup> Ce phénomène, l'effet photoélectrique, ne fut élucidé qu'à partir de 1905, par Einstein, par l'introduction du concept de particule de lumière (photon) absorbé par le matériau, qui en modifie les propriétés. Cette découverte lui vaudra le prix Nobel de physique en 1921.

Pour autant, les premières cellules photovoltaïques efficaces (6 % de photoconversion) à base de silicium cristallin n'ont vu le jour qu'à partir de 1954 dans les laboratoires Bell,<sup>9</sup> suivi d'une application quatre ans plus tard avec le lancement du premier satellite (Vanguard 1) alimenté par des cellules photovoltaïques (satellite toujours en orbite).

Jusqu'au milieu des années 1970, les photopiles étaient trop chères pour être utilisées sur Terre. Ce n'est que depuis le deuxième choc pétrolier qu'un véritable intérêt s'est manifesté pour les applications énergétiques terrestres des piles photovoltaïques. Depuis, de nombreuses recherches ont été effectuées dans le but de développer des cellules photovoltaïques peu onéreuses et plus performantes. Cette dynamique a conduit au développement de nouveaux dispositifs photovoltaïques à base de matériaux inorganiques ou/et organiques.

Dans ce contexte, en 1991 Grätzel et O'Reagan ont effectué une avancée significative en montrant qu'un film mésoporeux de  $TiO_2$  photosensibilisé par un complexe de ruthénium pouvait atteindre un rendement de photo-conversion supérieur à 7%.<sup>10</sup> Ces cellules plus communément dites « de Grätzel » ou encore DSSC pour *Dye Sensitized Solar Cells*, atteignent des rendements qui peuvent paraître modestes par rapport à leurs consœurs inorganiques mais la vraie révolution apportée par ces dispositifs demeure dans leur faible coût de fabrication. Depuis cette date, cette technologie est chaque année plus étudiée avec de nombreuses publications et brevets.

De même, leurs qualités et notamment leur très bon fonctionnement sous lumière diffuse, ont conduit de nombreuses entreprises à s'intéresser tant à leur développement et optimisation, qu'à leur commercialisation. On peut citer Fujikura, Solaronix, Dyesol ou encore Sony avec des modules atteignant 8,5% et Sharp avec une cellule certifiée à 11,1%.<sup>11-15</sup>

Après avoir rappelé diverses généralités concernant le domaine du photovoltaïque et un rapide état de l'art à propos des différentes technologies permettant la conversion de l'énergie solaire en électricité, une description plus détaillée des DSSCs sera présentée afin d'introduire les problématiques abordées dans ce mémoire.

### II) Généralités

### A) Le spectre solaire

Le soleil, astre fascinant les hommes depuis la nuit des temps, est la principale source d'énergie des organismes vivants. D'un point de vue astronomique, on le considère comme un corps noir, c'est-à-dire un corps dont le spectre électromagnétique ne dépend que de sa température. Ainsi, la chaleur produite par la réaction de fusion nucléaire de l'hydrogène en hélium engendre l'émission d'un rayonnement électromagnétique, qui en surface du soleil est en partie située dans le visible. On quantifie et caractérise cette énergie selon le modèle dit « masse-

air » (en anglais *air-mass*, AM) correspondant à la quantité d'atmosphère parcourue pas la lumière avant de toucher la cible. De cette façon, le spectre AM0 correspond à l'émission d'un corps noir à 5700 K, avant l'entrée dans l'atmosphère terrestre. En générale les études photovoltaïques sont réalisées dans des conditions standardisées correspondant au spectre nommé « AM1.5 », soit l'ensoleillement mesuré sous des latitudes moyennes. Les spectres d'émission AM0 et AM1.5, représentés en Figure 1, diffèrent du fait de « trous » causés par l'absorption des molécules composant l'atmosphère, à savoir l'ozone dans l'ultra-violet ainsi que le dioxyde de carbone et l'eau dans les infra-rouges.<sup>i</sup> Ces absorptions s'accompagnent d'une diminution de la puissance lumineuse incidente totale, passant de 1,36 kW/m<sup>2</sup> pour AM0, à 1,0 kW/m<sup>2</sup> pour AM1.5. Cette énergie est répartie entre l'UV (< 400 nm ; 4,6%), le visible (400 nm à 800 nm ; 54,2%) et l'IR (> 800 nm ; 41,1%).



*Figure 1. Représentation des spectres solaires sous AM0 (noir) et AM1.5 (rouge)*<sup>i</sup>

D'un point de vue plus pratique, pour les études en laboratoire les conditions d'ensoleillement sont reproduites de manière artificielle par des simulateurs solaires, dotés de lampes au xénon et de filtres adaptés, fournis par les sociétés Oriel ou encore Solaronix.

### **B)** Effet et cellules photovoltaïques

Si le soleil est une source d'énergie inépuisable à l'échelle humaine, elle ne peut cependant pas être utilisée en tant que telle et doit être convertie en une forme d'énergie utilisable par l'Homme.

Pour réaliser la production d'électricité *via* l'énergie solaire, il a fallu les travaux de Becquerel puis d'Einstein permettant d'expliquer l'effet photoélectrique. En effet, l'absorption de photons par un matériau peut permettre la génération de charges opposées qui diffusent alors du matériau vers un circuit extérieur en produisant un courant et une tension électrique.

Les matériaux semi-conducteurs se retrouvent à la base du fonctionnement des cellules photovoltaïques. En effet, dans les matériaux conducteurs les charges libérées se recombinent quasi instantanément et peuvent difficilement être collectées. L'usage de certains matériaux semi-conducteurs permet ainsi la réduction de ces recombinaisons et donc la production d'électricité par effet photovoltaïque. En somme, un semi-conducteur est un matériau dont la concentration en charges libres est très faible par rapport aux métaux. Les principes

<sup>&</sup>lt;sup>i</sup> http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/

fondamentaux de la physique des semi-conducteurs reposent sur la théorie quantique des solides cristallins et sur la statistique de Fermi-Dirac.<sup>16</sup>

Un matériau semi-conducteur se caractérise par son énergie de bande interdite ( $E_g$ , en anglais *band-gap*) entre le niveau de bande de valence ( $E_{BV}$ ) et le niveau de la bande de conduction ( $E_{BC}$ ). À l'équilibre, les électrons possèdent une énergie correspondant à des états situés dans la BV et sont dits « liés ». Un photon incident, dont l'énergie *hv* est supérieure à l'énergie de gap  $E_g$  du matériau, peut permettre le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction (Équation 1). Il en résulte l'apparition d'une conductivité due au mouvement des électrons dans la bande de valence (dite de type n) et au mouvement des lacunes électroniques dans la bande de valence (dite de type p). Selon la formulation chimique du matériau semi-conducteur, ces derniers arborent une conductivité majoritairement due aux électrons (semi-conducteur dopé n, SCn) ou aux lacunes électroniques (semi-conducteur dopé p, SCp).

$$E_g = E_{BC} - E_{BV}$$
  
Équation 1

### C) Fonctionnement générale d'une cellule photovoltaïque à jonction p-n

Les cellules à jonction p-n sont le principal type de cellules rencontrées pour la conversion de l'énergie solaire en électricité. Elles sont constituées de deux couches de semi-conducteur (souvent du silicium) accolées, l'un présentant un excès d'électrons (dopé n) et l'autre un déficit d'électrons (dopé p), disposées entre deux électrodes (Figure 2).

Lorsqu'un photon, d'énergie égale ou supérieure à celle de la bande interdite  $(E_g)$  est absorbé par le matériau semi-conducteur, un électron est promu de la bande de valence vers la bande de conduction, générant deux porteurs de charges libres. Sous l'effet de l'agitation thermique ces charges diffusent de manière aléatoire dans le semi-conducteur jusqu'à atteindre la jonction p-n et le champ électrique existant au niveau de cette jonction (zone de charge d'espace, ZCE). Ce champ induit un éloignement des charges en repoussant les électrons vers la zone dopée n et les trous vers la zone dopée p. La circulation des charges engendre un courant électrique à travers le circuit extérieur conduisant à la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique.



Figure 2. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à jonction p-n<sup>ii</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>ii</sup> http://www.energieplus-lesite.be/index.php?id=16678

Pour réaliser la séparation de charge, le SC doit posséder une largeur de bande interdite comprise entre 1,1 eV et 3 eV c'est-à-dire dans la partie visible et IR du spectre solaire. Au-delà, c'est-à-dire dans la partie UV, la part de l'énergie disponible ( $\approx 4\%$ ) est trop faible pour être directement valorisable. En effet, comme précédemment présenté, le soleil émet la majorité de ses photons entre 400 et 1000 nm, par conséquent le silicium, qui possède un band-gap de 1,1 eV, est particulièrement bien adapté car capable d'absorber une part importante de l'énergie solaire.

Les semi-conducteurs dont la largeur de bande interdite est supérieure à 3 eV ne sont quant à eux pas de bons candidats pour une application photovoltaïque « classique », puisqu'ils n'absorbent pas dans le visible, mais pourront être rendus sensibles aux longueurs d'onde du visible par un chromophore pour une utilisation en photovoltaïque hybride.

### III) Différentes cellules photovoltaïques

### A) Cellules inorganiques

Les cellules solaires à base de composants inorganiques sont principalement constituées de semi-conducteurs agencés selon une jonction p-n.

- La première génération de ces cellules rassemble les technologies coûteuses à mettre en place mais donnant de bons rendements de photo-conversion. Il s'agit principalement des filières du silicium mono et polycristallin atteignant respectivement environ 25% et 20% de rendements de photo-conversion. Cette filière représente plus de 80% de la production actuelle de panneaux solaires.

- La seconde génération correspond aux technologies peu coûteuses à la production mais possédant des rendements plus faibles que la première génération. Il s'agit de technologies en couches minces, en comparaison de la première génération, faisant intervenir des couches épaisses de silicium (nécessaire pour compenser la faible absorption du silicium cristallin). Dans cette génération, nous pouvons citer les panneaux à base de silicium amorphe, de CdTe ou encore de composés ternaires tels que CuInSe2 (noté CIS). De même, les cellules hybrides et organiques s'inscrivent dans cette catégorie. Des rendements plus faibles sont obtenus avec ces composés mais leurs coûts de production sont nettement plus bas.

- La troisième génération rassemble toutes les technologies encore au stade de la recherche. Elles devraient être aussi performantes, voire plus que les cellules « première génération », mais avec des coûts de production plus faibles que les cellules de seconde génération, l'objectif étant de parvenir à des coûts < 0,5 \$/W. C'est dans cette catégorie que nous trouvons le silicium amorphe, moins cher que le silicium cristallin, les cellules tandem composées de matériaux organiques telles que les DSSCs et les cellules organiques à hétérojonction ou encore les cellules multicouches qui ont atteint des rendements supérieurs à 40%. Dans ce dernier cas, à part car très onéreux, il s'agit d'un empilement de cellules composées de différents SC, chacun étant capable de convertir, très efficacement et sélectivement, une zone particulière du spectre solaire.

### B) Cellules organiques à hétérojonctions p-n

Les cellules organiques dites à hétérojonctions fonctionnent selon le même principe que les cellules à jonction p-n inorganiques, par mise en contact de deux matériaux organiques semi-

conducteurs à bande interdite différente. Soumis à excitation lumineuse, il se forme des paires électron-trou intimement liées dans chaque couche ; elles sont ensuite dissociées à l'interface entre ces deux matériaux pour générer un courant électrique (Figure 3).



Figure 3. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique à hétérojonctions, fondée sur le **P3HT** (p-type layer) et le **PCBM** (n-type layer)<sup>17</sup>

Cependant la dissociation est rendue difficile au sein de ces matériaux du fait d'une force coulombique importante. Ceci s'explique par la faible constante diélectrique des matériaux organiques ( $\epsilon_r \approx 3$ ) en comparaison des semi-conducteurs inorganiques à forte constante diélectrique ( $\epsilon_r \approx 100$ ). Le principal problème associé à ces cellules est la faible longueur de diffusion de l'exciton qui peut conduire à la perte de l'énergie photonique collectée par le matériau lorsque la lumière est absorbée loin de l'interface.

La fabrication de réseaux interpénétrés entre les matériaux donneur et accepteur a permis d'augmenter la surface de contact entre eux et ainsi accroitre la probabilité de dissociation des excitons, et de ce fait atteindre des rendements significatifs. On citera notamment le couple donneur/accepteur, polymère (**P3HT**)/fullerène (**PCBM**) comme référence dans ce domaine avec notamment un rendement de 6% obtenu en 2007.<sup>18, 19</sup>

Au cours de ces dernières années, les progrès accomplis ont permis de combler l'écart avec les autres technologies avec notamment plusieurs sociétés travaillant activement sur le sujet telle que : Heliatek, Konarka ou encore Solarmer. On peut mentionner les très belles performances atteintes récemment de 10,7% (Heliatek) par l'emploi de petites molécules.

### C) Cellules photoélectrochimiques hybrides : DSSCs

Les cellules hybrides (DSSCs) sont apparues au début des années 70 et affichaient à cette époque de très faibles rendements.<sup>6, 20-22</sup> Il s'agit d'architectures comportant une interface entre un semi-conducteur inorganique et un sensibilisateur organique. Concrètement, cela se caractérise par la fonctionnalisation de la surface du matériau inorganique par la physi- ou chimisorption d'une molécule organique.

À la différence de la plupart des cellules photovoltaïques, au sein d'une DSSC les fonctions de conduction des charges et d'absorption de la lumière ne sont plus réalisées par un matériau unique, mais par un semi-conducteur et un colorant. Ce fonctionnement rappelle par ailleurs celui de la photosynthèse dont nous reparlerons au chapitre 3. Ainsi, le travail d'absorption de la lumière est réalisé par un sensibilisateur moléculaire qui est greffé à la surface d'un SC. Ce SC est transparent dans le visible et permet de réaliser le travail de conduction des charges, électrons ou trous, comme nous le verrons plus tard.

Jusqu'en 1991, le rendement de ces cellules était limité en partie du fait de SC ayant une faible surface spécifique. Avec les travaux novateurs de Grätzel et O'Reagan<sup>10</sup>, faisant suite à ceux d'Amamiya<sup>21</sup>, ce frein majeur au développement des DSSCs a été levé grâce à l'utilisation d'une structure tridimensionnelle (3D) mésoporeuse de TiO<sub>2</sub>, dont la surface spécifique est entre 100 et 1000 fois supérieure à celle d'un film lisse. Dès lors, cette technologie a fait l'objet d'études intensives qui ont permis d'atteindre aujourd'hui le rendement record en laboratoire de 12%. Au-delà des coûts de fabrication bas (environ 70 USD/m<sup>2</sup>).<sup>23</sup> cette technologie possède de

Au-delà des coûts de fabrication bas (environ 70 USD/m<sup>2</sup>),<sup>25</sup> cette technologie possède de nombreux avantages tels que :

- une faible perte des performances avec la température. En outre, une augmentation de la température de 20 à 50 °C ne fait baisser le rendement que de 5% dans une DSSC alors que dans une cellule à base de silicium cristallin il chute de 19,5%,<sup>13</sup>
- à la différence du silicium, le rendement de photo-conversion reste quasi-constant dans des conditions de lumière diffuse (peu dépendant de l'intensité lumineuse, de l'angle d'incidence...),
- une incorporation plus simple dans le quotidien par une certaine transparence de la cellule, un large panel de coloration est accessible, combiné à une plus faible toxicité des matériaux que les cellules de seconde génération.

Historiquement les semi-conducteurs employés dans ces cellules sont de type n (SCn). La réaction alors mise en jeu à l'interface entre le matériau organique et inorganique est une oxydation du sensibilisateur excité ( $S^*$ ) (2) :

$$SCn + S^* \rightarrow SCn(e^-) + S^+$$
 (2)

Bien que les n-DSSC représentent plus de 99% des études dans ce domaine, il existe cependant deux autres types de ces cellules à colorant : les p-DSSCs et les tandems-DSSCs, qui sont sujettes à des recherches de plus en plus actives sous l'impulsion des travaux de Linquist et plus récemment d'Odobel.<sup>24, 25</sup> Curieusement, alors que la sensibilisation de SCn fait l'objet d'une attention considérable, la sensibilisation d'oxydes semi-conducteurs de type p (SCp) a pour sa part été très peu étudiée. Ainsi, au sein d'une p-DSSC, le sensibilisateur excité est réduit et une lacune est injectée dans la BV du SC (3). Dans les cellules qui découlent de l'utilisation de SCp (les p-DSSCs) le courant photo-généré est alors cathodique.

$$SCp + S^* \to SCp(+) + S^- \tag{3}$$

À l'heure actuelle, ces cellules sont moins performantes que les DSSCs classiques avec un record de 0,41% atteint avec l'oxyde de nickel (NiO).<sup>26</sup> Malgré ces faibles performances ces cellules possèdent un intérêt majeur notamment dans la photo-catalyse et dans la réalisation de cellules tandems que nous verrons ensuite. Par ailleurs, un développement plus détaillé des p-DSSCs sera présenté dans le chapitre 4.

Le développement des p-DSSCs ouvre la voie aux cellules tandems-DSSC (t-DSSC), qui possèdent un potentiel de photo-conversion élevé, fondées sur l'utilisation conjointe d'une n-DSSC et d'une p-DSSC. En effet, les DSSCs, en tant que technologie à absorbeur unique, possèdent une limitation maximale d'efficacité de  $\approx 31\%$  du fait de la limite de Schockley-Queisser.<sup>27</sup> Une façon de dépasser cette limite est l'utilisation de cellules dites tandems ce qui revient, dans une DSSC classique, à ajouter une nouvelle couche photo-absorbante sur la contre-électrode. Ainsi, les deux électrodes deviennent photo-actives et la limite théorique passe à  $\approx 43\%$ . D'un point de vue schématique, il s'agit de la combinaison en série de deux électrodes où la photo-anode est un SCn et la photo-cathode est un SCp, chacune d'elle devant absorber une part spécifique différente de la lumière solaire.

La problématique associée vient du fait du montage en série qui a pour conséquence que le courant débité est nivelé par l'électrode produisant le moins de courant. Les performances actuelles des p-DSSCs étant encore très faibles, les t-DSSCs sont de ce fait encore limitée, notamment en termes de courant débité, mais disposent cependant de tensions élevées. On pointera ici l'intérêt considérable que représente la réalisation de p-DSSCs efficaces.

Bien que nous reviendrons sur les p-DSSCs à l'occasion des chapitres 4 et 5, au cours de cette thèse une attention particulière sera portée aux n-DSSCs dont le fonctionnement sera décrit plus en détail dans la partie suivante.

# IV) Principe de fonctionnement et description des composants d'une DSSC

# A) Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïques hybride à colorant fondée sur la sensibilisation d'un semi-conducteur de type n

Le principe de fonctionnement d'une DSSC de type n est résumé dans la Figure 4. En outre, une n-DSSC se compose des matériaux suivants :

- une électrode conductrice transparente, constituée d'une plaque de verre sur laquelle est déposée une couche d'oxyde d'étain dopé au fluor conducteur (SnO<sub>2</sub>:F, FTO),
- un film de nanoparticules de SCn, en général du TiO<sub>2</sub> dont le *band gap* vaut 3,2 eV, sur lequel un sensibilisateur (S) est chimisorbé,
- un électrolyte contenant le couple redox (M<sup>+</sup>/M) en solution dans un solvant, ainsi qu'un cocktail d'espèces ioniques, assurant la bonne conductivité dans le milieu électrolytique.
- une contre-électrode généralement composée d'une plaque de verre conductrice (FTO) sur laquelle on dépose une couche de nanoparticules de platine par voie thermique.



Figure 4. Représentation schématique du fonctionnement d'une DSSC à base de TiO<sub>2</sub>

Une fois que l'électrode est teintée et la cellule mise sous illumination, la photo-excitation du sensibilisateur (S) (étape 1) permet d'injecter un électron dans la bande de conduction du  $TiO_2$  (étape 2). Il s'agit d'une étape très rapide, de l'ordre de la picoseconde, et souvent très efficace. Le sensibilisateur alors oxydé (S<sup>+</sup>) est ensuite régénéré par le médiateur redox (M) en solution dans un électrolyte (étape 3) avec une cinétique de l'ordre de la microseconde. En parallèle, l'électron injecté dans la BC du SC circule par le FTO dans le circuit extérieur jusqu'à la contre-électrode, où le médiateur oxydé (M<sup>+</sup>) est régénéré (étape 4). Le système fonctionne ainsi sans consommation de matière. Dans la pratique la cellule est scellée grâce à un polymère thermofusible afin d'en assurer l'étanchéité et la pérennité.

En marge du comportement attendu, de nombreux processus parasites peuvent se produire contribuant à la chute des performances photovoltaïques en affectant chacune des étapes clés du fonctionnement de la cellule :

- la désexcitation : il s'agit de la perte de l'énergie photonique par retour à l'état fondamental du sensibilisateur. Toutefois, cette réaction est bien plus lente que l'injection, de l'ordre de la nanoseconde, ce qui la rend peu fréquente à partir du moment où l'injection est thermodynamiquement permise. Néanmoins, en cas d'agrégation du colorant à la surface du SC, ce processus devient très important et affecte fortement les performances,
- le courant au noir : il s'agit de la réaction de recombinaison des charges entre l'électrolyte ( $M^+$ ) et un électron dans la bande de conduction. Dans le cas où le médiateur redox se trouve être  $I_3^-/I^-$ , la cinétique associée à ce processus cinétique est très lente ( $10^{-2}$  s) ce qui explique le succès de ce couple.
- la recombinaison des charges géminées : cela correspond à la réaction de recombinaison entre l'électron dans le TiO<sub>2</sub> et le colorant oxydé. Là encore la cinétique associée est en générale lente, de l'ordre du dixième de milliseconde.

### B) Caractérisation des performances photovoltaïques

### 1. La courbe intensité/tension

L'évaluation des performances photovoltaïques d'une cellule peut être effectuée de différentes façons, dont le tracé de l'intensité du courant débité sous éclairement de la photopile en fonction de la tension appliquée aux bornes de cette dernière (Figure 5).



Figure 5. Courbe de réponse intensité/tension classique d'une cellule photovoltaïque sous éclairement

Le tracé présenté en figure 5 est typique d'un contact redresseur et permet de déterminer plusieurs valeurs caractéristiques qui sont utilisées pour déterminer le rendement de photo-conversion ( $\eta$ ) de la cellule photovoltaïque :

- le courant de court-circuit J<sub>SC</sub> (en mA.cm<sup>-2</sup>), qui est défini comme l'intensité du courant délivré par unité de surface lorsque la photo-anode et la cathode sont en court-circuit (tension nulle). Ce paramètre est directement relié : aux capacités d'absorption (intensité et couverture spectrale) du sensibilisateur, à son efficacité d'injection d'électron dans la BC du SC et à l'efficacité de régénération du sensibilisateur oxydé, par M.
- la tension en circuit-ouvert V<sub>OC</sub> (mV), qui est définie comme la tension qui se crée sous éclairement lorsqu'aucun courant ne circule dans le dispositif photovoltaïque (courant nul). Il s'agit d'un paramètre cinétique dont la valeur peut être déterminée par l'équation suivante :

$$V_{OC} = \frac{E_{CB}}{q} + \frac{k_B T}{q} \times ln\left(\frac{n}{N_{CB}}\right) - E_{(M^+/M)}$$
  
Équation 2

où  $E_{CB}$  est le niveau de la bande de conduction du SC, q la charge de l'électron,  $k_B$  la constante de Boltzmann, T la température absolue, n le nombre d'électrons dans le SC,  $N_{CB}$  la densité effective d'état de la bande de conduction et  $E_{(M+/M)}$  le potentiel du couple redox. Ainsi, on peut définir la  $V_{OC}$  maximale du système par la différence entre le niveau de la bande conduction et celui du potentiel du médiateur redox employé (Figure 4). Pour le couple  $I_3^-/\Gamma$ , la  $V_{OC}$  maximale est en général entre 0,8 et 0,9 V.

- la puissance maximale  $P_{max}$  délivrée par la cellule photovoltaïque, qui est définie comme le produit de la tension et du courant  $(J_{max} \times V_{max})$  et correspond à la surface du rectangle illustré sur la Figure 5.
- Le facteur de forme ff est le rapport de la puissance maximale sur le produit de la tension en circuit ouvert  $V_{OC}$  et du courant de court-circuit  $J_{SC}$  (Équation 3).

$$ff = \frac{P_{max}}{V_{OC} \times J_{SC}}$$
  
Équation 3

Celui-ci témoigne des résistances de série au transport des électrons dans les principaux composants de la cellule et des défauts de fabrication créant des courants parasites.

Le rapport de la puissance maximale délivrée par la cellule par rapport à la puissance incidente  $(P_{inc})$  permet ensuite de déterminer le rendement de photo-conversion  $(\eta)$  de la cellule (Équation 4).

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = \frac{V_{oc} \times J_{SC} \times ff}{P_{inc}}$$
*Équation 4*

Dans une majorité d'études,  $P_{inc}$  correspond à la puissance délivrée par le soleil artificiel soit 100 mW.cm<sup>-2</sup>.

### 2. Le spectre d'action

Une seconde façon de caractériser les cellules consiste à déterminer leur spectre d'action ou le tracé de l'IPCE (en anglais *Incident Photon to Current conversion Efficiency*, IPCE) en fonction de la longueur d'onde incidente. L'IPCE correspond au nombre d'électrons générés dans le circuit électrique externe par rapport au nombre de photons incidents dans les conditions de court-circuit. Il peut ainsi être exprimé selon l'Équation 5, où h est la constante de Planck, c la célérité de la lumière dans le vide et q la charge de l'électron.

$$IPCE \ (\%) = \frac{Nombre \ d' \acute{e}lectrons \ g\acute{e}n\acute{e}r\acute{e}s \ dans \ le \ circuit \ \acute{e}lectrique}{Nombre \ de \ photons \ incidents} = \frac{J_{SC}(\lambda) \times hc \times 100}{P_{inc}(\lambda) \times \lambda \times q}$$
$$\acute{Equation \ 5}$$

D'un point de vue plus fonctionnel, l'IPCE peut également être exprimé selon l'Équation 6 qui fait intervenir trois facteurs clés caractérisant les différents processus ayant lieu lors du fonctionnement de la cellule.

$$IPCE (\lambda) = LHE(\lambda) \times \phi_{inj} \times \eta_{coll}$$
  
Équation 6

Ainsi, le LHE (en anglais, *Light Harvesting Efficiency*) correspond à l'efficacité de collection de la lumière à chaque longueur d'onde par la cellule, qui est directement fonction de l'absorbance  $(A(\lambda))$  de la cellule (Équation 7). Le coefficient d'extinction molaire du colorant, sa couverture

spectrale et la quantité présente à la surface du SC ont de ce fait une importance cruciale sur ce paramètre.

$$LHE(\lambda) = 1 - 10^{-A(\lambda)}$$
  
Équation 7

L'IPCE est également proportionnel à l'efficacité de l'injection des charges ( $\Phi_{inj}$ ) dans la BC ou la BV du semi-conducteur considéré, à partir de l'état excité du colorant. Il est directement fonction de la cinétique d'injection des charges par rapport aux autres processus de désexcitation.

Enfin, le dernier facteur à considérer est le rendement de collection des charges injectées ( $\eta_{coll}$ ). Il est principalement affecté par les recombinaisons de charges dans la cellule.

Finalement, la connaissance du spectre d'IPCE d'une cellule permet d'évaluer le courant de court-circuit  $J_{SC}$  délivré par cette dernière sous irradiance solaire standard. L'intégration du produit du flux incident de photons par longueur d'onde F( $\lambda$ ) et de l'IPCE permet ainsi de remonter à une valeur précise du courant de court-circuit (Équation 8).

$$J_{SC} = \int qF(\lambda) IPCE(\lambda). d\lambda$$
  
Équation 8

### C) Le semi-conducteur

Un semi-conducteur est un matériau dont la concentration en charges libres est très faible par rapport aux métaux. Par conséquent, pour qu'un électron lié à un noyau, situé dans la bande de valence, devienne libre et participe à la conduction du courant, il faut fournir une énergie minimum, le *band-gap*, pour qu'il puisse atteindre le niveau énergétique supérieur, la bande de conduction. Le dioxyde de titane, qui est l'oxyde le plus souvent employé dans les DSSCs (sous sa forme anatase), possède un *band-gap* d'environ 3,2 eV ce qui ne lui permet pas d'absorber dans le visible et implique de le sensibiliser *via* un colorant. Lorsque la cellule est mise sous illumination, le rôle du SC est d'acheminer les électrons injectés par le sensibilisateur dans la bande de conduction, vers le FTO et le circuit extérieur en évitant au maximum les réactions parasites de recombinaison.

D'un point de vue structural, le semi-conducteur doit avoir une très grande surface spécifique afin d'accueillir une grande quantité de colorants. L'exemple le plus probant en est la publication initiatrice de Grätzel sur les DSSC, où il est clairement démontré la différence de rendement entre une couche bidimensionnelle et une couche mésoporeuse tridimensionnelle.<sup>10</sup> Dans la pratique, ce type d'architecture très répandue est obtenu à partir de pâtes contenant des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> de formulation et rhéologie contrôlées, commercialisées maintenant par plusieurs entreprises (Solaronix, Dyesol). Ces pâtes sont en général appliquées sur un substrat conducteur par dépôt de type *doctor-blade*, où elle est étalée dans un sillon, ou de type sérigraphie, où la pâte est étalée de façon automatisée à partir d'un pochoir. Finalement, une étape finale de frittage à haute température assure la communication électronique entre les nanoparticules.

Depuis 1991 de nombreuses architectures alternatives ont été développées avec les nanotubes, nanofils, nanofeuillets, fournissant de larges surfaces spécifiques et des propriétés uniques en terme d'aération de la structure.<sup>28</sup> Par ailleurs, si le TiO<sub>2</sub> est le SC le plus utilisé, on

peut également citer l'oxyde de zinc (ZnO,  $E_g = 3.4 \text{ eV}$ ) qui sera développé lors du chapitre 5 ou encore le dioxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>,  $E_g = 3.8 \text{ eV}$ ) comme matériau à l'étude dans ces cellules.

#### **D)** Le sensibilisateur

Tout au long du manuscrit plusieurs types de colorants seront présentés. Ce paragraphe définit néanmoins le cahier des charges général que doit remplir un sensibilisateur de DSSC.

Le rôle du sensibilisateur est de capter la lumière dans le but d'injecter un électron au sein de la bande de conduction du SCn. Concrètement, cela implique que le colorant soit le plus absorbant possible d'une part en terme de couverture photosensible, dans l'idéal de l'UV aux IR, d'autre part, en terme d'efficacité d'absorption, ce qui implique des coefficients d'extinction molaire élevés ( $\epsilon > 10^4$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). De plus, en tant que donneur d'électron à l'état excité, le rendement d'injection dans la bande de conduction du TiO<sub>2</sub> doit être le plus élevé possible. Ce critère impose que le potentiel d'oxydation du colorant dans l'état excité soit plus négatif que celui de la bande de conduction du SC (pour TiO<sub>2</sub>, E<sub>CB</sub> (TiO<sub>2</sub>) = -0,7 V *vs.* ECS), soit E<sub>CB</sub> (TiO<sub>2</sub>) > E(S<sup>+</sup>/S<sup>\*</sup>), de sorte que la réaction soit thermodynamiquement favorable. Par ailleurs, le potentiel d'oxydation du colorant à l'état fondamental doit être thermodynamiquement compatible avec celui du médiateur redox, c'est-à-dire tel que la régénération du sensibilisateur par le médiateur redox soit possible, soit E(S<sup>+</sup>/S) > E(M<sup>+</sup>/M). Enfin, il est essentiel que le sensibilisateur possède une fonction d'ancrage permettant d'assurer un lien robuste à la surface du SC et de créer un couplage électronique facilitant l'injection de charges.

On distingue deux grandes familles de colorants employées pour la sensibilisation des semiconducteurs : les complexes de coordination et plus particulièrement les complexes de ruthénium, et les colorants dits organiques.<sup>29</sup> Toutefois, dans les deux cas, l'optimisation d'un colorant passe par l'amélioration soit de sa couverture spectrale (LHE) soit du rendement d'injection ou de collection des charges ou, encore mieux, de tout à la fois.

### 1. Les complexes de ruthénium : état de l'art

Dès les années 2000, les rendements des cellules fondées sur l'emploi de complexes de ruthénium étaient supérieurs à 10% avec le colorant **N3** (Figure 6).<sup>30</sup> Depuis, de très nombreux travaux visent à optimiser ces colorants. Sans être exhaustif, on remarquera que les stratégies cherchent à répondre aux principales faiblesses de ces colorants.

Ainsi le très performant colorant *black-dye* (**N749**) paru en 1997 cherche à répondre à la problématique de la sensibilité spectrale limitée des complexes de ruthénium, en élargissant la couverture du colorant **N3** ( $\eta = 10\%$ ) vers les IR.<sup>31</sup> En parallèle, plusieurs équipes ont tenté d'accroitre la capacité d'injection de ce type de sensibilisateur en déplaçant la LUMO vers des potentiels plus cathodiques, ce qui permet d'augmenter la force motrice d'injection. Ce faisant, les performances ont rapidement atteint un plateau autour de 11%, jusqu'à 11,5% référencé en 2009 pour **CYC-B11**.<sup>32</sup> Pour sa part, cette molécule améliore les trois facteurs affectant les propriétés du colorant. En effet, ce colorant possède à la fois un coefficient d'absorption élevé (2,42x10<sup>4</sup> M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, tandis que **N3** est répertorié à 1,42x10<sup>4</sup>) sur leur transition principale ( $\approx 540$  nm), légèrement décalée vers l'IR (20 nm par rapport à **N3**) et une force motrice d'injection améliorée grâce aux groupements thiophène électro-donneurs.<sup>33,34</sup>



Figure 6. Structures chimiques des complexes de ruthénium N3<sup>30</sup>, N749<sup>31</sup>, CM1<sup>35</sup> et CYC-B11<sup>32</sup>

En 2012, une des principales propriétés à l'étude est le renforcement de la stabilité de ces complexes et notamment par le remplacement des groupements thiocyanato qui peuvent s'isomériser (lien Ru-NCS ou Ru-SCN) et se dégrader sous forme oxydée, faisant chuter les rendements. Cette démarche s'inscrit dans une volonté de mettre au point des cellules stables sur le long terme pour une commercialisation de cette technologie. On peut citer comme exemple, la molécule **CM1** où un ligand cyclométallé au ruthénium permet, de la même façon que les groupements thiocyanato, un transfert de charge efficace dans l'état excité autorisant des performances similaires à celles de **N3**.<sup>35</sup>

### 2. Les colorants organiques : état de l'art

Depuis une dizaine d'années, de nombreux efforts ont été consacrés à la réalisation de colorants organiques.<sup>36</sup> En effet, ces molécules non-dépendantes de métaux rares et onéreux possèdent de nombreuses qualités, ce qui a motivé un certain nombre des travaux de cette thèse. Leur principale caractéristique et avantage est un fort coefficient d'extinction molaire (jusque  $10^5 \text{ M}^{-1}\text{.cm}^{-1}$ ). Ils présentent également une large diversité de structures ainsi que des facilités de synthèse et de modification chimique. De plus, ils sont à cette date les colorants les plus efficaces dans la sensibilisation des p-DSSCs.<sup>26</sup>

Au vu de la très grande variété des structures publiées, cette introduction se concentrera sur les colorants les plus efficaces à l'heure actuelle, en dégageant les propriétés à l'origine de ces bonnes performances. Afin de faciliter la présentation, on peut distinguer, conceptuellement parlant, deux types de sensibilisateurs :

- le premier correspond à des structures de chromophore « classique » telles que les porphyrines<sup>37</sup>, les phthalocyanines<sup>38</sup>, les pérylènes<sup>39</sup> ou encore les coumarines<sup>40</sup>, dont la structure a été optimisée pour sensibiliser efficacement les semi-conducteurs,
- la seconde catégorie regroupe les sensibilisateurs dont la bande d'absorption dans le visible résulte d'une transition de transfert de charges, provoquée par une structure *push-pull* de type « donneur connecteur π-conjugué accepteur » (D-π-A). Ce modèle sera décrit plus en détail lors du chapitre 2. Cette catégorie regroupe notamment les colorants

*push-pull* à base de groupement donneur du type trisarylamine<sup>41</sup>, ou encore à base de carbazole.<sup>42</sup>

Nous allons détailler ci-après un exemple de chacune de ces catégories.

#### a) Les porphyrines de zinc optimisées

Ces dernières années ont vu le développement très important de sensibilisateurs basés sur la structure porphyrine de zinc (PZn).<sup>38</sup> Ce chromophore possède en effet une absorption large et intense dans le visible et leur synthèse et fonctionnalisation sont relativement bien décrites. Sous l'impulsion de chercheur tel que Diau et Grätzel, ces molécules ont atteint aujourd'hui des performances très élevées avec un rendement record de 11,9% obtenu avec **YD2-***o***-C8** (Figure 7).<sup>37</sup>



En 1993, Kay et Grätzel proposent la première porphyrine pour sensibiliser le TiO<sub>2</sub> avec **CuP**, donnant un rendement de photo-conversion de 2,6%.<sup>43</sup> Depuis, les principes de fonctionnement général des DSSCs ont été affinés et les structures des sensibilisateurs ont été optimisées pour notamment améliorer chaque point clé du fonctionnement d'un colorant (le LHE, le  $\Phi_{inj}$  et le  $\eta_{coll}$ ).

En outre, la stratégie d'amélioration la plus efficace consiste à donner un caractère *push-pull* au chromophore pour vectorialiser le transfert de charge dans l'état excité, de l'extrémité de la molécule vers la fonction d'ancrage. En 2012, plus de 95% des colorants publiés possèdent ce type d'agencement. Dans le cas de **YD2-o-C8**, la diphénylamine joue le rôle de donneur et l'acide carboxylique d'accepteur permettant ainsi, lors de la transition électronique, de déplacer la densité électronique de l'amine vers la fonction d'ancrage. Le rendement quantique d'injection s'en trouve alors extrêmement amélioré, d'autant plus que la conjugaison totale du système facilite ce mouvement des charges.

Par ailleurs, lors de la première étude sur **CuP**, Kay décrivait l'importance d'utiliser des coadsorbants lors de la chimisorption pour éviter la formation d'agrégats. Dans le cas de **YD2-***o*-**C8**, cette problématique est en partie solutionnée par l'ajout de chaînes alkoxy sur les positions *ortho* des substituants phényle en méso. Le rendement quantique d'injection de la cellule est ainsi favorisé par rapport aux phénomènes de désexcitation. De plus, ces chaînes grasses créent de l'hydrophobicité en surface du TiO<sub>2</sub>, permettant d'éviter les réactions de recombinaison entre les électrons dans le SC et les ions  $I_3^-$ . En ce sens, le rendement quantique de collection des charges est également augmenté. Lorsque cette molécule est employée dans les conditions classiques (électrolyte à base d'iode) le rendement atteint 7,6%. Cependant il a récemment été démontré dans plusieurs publications majeures les avantages de l'emploi des électrolytes à base de complexe de cobalt [Co<sup>3+/2+</sup>].<sup>44</sup> En effet, employé avec YD-o-C8, les performances sont grandement améliorées avec presque 12% de conversion de l'énergie solaire. Dans ce cas, les études démontrent que les chaînes grasses sont déterminantes pour augmenter la durée de vie des électrons dans le SC en empêchant l'approche du médiateur redox vis-à-vis de la surface de TiO<sub>2</sub>.

### b) Colorants organiques *push-pull*

Cette catégorie de colorant regroupe les structures dont l'absorption provient d'une bande de transfert de charge entre une partie donneuse et une partie attractrice d'électrons. À cette occasion, un très grand nombre de combinaisons de donneur d'électron, de connecteur  $\pi$ conjugué et d'accepteur ont été testées.<sup>29</sup>

Dans ce domaine, le colorant C219 développé par Wang fait figure de référence comme étant le premier à avoir franchi le rendement symbolique de 10% (Figure 8).<sup>41</sup>



Figure 8. Structures chimiques des colorants organiques C219<sup>41</sup> et Y123<sup>44</sup>

La structure de C219 se compose d'une partie donneuse d'électrons, représentée par la trisarylamine, un connecteur  $\pi$ -conjugué, assuré par le monomère 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) et le groupement dithiénothiophène (DTT). Ces deux entités riches en électron véhiculent aisément les charges d'un bout à l'autre de la molécule. Enfin, la fonction acide cyanoacrylique assure le rôle d'entité électro-attractrice. La HOMO est donc localisée sur la partie trisarylamine et EDOT tandis que la LUMO est centrée sur la fonction cyanoacrylique et le DTT. Lorsque que cette molécule très conjuguée absorbe un photon, il s'ensuit une délocalisation de la densité électronique sur la fonction d'ancrage, favorisant ainsi l'injection efficace d'un électron dans TiO<sub>2</sub>. De plus, la HOMO étant centrée sur la trisarylamine le trou résultant de l'injection s'y trouve majoritairement localisé ce qui conduit à une grande distance entre l'électron et le trou, diminuant la recombinaison des charges géminées. Enfin, ses nombreuses chaînes grasses préservent le colorant de l'agrégation et l'auto-piégeage de la luminescence est ainsi limité.

De la même façon qu'avec la porphyrine YD-o-C8, les électrolytes au cobalt ont permis d'atteindre des rendements très importants. En effet, le colorant Y123 fondé sur les mêmes principes que **C219**, a atteint des performances importantes de l'ordre de 10,1% avec notamment une  $V_{OC}$  considérable > 1V.<sup>44</sup>

### 3. Conclusions

Pendant longtemps les colorants organiques ont donné des performances très inférieures à celles des complexes de ruthénium. Aujourd'hui cette tendance tend à s'équilibrer voire à s'inverser. Cette évolution est due à de nombreuses optimisations de structures provoquées par une meilleure rationalisation des processus clés du fonctionnement du colorant. Ainsi, le modèle de colorant organique fondé sur l'agencement D- $\pi$ -A a démontré de bonnes capacités d'absorption de la lumière et, lorsqu'il est employé avec les électrolytes au cobalt, des performances supérieures à celles des complexes de ruthénium. Cette association très récente laisse espérer que des rendements encore plus importants vont pouvoir être atteints dans le futur.

### E) Électrolyte et médiateur redox

Comme expliqué précédemment, une fois le SC teintée par le sensibilisateur, l'espace vacant entre les deux électrodes est rempli par un électrolyte contenant le médiateur redox dont le rôle est de régénérer le colorant oxydé (4) et de conduire les charges de la photo-anode à la cathode.

$$S^+ + M \to S + M^+ \quad (4)$$

En cette qualité, il doit présenter des caractéristiques générales telles que :

- ne pas absorber dans le visible pour éviter toute action d'écrantage de la lumière vis-à-vis du colorant,
- avoir un potentiel d'oxydation supérieur à celui du colorant afin que la réaction électrochimique (4) soit thermodynamiquement favorable ( $\Delta G = E(M^+/M) E(S^+/S) < 0$ ) et supérieur au potentiel de la bande de conduction du SC, afin d'assurer une  $V_{OC}$  substantielle ( $E(M^+/M) >> E_{BC}(SCn)$ ),
- assurer une conduction des charges efficaces jusqu'à la contre électrode (constantes de diffusion et d'auto-échange électronique élevées),
- être stable sous sa forme oxydée et dans les conditions d'étude,
- présenter une vitesse de réduction lente de la forme oxydée du médiateur  $(M^+)$  sur TiO<sub>2</sub> et sur le verre conducteur (FTO) (5).

$$M^+ + e^-(TiO_2/FTO) \to M (5)$$

En règle générale cet électrolyte est de nature liquide, composé d'un solvant organique polaire (un dérivé nitrile) à faible viscosité, dans lequel le médiateur redox est bien soluble. Bien que nous ne traiterons pas de ce sujet, il faut remarquer que le solvant peut avoir un impact sur les potentiels du couple en solution et les performances.<sup>45</sup> L'utilisation de ces solvants volatils implique que la cellule ou le module soit scellé afin d'éviter l'évaporation et ainsi assurer la pérennité. Or, à ce jour, il n'existe pas de techniques de scellement qui puisse résister aux solvants organiques et/ou aux médiateurs redox parfois corrosifs contenus dans l'électrolyte, dans des conditions de vieillissement accéléré. Cette problématique a conduit les chercheurs à développer des électrolytes moins volatils, à base de liquides ioniques<sup>46</sup>, de solvants à haut point d'ébullition<sup>47</sup>, ou d'électrolytes gélifiés<sup>48</sup>, mais également des électrolytes solides appelé HTM pour *Hole Transporting Material*.<sup>49, 50</sup>

### 1. Électrolyte liquide et couple redox

Le couple iodure/triiodure est de loin le couple le plus utilisé depuis le début des études sur les DSSCs. En effet, bien que légèrement coloré, ce couple est très stable, soluble, la réaction de régénération du colorant oxydé est rapide et surtout celle de recombinaison entre les électrons contenus dans la BC du SC et le médiateur (réduction de  $I_3^-$  en  $\Gamma$ , courant au noir) est très lente, ce qui en fait couple particulièrement bien adapté à la conduction de trou. Par ailleurs, lorsqu'il est combiné à une contre-électrode de platine, la régénération de  $\Gamma$  par  $I_3^-$  devient également très efficace grâce à un effet catalytique du platine.<sup>51</sup>

Toutefois, il n'est pas exempt de tout défaut puisque son emploi limite la V<sub>OC</sub> entre 700 et 800 mV et implique l'utilisation de colorants sensibilisateurs possédant des potentiels d'oxydation relativement élevés.<sup>33</sup> En effet, malgré des enthalpies de régénération du colorant oxydé en général élevées ( $\Delta G_{reg} \approx 500$  mV), ce processus est souvent limitant du fait de l'existence d'un couple intermédiaire plus anodique (I<sub>2</sub>-/I < 0,76 V *vs.* ECS) (Figure 9).<sup>33</sup> Par ailleurs, la nature corrosive de l'iode vis-à-vis de beaucoup de métaux limite son utilisation et notamment dans les modules destinés à une utilisation longue durée.



Figure 9. Représentation schématique des niveaux d'énergie au sein d'une DSSC fondée sur un médiateur à l'iode

Pour pallier ces défauts, beaucoup d'autres couples ont été testés avec plus ou moins de succès tel que Br<sub>3</sub><sup>-</sup>/Br<sup>-</sup>, le TEMPO, le couple à base de disulfure/thiolate, le ferrocène ou encore des complexes de cobalt<sup>(III/II)</sup>, de cuivre <sup>(II/I)</sup> et de nickel <sup>(IV/III)</sup>.<sup>26, 44, 52-58</sup> Parmi ces électrolytes le complexe **Co<sup>III/II</sup> tris(bipyridyl)** a permis d'atteindre le rendement record à l'heure actuelle de 12,3% avec des V<sub>OC</sub> de presque 900 mV (Figure 10).<sup>59</sup> En effet, ce couple possède un potentiel plus anodique que l'iode permettant d'atteindre des V<sub>OC</sub> plus importantes, tout en étant peu absorbant.



*Figure 10. Structure chimique du complexe Co***<sup>***III/II</sup></sup><i>tris(bipyridyl***)**</sup>

Ces très bonnes performances ont notamment été obtenues en association avec des colorants organiques présentant de nombreuses chaînes hydrophobes évitant ainsi l'approche du complexe près de la surface de  $TiO_2$ .<sup>60</sup> De cette façon les recombinaisons entre les électrons dans le  $TiO_2$  et l'électrolyte sont fortement diminuées. Cet exemple rappelle que les performances d'une DSSC ne sont pas directement imputables à l'électrolyte ou au colorant mais plutôt à l'association synergique de ces entités. Le choix du solvant est aussi un paramètre important lors de la conception de l'électrolyte qui cependant ne sera pas discuté dans ce manuscrit.

### 2. Électrolyte solide et HTM

Les électrolytes solides sont les matériaux conducteurs de type p, qui possèdent l'avantage intrinsèque d'être stables et non volatils par rapport aux électrolytes liquides. La principale différence avec les électrolytes liquides réside dans le mode de transport des charges entre les deux électrodes. Dans une cellule solide, le transport est purement électronique alors qu'il est ionique dans les cellules comportant un électrolyte (liquides, gels ou polymères).

Ces matériaux peuvent être de type inorganique (CuI, CuSCN) qui détient l'actuel record en matière de photoconversion avec le CsSnI<sub>3</sub> ( $\eta = 8,51$  %) ou plus fréquemment organiques, de nature polymérique ou sous la forme de petites molécules riches en électrons.<sup>59, 61, 62</sup> À cette occasion, on peut citer les HTMs les plus employés dans cette application, le polymère poly(3-hexylthiophène) (**P3HT**) et la petite molécule **Spiro-OMeTAD** (Figure 11).<sup>49, 50</sup> Les polymères conjugués sont de bons conducteurs de trous tandis que les petites molécules ont l'avantage de pouvoir mieux s'infiltrer au sein de la structure poreuse du TiO<sub>2</sub>.



Figure 11. Structure chimique des HTM les plus employés

Les cellules qui découlent de l'emploi de ces HTM, nommées ss-DSSC (*solid-state* DSSC), sont extrêmement prometteuses et pourraient devenir une solution viable au développement industriel des DSSCs. Cependant les rendements actuels sont encore trop faibles, atteignant 7,2% et 6,1% respectivement pour le **spiro-MeOTAD** et le **P3HT** en présence de dopants, et une stabilité relative sous illumination prolongée.<sup>63, 64</sup> De plus, l'épaisseur du film de SC doit être limitée à environ 2  $\mu$ m du fait de la mauvaise pénétration du matériau au sein de la couche mésoporeuse. La conséquence directe est une absorption (un LHE) moins forte de la cellule qui donne lieu à des performances affaiblies par rapport à celles en solution.

Dans ce domaine, les colorants organiques de par leurs forts coefficients d'extinction molaire apparaissent comme une solution très prometteuse. De même, les semi-conducteurs aux architectures très aérées comme les nanofils et les nanotubes tels qu'obtenus avec le ZnO, pourrait être une solution à la mauvaise pénétration des HTM.

### 3. Additifs

La composition des électrolytes et notamment les additifs jouent un rôle central dans les rendements photovoltaïques des cellules.<sup>30</sup> Certains additifs sont introduits lors de la synthèse des matériaux semi-conducteurs afin de doper ces derniers et d'en modifier les propriétés électroniques (conductivité, bande interdite...). Nous nous concentrerons ici sur les additifs rajoutés dans les électrolytes liquides. On attribue en général ces améliorations à plusieurs effets principaux :

- décalage des niveaux des bandes du semi-conducteur, affectant particulièrement la V<sub>OC</sub>,
- effet passivant de la surface du semi-conducteur, affectant particulièrement le J<sub>SC</sub>,
- agencement du colorant à la surface du matériau, affectant particulièrement le J<sub>SC</sub>.

Parmi les plus employés de ces additifs dans les cellules à base de dioxyde de titane, on peut citer les cations lithium et la 4-*tert*-butylpyridine (TBP) qui seront, par ailleurs, ceux employés dans nos études.

- les ions Li<sup>+</sup>, en tant que cations oxophiles, sont connus pour s'adsorber fortement sur la surface du semi-conducteur. Ce phénomène agit directement sur la bande de conduction en courbant la bande vers des potentiels anodiques. De ce fait les courants obtenus sont souvent plus élevés car l'injection est facilitée mais au détriment de la V<sub>OC</sub> qui elle est plus faible. Le cation guanidinium ([C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), autre cation employé en tant qu'additif, est connu pour avoir les mêmes effets.<sup>65</sup>
- la 4-*tert*-butylpyridine : les bases de Lewis comme la TBP ou encore les dérivés du benzimidazole, sont pour leur part connues pour avoir l'effet inverse des ions lithium en décalant la BC vers des potentiels plus négatifs.<sup>66-68</sup> En effet, leur adsorption à la surface du matériau augmente la V<sub>OC</sub> du système mais en général en provoquant une chute du  $J_{SC}$  par diminution de l'exergonicité de la réaction d'injection. On lui attribue aussi un effet bloquant vis-à-vis de l'ion  $I_3^-$  permettant de diminuer le courant au noir et de conserver des  $J_{SC}$  élevés. Il semble toutefois que cela concerne plus spécifiquement les cas où la surface n'est pas couverte de façon homogène par le colorant.<sup>67</sup>

Les effets des additifs sur la  $V_{OC}$  sont à rapprocher des effets des dipôles que l'on observe également dans le cas de molécules chimisorbées à la surface du SC (Figure 12) tels que les sensibilisateurs ou d'éventuels co-adsorbants.<sup>69</sup>



Figure 12. Diagramme énergétique illustrant la position du niveau de Fermi  $(E_f)$  du SC selon l'effet induit par un dipôle à la surface du SC : a) cas du TiO<sub>2</sub> vierge, et cas d'une molécule perpendiculaire à la surface où le dipôle est orienté b) à l'opposé du SC et c) vers le SC
En effet, les moments dipolaires ont une influence sur le niveau de Fermi du SC régissant la  $V_{OC}$  du système. Ainsi, lorsque le dipôle de l'entité considérée est orienté vers la surface (Figure 12-c) du SC le niveau de Fermi est augmenté ce qui améliore la  $V_{OC}$  du système. À l'inverse, quand le dipôle est dirigé à l'opposé de la surface (Figure 12-b), la  $V_{OC}$  chute avec le niveau de Fermi.

Du reste, en règle générale, les électrolytes contiennent à la fois de la TBP et des ions lithium malgré les effets opposés. Leur combinaison génère à la fois des  $V_{OC}$  élevées mais également de meilleurs courants sans que les raisons soient complétement élucidées. Les concentrations de ces espèces doivent toutefois être modulées en fonction des propriétés du sensibilisateur afin d'obtenir des performances optimales.

#### F) La contre électrode (CE)

C'est à la contre-électrode que se produit la régénération du médiateur oxydé par le colorant (6). De ce fait chaque modification du couple redox implique d'optimiser la contre électrode du système. On estime en général que pour éviter des pertes significatives, la résistance associée au transfert de charge doit être inférieure à 1  $\Omega/cm^2$ .

$$M^+ + CE(e^-) \to M + CE \tag{6}$$

Dans le cas traditionnel où  $I_3^-/\Gamma$  est le couple redox, la réaction se produisant à la contreélectrode est la réduction de  $I_3^-$  en  $\Gamma$ . Cette dernière est un processus complexe qui nécessite un catalyseur afin d'assurer une cinétique rapide à un faible surpotentiel. Dans une très grande majorité des cas, ce catalyseur se compose de platine déposé sur une électrode de FTO. En effet, ce métal réagit efficacement avec les ions triiodure et est connu pour catalyser la réaction de réduction. Son dépôt est en général réalisé par voie chimique en phase vapeur<sup>70</sup> ou encore par décomposition thermique du chlorure de platine.<sup>51</sup> Cette dernière méthode possède l'avantage de conduire à des résistances de transfert de charge inférieures à 1  $\Omega/cm^2$  et une transparence de la contre électrode recherchée dans le cadre d'intégration des DSSCs dans le bâtiment.

Cependant, du fait de son coût et de son adéquation, limitée au couple  $I_3/\Gamma$ , d'autres matériaux sont également développés, notamment à partir de carbone graphite et de noir de carbone pour obtenir des électrodes ayant à la fois une bonne conduction et un effet catalytique dans la réduction des ions triiodure.<sup>71</sup> On peut mentionner également les électrodes préparées à partir de polymères conducteurs tel le poly(3,4-ethylènedioxythiophène) (PEDOT) ayant démontré des propriétés de réduction du triiodure et des résistances aux transfert de charge inférieures à 1  $\Omega$ .cm<sup>2</sup>.<sup>72, 73</sup> Dans le cas des complexes de cobalt mentionnés précédemment, le poly(3,4-propylènedioxythiophène) a même démontré des aptitudes supérieures à celle du platine dans la réaction de réduction du cobalt(III).<sup>44</sup>

#### V) Conclusions du chapitre

L'idée de convertir la lumière solaire en énergie électrique a démarré depuis plus de 60 ans avec les premières cellules à base de silicium cristallin.<sup>4</sup> Avec la nécessité de démocratiser cette énergie, les recherches ont abouti à la création de nouveaux types de cellules fondées sur de nouveaux concepts et des matériaux peu onéreux.

Ainsi, depuis 1991 la publication initiatrice de Grätzel a suscité un intérêt général au sein de la communauté scientifique pour les DSSCs et a conduit à des rendements intéressants supérieurs à 11%.<sup>10</sup> Par la suite, les performances de cette technologie ont semblé stagner durant une quinzaine d'années, ce qui peut être partiellement expliqué par le fait de recherches majoritairement focalisées sur la combinaison iode-complexe de ruthénium ayant une efficacité maximale évaluée à 13%.<sup>74, 75</sup> Cependant, récemment de nouvelles approches cherchant à s'affranchir de cette combinaison ont ouvert des perspectives intéressantes pour le futur.<sup>76</sup> Le regain d'intérêt est dû entre autres au développement de nouveaux électrolytes, l'élaboration de colorants organiques efficaces, l'utilisation de semi-conducteurs à architecture contrôlée comme le ZnO valorisable dans le cadre des ss-DSSC ou encore le développement de cellules à colorant utilisant des semi-conducteurs de type p.

Les travaux décrits dans ce mémoire s'inscrivent dans cette dynamique en cherchant à développer des concepts originaux démontrés par la synthèse et la caractérisation dans des dispositifs de colorants organiques.

En effet, au cours de cette introduction, il a été fait part de l'intérêt que représentent les colorants organiques. Cependant, bien que possédant une absorption intense, les colorants organiques ne couvrent qu'une faible plage de longueurs d'onde du spectre visible, ce qui diminue la capacité de la cellule à collecter toute l'énergie incidente. Pour répondre à cette problématique, deux stratégies d'amélioration du LHE ont été étudiées au cours des chapitres 2 et 3. Le chapitre 2 développera notamment une catégorie de colorant jusqu'alors très peu décrite, les dicétopyrrolopyrroles, possédant une très bonne stabilité et des capacités d'absorption de la lumière très intéressantes. Ils seront associés à une porphyrine de zinc de façon à obtenir une molécule unique possédant une couverture spectrale large.

Dans le chapitre 3, nous verrons comment l'effet d'antenne, processus à la base du mécanisme de collection de la lumière au sein des organismes photosynthétiques, peut accroitre la récolte de la lumière dans la partie bleue et verte du spectre solaire d'un colorant absorbant pourtant uniquement dans le rouge.

La suite du manuscrit sera orientée vers la sensibilisation de semi-conducteurs de type p. En effet, le potentiel que représente la préparation de p-DSSC efficaces a préalablement été mentionné, notamment pour la préparation de systèmes tandem. Ainsi, dans le chapitre 4, nous verrons comment l'effet d'antenne peut être employé dans le cadre de la sensibilisation du NiO (SCp) avec la synthèse d'une dyade et d'une triade améliorant la collection de la lumière et la durée de vie de l'état à charge séparées.

Enfin, lors du chapitre 5, une nouvelle fonction d'ancrage, l'acétylacétone, sera proposée à la fois pour la sensibilisation de NiO, dans le cadre de p-DSSC, et du ZnO. En outre, les recherches concernant ces deux semi-conducteurs sont, à l'heure actuelle, très inférieure en nombre à celles portant sur la sensibilisation du TiO<sub>2</sub>. De ce fait, de nombreuses optimisations restent à effectuer et notamment vis-à-vis du sensibilisateur. En outre, la découverte d'une fonction d'ancrage adaptée à ces deux matériaux reste une priorité. En effet, les acides carboxyliques qui représentent la majorité des fonctions d'ancrage ne sont pas adaptés pour la sensibilisation de ces deux SC. Cela s'explique, dans le cas du ZnO, par la présence de protons acides qui entrainent une corrosion du semi-conducteur et font chuter les performances des cellules. Dans le cas du NiO, le caractère électro-attracteur de l'acide carboxylique est en contradiction avec la nécessité d'éloigner les charges négatives de la surface du SC et favorise de ce fait leur recombinaison avec les lacunes du SCp. L'acétylacétone par sa faible acidité et son potentiel électro-attracteur modeste sera introduite à différentes structures chromophores et les colorants préparés seront évalués lors d'études photovoltaïques portant sur la sensibilisation de ces deux matériaux.

#### VI) Références

- 1. Lincot, D., Pour la Science 2009, Janvier.
- 2. Lewis, N. S.; Nocera, D. G., PNAS 2006, 103, 15729-15735.
- 3. Bequerel, E., C.R. Acad. Sci. 1839, 9, 145-149.
- 4. Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L., J. Appl. Phys. 1954, 25, 676-677.
- 5. Gratzel, M., *Nature* **2001**, *414*, 338.
- 6. Gerischer, H.; Tributsch, H., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1968, 72, 437-445.
- 7. Tang, C. W., Appl. Phys. Lett. **1986**, 48, 183-185.
- 8. Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Jirousek, M.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Shklover, V.; Fischer, C.-H.; Grätzel, M., *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6298-6305.
- 9. Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L., J. Appl. Phys. 1954, 25, 676.
- 10. O'Regan, B.; Gratzel, M., *Nature* **1991**, *353*, 737-740.
- 11. http://www.fujikura.co.jp/eng/rd/field/01.html.
- 12. http://www.solaronix.com/.
- 13. http://www.dyesol.com/.
- 14. http://www.sony.net/SonyInfo/technology/technology/theme/solar\_01.html.
- 15. http://solartribune.com/solar-panels-efficiency/#.UChhTaM7mLl.
- 16. Papon, P.; Leblond, J., *Thermodynamique des états de la matière; Editeurs des sciences et des arts ed.; Hermann: Paris* 1990.
- 17. http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~adachilab/research\_d\_e.html.
- 18. Kim, Y.; Choulis, S. A.; Nelson, J.; Bradley, D. D. C.; Cook, S.; Durrant, J. R., *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 063502-3.
- 19. Kim, K.; Liu, J.; Namboothiry, M. A. G.; Carroll, D. L., Appl. Phys. Lett. 2007, 90, 163511-3.
- 20. Gerischer, H., Photochem. Photobiol. 1972, 16, 243-260.
- 21. Tsubomura, H.; Matsumura, M.; Nomura, Y.; Amamiya, T., *Nature* **1976**, *261*, 402-403.
- 22. Matsumura, M.; Nomura, Y.; Tsubomura, H., Bull. Chem. Soc. Jpn. 1977, 50, 2533-2537.
- 23. Kalyanasundaram, K., Dye Sensitized Solar Cells. EPFL Press: 2010.
- 24. He, J.; Lindström, H.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.-E., J. Phys. Chem. B 1999, 103, 8940-8943.
- 25. Odobel, F.; Le Pleux, L. c.; Pellegrin, Y.; Blart, E., Acc. Chem. Res. 2010, 43, 1063-1071.
- 26. Nattestad, A.; Mozer, A. J.; Fischer, M. K. R.; Cheng, Y. B.; Mishra, A.; Bauerle, P.; Bach, U., *Nat Mater* **2010**, *9*, 31-35.
- 27. Shockley, W.; Queisser, H. J., J. Appl. Phys. 1961, 32, 510-519.
- 28. Jennings, J. R.; Ghicov, A.; Peter, L. M.; Schmuki, P.; Walker, A. B., J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 13364-13372.
- 29. Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H., Chem. Rev. 2010, 110, 6595-6663.
- 30. Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Graetzel, M., J. Am. Chem. Soc. **1993**, 115, 6382-6390.
- 31. K. Nazeeruddin, M.; Pechy, P.; Gratzel, M., Chem. Commun. 1997, 1705-1706.
- 32. Chen, C.-Y.; Wang, M.; Li, J.-Y.; Pootrakulchote, N.; Alibabaei, L.; Ngoc-le, C.-h.; Decoppet, J.-D.; Tsai, J.-H.; Grätzel, C.; Wu, C.-G.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M., *ACS Nano* **2009**, *3*, 3103-3109.
- 33. Boschloo, G.; Hagfeldt, A., Acc. Chem. Res. 2009, 42, 1819-1826.
- 34. Abbotto, A.; Manfredi, N., *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12421-12438.
- 35. Bessho, T.; Yoneda, E.; Yum, J.-H.; Guglielmi, M.; Tavernelli, I.; Imai, H.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M., J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 5930-5934.
- 36. Ooyama, Y.; Harima, Y., ChemPhysChem 2012, n/a-n/a.
- 37. Yella, A.; Lee, H.-W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diau, E. W.-G.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M., *Science* **2011**, *334*, 629-634.
- 38. Walter, M. G.; Rudine, A. B.; Wamser, C. C., J. Porphyrins Phthalocyanines 2010, 14, 759–792.
- 39. Li, C.; Yum, J.-H.; Moon, S.-J.; Herrmann, A.; Eickemeyer, F.; Pschirer, N. G.; Erk, P.; Schöneboom, J.; Müllen, K.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K., *ChemSusChem* **2008**, *1*, 615-618.
- 40. Hara, K.; Dan-oh, Y.; Kasada, C.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Arakawa, H., *Langmuir* **2004**, *20*, 4205-4210.
- 41. Zeng, W.; Cao, Y.; Bai, Y.; Wang, Y.; Shi, Y.; Zhang, M.; Wang, F.; Pan, C.; Wang, P., *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1915-1925.

- 42. Koumura, N.; Wang, Z.-S.; Mori, S.; Miyashita, M.; Suzuki, E.; Hara, K., J. Am. Chem. Soc. **2006**, *128*, 14256-14257.
- 43. Kay, A.; Graetzel, M., *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, 97, 6272-6277.
- 44. Yum, J.-H.; Baranoff, E.; Kessler, F.; Moehl, T.; Ahmad, S.; Bessho, T.; Marchioro, A.; Ghadiri, E.; Moser, J.-E.; Yi, C.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M., *Nat Commun* **2012**, *3*, 631.
- 45. Gibson, E. A.; Le Pleux, L.; Fortage, J.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Odobel, F.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G., *Langmuir* **2012**, *28*, 6485-6493.
- 46. Bai, Y.; Cao, Y.; Zhang, J.; Wang, M.; Li, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M., *Nat Mater* **2008**, *7*, 626-630.
- 47. Sauvage, F. d. r.; Chhor, S.; Marchioro, A.; Moser, J.-E.; Graetzel, M., J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 13103-13109.
- 48. Wu, J.; Hao, S.; Lan, Z.; Lin, J.; Huang, M.; Huang, Y.; Li, P.; Yin, S.; Sato, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11568-11569.
- 49. Bach, U.; Lupo, D.; Comte, P.; Moser, J. E.; Weissortel, F.; Salbeck, J.; Spreitzer, H.; Gratzel, M., *Nature* **1998**, *395*, 583-585.
- 50. Zhang, W.; Cheng, Y.; Yin, X.; Liu, B., Macromol. Chem. Phys. 2011, 212, 15-23.
- 51. Papageorgiou, N.; Maier, W. F.; Grätzel, M., J. Electrochem. Soc. 1997, 144, 876-884.
- 52. Wang, Z.-S.; Sayama, K.; Sugihara, H., J. Phys. Chem. B 2005, 109, 22449-22455.
- 53. Oskam, G.; Bergeron, B. V.; Meyer, G. J.; Searson, P. C., J. Phys. Chem. B 2001, 105, 6867-6873.
- 54. Zhang, Z.; Chen, P.; Murakami, T. N.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M., *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 341-346.
- 55. Daeneke, T.; Kwon, T.-H.; Holmes, A. B.; Duffy, N. W.; Bach, U.; Spiccia, L., *Nat Chem* **2011**, *3*, 211-215.
- 56. Wang, M.; Chamberland, N.; Breau, L.; Moser, J.-E.; Humphry-Baker, R.; Marsan, B.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M., *Nat Chem* **2010**, *2*, 385-389.
- 57. Hattori, S.; Wada, Y.; Yanagida, S.; Fukuzumi, S., J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 9648-9654.
- 58. Spokoyny, A. M.; Li, T. C.; Farha, O. K.; Machan, C. W.; She, C.; Stern, C. L.; Marks, T. J.; Hupp, J. T.; Mirkin, C. A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5339-5343.
- 59. O'Regan, B.; Schwartz, D. T., J. Appl. Phys. 1996, 80, 4749-4754.
- 60. Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Nazeeruddin, M. K.; Sekiguchi, T.; Gratzel, M., *Nat Mater* **2003**, *2*, 498-498.
- 61. Tennakone, K.; Kumara, G. R. R. A.; Kumarasinghe, A. R.; Wijayantha, K. G. U.; Sirimanne, P. M., *Semicond. Sci. Technol.* **1995**, *10*, 1689.
- 62. Chung, I.; Lee, B.; He, J.; Chang, R. P. H.; Kanatzidis, M. G., *Nature* **2012**, *4*85, 486-489.
- 63. Burschka, J.; Dualeh, A.; Kessler, F.; Baranoff, E.; Cevey-Ha, N.-L.; Yi, C.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18042-18045.
- 64. Liu, X.; Zhang, W.; Uchida, S.; Cai, L.; Liu, B.; Ramakrishna, S., *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E150-E155.
- 65. Kopidakis, N.; Neale, N. R.; Frank, A. J., J. Phys. Chem. B 2006, 110, 12485-12489.
- 66. Nakade, S.; Kanzaki, T.; Kubo, W.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Yanagida, S., J. Phys. Chem. B 2005, 109, 3480-3487.
- 67. Marinado, T.; Hagberg, D. P.; Hedlund, M.; Edvinsson, T.; Johansson, E. M. J.; Boschloo, G.; Rensmo, H.; Brinck, T.; Sun, L.; Hagfeldt, A., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 133-141.
- 68. Unger, E. L.; Morandeira, A.; Persson, M.; Zietz, B.; Ripaud, E.; Leriche, P.; Roncali, J.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*.
- 69. Rühle, S.; Greenshtein, M.; Chen, S. G.; Merson, A.; Pizem, H.; Sukenik, C. S.; Cahen, D.; Zaban, A., *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 18907-18913.
- 70. Olsen, E.; Hagen, G.; Eric Lindquist, S., Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2000, 63, 267-273.
- 71. Kay, A.; Grätzel, M., Sol. Energy Mater. Sol. Cells 1996, 44, 99-117.
- 72. Saito, Y.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Yanagida, S., Chem. Lett. 2002, 31, 1060-1061.
- 73. Bay, L.; West, K.; Winther-Jensen, B.; Jacobsen, T., Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2006, 90, 341-351.
- 74. Peter, L. M., J. Phys. Chem. Lett. 2011, 2, 1861-1867.
- 75. Snaith, H. J., Adv. Funct. Mater. 2010, 20, 13-19.
- 76. Hardin, B. E.; Snaith, H. J.; McGehee, M. D., Nat Photon 2012, 6, 162-169.

### **Chapitre 2 : COLORANTS ORGANIQUES À BASE DE DICÉTOPYRROLOPYRROLE POUR LA SENSIBILISATION DE DSSC**

Ce chapitre détaille le travail réalisé sur une famille de colorants organiques jusqu'alors peu étudiée dans les DSSCs : le dicétopyrrolopyrrole (DPP).

L'objectif est de parvenir à des performances photovoltaïques proches de celles atteintes avec les sensibilisateurs à base de ruthénium (trop onéreux), par l'emploi d'un colorant organique très stable et facile d'accès synthétique. Différentes stratégies seront étudiées pour améliorer les caractéristiques photo-électrochimiques de cette classe de photosensibilisateurs. En outre, pour pallier la faible couverture spectrale, il sera associé à une porphyrine de zinc (PZn), pour générer un colorant panchromatique.

Le travail détaillé dans ce chapitre a été réalisé en collaboration avec le doctorant Ludovic Favereau au laboratoire CEISAM.

#### I) Introduction sur les sensibilisateurs organiques

#### A) Généralités

Depuis l'avènement des cellules à colorant fondées sur l'utilisation très majoritaire de complexes à base de ruthénium, la communauté scientifique a cherché à s'affranchir de ce métal onéreux dont les complexes absorbent largement dans le proche UV et le visible, mais très peu dans le proche IR.

Les colorants dits « organiques », du fait de leur structure sans métaux nobles, ont été dès les années 2000 considérablement étudiés comme alternative pour l'élaboration de DSSC.<sup>1</sup> On peut citer comme exemple, de façon non-exhaustive : les porphyrines<sup>2</sup>, les phthalocyanines<sup>3</sup>, les boradiazaindacènes<sup>4</sup>, les indolines<sup>5</sup>, les squaraines<sup>6</sup>, les pérylènes<sup>7</sup> ou encore les colorants *push-pull* à base de groupes trisarylamines.<sup>8</sup> Outre la diversité de structures répertoriées, ils disposent de nombreux avantages :

- ils sont, en général, relativement simples à synthétiser et chimiquement modulables,
- leur coût est inférieur à ceux fondés sur les complexes à base de métaux nobles,
- ils disposent de forts coefficients d'extinction molaire.

Malgré ces avantages, à l'heure actuelle, très peu de colorants organiques approchent les rendements obtenus avec les complexes de ruthénium. En effet, leurs performances sont limitées par des fenêtres d'absorption très étroites ( $\Delta\lambda = 100-200$  nm) et présentent, en général, des cinétiques de recombinaison de charges plus rapides que celles des complexes de ruthénium.

En outre, les complexes de coordination possèdent un avantage intrinsèque sur les colorants organiques grâce à leurs transitions de type *Metal to Ligand Charge Transfert* (MLCT) qui se caractérisent par un transfert de la densité électronique du métal vers un ligand électro-attracteur se trouvant souvent être celui portant les fonctions d'ancrage. Ainsi, l'état excité pour un système M-L-TiO<sub>2</sub> peut être formellement décrit comme M<sup>+</sup>-L<sup>-</sup>-TiO<sub>2</sub>. Cette configuration de la densité électronique relève de la vectorialisation du transfert d'électron, et facilite l'injection d'électron dans le SC tout en limitant les processus de recombinaison électron-trou.

À l'inverse, les colorants organiques sont souvent caractérisés par des transitions de type  $\pi$ - $\pi^*$  qui ne possèdent pas de variation importante du moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité. Pour cette raison, la plupart des sensibilisateurs organiques élaborés sont conçus selon une structure type donneur-connecteur  $\pi$ -accepteur (D- $\pi$ -A) qui permet de générer des états excités possédant un caractère de transfert de charge plus important. Ces colorants, alors dits « *push-pull* », possèdent un fragment électro-donneur (D), riche en électron, une partie électro-attractrice (A), pauvre en électron. Ces groupements sont reliés par un connecteur, souvent  $\pi$ -conjugué, autorisant une transition de transfert de charge intramoléculaire (en anglais, *Intramolecular Charge Transfert*, ICT) après excitation (Figure 1). La partie électro-attractrice étant celle qui porte la fonction d'ancrage, la transition ICT permettra de favoriser l'injection d'électron dans la bande de conduction (BC) grâce au rapprochement de la densité électronique.



Figure 1. Illustration d'une transition à caractère de transfert de charge intramoléculaire

Du reste, bien que la vectorialisation du transfert d'électron soit également primordiale pour obtenir une injection efficace des charges, le principal défaut de ce type des sensibilisateurs organiques est le manque de couverture spectrale sur une large partie du spectre solaire. Cette problématique a donc conduit les chercheurs au développement de nouvelles stratégies pour augmenter le LHE dans les DSSCs (tout conférant un caractère *push-pull* au sensibilisateur). On peut ainsi citer la stratégie dite *cocktail dye*, qui consiste à chimisorber plusieurs colorants absorbant sur des domaines de longueurs d'onde complémentaires, concevoir des colorants intrinsèquement panchromatiques<sup>9</sup>, ou encore l'effet d'antenne qui sera développé dans le chapitre 3.

#### B) Stratégies d'amélioration du LHE des cellules hybrides

#### 1. Le mélange de colorants ou cocktail dye

Le *cocktail dye*, ou encore appelé l' « effet concerto » (Sony®), est une technique d'amélioration du LHE au sein des DSSCs, consistant à co-sensibiliser une cellule avec plusieurs colorants différents, dont les spectres d'absorption sont généralement complémentaires. De cette façon, chaque fraction de la lumière blanche est captée par un colorant spécifique, capable d'injecter un électron dans le SC. Il en résulte une production de courant sur une plus large plage de longueurs d'onde. Si pendant longtemps cette stratégie s'est avérée décevante car le rendement du *cocktail dye* était inférieure à celui du colorant seul<sup>10, 11</sup>, depuis plusieurs années des performances intéressantes sont régulièrement atteintes.

Bien que parfois employée avec des complexes métalliques, notamment en les associant avec des colorants absorbant dans le proche IR<sup>12-15</sup>, cette stratégie tire tout son potentiel avec les colorants organiques dont la sensibilité spectrale est confinée à de fines bandes d'absorption.<sup>16-18</sup> Par exemple, originellement, Spliter et coll. ont réalisé un mélange de trois cyanines **B1**, **G7** et **R4** chimisorbées sur le TiO<sub>2</sub>, absorbant respectivement dans le bleu, le jaune et le rouge, permettant ainsi d'augmenter le LHE et donc le courant généré (Figure 2).<sup>19</sup>



*Figure 2. Structures, spectres d'absorption sur TiO*<sub>2</sub> *et photocourant produit selon la longueur d'onde d'une DSSC teintée par trois cyanines, réalisées par Spliter et coll.*<sup>19</sup>

Plus tard, Grätzel et coll. ont atteint le rendement photovoltaïque de 8,65% par utilisation d'une trisarylamine (**JK-2**,  $\lambda_{max} = 500$  nm) et d'une squaraine absorbant dans le proche IR (**SQ1**,  $\lambda_{max} = 650$  nm).<sup>16</sup> Ces travaux s'appuient par ailleurs sur la stratégie développée par Durrant séparant les deux colorants par une fine couche d'alumine retardant la cinétique de recombinaison sans altérer l'injection (Figure 3).<sup>20, 21</sup>

Chapitre 2 : Colorants organiques à base de dicétopyrrolopyrrole pour la sensibilisation de DSSC



*Figure 3. Structures des sensibilisateurs et représentation schématique du fonctionnement de la photoanode, décrite par Grätzel et coll.*<sup>20</sup>

Aussi, l'actuel record en matière de photo-conversion dans une DSSC ( $\eta = 12,3 \%$ ) est détenu par un mélange de colorants composé d'une porphyrine de zinc (PZn) *push-pull*, **YD2-o-C8**, et d'un autre colorant *push-pull* à base d'une trisarylamine **Y123** (Figure 4).<sup>22</sup> Dans ce cas le défaut d'absorption vers 500 nm de la PZn, est complété par celle de la triasarylamine dont le maximum d'absorption est situé à 540 nm. La cellule ainsi teintée par ces deux colorants produit un courant homogène de 400 à 700 nm. Il convient de remarquer que, dans ce cas, l'électrolyte d'ordinaire fondé sur l'iode est remplacé par un complexe de cobalt (couple Co<sup>III</sup>/Co<sup>II</sup>) permettant notamment d'atteindre des V<sub>OC</sub> plus élevées.



Figure 4. Structure chimique des colorants YD2-o-C8 et Y123 développés par Diau, Grätzel et coll.<sup>22</sup>

En conclusion, la stratégie du *coktail dye* a donc permis d'obtenir de bons résultats par augmentation du LHE mais demeure cependant limitée par plusieurs défauts. D'abord, l'emploi de plusieurs colorants implique de diviser entre eux la surface disponible sur le SC, ce qui diminue l'absorbance globale de la photo-électrode et donc affecte négativement le LHE. De plus, l'étape d'imprégnation nécessite une optimisation rigoureuse, délicate et chronophage au cours de laquelle le temps de chimisorption et le ratio des colorants dans le bain de teinture doivent être explorés. Enfin, cette méthode requiert la synthèse de plusieurs colorants parfois élaborés.

#### 2. Les colorants intrinsèquement panchromatiques

Une autre approche d'augmentation du LHE consiste à synthétiser des sensibilisateurs intrinsèquement panchromatiques, avec une molécule unique, occupant un seul site d'ancrage sur le SC.

Le plus célèbre de ces sensibilisateurs est le complexe de ruthénium N749 plus communément appelé *black dye* du fait de sa couverture spectrale panchromatique (Figure 5).<sup>9</sup> Sa sensibilité plus importante dans le rouge et le proche IR que son homologue bisbipyridine, N3 ou N719 (voir chapitre 1), a notamment permis d'atteindre le rendement de 10,4%.

Dans le cas des colorants organiques, on trouve des molécules absorbant fortement dans le proche IR tel **YR6** qui, lorsqu'elle est immobilisée sur TiO<sub>2</sub>, possède une absorption très large quasiment panchromatique.<sup>6</sup> On peut citer également des colorants purement *push-pull*, tel **C219**, qui ont atteint de très bons rendements grâce à leur transition de type transfert de charge opérant sur de larges plages de longueur d'onde.<sup>23</sup> Le principal inconvénient de l'approche purement fondée sur une structure *push-pull* est qu'il est difficile d'anticiper les propriétés optiques de ce type de structure. En outre, pour une molécule efficace un très grand nombre de colorants ont d'abord dû être élaborés et étudiés selon des études de type relation structure-activité avant d'accéder à une structure optimale.



Figure 5. Structure des colorants N749<sup>24</sup>, YR6<sup>6</sup>, C219<sup>8</sup>, PZn-PMA<sup>25</sup> et PZn-P2H<sup>26</sup>

Une approche parallèle, plus rationnelle, consiste à synthétiser des molécules résultantes de la combinaison de plusieurs entités chromophores dont les capacités d'absorption sont déjà connues (Figure 5). Par exemple, Diau et Segawa ont développé des structures de sensibilisateurs se composant respectivement de porphyrine de zinc (PZn) conjuguée à un pérylène monoanhydride (**PZn-PMA**) et d'une porphyrine de zinc conjuguée à une porphyrine base libre (**PZn-P2H**).<sup>25, 26</sup> En outre, la molécule **PZn-PMA**, bien que trop sujette à l'agrégation pour donner des performances élevées, fonctionne presque trois fois mieux que lorsque le PMA est utilisé seul Chapitre 2 : Colorants organiques à base de dicétopyrrolopyrrole pour la sensibilisation de DSSC

(1,8% *vs.* 0,5%). Dans le cas de **PZn-P2H** la combinaison *via* la liaison éthylénique des deux porphyrines créé un fort couplage excitonique et électronique augmentant l'absorption et la déplaçant vers les basses fréquences.<sup>27</sup>

#### C) Présentation du projet

Malgré la diversité de structures organique capables de capter les photons du visible, seuls quelques colorants organiques, principalement de la famille des porphyrines et des colorants purement *push-pull*, ont démontré des performances photovoltaïques supérieures ou égales à 10%. Ces performances élevées s'expliquent de par leurs caractéristiques optimisées par un grand nombre d'études ou encore par l'emploi d'un mélange de colorants. Dans ce chapitre, nous nous sommes attachés à utiliser un motif jusqu'alors très peu employé en tant que sensibilisateur organique pour DSSCs, le motif dicétopyrrolopyrrole (DPP), dans le but d'atteindre des rendements capables de rivaliser avec ceux obtenus en *cocktail dye*. En outre, malgré de nombreuses prédispositions et un potentiel avéré dans les cellules organiques, seuls quelques récents articles (3 en 2010 et aucun au début de ma thèse) font l'utilisation du motif DPP au sein d'une DSSC.<sup>28-30</sup>

#### 1. Le bloc dicétopyrrolopyrrole

a) Généralités

Les DPP, plus formellement les 1,4-dicétopyrrolo[3,4-c]pyrroles, sont des composés bicycliques, à 4 électrons  $\pi$ , dérivé du pentalène et contenant deux fonctions lactames (Figure 6).



Figure 6. Structure chimique et spectre absorption en solution dans le DMSO et en phase solide d'un biphényldicétopyrrolopyrrole<sup>31</sup>

Leur première synthèse a été décrite par Farnum et *al.* en 1974. Dès lors, ces dérivés se sont depuis rapidement répandus comme pigments dans les peintures et les encres du fait de leur très forte stabilité sous UV et de leur intense bande d'absorption de type  $\pi$ - $\pi$ \* vers 450-500 nm  $(3\times10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$ .<sup>31-33</sup> Lorsque les atomes d'azote des lactames sont alkylés, ces composés sont relativement solubles dans une majorité de solvants organiques et présentent une forte luminescence entre 500 et 600 nm.

Jusqu'alors leurs caractéristiques avaient été employées dans des applications en optoélectronique, telle que l'absorption biphotonique, les OLED (*Organic Light-Emitting Diodes*), les transistors organiques et surtout les cellules photovoltaïques organiques.<sup>34-36</sup> Dans ce dernier domaine, ils sont employés à la fois comme matériaux (souvent polymérique) capable de conduire les trous mais également les électrons.<sup>33</sup>

Étonnement, il n'existe que très peu d'études portant sur la sensibilisation d'oxydes semiconducteurs par des DPP (8 publications comptabilisées à mi-2012).<sup>23, 28-30, 37-40</sup> Pourtant, leurs caractéristiques optiques et électroniques, leur stabilité photochimique ainsi que la planéité de leur structure en font des candidats adaptés au développement de molécules *push-pull*  $\pi$ conjuguées et à une application dans les DSSCs. En outre, en 2010, à l'occasion des premières études portant sur des sensibilisateurs dérivés du DPP pour la sensibilisation de DSSC, Hua et coll. ont développé plusieurs molécules *push-pull* telles que **DPP-I** et **DPP-II**, atteignant des performances intéressantes (Figure 7).<sup>28, 29</sup>



Figure 7. Structure chimique des colorants DPP-I et DPP-II développé par Hua<sup>28, 29</sup>

On note que les performances photovoltaïques du colorant **DPP-I** (4,14%), sont supérieures à celles de **DPP-II** (2,68%) symétrique et fortement affectées par le pont méthylène entre la fonction acide carboxylique et le cœur DPP. La conjugaison est alors rompue ce qui limite l'injection de charges. Ces résultats, parus au cours de ma thèse, sont très encourageants pour un motif aussi « jeune » et peu développé dans le domaine. À titre de comparaison, les premières études sur des porphyrines testées sur TiO<sub>2</sub> par Kay et Grätzel datent de 1993 et atteignaient 2,6% dans le meilleur cas, ce qui laisse donc présager de perspectives prometteuses pour les colorants à base de DPP.<sup>32</sup>

#### b) Objectif, un DPP simple et efficace

Dans un premier temps et en amont des colorants développés par Hua, il a été décidé de vérifier les performances photovoltaïques d'un dérivé « simple » du DPP fonctionnalisé avec une fonction d'ancrage (Figure 8). Les DPP sont, par nature, des composés relativement riches en électron dont la densité électronique est située sur le cœur bilactame de la molécule. L'introduction d'une fonction d'ancrage électro-attractrice conjuguée avec le reste de la structure permettra de conférer un caractère *push-pull* à la molécule assistant la vectorialisation du transfert d'électron interfacial (Figure 8).



Figure 8. Structure chimique du motif DPP push-pull

Chapitre 2 : Colorants organiques à base de dicétopyrrolopyrrole pour la sensibilisation de DSSC

L'objectif est de parvenir à obtenir des performances photovoltaïques élevées avec une molécule organique *push-pull* « simple » afin d'appréhender son comportement sur TiO<sub>2</sub>, avant de concevoir des sensibilisateurs plus élaborés par différentes modifications chimiques.

#### 2. Une structure bichromophore : porphyrine de zinc-dicétopyrrolopyrrole (PZn-DPP)

Dans un second temps, et sur la base des résultats obtenus dans une première étude, la couverture spectrale relativement restreinte apportée par le motif DPP sera complétée par une porphyrine de zinc dans le but de générer un colorant panchromatique. Cette approche peut être envisagée selon le modèle du *coktail dye* ou encore *via* l'association covalente des deux chromophores comme décrit en introduction. Du fait des limitations précédemment décrites quant à la stratégie du *cocktail dye*, notamment en termes d'optimisation de l'étape de la chimisorption, nous nous sommes focalisés sur la réalisation d'un colorant unique, résultant de l'association covalente, insaturée, d'une porphyrine de zinc et d'un DPP.

a) Les porphyrines

Les porphyrines sont des macrocycles hétérocycliques aromatiques à base de pyrrole (Figure 9) fréquemment rencontrées au sein des organismes naturels. Elles se composent de 18 électrons  $\pi$  conjugués et disposent d'une structure très plane.



Figure 9. Structure de la porphine, représentant le plus simple de la famille des porphyrines

Lorsque la cavité est libre, la porphyrine est dite « base libre » et est alors susceptible d'accueillir différents ions métalliques (*e.g.*  $Zn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}...$ ) affectant les propriétés optiques et électrochimiques de la molécule.

Les métallo-porphyrines, et notamment les *méso*-tétraphénylporphyrines de zinc(II) absorbent une part conséquente de l'énergie lumineuse en deux zones différentes du spectre du visible. Selon le modèle à quatre orbitales décrit par Gouterman, la première transition, appelée bande de Soret (ou bande B), correspond à la transition  $S_0 \rightarrow S_2$  et absorbe de manière très intense dans la zone du proche UV (vers 430 nm) ; la seconde partie de l'absorption se produit entre 550 et 630 nm et se compose de deux transitions appelées bandes Q qui correspondent aux transitions  $S_0 \rightarrow S_1$ .<sup>41-43</sup> Elles sont les principales responsables de la coloration violette-pourpre dont les porphyrines tirent leur nom (porphyrine venant du grec *porphura* signifiant pourpre). La fluorescence est rarement observée depuis l'état S<sub>2</sub> mais résulte plutôt de la transition S<sub>1</sub> $\rightarrow$ S<sub>0</sub> avec un rendement quantique modeste dont l'intensité maximale est enregistrée en général à une longueur d'onde d'environ 650 nm.

Ce motif chromophore, incorporé dans une DSSC, a par ailleurs démontré à plusieurs reprises des performances photovoltaïques élevées allant jusqu'à 11% de photoconversion.<sup>38</sup> En outre, en plus de leurs capacités à collecter la lumière du visible, les porphyrines disposent de cinétique de transfert d'électron du même ordre de grandeur que les complexes de ruthénium polypyridines et sont relativement facilement fonctionnalisables, notamment aux quatre positions *méso*.

#### b) Une dyade bichromophore

Dans le but de créer un colorant panchromatique efficace, on envisage de joindre les deux motifs PZn et DPP pour en cumuler les avantages. Le biphényle-DPP absorbant surtout vers 500 nm, la porphyrine de zinc permettra d'augmenter le LHE vers 600 nm et dans le proche UV. Les deux structures seront connectées *via* une liaison conjuguée éthynyle située directement sur le cœur de PZn et sur un des groupes phényle du DPP. On cherche ainsi à assurer une bonne délocalisation des charges jusqu'à la fonction d'ancrage électro-attractrice, favorisant ainsi la vectorialisation du transfert d'électron interfacial (Figure 10).



Figure 10. Structure chimique du motif PZn-DPP push-pull

Enfin, toujours dans l'optique d'assister/faciliter le transfert d'électron, un groupement électro-donneur pourra être ajouté sur PZn de façon à conférer un caractère *push-pull* à la molécule.

#### II) Un dicétopyrrolopyrrole push-pull simple

#### A) Présentation des molécules cibles

Puisque le DPP est un motif relativement riche en électron, on a choisi de lui associer deux fragments électro-attracteurs, contenant une fonction d'ancrage de type acide carboxylique, facilitant la vectorialisation lors de l'étape d'injection d'électrons dans le semi-conducteur : l'acide cyanoacrylique (CA) et la *N*-acide rhodanine acétique (RA), pour donner les molécules **DPP1** et **DPP2** (Figure 11). Celles-ci sont supportées par un connecteur  $\pi$ -conjugué du type thiophène riche en électron. Les deux molécules ainsi élaborées diffèrent majoritairement de par l'existence d'un pont méthylène, rompant la conjugaison dans **DPP2**, tandis que **DPP1** est complètement conjugué.



Figure 11. Structure chimique des cibles DPP avec fonction d'ancrage

Par ailleurs, les atomes d'azote des cycles lactame seront alkylés avec des chaînes grasses ramifiées permettant d'une part de rendre la molécule soluble dans une majorité de solvants organiques mais d'autre part, une fois la molécule chimisorbée, de créer une couche barrière hydrophobe à la surface du TiO<sub>2</sub>. Celle-ci devra limiter l'approche du triiodure  $I_3^-$  responsable de la recombinaison de charges avec les électrons contenus dans le TiO<sub>2</sub>.

#### B) Synthèse de DPP1 et DPP2

Depuis leur isolation comme produit involontaire de réaction, la synthèse du noyau DPP a évolué pour atteindre aujourd'hui un rendement d'environ 60%. La méthode la plus efficace pour l'obtention de DPP symétriques consiste à utiliser un ester de succinate condensé sur une fonction nitrile aromatique en milieu basique.<sup>44, 45</sup>

Ainsi, la synthèse du DPP dibromé **1** a été réalisée selon les méthodes de la littérature par double condensation du succinate d'éthyle sur le 1-bromo-4-cyanobenzène en présence de *tert*-butanolate de potassium (Schéma 1). La molécule **1**, insoluble dans une majorité de solvants, subit ensuite une double alkylation des atomes d'azote des lactames par le 2-éthylbromo hexane.<sup>46</sup> Les modestes rendements ( $\approx 25\%$ ) sont attribués à la formation de plusieurs produits secondaires tels que le mono *N*-alkylé et les produits de *O*-alkylation.



Schéma 1. Formation et N-alkylation du cœur DPP

La fonction d'ancrage est ensuite introduite, en deux étapes, par couplage de Suzuki-Miyaura entre 2 et l'acide boronique 5-formylthiophen-2-yle, suivi d'une réaction de Knoevenagel sur l'aldéhyde 3 (Schéma 2).<sup>29</sup> Si la réaction pallado-catalysée n'atteint que le modeste rendement de 34%, du fait des conditions statistiques utilisées, la condensation-crotonation qui suit atteint de très bons rendements indépendamment de la fonction d'ancrage.



Schéma 2. Réaction de Suzuki-Miyaura et formation des DPP1 et DPP2 par réaction de Knoevenagel

#### C) Calculs TD-DFT sur DPP1 et DPP2

Les deux molécules synthétisées ont été étudiées par le Professeur Denis Jacquemin (laboratoire CEISAM) par des calculs quantiques utilisant la théorie fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) sur le programme Gaussian09. Ils ont notamment permis la détermination de paramètres tels que :

- le calcul de la répartition électronique sur les orbitales frontières (Figure 12)
- le moment dipolaire à l'état fondamental des molécules (en debye)
- la distance du transfert de charge (d<sub>CT</sub>) associé aux transitions principales (en ångström).
   Elle correspond à la distance entre les barycentres de la densité électronique entre l'état fondamental et excité (résultant de la transition associée).

Méthodes et bases de calcul :

- propriétés optiques : PCM(DCM)-CAM-B3LYP/6-311+G(2d,p)
- propriétés géométriques : PCM(DCM)-PBE0/6-311G(d,p)



Figure 12. Représentation de la densité électronique (négative en rouge et positive en bleu) des orbitales frontières des molécules **DPP1** et **DPP2** (les chaînes ramifiées ont été remplacées par des méthyles pour simplifier les calculs)

Chapitre 2 : Colorants organiques à base de dicétopyrrolopyrrole pour la sensibilisation de DSSC

Les calculs décrivent des composés relativement plans où l'angle de torsion entre le cœur DDP et les phényles approche 30 °, tandis qu'entre le phényle et le thiophène l'angle dièdre vaut 21 °. De même, les calculs menés sur l'état excité montrent des molécules encore plus planes où l'angle phényle-thiophène tombe à 0,2 °. Cette relative planéité confère une forte conjugaison  $\pi$  au système, très favorable au transfert de charge.

L'étude des orbitales frontières de **DPP1** et **DPP2** révèle que la densité électronique de l'orbitale la plus haute occupée (en anglais *Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO) se situe sur le cœur DPP. Par contre, l'orbitale la plus basse vacante (en anglais *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO) et la LUMO+1 concentrent la densité électronique vers la partie électro-attractrice. Dans ce cas, une différence majeure est observée entre les deux colorants puisque, pour **DPP2**, la charge électronique ne peut se délocaliser sur la fonction d'ancrage acide carboxylique du fait du pont méthylène rompant la conjugaison. Les propriétés électroniques des molécules s'en trouvent assez fortement modifiées donnant des distances de transfert de charge estimée à 3,5 Å pour **DPP2** et 4,7 Å pour **DPP1** sur la transition principale (à  $\approx$  500 nm). De plus, le moment dipolaire de l'état fondamental est fortement affecté par la différence de fonction électro-attractrice passant de 10,4 D pour **DPP1** à seulement 4,9 D pour **DPP2**.

En résumé, la plupart des mesures estimées par les calculs semblent indiquer un comportement *push-pull* plus marqué chez **DPP1** que chez **DPP2** du fait d'une meilleure conjugaison au sein de la molécule. Il sera intéressant de relier ces paramètres à leur influence sur les performances photovoltaïques.

#### D) Spectroscopie UV-Visible et d'émission des molécules DPP1 et DPP2

Les spectres d'absorption des molécules **DPP1** et **DPP2** ont été enregistrés à température ambiante, en solution dans le dichlorométhane (Figure 13) et immobilisée sur  $TiO_2$  (Figure 15). Les valeurs des maxima d'absorption et d'émission, les coefficients d'extinction molaires ainsi que le gap optique des deux colorants ont été réunis dans le Tableau 1.



Figure 13. Spectres d'absorption (plein) et d'émission (tiret) de **DPP1** (noir) et **DPP2** (rouge) enregistrés dans le dichlorométhane

Chapitre 2 : Colorants organiques à base de dicétopyrrolopyrrole pour la sensibilisation de DSSC

Tableau 1. Données spectroscopiques de DPP1 et DPP2							
Colorant	$λ_{ m abs}$ / ε	λ <sub>ém</sub> (nm)	$\lambda_{abs} sur T$	$\mathbf{E_{g}}^{opta}$			
	$(nm / M^{-1}.cm^{-1})$		sans cDCA	avec cDCA	(eV)		
DPP1	$408 / 2,1 \times 10^4$	630	405	400	2,25		
	$498 / 1,4x10^4$		507	506			
DPP2	$445 / 1,3x10^4$	632	444	441	2,21		
	$490 / 1,2x10^4$		515	514			

<sup>a</sup> calculé avec l'équation 1

Les spectres UV-visible en solution sont similaires à ceux reportés dans la littérature avec des spectres dominés par une bande d'absorption intense  $(10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$  vers 500 nm due à la transition HOMO-LUMO. Ces transitions, du type  $\pi$ - $\pi$ \*, possèdent également un fort caractère du type transfert de charge (voir orbitales frontières en Figure 12) où la densité électronique est transférée du noyau dicétopyrrolopyrrole vers la fonction électro-attractrice. Par ailleurs, l'ajout de ces fonctions a permis l'apparition de bandes vers 400 nm correspondant aux contributions (HOMO-1)-LUMO et HOMO-(LUMO+1). Sur cette bande la différence de  $\lambda_{max}$  (d'environ 35 nm), entre les deux colorants, est probablement causé par le pouvoir électro-attracteur plus important de la fonction RA, comme reporté dans la littérature.<sup>47, 48</sup>

Les spectres de photoluminescence montrent une fluorescence similaire pour les deux colorants autour de 632 nm. Le déplacement de Stokes est donc relativement fort ( $\approx 4300 \text{ cm}^{-1}$ ), ce qui est en général attribué à une grande énergie de réorganisation entre l'état fondamental et l'état excité. Dans notre cas, une relaxation vibrationnelle causée par l'aplatissement de la structure dans l'état excité (anticipé par les calculs quantiques) et un fort changement de géométrie de l'état excité causé par le transfert de charge pourraient ainsi être responsable de cette observation expérimentale.

L'obtention des courbes de fluorescence nous permet également de mesurer le gap optique  $(E_g^{opt})$  des colorants qui correspond approximativement à l'énergie de transition entre la HOMO et la LUMO du luminophore. On l'estime grâce à l'équation 1 où, *h* est la constante de Planck, *c* la célérité de la lumière dans le vide et  $\lambda_{inter}$ , la longueur d'onde d'intersection des spectres d'absorption et d'émission normalisés.

$$E_g^{opt} = \frac{hc}{\lambda_{inter}}$$

$$E_g^{opt} = \frac{hc}{\lambda_{inter}}$$

Ainsi, des gaps optiques très proches (*ca.* 2,2 eV) ont été obtenus pour les molécules **DPP1** et **DPP2** ce qui est du à la très grande proximité d'absorption et d'émission des deux molécules. Cette valeur est assez élevée, révélant que les colorants **DPP1** et **DPP2** offrent *a priori* des couvertures spectrales incomplètes, en particulier dans le domaine des grandes longueurs d'onde. Une étude sur TiO<sub>2</sub> a donc été entreprise afin de vérifier cela.

Comme la plupart des colorants organiques, les DPP présentent une forte propension à l'agrégation lorsqu'ils sont immobilisés sur une surface. Ces agrégats conduisent souvent à de nouvelles propriétés d'absorption comme l'apparition de transitions bathochrome (cas des agrégats J) ou hypsochrome (cas des agrégats H) par rapport à leur absorption en solution.<sup>49</sup> En outre, ils peuvent conduire à un piégeage de l'état excité qui, dans le cas d'une DSSC, entre en compétition avec le processus d'injection d'électron. En conséquence et afin de conserver les propriétés d'injection des colorants, la communauté scientifique fait usage de co-adsorbants, soit

des molécules co-adsorbées à la surface de SC en même temps que le sensibilisateur, capables de modifier l'organisation à la surface du matériau et de limiter les agrégats.

À titre indicatif on peut citer l'acide chénodésoxycholique (cDCA), l'acide bis-(3,3-diméthylbutyl)-phosphinique (DINHOP) et l'acide 4-guanidinobutyrique (GBA) parmi les plus employés (Figure 14).



Leurs effets sont divers et résultent en premier lieu de leurs caractéristiques chimiques, mais malheureusement également d'un fonctionnement synergique avec le sensibilisateur employé. En outre, ils peuvent permettre, du fait de leur encombrement stérique, de diminuer l'agrégation du colorant à la surface du TiO<sub>2</sub>, par leur hydrophobicité, de générer une barrière isolante protégeant la surface du SC de la recombinaison des porteurs de charge avec l'ion  $I_3$ <sup>-.44, 50, 51</sup> Certains sont également décris comme étant capable de courber la BC du TiO<sub>2</sub> du fait de leur fort moment dipolaire dirigé vers ou à l'opposé du TiO<sub>2</sub> conduisant de ce fait et respectivement à une meilleure V<sub>OC</sub> ou à un meilleur J<sub>SC</sub> (voir chapitre 1, additifs).<sup>52, 53</sup> Dans cette étude, nous nous sommes focalisé sur le cDCA pour son effet plus générale anti-agrégeant et moins « substrat dépendant ».

Ainsi, dans le but de vérifier l'effet de la chimisorption sur les transitions de nos molécules, les spectres d'absorption UV-visible d'électrodes fines de  $TiO_2$  (*ca.* 4 µm) préalablement teintées avec **DPP1** et **DPP2** ont été réalisées (Figure 15). Cette étude a été complétée par une nouvelle série de mesures réalisée sur des électrodes teintées en présence de l'acide chénodésoxycholique (cDCA).



Figure 15. a) Spectres d'absorption sur TiO<sub>2</sub> et b) LHE des cellules correspondant à 12 μm de TiO<sub>2</sub>, de **DPP1** (noir) et **DPP2** (rouge) enregistrés en présence (tiret) et sans (plein) cDCA

Les maxima d'absorption de **DPP1** et **DPP2** mesurés sur TiO<sub>2</sub> sont enregistrés avec un léger déplacement bathochrome par rapport à ceux en solution. Cette observation est fréquemment répertoriée et généralement attribuée à une diminution du niveau énergétique de la  $\pi^*$  lors de la formation de la liaison entre l'acide carboxylique et le Ti<sup>4+</sup> et/ou par l'existence d'agrégat de

type J (Figure 15-a).<sup>49</sup> Par ailleurs, on note un élargissement global des bandes souvent observé sur le SC et imputé à l'agrégation des chromophores.

Lorsque les chimisorptions sont réalisées en présence de cDCA le déplacement bathochrome s'atténue légèrement ce qui atteste que les molécules sont, même sans cDCA, peu agrégées et confirme l'efficacité des chaînes grasses à limiter les interactions de  $\pi$ -stacking entre chromophores. Il est intéressant de constater que la densité optique des électrodes teintées avec **DPP2** ne varie pas ou presque en présence de cDCA ce qui indique que la molécule est peu agrégée mais également, que le LHE ne pâti pas de la présence du co-adsorbant (Figure 15-b). Par ailleurs, dans le cas des cellules teintées avec **DPP1**, le spectre ressemble à celui enregistré en solution avec une légère chute d'absorption à 500 nm. Ce comportement témoigne ici de contraintes stériques moins fortes à la surface du SC et d'un meilleur agencement de la molécule.

## E) Étude électrochimique de DPP1 et DPP2 et calcul des enthalpies libres d'injection et de régénération

Les potentiels d'oxydation des colorants ont été mesurés en solution dans le dichlorométhane (DCM), par voltampérométrie cyclique par rapport à une électrode au calomel saturée (ECS), et sont regroupés dans le Tableau 2.

Tableau 2. Potentiels de demi-vague  $(E_{1/2}^{ox})$  (V vs. ECS) et énergie de Gibbs (eV) des colorants **DPP1** et **DPP2** dans le DCM/TBAP

Colorant	$\frac{\mathbf{E}_{g}^{opt}}{(eV)}$	$\mathbf{E}(\mathbf{S}^{+}/\mathbf{S})$	$\frac{\Delta G_{inj}}{(eV)}$	ΔG <sub>reg</sub> (eV)	
DPP1	2,25	1,20	-0,35	-1,02	
DPP2	2,21	1,18	-0,33	-1,00	

Les cyclovoltamogrammes des deux molécules présentent une vague d'oxydation réversible à environ 1,2 V (vs. ECS), variant peu selon la fonction d'ancrage. Cette observation est en accord avec les calculs des orbitales frontières (Figure 12) où la densité électronique de l'orbitale HOMO est essentiellement localisée sur le cœur bilactame dans chacune des molécules sans extension sur la fonction d'ancrage.

L'obtention des potentiels d'oxydation, ainsi que le calcul des gap optiques, nous permet d'estimer les enthalpies libres d'injection ( $\Delta G_{inj}$ ) dans la bande de conduction du TiO<sub>2</sub> et de régénération ( $\Delta G_{reg}$ ) du colorant photo-oxydé par le couple  $I_3^-/I^-$  Ces valeurs, données par l'Équation 2 et l'Équation 4, permettent de vérifier que le colorant présente des caractéristiques thermodynamiques adéquates pour le bon fonctionnement de la DSSC.

$$\Delta G_{inj} = E(S^+/S^*) - E_{BC}(TiO_2)$$
  
Équation 2

Ainsi, les enthalpies libres d'injection sont obtenues par différence entre le potentiel d'oxydation de l'état excité du sensibilisateur (S),  $E(S^+/S^*)$ , et le niveau de la bande de conduction du TiO<sub>2</sub>,  $E(BC TiO_2) = -0,70 V$  (*vs.* ECS). Le potentiel  $E(S^+/S^*)$  est lui-même estimé en soustrayant le gap optique ( $E_g^{opt}$ ) au potentiel d'oxydation du sensibilisateur à l'état fondamental  $E(S^+/S)$  (Équation 3). On détermine ainsi la force motrice de la réaction d'injection d'électron.

$$E(S^+/S^*) = E(S^+/S) - E_g^{opt}$$
  
Équation 3

La détermination de l'enthalpie libre de régénération permet pour sa part d'estimer la force motrice de régénération du sensibilisateur oxydé par le médiateur redox en solution. Elle est obtenue par différence entre le potentiel du couple régénérant, ici  $E(I_3/\Gamma) = 0,18$  V (*vs.* ECS), et le potentiel d'oxydation du sensibilisateur (Équation 4).

$$\Delta G_{reg} = E(I_3^-/I^-) - E(S^+/S)$$
  
Équation 4

À l'instar des valeurs du gap optique et des potentiels de demi-vague, les enthalpies libres d'injection et de régénération sont du même ordre de grandeur pour **DPP1** et **DPP2**. Les  $\Delta G_{inj}$  avoisinent -0,3 eV, ce qui témoigne d'un processus thermodynamiquement favorable, mais doté d'une force motrice relativement faible, ce qui peut apparaître comme un risque d'avoir un processus d'injection limité. À l'inverse, les  $\Delta G_{reg}$  sont très élevés (*ca.* -1,0 eV), ce qui rend la réaction de régénération des colorants oxydés largement permise dans les deux cas.

Les deux molécules **DPP1** et **DPP2** sont donc compatibles, en théorie, avec le fonctionnement d'une DSSC, tout en gardant à l'esprit que le processus d'injection est doté d'une force motrice plus modeste.

#### F) Études photovoltaïques des sensibilisateurs DPP1 et DPP2

Les études photovoltaïques ont été réalisées sur des cellules scellées, comportant une couche de 12  $\mu$ m d'épaisseur de nanoparticules de TiO<sub>2</sub>, surmontée d'une couche de 4  $\mu$ m de particules micrométriques diffusives. La contre-électrode est une plaque de FTO sur laquelle est déposé un film de nanoparticules de platine. L'électrolyte quant à lui est formulé à base d'acétonitrile et correspond à l'électrolyte nommé **E1**, dont la composition est détaillée en partie expérimentale. Cette formulation peut être complétée par l'ajout de 4-*tert*-butylpyridine (TBP, 0,5 M) pour donner l'électrolyte **E2**. Les performances obtenues sont répertoriées dans le Tableau 3 suivant.

Entrée	Colorant	cDCA	TBP	Voc	$\mathbf{J}_{\mathbf{SC}}$	ff	η
				( <b>mV</b> )	(mA/cm <sup>2</sup> )	(%)	(%)
1	DPP1 -	sans	sans	605	7,78	70,7	3,33
2			avec	615	2,17	73,8	0,99
3		avec	sans	625	9,71	73,7	4,47
4			avec	635	3,09	79,2	1,55
5	DPP2 -	sans	sans	475	1,72	76,6	0,63
6			avec	525	0,37	68,5	0,13
7		avec	sans	485	1,30	70,1	0,44
8			avec	525	0,44	71,8	0,16

*Tableau 3. Performances photovoltaïques de DSSCs teintées avec DPP1 et DPP2 sous éclairement AM1.5 (100 mW.cm<sup>-2</sup>)* 

Alors que les deux molécules ont démontré des propriétés électroniques très similaires, les performances photovoltaïques, quant à elles, diffèrent considérablement, avec un rendement de photo-conversion maximale de 4,47% pour **DPP1** (entrée 3, Tableau 3) et de 0,63%, pour **DPP2** (entrée 5, Tableau 3). Les spectres d'absorption des photo-électrodes étant quasiment identiques, le LHE n'est donc pas en cause ; de même les forces motrices thermodynamiques des processus clefs (régénération et injection) étant similaires, la différence marquée des performances photovoltaïques est probablement due à un facteur cinétique. La présence du groupe méthylène entre la fonction d'ancrage et la partie électro-attractrice dans la structure de **DPP2** limite vraisemblablement la communication électronique entre la BC du TiO<sub>2</sub> et le sensibilisateur, entraînant une chute marquée du rendement d'injection.

Pour sa part le colorant **DPP1** permet d'obtenir un courant de court-circuit assez élevé, malgré une couverture spectrale assez limitée (seuil d'absorption vers 650 nm). Ce fort courant se voit renforcé lorsque la chimisorption est réalisée en présence du co-adsorbant cDCA (entrée 3, Tableau 3) pour atteindre presque 10 mA.cm<sup>-2</sup> et obtenir ainsi un plus fort rendement (4,47%). Cette augmentation peut être attribuée à la destruction des agrégats autorisant l'injection d'une plus grande quantité d'électron.

Par ailleurs, les cellules montées avec **DPP1** comme sensibilisateur affichent des  $V_{OC}$  assez élevées de l'ordre de 600 mV. Il apparaît ainsi que les chaînes grasses greffées sur les atomes d'azote des cycles lactames passivent probablement efficacement la surface de TiO<sub>2</sub>, limitant l'approche des ions triiodure à proximité du semi-conducteur. Rappelons également la très intense force motrice de régénération du colorant photo-oxydé par les ions iodure, permettant de limiter les recombinaisons de charges géminées préservant ainsi la V<sub>OC</sub>. On peut également y voir un effet des moments dipolaires, élevé chez **DPP1** (10,4 D), qui sont connus pour augmenter la V<sub>OC</sub> lorsqu'ils sont orientés vers le SC, ce qui peut en outre expliquer les V<sub>OC</sub> plus faibles des cellules teintées avec le colorant **DPP2** (4,9 D). De plus, si l'intensité des dipôles est primordiale l'orientation est également fondamentale. En effet, en générale si les fonctions du type CA et acide carboxylique provoquent un alignement perpendiculaire des sensibilisateurs, sur le TiO<sub>2</sub>, la RA conduit un agencement presque parallèle.<sup>54, 55</sup> De ce fait, dans le cas de CA le dipôle est perpendiculaire à la surface ce qui induit ainsi une plus grande courbure de bande du SC (augmentant la V<sub>OC</sub>) que dans le cas de la RA.

Afin de tenter d'augmenter encore cette dernière, 0,5 M de TBP a été additionné à l'électrolyte. On constate un effet mineur sur la  $V_{OC}$  (moins de 50 mV d'augmentation), couplé en revanche à une chute considérable du courant de court-circuit et donc du rendement global de la cellule. L'effet peu marqué de la TBP sur la  $V_{OC}$  semble indiquer une très bonne passivation du TiO<sub>2</sub> par le cDCA et le colorant et plus spécifiquement par ses chaînes grasses, ainsi que probablement une couverture très dense de la surface du TiO<sub>2</sub> par le colorant (limitant donc l'approche de I<sub>3</sub><sup>-</sup>). Cependant, en présence de TBP l'injection est considérablement affaiblie car le J<sub>SC</sub> se trouve être divisé par trois. Cette observation est à mettre en relation avec les  $\Delta G_{inj}$  calculés, déjà modestes en l'absence de TBP (*ca.* -0,3 eV). La TBP est réputée pour augmenter le niveau de Fermi de la photo-électrode par l'action conjuguée d'une courbure de bande vers les potentiels plus cathodiques et d'une passivation complémentaire des sites de recombinaison.<sup>56-58</sup> Il est probable que dans notre cas, la force motrice associée à l'injection devienne faible lorsque l'électrolyte contient de la TBP. Ainsi, la réaction est beaucoup moins exergonique et le colorant n'est plus en mesure de réaliser l'injection d'électron de manière efficace.

En résumé, on constate que la fonction CA est bien plus efficace dans l'injection d'électron que la fonction RA, dans le cas des DPP. Les très mauvais courants obtenus avec le **DPP2** témoignent sûrement d'une mauvaise communication entre le SC et le colorant, probablement due au pont méthylène rompant la conjugaison entre le colorant et la BC du semi-conducteur. La différence d'efficacité est d'autant plus flagrante lorsque l'on compare les spectres IPCE, dans les meilleures conditions, de **DPP1** et **DPP2** (Figure 16).



Figure 16. Spectres IPCE des cellules teintées avec DPP1 (noir, entrée 3) et DPP2 (rouge, entrée 5)

Le sensibilisateur **DPP1** affiche une production efficace (*ca.* 55%) de courant sur une large plage de longueur d'onde allant de 350 à presque 650 nm. Si l'on considère que le LHE et le rendement de récolte des charges sont d'environ 90% (ce qui est raisonnable compte-tenu du spectre UV-visible de la photo-électrode et des forces motrices importantes estimées pour la régénération), on détermine alors grossièrement un rendement d'injection de presque 70%, laissant présager des rendements prometteurs à condition d'étendre le LHE vers le proche infrarouge. Pour sa part, **DPP2**, bien que semble sensible à une plage de longueurs d'onde similaire à celle de **DPP1**, conduit à la production de courant atteignant péniblement 10% démontant ainsi les mauvaises propriétés d'injecteur de la molécule.

#### **G)** Conclusions

L'étude de colorants *push-pull* fondés sur le chromophore DPP a permis d'obtenir des performances photovoltaïques intéressantes, malgré les faiblesses inhérentes à sa couverture spectrale limitée. En outre, la fonction acide cyanoacrylique, très supérieure à la *N*-acide rhodanine acétique, a permis d'atteindre le rendement photovoltaïque prometteur de 4,47% qui à cette date était le plus performant des sensibilisateurs à base de DPP référencés.<sup>23</sup> Ces performances élevées ont été attribuées à une forte conjugaison de la fonction d'ancrage au noyau DPP permettant, en l'absence d'agrégats, une injection efficace des électrons ( $J_{SC} = 9,71$  mA.cm<sup>-2</sup>) grâce à une transition à fort caractère de transfert de charge. De même, le fort moment dipolaire (calculé par DFT, évalué à 10,4 D) et les chaînes grasses ramifiées ont permis l'obtention d'une V<sub>OC</sub> élevée (V<sub>OC</sub> = 625 mV) contribuant aux bonnes performances. La fonction acide cyanoacrylique sera de ce fait conservée pour la suite de notre étude.

Le travail réalisé constitue un bon point de départ à l'optimisation des DPP comme sensibilisateurs de DSSCs. En outre, l'existence résiduelle d'une partie aryle-bromée sur le motif ouvre la porte à l'introduction de substituants pour l'optimisation de ce colorant. Il serait notamment intéressant d'augmenter le LHE après 600 nm ou encore d'améliorer la  $V_{OC}$ , par augmentation de la durée de vie de l'état à charges séparées.

# III) Colorants bichromophores dicétopyrrolopyrrole-porphyrine conjugués : 1<sup>ère</sup> génération

#### A) Introduction

Lors de l'étude réalisée dans la partie précédente, le sensibilisateur **DPP1** s'est avéré être performant, avec un rendement de photo-conversion de presque 4,5%, malgré une couverture spectrale incomplète, en particulier dans le proche infrarouge. Dans cette partie, il a donc été envisagé de compléter le chromophore **DPP1** par l'insertion d'une brique porphyrine de zinc (PZn) devant jouer le rôle d'absorbeur « secondaire ». Les deux entités chromophores seront reliées de façon covalente par une fonction alcyne assurant une bonne communication électronique (Figure 17).

Deux nouvelles molécules **D1** et **D2** (Figure 17) ont ainsi été envisagées. Dans les deux cas, PZn joue le rôle d'absorbeur supplémentaire de photon, **D1** et **D2** ne différant essentiellement que par la présence d'un synthon dianisylamine dans **D2**, relié directement à une position *méso* de PZn, pour conférer un effet *push-pull* à la molécule. Le but recherché étant de vectorialiser le transfert d'électron interfacial.



Figure 17. Cibles bichromophores PZn-DPP D1 et D2

Les deux positions *méso* restantes sont complétées avec des groupements mésityles qui permettent de limiter l'agrégation et d'apporter de la solubilité à la molécule dans les solvants organiques.

#### B) Synthèse des dyades D1 et D2

La synthèse des dyades **D1** et **D2** a été réalisée de façon convergente par préparation séparée des entités chromophores PZn et DPP. Ces dernières ont ensuite été couplées par réaction pallado-catalysée de type alcynique de Heck.<sup>59-61</sup>

- 1. Synthèse de la dyade D1
- a) <u>Synthèse de la porphyrine bromée : 5-bromo-15-phényl-10,20-bis(2,4,6-triméthylphényl)porphyrine (5)</u>

Le noyau porphyrine voulu est synthétisée selon des réactions issues de la littérature permettant d'obtenir une molécule trans- $A_2B_2$ , où A est un groupement mésityle et B un atome d'hydrogène sur une position *méso*.<sup>62</sup> La porphyrine est ensuite bromée par substitution électrophile aromatique sur une des positions *méso* libre en présence de *N*-bromosuccinimide (NBS).<sup>62</sup> La molécule **4** ainsi obtenue est engagée dans un couplage de Suzuki-Miyaura avec l'acide phénylboronique (Schéma 3). Le brut réactionnel est lavé puis directement engagé dans une réaction de bromation de la dernière position *méso*, riche en électron. Cette double réaction a l'avantage d'augmenter la différence de polarité entre les différentes porphyrines et de faciliter la purification de **5** tout en conservant de bons rendements.



Schéma 3. Synthèse de la porphyrine bromée 5

#### b) Synthèse du DPP alcyne vrai

Le chromophore DPP portant un alcyne vrai en vue du couplage pallado-catalysé final est préparé à partir de la molécule **3**.

L'alcyne protégé est introduit de manière très efficace à la place de l'atome de brome par couplage de Sonogashira (Schéma 4) fournissant la molécule **6**. Le groupement protecteur silylé est ensuite enlevé par action des ions fluorures du fluorure de tétrabutylammonium (TBAF) pour donner la molécule **7** avec un bon rendement de 95%. Le choix de l'emploi du TBAF plutôt que des conditions basiques plus conventionnelles (*e.g.* K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MeOH/H<sub>2</sub>O) est dû à la mauvaise stabilité du DPP en milieu basique nucléophile. L'aldéhyde restant est finalement converti en fonction d'ancrage acide cyanoacrylique par réaction de Knoevenagel en présence de pipéridine. Le rendement atteint est de 50% en partie à cause des difficultés de purification.



Schéma 4. Synthèse du dicétopyrrolopyrrole portant l'alcyne vrai 8

Chapitre 2 : Colorants organiques à base de dicétopyrrolopyrrole pour la sensibilisation de DSSC

#### c) <u>Couplage alcynique de Heck entre 5 et 8</u>

La réaction finale de couplage entre les chromophores PZn **5** et le DPP **8** a lieu dans les conditions de Heck en présence de triphénylarsine et de palladium(0) (Schéma 5).<sup>59, 61</sup> Le mélange de solvants méthanol/tétrahydrofurane (MeOH/THF) permet de stabiliser l'intermédiaire anionique intervenant après la déprotonation de l'alcyne vrai préalablement complexé, tandis que le THF permet la solubilisation des substrats.<sup>60</sup> Cette voie de synthèse a été préférée au couplage de Sonogashira en présence de cuivre conduisant à des réactions d'homocouplage ou encore pouvant insérer du cuivre(II) dans la cavité coordinante de la porphyrine. La dyade **9** résultant du couplage est subséquemment métallée en présence d'acétate de zinc de façon quantitative pour donner **D1**.



Schéma 5. Couplage alcynique de Heck et métallation pour obtenir D1

#### 2. Synthèse de la dyade D2

#### a) Synthèse d'un intermédiaire porphyrine-dianisylamine portant un alcyne (12)

À partir de la porphyrine bromée 4, on introduit en position *méso* une fonction alcyne, protégée par un groupe triméthylsilyle (TMS) ; cette dernière sera plus tard impliquée dans un couplage au palladium avec le DPP bromé 3. À l'inverse de la synthèse précédente où le brome était porté par la porphyrine, il nous a semblé préférable de devoir, lors du couplage palladocatalysé, réaliser l'addition oxydante sur le composé le moins enrichi en électron. En effet, la présence de la dianisylamine directement liée à une des positions *méso* de PZn pourrait rendre la densité électronique trop élevée pour permettre une addition oxydante efficace. Par ailleurs, la voie de synthèse retenue s'inspire de travaux précédemment publiés dans la littérature, dans lesquels le couplage d'un halogénure d'aryle est réalisé avec une porphyrine porteuse d'une triple liaison.<sup>63</sup>

Ainsi, le triisopropylsilylacétylène est introduit sur le cœur PZn dans des conditions classiques de Sonagashira en présence de palladium tétrakis(triphénylphosphine), d'iodure de cuivre et de triéthylamine. Afin d'éviter toute introduction de cuivre lors de cette étape la cavité coordinante de la porphyrine est protégée par métallation au zinc. Ce dernier est ensuite retiré de la cavité par traitement acide, au terme de la réaction de couplage (Schéma 6).

Chapitre 2 : Colorants organiques à base de dicétopyrrolopyrrole pour la sensibilisation de DSSC



Schéma 6. Synthèse de la porphyrine iodée 11

La porphyrine **10** résultante est ensuite iodée sur la dernière position *méso* libre en présence de diiode et d'iode hypervalent [bis(trifluoroacétoxy)iodo]benzène avec un bon rendement de 80%, pour donner la molécule **11**. Le groupement électro-donneur 4,4'diméthoxyphénylamine est ensuite connectée à la porphyrine par couplage de type Buchwald-Hartwig sur la position iodée (Schéma 7).<sup>64</sup> Ainsi, la molécule **11** est rapidement convertie en l'intermédiaire **12** en présence de palladium, du ligand bidentate (oxydi-2,1-phénylène)bis(diphénylphosphine) (DPEphos) et de carbonate de césium.



Schéma 7. Synthèse de l'intermédiaire dianisylamine-porphyrine 12

#### b) Couplage alcynique de Heck et réaction de Knoevenagel

La dyade PZn-DPP **13** est préparée dans les mêmes conditions que la dyade **D1** par couplage alcynique de Heck à partir de l'aldéhyde **3** et de la molécule **12** fraîchement déprotégée au TBAF (Schéma 8). Le rendement de la réaction atteint seulement 20% notamment à cause des réactions d'homocouplage parasites, fréquentes dans le cas des alcynes portés par les porphyrines.<sup>65</sup>



L'aldéhyde **13** est ensuite converti en fonction acide cyanoacrylique, dans les conditions courantes de Knoevenagel, puis finalement la porphyrine **14** résultante est métallée en présence d'acétate de zinc pour obtenir **D2**.

#### C) Calculs TD-DFT sur D1 et D2

Des calculs quantiques de type TD-DFT ont été réalisés par le Professeur Denis Jacquemin (laboratoire CEISAM) sur le programme Gaussian09, sur les deux nouvelles dyades synthétisées. Ceux-ci ont notamment permis la détermination de paramètres tels que (Tableau 4) :

Chapitre 2 : Colorants organiques à base de dicétopyrrolopyrrole pour la sensibilisation de DSSC

- le calcul des orbitales frontières (Figure 18)
- le moment dipolaire des molécules (en debye)
- les transitions théoriques ( $\lambda$ ), leur force d'oscillateur (f) et leurs contributions orbitalaires
- la distance du transfert de charge (d<sub>CT</sub>) associée aux transitions principales (en ångström)
- la quantité d'électron (q<sub>CT</sub>) impliquée dans les transitions principales (en électron)
- le niveau relatif de la HOMO et LUMO de chaque molécule (en eV)

Ces informations ont été rassemblées dans le Tableau 4

Méthodes et bases de calcul :

- propriétés optiques : PCM(DCM)- CAMB3LYP/6-31+G(d)
- propriétés géométriques : PCM(DCM)- PBE0/6-31G(d)











LUMO



LUMO+2



LUMO+1



LUMO



HOMO



HOMO





Figure 18. Représentation de la densité électronique (négative en rouge et positive en bleu) des orbitales frontières des molécules **D1** et **D2** (les chaînes alkyles ont été remplacées par des méthyles pour simplifier les calculs)

Colorant	$\lambda$ (nm)	f	Contributions orbitalaires	d <sub>CT</sub>	$q_{\rm CT}$	HOMO	LUMO	Dipôle
D1	608	0,95	$H \rightarrow L+1; H \rightarrow L; H-1 \rightarrow L+2$	1,61	0,61			
	509	1,55	$H-2\rightarrow L; H\rightarrow L; H-1\rightarrow L+2$	5,22	0,24			
	416	0,74	$H-1\rightarrow L+2; H-2\rightarrow L; H\rightarrow L$	9,47	0,25	<i>c</i> 1 <i>c</i>	0.05	0.00
	405	1,47	$H \rightarrow L+2; H-1 \rightarrow L+1; H-1 \rightarrow L$	2,15	0,19	-6,16	-2,35	8,80
	388	0,96	H-3 $\rightarrow$ L: H-2 $\rightarrow$ L+3: H-2 $\rightarrow$ L+1	5,94	0,37			
	380	0,56	$H \rightarrow L+1; H \rightarrow L; H \rightarrow L+3$	12,26	0,56			
D2	646	0,91	$H \rightarrow L+1; H \rightarrow L; H-1 \rightarrow L+2$	3,56	0,32			
	513	1,54	$H-2\rightarrow L; H-3\rightarrow L; H\rightarrow L+3$	6,11	0,27			
	428	0,88	$H \rightarrow L+2; H-1 \rightarrow L+1; H-1 \rightarrow L$	4,26	0,47	5.00	0.00	070
	416	0,50	$H-1\rightarrow L+2$ ; $H-3\rightarrow L$ ; $H\rightarrow L$	11,86	0,33	-5,98	-2,36	8,76
	385	1,64	H-4 $\rightarrow$ L; H-1 $\rightarrow$ L+2; H-4 $\rightarrow$ L+1	7,27	0,27			
	378	0,46	$H-2\rightarrow L+2; H-3\rightarrow L+2; H-3\rightarrow L+1$	3,26	0,62			

Tableau 4. Tableau résumé des paramètres théoriques calculés

À l'instar du cas des dérivés dicétopyrrolopyrrole **DPP1** et **DPP2** de la partie précédente, on retrouve une structure relativement plane pour **D1** et **D2**, où l'angle dièdre entre le cœur DPP et les phényles adjacents vaut *ca*.  $30^{\circ}$ . Pour sa part, l'estimation des moments dipolaires montre que les deux colorants ont la même valeur (environ 8,8 D) mais qui est un peu plus faible que celle de la molécule **DPP1** (10,4 D).

Par ailleurs, les estimations des longueurs d'onde des maxima d'absorption théoriques sont en assez bon accord avec les valeurs expérimentales bien que les énergies des transitions soient un peu plus élevées. Ainsi, la bande de Soret, estimée vers 405 et 416 nm, implique les transitions HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2 et HOMO $\rightarrow$ LUMO+2. On retrouve également une bande Q autour de 610 nm et 650 nm pour respectivement **D1** et **D2**, caractérisée par les transitions HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 et HOMO $\rightarrow$ LUMO. Ce décalage bathochrome des bandes caractéristiques de PZn entre **D1** et **D2** peut être attribué à une augmentation du niveau de la HOMO provoquée par le groupement dianisylamine. Cette hypothèse est étayée par les calculs des positions relatives des HOMO où E<sub>HOMO(D1)</sub> < E<sub>HOMO(D2</sub>), ainsi que par les calculs des orbitales frontières où la HOMO de **D2** se trouve répartie à la fois sur le donneur dianisylamine et le noyau Chapitre 2 : Colorants organiques à base de dicétopyrrolopyrrole pour la sensibilisation de DSSC

porphyrine. Enfin, les transitions impliquant le cœur DDP sont estimées vers 510 nm ce qui est comparable à celles mesurées chez **DPP1** et provoquées par la transition HOMO-2→LUMO.

Finalement, l'étude des caractéristiques de transfert de charge, notamment sur les transitions aux plus grandes longueurs d'onde, permet d'obtenir des informations sur la distance et la densité d'électron transférée. En outre, les transitions estimées vers 608 et 646 qui font intervenir les orbitales HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 et HOMO $\rightarrow$ LUMO semblent, d'après les répartitions orbitalaires, promouvoir la densité électronique située initialement sur la PZn (HOMO et HOMO-1) vers la partie électro-attractrice située sur le DPP et la fonction d'ancrage (LUMO et LUMO+1). Ces transitions témoignent d'une nouvelle interaction résultant de la jonction entre les deux chromophores. Il en résulte un transfert de charge opérant sur une distance plus importante dans le cas de **D2** que dans celui de **D1** (3,56 *vs.* 1,61 Å) du fait que la densité électronique est également répartie sur la dianisylamine. En conséquence, il est probable que le déficit de charge succédant à l'injection soit majoritairement localisé sur la partie dianisylamine, c'est à dire la partie la plus éloignée du semi-conducteur, ce qui peut permettre de diminuer la vitesse de recombinaison. Cependant, cette transition implique une quantité d'électron ( $q_{CT}$ ) moins importante pour **D2** que pour **D1** (0,32 *vs.* 0,61) ce qui peut laisser présager d'une injection plus efficace dans le cas de **D1** par rapport à **D2**.

#### D) Spectroscopie UV-visible et d'émission de D1 et D2

Les spectres d'absorption des molécules **D1** et **D2** ont été enregistrés à température ambiante, en solution dans le dichlorométhane (Figure 19) et en phase immobilisée sur TiO<sub>2</sub> (Figure 20). Les valeurs des maxima d'absorption et d'émission ainsi que le gap optique des deux colorants ont été réunis dans le Tableau 5.



Figure 19. Spectres UV-visible (plein) et d'émission (tiret) des dyades **D1** (noir) et **D2** (rouge) en solution dans le dichlorométhane

Tableau 5. Données spectroscopiques de D1 et D2 dans le dichlorométhane à t.a.

Colorant	λ <sub>abs</sub> (nm)	λ <sub>ém</sub> (nm)	E <sup>opt</sup> (eV)
D1	422	652	1,90 <sup>a</sup>
	520		
	630		
D2	440	$ND^{c}$	1,67 <sup>b</sup>
	663		

<sup>a</sup> calculé avec l'Équation 1, <sup>b</sup> estimé à partir de la fin de l'absorption de la dernière bande, <sup>c</sup> non détectée

Les spectres des deux colorants présentent les bandes caractéristiques des chromophores qui les composent. Ainsi, les bandes situées à 420 nm (Soret) et 560 et 630 nm (bandes Q) pour **D1**, et 440 (Soret) et 663 nm (bandes Q) pour **D2** appartiennent à la porphyrine, alors que la bande autour de 520 nm est centrée majoritairement sur le DPP. Le décalage bathochrome entre les transitions de **D1** et celles de **D2** est certainement dû à l'effet électro-donneur de la dianisylamine, en accord avec les calculs et les données d'absorption électronique rapportées dans la littérature pour les porphyrines *push-pull.*<sup>38</sup>

La molécule **D1** est faiblement luminescente vers 652 nm, quelle que soit la longueur d'onde d'excitation, tandis que **D2** n'est pas fluorescente. Le caractère de transfert de charge de la bande d'absorption la moins énergétique est probablement à l'origine du déclin non radiatif de l'état excité. En outre, ceci est en accord avec les précédents publiés dans la littérature.<sup>66</sup>

Les spectres d'absorption UV-visible enregistrés sur  $TiO_2$  montrent un décalage vers les hautes longueurs d'onde, un élargissement ainsi qu'un « tassement » général des bandes d'absorption par rapport aux spectres enregistrés en solution (Figure 20). Ces observations sont révélatrices de l'agrégation des molécules lorsqu'elles sont immobilisées sur une surface. De même qu'en solution, le seuil d'absorption de **D2** (750 nm) est observé à de plus grandes longueurs d'onde que **D1** (700 nm). Ces seuils d'absorption sont cependant bien supérieurs à ceux mesurés pour les colorant **DPP1** et **DPP2**, démontrant l'avantage de la concaténation de ces derniers avec un chromophore porphyrine pour obtenir des photo-électrodes sensibles jusque dans le proche infrarouge.



Figure 20. a) Spectre d'absorption sur TiO<sub>2</sub> et b) LHE des cellules correspondant à 12 μm de TiO<sub>2</sub>, de **D1** (noir) et **D2** (rouge) enregistrés en présence (tiret) et sans (plein) cDCA

Par ailleurs, le colorant **D1** absorbe de façon homogène entre 350 et 650 nm tandis que pour sa part, **D2** présente un défaut d'absorption vers 600 nm. Ainsi, ces deux colorants présentent des caractéristiques optiques particulièrement prometteuses, mais différentes : dans le cas de **D1**, la couverture spectrale est constante mais limitée à 700 nm, alors que dans le cas de **D2**, des photons de longueur d'onde jusqu'à 750 nm sont susceptibles d'être collectés, avec cependant une perte significative de LHE à 600 nm (Figure 20-b).

En présence de cDCA, la densité optique des photo-électrodes fondé sur **D1** augmente légèrement, tandis qu'elle chute fortement dans le cas de **D2**. Cette différence peut être attribuée au plus grand encombrement de **D2**, fortement affecté par la présence de cDCA ce qui limite le nombre de mole de colorant greffé à la surface du SC.

## E) Étude électrochimique de D1 et D2 et calcul des enthalpies libres d'injection et de régénération

Les potentiels d'oxydation des colorants immobilisés sur électrode de  $TiO_2$  ont été mesurés par voltampérométrie impulsionnelle différentielle en utilisant la photoanode comme électrode de travail dans un montage à trois électrodes conventionnel (conditions en partie expérimentale). Les résultats sont regroupés dans le Tableau 6.

$TiO_2$								
Colorant	E <sup>opt</sup> (eV)	Dianysiamine	PZn	DPP	$\Delta G_{inj}$ (eV)	$\Delta G_{reg}$ (eV)		
D1	1,90	/	0,80	1,15	-0,40	-0,62		
D2	1,67	0,50	0,77	1,09	-0,47	-0,32		

Tableau 6. Potentiels d'oxydation (E<sup>ox</sup>) (V vs. ECS) et énergie de Gibbs (eV) des colorants D1 et D2 sur

Les molécules **D1** et **D2** possèdent des potentiels d'oxydation ( $E^{ox}$ ) communs que l'on mesure à *ca.* 0,8 et 1,1 V. Ces deux potentiels ont été respectivement attribués aux processus d'oxydation centrés sur la porphyrine de zinc et sur le DPP, conformément aux valeurs communément référencées dans la littérature.<sup>63</sup> Par ailleurs, le voltammogramme de **D2** présente un autre processus d'oxydation, dont le potentiel est plus anodique, mesuré à 0,50 V et attribué à l'oxydation de la fonction dianisylamine. L'attribution des potentiels d'oxydation  $E^{ox}$  est en accord avec les calculs quantiques : la HOMO de **D2** est majoritairement centrée sur la dianisylamine. De même, chez **D1**, la densité électronique de la HOMO est située sur la PZn. Ainsi, les calculs théoriques et les données expérimentales convergent vers l'hypothèse suivante : il est probable qu'après injection d'un électron dans le TiO<sub>2</sub>, la charge positive résultante se trouve localisée majoritairement vers le cœur porphyrine dans le cas de **D1**, et en grande partie sur le groupement dianisylamine pour **D2** (Figure 21). Ces informations sont capitales en ce qu'elles permettent de mieux appréhender l'ensemble des phénomènes photo-induits, et plus particulièrement la régénération du colorant chimisorbé.



Figure 21. Comparaison des potentiels d'oxydation de DPP1, D1 et D2 dans l'état fondamental et excité

Le calcul des enthalpies d'injection révèle des valeurs négatives caractéristiques de processus thermodynamiquement favorables, du même ordre de grandeur pour les deux molécules **D1** et **D2**. Par contre, l'enthalpie libre de régénération est beaucoup plus négative pour **D1** (-0,62 eV) que pour **D2** (-0,32 eV). Cette dernière valeur peut presque être considérée comme limitante pour un processus multiélectronique aussi complexe que la régénération du colorant oxydé par  $\Gamma$ .

#### F) Étude photovoltaïque des sensibilisateurs D1 et D2

Les études photovoltaïques ont été réalisées sur des cellules scellées, comportant une couche de 12  $\mu$ m d'épaisseur de nanoparticules de TiO<sub>2</sub>, surmontée d'une couche de 4  $\mu$ m de particules micrométriques diffusives. La contre-électrode se compose de nanoparticules de platine déposées sur une plaque de FTO. La cellule est complétée avec les électrolytes classiques **E1** ou **E2** (sans ou avec TBP).

Les deux paramètres étudiés sont l'influence du cDCA et de la TBP (Tableau 7).

ff J<sub>SC</sub> Voc η Entrée Colorant **cDCA** TBP (%) (%) (mA.cm<sup>-2</sup>) (mV) 1 585 12,39 72,8 5,27 sans sans 2 615 7,84 74.3 3,58 avec **D1** 3 555 12,88 72,7 5,19 sans avec 4 625 6,09 74,0 2,82 avec 5 565 3,90 71.0 1,58 sans sans 2,40 73,9 1,10 6 615 avec **D2** 5,50 7 605 76,6 2,55 sans avec 8 615 3,74 75,2 1,73 avec

 Tableau 7. Performances photovoltaïques des cellules teintées avec D1 et D2 sous éclairement AM1.5

 (100 mW.cm<sup>-2</sup>)

De prime abord, on constate que les performances du colorant **D1** sont largement supérieures à celles du colorant **D2**, quelles que soient les conditions employées. Un rendement significatif de 5,27% a été mesuré pour **D1** (entrée 1, Tableau 7), dû à un courant de court-circuit intense (12,4 mA.cm<sup>-2</sup>) et une tension de circuit ouvert convenable de 585 mV. Dans le cas le plus favorable (entrée 7, Tableau 7) la cellule fondée sur **D2** n'a pu délivrer qu'un courant faible de 5,5 mA.cm<sup>-2</sup> mais une tension intéressante de 605 mV proche de celle de **D1**.

On attribue le plus fort courant dans le cas de **D1** à une meilleure efficacité de collection  $(\eta_{coll})$ ou d'injection des charges  $(\Phi_{inj})$ . En effet, d'après les spectres UV-visibles enregistrés sur TiO<sub>2</sub> (Figure 20) et les spectres d'action (Figure 22), le LHE est trop similaire entre **D1** et **D2** pour être à l'origine des différences de performances. En outre, les spectres d'action en illustre parfaitement la similarité de zone photosensible de **D1** et **D2** mais avec des efficacités de conversion très inférieure dans le cas de **D2** (Figure 22).



Figure 22. Spectres IPCE des cellules teintées avec **DPP1** (bleu, entrée 3, Tableau 3), **D1** (noir, entrée 3, Tableau 7) et **D2** (rouge, entrée 7, Tableau 7)

Les enthalpies libres d'injection étant du même ordre de grandeur (Tableau 6) une des raisons les plus probables pour expliquer les différences de performances peut être les enthalpies libres de régénération  $\Delta G_{reg}$ , directement liées au rendement de collection de charges. En effet, dans le cas de **D1** le processus de régénération est bien plus favorable que dans **D2** (-0,62 *vs.* - 0,32 eV). Ainsi, une explication aux performances modestes de **D2** pourrait être une régénération difficile par manque d'exergonicité de la réaction. En outre, plusieurs études rapportent que le couple I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> n'est probablement pas directement responsable de la régénération des colorants, mais plutôt le couple I<sub>2</sub><sup>--</sup>/I<sup>-</sup>, dont le potentiel est plus cathodique (< 0,76 V), ce qui expliquerait la lenteur du processus de régénération.

D'autre part, à l'instar des cellules fondées sur les colorants **DPP1** et **DPP2**, lorsque de la TBP est ajoutée le courant de court-circuit chute du fait de la courbure de la BC du SC. L'injection électronique interfaciale est donc limitée probablement une nouvelle fois par manque d'exergonicité de la réaction d'injection d'électron. Pour sa part, le cDCA n'influe que très peu sur les performances de **D1** tout en améliorant le courant produit dans le cas des cellules teintées avec **D2**. Cette augmentation peut être attribuée à une meilleure passivation de la surface du SC ainsi qu'à un meilleur agencement des colorants induisant moins d'agrégats. Il est possible d'émettre l'hypothèse suivante : le colorant **D2**, stériquement plus encombré que **D1**, tendrait à laisser plus de zones vierges de colorant en surface du SC, zones propices à la recombinaison des électrons circulant dans la bande de conduction avec les ions  $I_3^-$ .

Enfin, la comparaison du spectre d'action de **D1** et de **DPP1**, révèle que l'amélioration des performances (5,19% *vs.* 4,47%) est due à l'accroissement de la zone photosensible qui s'étend sur une plage de longueurs d'onde jusqu'à 700 nm. Cet accroissement du LHE est lié à l'ajout de la porphyrine de zinc et plus particulièrement à la bande mesurée à 650 nm sur les spectres UV-visible. Cette même bande est par ailleurs retrouvée avec une intensité plus faible dans **D2**.

Ce résultat valide notre approche de combinaison de chromophores, tout en remarquant que les enthalpies d'injection et de recombinaison restent déterminantes au bon fonctionnement thermodynamique et cinétique de la cellule.

#### **G)** Conclusions

Cette partie décrit la synthèse et l'étude de deux nouveaux sensibilisateurs **D1** et **D2** élaborés à partir d'une brique DPP complétée par une porphyrine de zinc avec, dans le cas de **D2**, par une partie donneuse d'électron de type dianisylamine. Le rôle de ce groupement était de vectorialiser le transfert d'électron interfacial et d'accueillir la lacune électronique résultante, dans le but de diminuer la recombinaison des charges géminées.

Des performances supérieures à celles enregistrées pour **DPP1** ont ainsi pu être obtenues avec **D1** (5,27%), notamment grâce à une absorption plus importante dans les hautes longueurs d'onde. La contribution de la porphyrine à ces longueurs d'onde est clairement démontrée par les calculs des orbitales frontières et l'enregistrement des spectres UV-visible. Cependant, lorsque l'on ajoute un appendice 4,4'-diméthoxyamine donneur (cas de **D2**), les résultats de photoconversion chutent très fortement vraisemblablement dû à un processus de régénération du colorant photo-oxydé trop faiblement exergonique.

Par ailleurs, la  $V_{OC}$  semble avoir été affectée par l'ajout de la porphyrine (baisse de 70 mV par rapport au **DPP1**). On peut émettre l'hypothèse que le trou, dans ce cas probablement localisé sur la partie PZn (cas de **D1**), est sujet à plus de recombinaison que sur le DPP malgré une plus grande distance de séparation des charges, ou une encore d'une passivation moins

bonne de la surface du SC. Une optimisation de la porphyrine et du groupement donneur pourrait permettre d'envisager des performances supérieures pour ce motif PZn-DPP.

IV) Colorants bichromophores dicétopyrrolopyrrole-porphyrine conjugués : 2<sup>nde</sup> génération

#### **A) Introduction**

Lors de l'étude précédente, il a été montré que la combinaison d'un motif porphyrine de zinc et d'un DPP permet une amélioration des performances photovoltaïques et notamment par augmentation de la couverture spectrale (colorant **D1**). Cette amélioration a conduit à des  $J_{SC}$  plus importants, toutefois contrebalancés par une chute de la  $V_{OC}$  probablement due à une augmentation de la recombinaison entre le colorant oxydé et les électrons injectés dans le SC. De même, lorsque l'on ajoute un groupement 4,4'-diméthoxyphénylamine en position *méso* de PZn (cas de **D2**), les performances sont amoindries car la réaction de régénération du colorant photo-oxydé par  $\Gamma$  est trop peu exergonique.

Dans cette partie, il a été décidé de modifier la porphyrine en remplaçant les groupements mésityles par des 2,6-didodécoxyphényles (Figure 23). En effet, l'apport bénéfique des chaînes grasses alkyles/alkyloxys dans les porphyrines pour DSSC a été démontré à de nombreuses occasions.<sup>69-71</sup> Outre la solubilité, elles permettent de limiter l'agrégation et de retarder la recombinaison des charges. De plus, elles protégeraient le cœur porphyrine de zinc de l'assemblage électrostatique supposé avec  $I_3^-$  facilitant les recombinaisons entre celui-ci et les électrons dans le TiO<sub>2</sub>.<sup>49, 72</sup> Dans un souci d'optimisation, deux nouveaux synthons donneurs ont en plus été envisagés pour remplacer le dianisylamine : le méthoxyphényle (molécule **D3**) et le 3,6-dihexylcarbazole (molécule **D4**, Figure 23). Ces groupements ont pour objectif de donner un effet *push-pull*, dont les avantages ont été décrits ci-avant, tout en conservant un potentiel d'oxydation plus élevé que dans le cas **D2**, afin d'assurer une force motrice suffisante pour la régénération du colorant photo-oxydé par  $\Gamma$ .



Figure 23. Cibles bichromophores PZn-DPP de 2<sup>nde</sup> génération : D3 et D4

#### B) Synthèse des dyades D3 et D4

À l'instar des deux précédentes dyades **D1** et **D2** la synthèse de nos cibles s'est faite de façon convergente par création d'une liaison C-C entre PZn et le **DPP1** selon le schéma rétrosynthétique suivant.



Schéma 9. Rétrosynthèse des dyades D3 et D4

#### 1. Synthèse de la dyade D3

La synthèse de la porphyrine trans- $A_2B_2$  bromée **15** de départ a été réalisée selon les procédures de précédemment publiées.<sup>70</sup> De façon similaire à la synthèse de **D2**, la fonction alcyne est introduite sur une position *méso* du macrocycle par couplage de Sonogashira avec le triisopropylsilylacétylène (Schéma 10). Le zinc est ensuite enlevé de la cavité en milieu acide. Les réactions sont conduites dans des conditions classiques, issues de la littérature, permettant d'isoler la porphyrine **16** avec de bons rendements.



Schéma 10. Préparation de la porphyrine 16

Le fragment électro-donneur méthoxyphényle est ensuite introduit, en deux étapes, par iodation de la position *méso* restante puis par couplage de Suzuki-Miyaura (Schéma 11) après avoir métallée la porphyrine avec du zinc(II). Le couplage fonctionne de manière efficace en présence de palladium tetrakis(triphénylphosphine), d'hydroxyde de baryum dans un mélange de solvants polaires permettant d'homogénéiser le milieu. Le choix du groupement protecteur triisopropylsilyle (TIPS), à la place du TMS, se justifie par l'instabilité de ce dernier dans les conditions basiques aqueuses employées pour le couplage de Suzuki-Miyaura. De cette façon, l'alcyne silylé **18** est isolé avec un rendement de 72%.



Schéma 11. Préparation de la porphyrine 18

Enfin, la dyade **D3** est assemblée par déprotection du groupement TIPS au TBAF permettant de libérer l'alcyne vrai engagé directement dans un couplage alcynique de Heck en présence du ligand triphénylarsine (Schéma 12).<sup>60</sup>



Schéma 12. Synthèse de D3 par couplage alcynique de Heck

#### 2. Synthèse de la dyade **D4**

L'introduction du groupement carbazole sur la position *méso* de la porphyrine a été initialement été envisagée par couplage de Buchwald-Hartwig, mais après plusieurs échecs, celle-ci a été réalisée selon la méthode décrite par Chen (Schéma 13).<sup>73</sup>



Schéma 13. N-arylation du carbazole à la porphyrine 21

Le groupement 3,6-dihexylcarbazole (**20**) est ajouté sur la porphyrine de zinc **16**, préalablement zinguée, avec 33% de rendement en présence d'iode hypervalent et de tetrachloroaurate de potassium. La réaction procède sous atmosphère non-contrôlée selon des étapes d'oxydation-addition nucléophile-oxydation puis déprotonation.<sup>74</sup> Le mauvais rendement (33%) est surprenant, mais pourrait être toutefois dû à la nucléophilie modeste et à l'instabilité du carbazole **20** dans les conditions d'expérimentation.

Finalement, la dyade **D4** est préparée dans les mêmes conditions que **D3** à partir de l'alcyne **21** et de **DPP1** (Schéma 14).


Schéma 14. Synthèse de D4 par couplage alcynique de Heck

### C) Calculs TD-DFT sur D3 et D4

Des calculs quantiques de type TD-DFT ont été réalisés par le Professeur Denis Jacquemin (laboratoire CEISAM) sur le programme Gaussian09, sur les deux nouvelles dyades synthétisées. Ceux-ci ont notamment permis la détermination de paramètres tels que :

- le calcul de la différence de répartition de la densité de charge entre l'état fondamentale et excité, les principales transitions théoriques (λ), la distance du transfert de charge (d<sub>CT</sub>) associée aux transitions principales (en ångström) et la quantité d'électron (q<sub>CT</sub>) impliquée dans les transitions principales (en électron) (Figure 24),
- le moment dipolaire des molécules (en debye) :  $D3 : \mu = 10,2267 D ; D4 : \mu = 5,3763 D$
- le niveau relatif de la HOMO et LUMO de chaque molécule (en eV)
  D3 : HOMO = -6,06 eV, LUMO = -2,33 eV ;
  D4 : HOMO = -6,23 eV, LUMO = -2,36 eV.

Méthodes et bases de calcul :

- propriétés optiques : PCM(DCM)- CAMB3LYP/6-31+G(d)
- propriétés géométriques : PCM(DCM)- PBE0/6-31G(d)



 $\lambda$  (nm) = 608,83 ; d<sub>CT</sub> = 1,393 ; q<sub>CT</sub> = 0,385



 $\lambda$  (nm) = 606,62 ; d<sub>CT</sub> = 1,052 ; q<sub>CT</sub> = 0,320



Figure 24. Représentation, dans **D3** et **D4**, de la différence de densité électronique entre l'état fondamental et état excité (négative en violet et positive en cyan) associée aux principales transitions et leurs paramètres (les chaînes alkyles ont été remplacées par des méthyles pour simplifier les calculs)

Contrairement aux calculs quantiques présentés dans les deux parties précédentes, dans ce cas une nouvelle méthode a été développée pour permettre de visualiser, non plus les orbitales frontières, mais la répartition de la charge positive et négative résultant de la transition associée. Le caractère de transfert de charge est ainsi plus aisément mis en lumière.

À la différence de **D2** et hormis la transition à 384 nm dans **D3** (malheureusement située dans la partie UV), ni **D3** ni **D4** ne possède de caractéristique très marquées de transfert de charge. En effet, si la transition associée au DPP (estimée vers 510 nm) délocalise partiellement sa charge vers la fonction d'ancrage (comme précédemment observé avec **D1** par exemple) la partie PZn, elle, ne déplace que très peu sa densité vers l'unité DPP. Ainsi, les transitions à 610 nm (bande Q) et à 400 nm (bande de Soret) restent centrées sur le macrocycle et ne semblent pas être affectées par la présence des groupements électro-donneurs.

D'autre part, l'estimation des moments dipolaires indique que l'ajout du groupement carbazole provoque une baisse du moment dipolaire de la molécule ( $\approx 5,3$  D), par rapport à **D1** et **D2** ( $\approx 8,8$  D), probablement du fait de l'effet inductif de l'atome d'azote. Il est intéressant de

constater que, par contre, l'ajout du groupement méthoxyphényle dans **D3** conduit à une légère augmentation du dipôle ( $\approx 10,2$  D) qui se rapproche de celui précédemment évalué pour **DPP1** ( $\approx 10,4$  D).

Ces deux observations majeures laissent présager un caractère de transfert de charge très limité dans le cas des photons absorbés par la porphyrine de **D3** et **D4** ainsi qu'une  $V_{OC}$  amoindrie dans le cas de **D4**.

### D) Spectroscopie UV-Visible et d'émission de D3 et D4

Les spectres d'absorption et d'émission des molécules **D3** et **D4** ont été enregistrés à température ambiante, en solution dans le dichlorométhane (Figure 25) et à l'état solide, chimisorbées sur le TiO<sub>2</sub> (Figure 26). Les valeurs des maxima d'absorption et d'émission, les coefficients d'extinction molaires ainsi que le gap optique des deux colorants ont été réunis dans le Tableau 8.



Figure 25. Spectres d'absorption (plein) et d'émission (tiret) de **D3** (noir) et **D4** (rouge) dans le dichlorométhane

Tableau 8. Données spectroscopiques de D3 et D4				
Colorant	$\lambda_{\rm abs}$ / $\epsilon$	$\lambda_{\acute{e}m}$	$\mathbf{E_g^{opt}}^a$	
Color ant	$(nm / M^{-1}.cm^{-1})$	(nm)	(eV)	
D3	$432 / 10,7x10^4$	673	1,96	
	$526 / 2,7x10^4$			
	$630 / 2,5 x 10^4$			
<b>D4</b>	$444 / 13,7x10^4$	647	1,93	
	639 / 3,2 <b>x</b> 10 <sup>4</sup>			
0				

<sup>a</sup> calculé avec l'Équation 1

La molécule **D3** présente un spectre d'absorption proche de celui enregistré pour **D1** ce qui semble indiquer que les groupements didodécylphényles et méthoxyphényle n'affectent pas les caractéristiques électroniques par rapport aux substituants mésityles. À l'inverse pour **D4**, la bande Q (à 639 nm) est nettement moins décalée vers les hautes longueurs d'onde que celles de **D2** (à 663 nm), ce qui peut être imputé à un effet beaucoup moins donneur du carbazole sur la dianisylamine. Au final, les deux molécules présentent une absorption large, assez similaires et allant jusqu'à presque 700 nm.

Les deux molécules fluorescent faiblement respectivement à 673 et 647 nm et ce indépendamment de la longueur d'onde d'excitation. La forte différence de déplacement de Stockes entre **D3** et **D4** peut être due à un plus grand changement de structure de l'état excité, induit par une plus grande proportion au transfert de charge pour **D3** que **D4**. Une fois encore cette observation plutôt contre-intuitive, en accords avec les calculs, semblent indiquer que le carbazole est moins efficace que le méthoxyphényle dans le transfert de charge.

Dans le cas des spectres enregistrés sur TiO<sub>2</sub>, **D3** montre assez peu de différence en présence ou non de cDCA. À l'instar de **D1**, le colorant ne semble pas s'agréger sur le TiO<sub>2</sub> et le LHE n'est pas fortement affecté par la présence du co-adsorbant. La présence du carbazole dans **D4** conduit à une quantité moins importante de colorant chimisorbé, amplifié dans le cas d'ajout de cDCA, comme en témoigne la densité optique sur la bande Q à 630 nm et sur le DPP à 525 nm. En conséquence, les courbes LHE correspondant aux cellules photovoltaïques montrent que le LHE est presque optimal de 400 à 700 nm dans chaque cas, exception faite de **D4** qui, en présence de cDCA, présente un défaut d'absorption à partir de 500 nm (Figure 26-b).



Figure 26. a) Spectres d'absorption sur  $TiO_2$  et b) LHE des cellules correspondant à 12 µm de  $TiO_2$ , de **D3** (noir) et **D4** (rouge) enregistrés en présence (tiret) et sans (plein) cDCA,

### E) Étude électrochimique de D3 et D4 et calcul des enthalpies libres d'injection et de régénération

Les potentiels d'oxydation des colorants immobilisés sur électrode de  $TiO_2$  ont été mesurés par voltampérométrie impulsionnelle différentielle en utilisant la photoanode comme électrode de travail dans un montage à trois électrodes conventionnel (conditions en partie expérimentale). Les résultats sont regroupés dans le Tableau 9.

			$IiO_2$			
Colorant	E <sup>opt</sup> (eV)	PZn	Carbazole	DPP	$\Delta G_{inj}^{a}$ (eV)	$\Delta G_{reg}^{b}$ (eV)
D3	1,96	0,77	/	1,15	-0,49	-0,59
D4	1,93	0,80	0,98	1,19	-0,43	-0,62

Tableau 9. Potentiels d'oxydation  $(E^{ox})$  (V vs. ECS) et énergies de Gibbs (eV) des colorants D3 et D4 sur

<sup>a</sup> calculé avec l'Équation 2 ; <sup>b</sup> calculé avec l'Équation 4

L'étude électrochimique révèle que les deux molécules ont des potentiels d'oxydations très proche, dont la première oxydation est centrée sur la porphyrine de zinc vers 0,8 V. Cette attribution est en accord avec celles mesurées pour les dyades **D1** et **D2** (Tableau 6). Le DPP semble également être oxydé à des potentiels similaires à ceux précédemment reporté, à environ 1,2 V, tandis que le carbazole dans **D4** présente une oxydation intermédiaire à 0,98 V. Il convient de remarquer que le carbazole ne sera pas l'accepteur final de trou après l'injection du fait de son potentiel d'oxydation plus anodique que celui de la porphyrine de zinc. De ce fait, et comme pour **D1** et **D3**, la charge positive devrait être localisée essentiellement sur la porphyrine de zinc. Ainsi, à la différence de **D2**, le processus de régénération ne devrait pas être limitant dans le cas de ces deux nouvelles dyades. Enfin, les enthalpies d'injection témoignent de processus thermodynamiquement autorisés, du même ordre de grandeur que celles de **D1** et **D2**.



Figure 27. Comparaison des potentiels d'oxydation de **DPP1**, **D1**, **D2**, **D3** et **D4** dans l'état fondamental et excité

### F) Étude photovoltaïque des sensibilisateurs D3 et D4

Les études photovoltaïques ont été réalisées sur des cellules scellées, comportant une couche de 12  $\mu$ m d'épaisseur de nanoparticules de TiO<sub>2</sub>, surmontée d'une couche de 4  $\mu$ m de particules micrométriques diffusives. La contre-électrode se compose de nanoparticules de platine déposées sur une plaque de FTO. La cellule est complétée avec les électrolytes classiques **E1** ou **E2** (sans ou avec TBP). Les influences du cDCA et de la TBP, ont une nouvelle fois été testées sur les colorants **D3** et **D4** (Tableau 10).

$(100 mw.cm^2)$							
Entrée	Colorant	cDCA	TBP	V <sub>OC</sub> (mV)	J <sub>SC</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	ff (%)	η (%)
1		6000	sans	595	10,66	73,2	4,64
2	D2	sans	avec	645	8,10	76,4	3,99
3	D3 -	01/00	sans	625	17,70	69,8	7,70
4		avec	avec	635	12,90	74,6	6,10
5		6006	sans	495	6,91	72,6	2,48
6	D4	sans	avec	605	5,23	74,8	2,37
7	D4	01/00	sans	525	9,11	69,8	3,40
8		avec	avec	615	5,22	74,3	2,39
9	N719	sans	sans	645	21,31	63,6	8,75

Tableau 10. Performances photovoltaïques des cellules teintées avec D3 et D4 sous éclairement AM1.5

Les cellules photovoltaïques teintées avec le sensibilisateur **D3** (possédant un groupement méthoxyphényle) ont démontré des propriétés de photo-conversion élevées avec un rendement atteignant 7,70% (entrée 3, Tableau 10) pour un  $J_{SC}$  fort, de 17,7 mA.cm<sup>-2</sup> et une  $V_{OC}$  intéressante de 625 mV. Ainsi, l'introduction des chaînes grasses et l'ajout d'un groupement légèrement donneur ont permis d'augmenter les performances par rapport à **D1** (5,27%). En outre, la  $V_{OC}$  et le  $J_{SC}$  sont fortement accrus, ce qui peut être attribué à une baisse des recombinaisons du fait des chaînes grasses. Les spectres d'action illustrent explicitement le fait que l'augmentation des performances entre **D1** et **D3** n'est pas due à une amélioration de la couverture spectrale mais plutôt à un fonctionnement plus efficace du colorant **D3** sur une plage homogène de longueurs d'onde (Figure 28).



Figure 28. Spectres IPCE des cellules teintées avec **DPP1** (bleu, entrée 3, Tableau 3), **D1** (noir, tiret, entrée 3, Tableau 7), **D3** (noir, pleine, entrée 3, Tableau 10) et **D4** (rouge, entrée 7, Tableau 10)

Malgré des propriétés d'absorptions et électrochimiques très proches de celles de **D3**, les performances de **D4** sont modestes, en premier lieu limitées par une faible V<sub>OC</sub>. Ceci peut s'expliquer par le faible moment dipolaire de la molécule, par rapport aux autres dyades, provoquant une courbure moins forte de la BC du SC (Figure 29). L'encombrement stérique peut également en être la cause, induisant un moins bon agencement de la surface du SC, ce qui laisse de nombreux sites vacants accessibles au  $I_3^-$  conduisant à des recombinaisons avec les électrons dans le SC.



Figure 29. Comparaison des dipôles calculés des colorants à base de DPP étudiés dans ce chapitre

Par ailleurs, le courant plus faible mesuré avec **D4** peut être imputé à un très faible caractère de transfert de charge du carbazole, dont le doublet non-liant est engagé dans l'aromaticité du cycle et rend difficile le déplacement de la charge vers la PZn ce qui diminue l'efficacité d'injection. De plus, bien qu'insuffisant pour expliquer la différence de performances, le défaut de LHE à partir de 500 nm (Figure 26-b) contribue certainement au plus faibles courant énergétique avec **D4** par rapport à celui de **D3**. Des couches de TiO<sub>2</sub> plus épaisses pourraient dans ce cas permettre d'accroitre les performances de **D4** sous réserve que le taux de recombinaisons ne contrebalance pas l'amélioration du LHE.

Enfin, comme lors des études précédentes, l'ajout de TBP provoque une chute de performances photovoltaïques causée par une baisse considérable des  $J_{SC}$ . Le rendement quantique d'injection est probablement diminué suite à la courbure de la bande de conduction en raison d'une faible exergonicité de la réaction. Pour sa part, l'ajout de cDCA contribue à améliorer fortement les performances et principalement le courant par diminution des agrégats.

### **G)** Conclusions

Dans cette partie la synthèse et l'étude de deux nouvelles molécules a permis d'atteindre un rendement de photo-conversion honorable de 7,70% avec **D3** qui se rapproche des performances de **N719** utilisé à titre de comparaison (Tableau 10). En effet, l'ajout des chaînes grasses sur les groupements *méso* des PZn a conduit à une amélioration très significative des performances par rapport à **D1** en augmentant la V<sub>OC</sub> et le  $J_{SC}$ .

Les groupements électro-donneurs choisis méthoxyphényle et carbazole donnent des performances photovoltaïques très différentes. Si le méthoxyphényle contribue à des performances élevées le carbazole, pour sa part, les fait chuter fortement. On explique cette baisse de rendement par une diminution du moment dipolaire de la molécule, affectant la  $V_{OC}$ , ainsi que provoquant un encombrement stérique faisant chuter le LHE et le courant débitée par la cellule.

### V)Conclusions du chapitre et perspectives

L'objectif de ce chapitre était de parvenir à des performances photovoltaïques élevées à partir d'un colorant organique unique possédant un spectre d'absorption panchromatique. La famille des DPP en tant que composés peu explorés et potentiellement adapté pour cette application a été choisie comme clé de voute de ce système.

Ainsi, dans un premier temps, il a été constaté des performances prometteuses avec un motif DPP « simple ». Ce dernier a permis d'atteindre un rendement de photo-conversion de 4,47%, toutefois restreint par une plage d'absorption limitée au-dessous de 600 nm.

Ce système a par la suite été optimisé par l'ajout d'un chromophore porphyrine de zinc permettant une collection des photons jusqu'à 700 nm. De cette façon, les performances ont été poussées jusqu'à 5,27% avec la dyade **D1**. Ce motif bichromophore a fait l'objet de plusieurs tentatives d'optimisations, notamment en cherchant à accroître sa propension au transfert de charge mais également en tentant de diminuer les recombinaisons au sein de la cellule. Dans ce dernier cas, nous sommes parvenus à réaliser un colorant permettant une conversion efficace de la lumière avec jusqu'à 7,70% de rendement de photo-conversion. Ainsi, le système **D3** fournit un courant de court-circuit de plus de 17 mA.cm<sup>2</sup> pour une V<sub>OC</sub> honorable de 625 mV pour un colorant organique. Ce résultat démontre la validité de notre démarche partant d'une molécule simple, optimisée jusqu'à des rendements approchant ceux des complexes de ruthénium dans nos conditions.

Toutefois, une des limitations du motif DPP sélectionné est son potentiel d'oxydation dans l'état excité trop proche de la BC du TiO<sub>2</sub>, qui prohibe l'emploi de TBP et de ce fait limite la  $V_{OC}$  de la cellule.

Par ailleurs, les efforts pour amplifier le caractère *push-pull* de la structure par introduction de groupements électro-donneurs se sont révélés infructueux notamment dans la dyade **D2**, en raison d'une réaction de régénération difficile et, dans le cas de **D4**, du pouvoir électro-donneur limité combiné à faible moment dipolaire. Ces résultats décevants mettent cependant en évidence

les différents paramètres thermodynamiques, cinétiques, stériques ou encore électroniques qu'il faut optimiser lors de la conception de sensibilisateurs efficaces.

Néanmoins, d'autres cibles sont envisageables et pourraient permettre d'améliorer encore la production d'électricité avec le colorant DPP. Ainsi, une optimisation potentielle de la structure consisterait en l'introduction d'un groupement plus donneur que le méthoxyphényle et dont le potentiel d'oxydation serait légèrement plus cathodique que celui de la porphyrine de zinc afin d'améliorer la durée de vie de l'état à charges séparées. Une attention particulière devra cependant être portée aux enthalpies de régénération probablement très déterminantes pour obtenir des conversions plus élevées. À titre indicatif, on peut citer les groupements du type diphénylamine, éthynyldiméthylaniline ou encore indoline comme donneurs potentiels, ayant par ailleurs démontrés des performances intéressantes dans ce rôle (Figure 30).<sup>22, 39, 70</sup>



Figure 30. Groupements donneurs potentiels a) diphénylamine b) éthynyldiméthylphénylamine c) indoline

Ce dernier groupement a ainsi été employé très récemment comme partie donneuse d'électron dans la conception d'un DPP *push-pull* **YCD01** atteignant un rendement de photo-conversion comparable à **D3** et soulignant encore le potentiel de ce type de sensibilisateur (Figure 31).



Figure 31. Structure chimiques du colorant YCD01

### VI) Références

- 1. Ooyama, Y.; Harima, Y., ChemPhysChem 2012, 10.1002/cphc.201200218
- 2. Bessho, T.; Zakeeruddin, S. M.; Yeh, C.-Y.; Diau, E. W.-G.; Graetzel, M., Angew. Chem., Int. Ed. 2010, 49, 6646-6649.
- 3. Kimura, M.; Nomoto, H.; Masaki, N.; Mori, S., Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 4371-4374.
- 4. Kumaresan, D.; Thummel, R. P.; Bura, T.; Ulrich, G.; Ziessel, R., *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6335-6339.
- Ito, S.; Miura, H.; Uchida, S.; Takata, M.; Sumioka, K.; Liska, P.; Comte, P.; Pechy, P.; Gratzel, M., Chem. Commun. 2008, 5194-5196.
- 6. Shi, Y.; Hill, R. B. M.; Yum, J.-H.; Dualeh, A.; Barlow, S.; Grätzel, M.; Marder, S. R.; Nazeeruddin, M. K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6619-6621.
- 7. Li, C.; Yum, J.-H.; Moon, S.-J.; Herrmann, A.; Eickemeyer, F.; Pschirer, N. G.; Erk, P.; Schöneboom, J.; Müllen, K.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K., *ChemSusChem* **2008**, *1*, 615-618.
- 8. Zeng, W.; Cao, Y.; Bai, Y.; Wang, Y.; Shi, Y.; Zhang, M.; Wang, F.; Pan, C.; Wang, P., *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1915-1925.
- 9. Péchy, P.; Renouard, T.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Liska, P.; Cevey, L.; Costa, E.; Shklover, V.; Spiccia, L.; Deacon, G. B.; Bignozzi, C. A.; Grätzel, M., J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 1613-1624.
- 10. Otaka, H.; Kira, M.; Yano, K.; Ito, S.; Mitekura, H.; Kawata, T.; Matsui, F., J. Photochem. Photobiol., A **2004**, 164, 67-73.
- 11. Wróbel, D.; Boguta, A.; Ion, R. M., J. Photochem. Photobiol., A 2001, 138, 7-22.
- 12. Zhao, W.; Jun Hou, Y.; Song Wang, X.; Wen Zhang, B.; Cao, Y.; Yang, R.; Bo Wang, W.; Rui Xiao, X., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1999**, *58*, 173-183.
- 13. Ogura, R. Y.; Nakane, S.; Morooka, M.; Orihashi, M.; Suzuki, Y.; Noda, K., *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 073308-3.
- 14. Ozawa, H.; Shimizu, R.; Arakawa, H., *RSC Advances* **2012**, *2*, 3198-3200.
- Holliman, P. J.; Mohsen, M.; Connell, A.; Davies, M. L.; Al-Salihi, K.; Pitak, M. B.; Tizzard, G. J.; Coles, S. J.; Harrington, R. W.; Clegg, W.; Serpa, C.; Fontes, O. H.; Charbonneau, C.; Carnie, M. J., *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 13318-13327.
- 16. Sayama, K.; Tsukagoshi, S.; Mori, T.; Hara, K.; Ohga, Y.; Shinpou, A.; Abe, Y.; Suga, S.; Arakawa, H., Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2003, 80, 47-71.
- 17. Perera, V. P. S.; Pitigala, P. K. D. D. P.; Senevirathne, M. K. I.; Tennakone, K., Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2005, 85, 91-98.
- 18. Chen, Y.; Zeng, Z.; Li, C.; Wang, W.; Wang, X.; Zhang, B., New J. Chem. 2005, 29, 773-776.
- 19. Ehret, A.; Stuhl, L.; Spitler, M. T., J. Phys. Chem. B 2001, 105, 9960-9965.
- 20. Choi, H.; Kim, S.; Kang, S. O.; Ko, J.; Kang, M.-S.; Clifford, J. N.; Forneli, A.; Palomares, E.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8259-8263.
- 21. Clifford, J. N.; Palomares, E.; Nazeeruddin, M. K.; Thampi, R.; Grätzel, M.; Durrant, J. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5670-5671.
- 22. Yella, A.; Lee, H.-W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diau, E. W.-G.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M., *Science* **2011**, *334*, 629-634.
- 23. Warnan, J.; Favereau, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Jacquemin, D.; Odobel, F., J. Photochem. Photobiol., A 2011, 226, 9-15.
- 24. K. Nazeeruddin, M.; Pechy, P.; Gratzel, M., Chem. Commun. 1997, 1705-1706.
- 25. Lee, C.-W.; Lu, H.-P.; Reddy, N. M.; Lee, H.-W.; Diau, E. W.-G.; Yeh, C.-Y., Dyes and Pigments 2011, 91, 317-323.
- 26. Liu, Y.; Lin, H.; Dy, J. T.; Tamaki, K.; Nakazaki, J.; Nakayama, D.; Uchida, S.; Kubo, T.; Segawa, H., *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4010-4012.
- 27. Shediac, R.; Gray, M. H. B.; Uyeda, H. T.; Johnson, R. C.; Hupp, J. T.; Angiolillo, P. J.; Therien, M. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7017-7033.
- 28. Guo, F.; Qu, S.; Wu, W.; Li, J.; Ying, W.; Hua, J., Synth. Met. 2010, 160, 1767-1773.
- 29. Qu, S.; Wu, W.; Hua, J.; Kong, C.; Long, Y.; Tian, H., J. Phys. Chem. C 2010, 114, 1343-1349.
- 30. Kanimozhi, C.; Balraju, P.; Sharma, G. D.; Patil, S., J. Phys. Chem. C 2010, 114, 3287-3291.
- 31. Hao, Z.; Iqbal, A., Chem. Soc. Rev. 1997, 26, 203-213.

- 32. Farnum, D. G.; Mehta, G.; Moore, G. G. I.; Siegal, F. P., *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 2549-2552.
- 33. Qu, S.; Tian, H., Chem. Commun. 2012, 48, 3039-3051.
- 34. Jiang, Y.; Wang, Y.; Hua, J.; Qu, S.; Qian, S.; Tian, H., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2009, 47, 4400-4408.
- 35. Qiao, Z.; Xu, Y.; Lin, S.; Peng, J.; Cao, D., Synth. Met. 2010, 160, 1544-1550.
- 36. Tantiwiwat, M.; Tamayo, A.; Luu, N.; Dang, X.-D.; Nguyen, T.-Q., *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17402-17407.
- 37. Qu, S.; Wang, B.; Guo, F.; Li, J.; Wu, W.; Kong, C.; Long, Y.; Hua, J., *Dyes and Pigments* **2012**, *92*, 1384-1393.
- 38. Hablot, D.; Islam, A.; Han, L.; Ziessel, R., ChemPlusChem 2012, 77, 462-469.
- 39. Qu, S.; Qin, C.; Islam, A.; Wu, Y.; Zhu, W.; Hua, J.; Tian, H.; Han, L., *Chem. Commun.* **2012**, 48, 6972-6974.
- 40. Warnan, J.; Favereau, L.; Meslin, F.; Severac, M.; Blart, E.; Pellegrin, Y.; Jacquemin, D.; Odobel, F., *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1568-1577.
- 41. Baskin, J. S.; Yu, H.-Z.; Zewail, A. H., J. Phys. Chem. A 2002, 106, 9837-9844.
- 42. Yu, H.-Z.; Baskin, J. S.; Zewail, A. H., J. Phys. Chem. A 2002, 106, 9845-9854.
- 43. Gouterman, M., J. Chem. Phys. 1959, 30, 1139-1161.
- 44. Iqbal, A.; Jost, M.; Kirchmayr, R.; Pfenninger, J.; Rochat, A.; Wallquist, O., *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1988**, *97*, 615-644.
- 45. Cao, D.; Liu, Q.; Zeng, W.; Han, S.; Peng, J.; Liu, S., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2006, 44, 2395-2405.
- 46. Guo, E. Q.; Ren, P. H.; Zhang, Y. L.; Zhang, H. C.; Yang, W. J., Chem. Commun. 2009, 5859-5861.
- 47. Tian, H.; Yang, X.; Chen, R.; Zhang, R.; Hagfeldt, A.; Sun, L., J. Phys. Chem. C 2008, 112, 11023-11033.
- 48. Wiberg, J.; Marinado, T.; Hagberg, D. P.; Sun, L.; Hagfeldt, A.; Albinsson, B., *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3881-3886.
- 49. Kasha, M., Radiat. Res. 1963, 20, 55-71.
- 50. Neale, N. R.; Kopidakis, N.; van de Lagemaat, J.; Grätzel, M.; Frank, A. J., *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23183-23189.
- 51. Lim, J.; Kwon, Y. S.; Park, T., Chem. Commun. 2011, 47, 4147-4149.
- 52. Zhang, Z.; Zakeeruddin, S. M.; O'Regan, B. C.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M., *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 21818-21824.
- 53. Zhang, Z.; Evans, N.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M., J. Phys. Chem. C 2007, 111, 398-403.
- 54. Peng, B.; Yang, S.; Li, L.; Cheng, F.; Chen, J., J. Chem. Phys. 2010, 132, 034305-9.
- 55. Liang, Y.; Peng, B.; Chen, J., J. Phys. Chem. C 2010, 114, 10992-10998.
- 56. Kusama, H.; Konishi, Y.; Sugihara, H.; Arakawa, H., Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2003, 80, 167-179.
- 57. Boschloo, G.; Häggman, L.; Hagfeldt, A., J. Phys. Chem. B 2006, 110, 13144-13150.
- 58. Zhang, S.; Yang, X.; Zhang, K.; Chen, H.; Yanagida, M.; Han, L., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 19310-19313.
- 59. Dieck, H. A.; Heck, F. R., J. Organomet. Chem. 1975, 93, 259-263.
- 60. Ljungdahl, T.; Pettersson, K.; Albinsson, B.; Mårtensson, J., J. Org. Chem. 2006, 71, 1677-1687.
- 61. García-Melchor, M.; Pacheco, M. C.; Nájera, C.; Lledós, A.; Ujaque, G., ACS Catalysis 2011, 2, 135-144.
- 62. Yu, L.; Muthukumaran, K.; Sazanovich, I. V.; Kirmaier, C.; Hindin, E.; Diers, J. R.; Boyle, P. D.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6629-6647.
- 63. Lee, C.-W.; Lu, H.-P.; Lan, C.-M.; Huang, Y.-L.; Liang, Y.-R.; Yen, W.-N.; Liu, Y.-C.; Lin, Y.-S.; Diau, E. W.-G.; Yeh, C.-Y., *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1403-1412.
- 64. Hartwig, J. F., Acc. Chem. Res. 1998, 31, 852-860.
- 65. Wagner, R. W.; Johnson, T. E.; Li, F.; Lindsey, J. S., J. Org. Chem. 1995, 60, 5266-5273.
- 66. Hsieh, C.-P.; Lu, H.-P.; Chiu, C.-L.; Lee, C.-W.; Chuang, S.-H.; Mai, C.-L.; Yen, W.-N.; Hsu, S.-J.; Diau, E. W.-G.; Yeh, C.-Y., *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1127-1134.
- 67. Duffy, N. W.; Peter, L. M.; Rajapakse, R. M. G.; Wijayantha, K. G. U., J. Phys. Chem. B 2000, 104, 8916-8919.

- 68. Boschloo, G.; Hagfeldt, A., Acc. Chem. Res. 2009, 42, 1819-1826.
- 69. Wang, C.-L.; Lan, C.-M.; Hong, S.-H.; Wang, Y.-F.; Pan, T.-Y.; Chang, C.-W.; Kuo, H.-H.; Kuo, M.-Y.; Diau, E. W.-G.; Lin, C.-Y., *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6933-6940.
- 70. Chang, Y.-C.; Wang, C.-L.; Pan, T.-Y.; Hong, S.-H.; Lan, C.-M.; Kuo, H.-H.; Lo, C.-F.; Hsu, H.-Y.; Lin, C.-Y.; Diau, E. W.-G., *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8910-8912.
- 71. Splan, K. E.; Hupp, J. T., *Langmuir* **2004**, *20*, 10560-10566.
- 72. Mozer, A. J.; Wagner, P.; Officer, D. L.; Wallace, G. G.; Campbell, W. M.; Miyashita, M.; Sunahara, K.; Mori, S., *Chem. Commun.* **2008**, 4741-4743.
- 73. Shen, D.-M.; Liu, C.; Chen, X.-G.; Chen, Q.-Y., J. Org. Chem. 2008, 74, 206-211.
- 74. Smith, K. M.; Barnett, G. H.; Evans, B.; Martynenko, Z., J. Am. Chem. Soc. 1979, 101, 5953-5961.

## Chapitre 3 : COLORANTS MULTICHROMOPHORES UTILISANT L'EFFET D'ANTENNE POUR DSSC

Le travail développé dans ce chapitre concerne la synthèse et la caractérisation de systèmes multichromophores permettant d'augmenter l'efficacité de collection des photons. L'objectif est de mettre en œuvre l'effet d'antenne, c'est-à-dire le transfert d'énergie entre chromophores jusqu'à un accepteur final, pour élargir la couverture spectrale des sensibilisateurs dans les DSSCs et donc leur rendement de photo-conversion.

### I) Introduction sur l'effet d'antenne

### A) L'origine : les complexes d'antenne des photosystèmes

L'effet d'antenne, ou la capacité à accroître la collection de la lumière par association de plusieurs colorants absorbant et transférant l'énergie incidente à un accepteur final, trouve son origine ainsi qu'une expression élégante et efficace, au sein des organismes photosynthétiques naturels.<sup>1, 2</sup>

Ainsi, l'absorption de la lumière, étape initiale et primordiale des processus photosynthétiques, est réalisée par des protéines antennes, ou complexes d'antenne photocollecteurs (en anglais *Light Harvesting Complex*, LHC), situés dans la membrane des thylacoïdes au cœur des chloroplastes ou encore, sur la membrane interne des bactéries photosynthétiques. Leur rôle est de capter, puis de transférer l'énergie incidente jusqu'au centre réactionnel photosynthétique (CRP) où l'énergie photonique est convertie en énergie chimique. En somme ces antennes agissent comme un entonnoir à photons, concentrant et véhiculant l'énergie incidente là où elle sera utilisée pour initier la séparation de charge. En effet, malgré son rôle déterminant et déclencheur des processus d'oxydo-réduction de la photosynthèse, le CRP n'absorbe intrinsèquement que très peu de photons. La Nature a donc comblé cette carence d'énergie en lui associant des collecteurs sensibles à une gamme plus étendue du spectre visible.

L'élucidation de la structure cristallographique d'un des LHC, le LH2, de la bactérie pourpre *Rhodopseudomonas acidophila*, par Mc Dermott et *al.*, a permis de connaitre la composition précise et surtout l'organisation spatiale des colorants qui le constituent (Figure 1).<sup>1, 3, 4</sup>



Figure 1. (a) Structure de l'antenne collectrice LH2 de R. acidophila contenant un cycle de 18 bactériochlorophylles a Bchl.850 (en rouge), un cycle de 9 bactériochlorophylles a Bchl.800 (en jaune) et un cycle central de 9 caroténoïdes (en bleu) ; (b) diagramme énergétique indiquant les transferts d'énergie opérant dans le LH2 et leurs cinétiques

La structure révèle que ces complexes se composent majoritairement de caroténoïdes (en bleu Figure 1-a) et de bactériochlorophylles a, B800 et B850 (en référence à leur longueur d'onde d'absorption). La différence d'absorption de ces deux bactériochlorines de magnésium provient de leur environnement ; ainsi les B800 se comportent tels des monomères contenus dans une poche hydrophile (en orange Figure 1-a), alors que les B850 se trouvent dans un environnement hydrophobe, et sont organisées en une spirale où règne un fort couplage excitonique du fait d'interactions  $\pi$  (en rouge Figure 1-a).

L'organisation et la complémentarité des longueurs d'onde des colorants de ce complexe conduisent à des transferts d'énergie intermoléculaires extrêmement rapides qui conduisent, *in* 

*fine*, l'énergie sur l'accepteur final, le cycle de B850 (Figure 1-b). L'énergie collectée (dans le LH2) est ensuite transférée très rapidement (*ca.* 3 ps) à un complexe d'antennes secondaire absorbant à 880 nm, le LH1, plus gros, et composé de 32 bactériochlorophylles arrangées en spirale autour du CRP (Figure 2).<sup>5</sup> Enfin, le LH1 transfert son énergie au CRP (*ca.* 35 ps) et plus précisément à la paire spéciale composée de deux bactériochlorophylles.



Figure 2. Représentation schématique des transferts d'énergie entre les complexes d'antennes LH2, LH1 et le centre réactionnel (RC) des bactéries photosynthétiques<sup>4</sup>

La paire spéciale, excitée, a ensuite le rôle primordial de déclencheur des processus d'oxydoréduction du centre réactionnel photosynthétique permettant de réaliser la photosynthèse. En effet, dans le photosystème II des plantes vertes et après avoir reçu l'énergie des LHC, la paire spéciale (alors excitée) transfert un électron à un accepteur primaire d'électron pour, après plusieurs autres déplacements d'électrons, provoquer la réduction du  $CO_2$  en matière organique. Pour sa part la lacune générée sur la paire spéciale est transférée, *via* des accepteurs de trous, à un complexe de manganèse où a lieu l'oxydation de l'eau en oxygène.

En résumé la Nature, confrontée au problème de l'absorption efficace de la lumière solaire, a mis en place une stratégie consistant à multiplier les photo-collecteurs, qui absorbent sur une large plage de longueurs d'onde, puis à les agencer de façon à pouvoir acheminer l'énergie récoltée là où elle est transformée en énergie chimique. La clef de ce système réside dans le fait que l'énergie photonique est efficacement collectée par environ 200 pigments puis concentrée vers un accepteur unique grâce à un phénomène photophysique le transfert d'énergie électronique.

### B) Le transfert d'énergie électronique

Le transfert d'énergie électronique (en anglais *Electronic Energy Transfer*, EET) est un phénomène photophysique au cours duquel un état électroniquement excité se désactive en transférant son énergie à une autre entité chimique (accepteur d'énergie) en provoquant son excitation. On en différencie plusieurs mécanismes qui peuvent survenir selon les conditions ; ils reposent cependant sur un même principe, à savoir un chromophore donneur d'énergie excité (D\*) se désactivant vers un accepteur (A) menant à la formation de A\*, dans le respect de la règle de conservation de l'énergie (1).

$$D^* + A \rightarrow D + A^* \quad (1)$$

• Le plus intuitif de ces mécanismes est le transfert d'énergie radiatif, où la luminescence d'un donneur émetteur est absorbée par un accepteur. Ce processus est rarement rencontré entre

autre du fait de la nécessité d'avoir un donneur extrêmement luminescent et d'opérer à forte concentration en accepteur.

• Les deux autres transferts sont non-radiatifs et opèrent généralement (mais pas nécessairement) dans le cas de système donneur-accepteur chimiquement reliés. On distingue ainsi le mécanisme dit de Förster (coulombien) et le mécanisme dit de Dexter (de double échange d'énergie), dont les caractéristiques seront détaillées dans les paragraphes suivants.

### 1. Le mécanisme coulombien dit de Förster

Le mécanisme coulombien, autrement appelé de résonance ou encore de Förster (en anglais *Förster Resonance Energy Transfer*, FRET), observé par J. et F. Perrin puis décrit par T. Förster en 1948, résulte d'une interaction dipôle-dipôle entre un donneur à l'état excité et un accepteur.<sup>6</sup>, <sup>7</sup> Le donneur d'énergie à l'état excité (D\*) se comporte comme un dipôle oscillant qui, par résonance avec l'accepteur, se désactive en provoquant l'excitation de l'accepteur (Figure 3).



Figure 3. Transfert d'énergie selon le mécanisme de Förster.

L'interaction coulombienne à l'œuvre dans ce transfert agit à travers l'espace et possiblement sur des distances importantes, ce qui conduit fréquemment à qualifier le FRET de transfert de « longues distances ». On l'oppose ainsi au mécanisme de Dexter (voir ci-dessous), limité par le recouvrement orbitalaire, efficace généralement sur de courtes distances.

L'efficacité ( $\varphi_F$ ) et la constant cinétique ( $k_F$ ) du FRET sont régis par de nombreux facteurs allant des propriétés physicochimiques intrinsèques de D et de A, de la disposition spatiale des chromophores l'un par rapport à l'autre, jusqu'aux paramètres environnementaux.

• Ainsi, selon l'Équation 1, l'efficacité ( $\varphi_F$ ) du transfert est inversement proportionnelle à la puissance six de la distance entre la position du vecteur du donneur ( $r_D$ ) et celle de l'accepteur ( $r_A$ ). L'augmentation de la distance séparant les deux entités entraîne donc inévitablement la chute de l'efficacité du transfert d'énergie.

$$\varphi_F = \frac{R_0^6}{R_0^6 + |r_A - r_D|^6} \text{, ou } R_0^6 = \frac{9000.\ln(10) \cdot \kappa^2 \cdot \Phi_D}{128.\pi^5 \cdot N_A \cdot n^4} \int_0^\infty f_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda$$

Ce paramètre met en évidence l'importance de la distance pour le FRET, souvent décrit comme opérant entre 1 et 10 nm. On définit souvent ainsi le rayon de Förster ( $R_0$ ), soit la distance (en Å) pour laquelle l'efficacité du transfert est de 50% auquel  $\varphi_F$  est proportionnel.

Le rayon de Förster dépend lui-même de plusieurs termes :

- l'orientation angulaire des dipôles de transitions ( $\kappa^2$ ); celui-ci varie entre 0 et 4 selon que les dipôles sont respectivement perpendiculaires ( $\kappa^2 = 0$ ) ou colinéaires ( $\kappa^2 = 4$ ). Lorsque la rotation des chromophores est libre et aléatoire  $\kappa^2$  est assimilée à 2/3

- le rendement quantique d'émission du donneur  $(\Phi_D)$ ; s'il est trop faible l'énergie est « perdue » trop rapidement pour être transférée

- l'indice de réfraction du milieu (*n*)
- le nombre d'Avogadro ( $N_A = 6,022 \times 10^{23}$ )

- l'intégrale de recouvrement, *J*, est le terme le plus important puisqu'il représente le facteur de résonance entre D et A (en M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.nm<sup>4</sup>). Plus concrètement, il s'agit du recouvrement entre les spectres d'émission du donneur normalisé (f<sub>D</sub>) de façon à ce que  $\int_0^{\infty} f_D(\lambda) d\lambda = 1$ , et le spectre d'absorption molaire de l'accepteur,  $\varepsilon_A(\lambda)$ , en M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. En résumé, il décrit le fonctionnement de la paire émetteur-accepteur à chaque longueur d'onde.

On note que si  $\Phi_D$  et *J* peuvent être déterminés *via* des mesures expérimentales, les facteurs r<sub>A</sub>-r<sub>D</sub> et  $\kappa^2$  sont généralement obtenus par des calculs de modélisation moléculaire.

• La constante cinétique associée au transfert d'énergie dépend des mêmes facteurs que l'efficacité, combinée à une composante temporelle : la durée de vie de l'état excité du donneur en l'absence d'accepteur ( $\tau_D$ ) (Équation 2). Ainsi, la cinétique du transfert d'énergie sera plus lente pour un donneur dont le temps de luminescence est élevé. Les composés dont la durée de vie l'état excité est faible (< 10 ms) sont donc les meilleurs candidats au FRET.

$$k_F = \frac{1}{\tau_D} \frac{R_0^6}{\left| r_A - r_D \right|^6}$$
  
*Équation 2*

Plus concrètement, ce type de transfert d'énergie intervient, par exemple, dans les antennes de l'appareil photosynthétique et dans de nombreux systèmes artificiels ; par ailleurs il faut rappeler qu'il n'opère qu'entre des états de même multiplicité de spin (singulet-singulet).

### 2. Le mécanisme de double échange dit de Dexter

Le mécanisme d'échange autrement appelé de collision ou encore de Dexter, a été proposé par D. L. Dexter en 1953 et décrit un transfert d'énergie procédant par double transfert d'électrons.<sup>8</sup> Les deux échanges ont lieu simultanément, le « premier » entre les BV (LUMO) du donneur excité (D\*) et de l'accepteur (A), et le « second », entre la HO (HOMO) de A et celle de D rendue disponible par l'excitation (Figure 4). En ce sens le mécanisme peut être vu comme un transfert d'électron jumelé à un transfert de trou dans la même direction (de D vers A).



Figure 4. Transfert d'énergie selon le mécanisme de Dexter.

Bien qu'initialement le mécanisme ait été décrit dans le cas d'un recouvrement direct entre les orbitales du donneur et de l'accepteur, la théorie a été étendue aux cas où le recouvrement opère à travers les liaisons chimiques (*via* les orbitales) d'un connecteur. Le transfert d'énergie se fera alors à travers les liaisons et, de ce fait, est très dépendant du recouvrement et de la proximité énergétique des orbitales frontières du donneur, du connecteur et de l'accepteur d'énergie. Ainsi, la décroissance de la cinétique du transfert est exponentielle à la distance donneur-accepteur  $r_{AD}$  (mesurée à partir des rayons de Van der Waals de D et A, L), c'est pourquoi l'efficacité de ce mécanisme devient très faible au-delà de quelques angströms (Équation 3). Pour cette raison le transfert d'énergie de Dexter est souvent qualifié de « courte distance » et comme presque nul au-delà de 100 nm.

$$k_D = \frac{2\pi}{h} K J' exp\left(\frac{-2|r_{AD}|}{L}\right)$$
  
Équation 3

La constante cinétique associée au transfert d'énergie dépend de la constante de Planck et du facteur K décrivant des interactions orbitalaires spécifiques telle que la dépendance de l'orientation des fonctions d'onde sur le recouvrement. Enfin, comme dans le cas du transfert radiatif et du FRET, la cinétique est fonction du recouvrement J' (Équation 4) entre le spectre d'émission du donneur et celui d'absorption de l'accepteur, dans ce cas, tous deux normalisés.

$$J' = \int_0^\infty f_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) d\lambda \qquad avec \qquad \int_0^0 \varepsilon_A(\lambda) d\lambda = \int_0^\infty f_D(\lambda) d\lambda = 1$$
  
*Équation 4*

### II) Le transfert d'énergie pour améliorer le LHE des cellules hybrides

### A) La problématique de la couverture spectrale

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, un des choix cornéliens et des problèmes majeurs qui se posent à qui veut préparer des DSSCs efficaces est la sélection du colorant sensibilisateur. En effet, l'équation 6 du chapitre 1 montre la dépendance du rendement de photo-conversion au LHE( $\lambda$ ), soit à l'intensité d'absorption du colorant par longueur d'onde ( $\epsilon$ ) par cellule. Or, pour une majorité de colorants, une forte absorption (fort  $\epsilon$ , lié à la force de la transition électronique) est obtenue au détriment de la plage d'absorption. Par exemple, les colorants organiques qui possèdent des transitions du type  $\pi$ - $\pi$ \* se caractérisent par des  $\epsilon$  élevés (5x10<sup>4</sup> à 10<sup>5</sup> L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>) mais des bandes d'absorptions fines alors que les complexes de coordination possèdent des transitions de type MLCT d'absorption larges mais ayant des forces d'oscillation modestes (1x10<sup>4</sup> à 4x10<sup>4</sup> L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>).

Ce phénomène entraîne une section efficace de l'énergie solaire incomplète, en terme d'intensité et de plage photosensible, dans les DSSCs d'autant plus pénalisante dans le cas des ss-DSSC, où la nécessaire réduction de l'épaisseur de la couche mésoporeuse du SC (*ca.* 2  $\mu$ m) diminue fatalement la quantité de colorant chimisorbé et donc le LHE (voir chapitre 1). Ainsi, un des défis majeurs à venir est de parvenir à absorber efficacement tous les photons entre 350 et 1000 nm avec des épaisseurs de SC très fines ce qui, à l'heure actuelle, n'est pas possible avec un seul colorant. Cette problématique a conduit la communauté scientifique à chercher des solutions pour améliorer l'intensité ainsi que la plage de longueurs d'onde où le colorant est photosensible. Ces dernières années ont ainsi vu l'apparition dans la littérature de nouvelles

stratégies telles que l'utilisation de colorants panchromatiques (*e.g. black dye*), le *cocktail dye* (voir chapitre 2), l'effet d'antenne (dont nous allons traiter ici) et dans une moindre mesure les cellules tandems.<sup>9-11</sup>

### B) Les systèmes à effet d'antenne dans les DSSCs

### 1. L'effet d'antenne dans les DSSCs

L'effet d'antenne appliqué à la production d'électricité dans les DSSC est un phénomène récent qui comporte encore relativement peu d'exemples dans la littérature et notamment au début de cette thèse. Cette stratégie, inspirée par les LHC des organismes photosynthétiques, a pour objectif de parvenir à combler le défaut d'absorption du colorant injecteur par ajout d'autres unités chromophores (antennes) au sein de la cellule. L'énergie captée par l'antenne est alors cédée au colorant injecteur par transfert d'énergie comme le font les antennes des LHC à la paire spéciale (Figure 5).

Cette stratégie dispose de nombreux avantages par rapport aux stratégies parallèlement développées qui sont :

- la possibilité d'emploi de sensibilisateurs (S) aux absorptions intenses nonobstant une plage de longueurs d'onde photosensible restreinte. En la matière les colorants organiques présentent un intérêt majeur du fait

de leur bas coût et de leurs transitions intenses,

- contrairement au *cocktail dye* (voir chapitre 2) la surface du SC n'est pas partagée entre plusieurs colorants ce qui permet de conserver un fort LHE. Ceci est d'autant plus avantageux dans le cas des cellules ss-DSSCs où l'épaisseur restreinte limite la surface disponible et donc le nombre de colorants chimisorbés,
- une mise en œuvre relativement simple qui permet de s'affranchir de l'optimisation des conditions de chimisorption (temps de teinture, nature du solvant, rapport de concentration entre les différents sensibilisateurs et adjuvants du bain de teinture).



Figure 5. Schéma d'effet d'antenne pour DSSC

Néanmoins, une limitation majeure à cette approche est de trouver un système D-A où les spectres d'absorption de D et A sont complémentaires et d'autoriser un transfert d'énergie efficace entre le sensibilisateur et l'antenne selon les règles définies par les mécanismes de Förster et/ou Dexter. À l'heure actuelle plusieurs stratégies, permettant d'envisager ce type système, ont été développées dans la littérature en associant des chromophores-antennes à un sensibilisateur dans le cadre de DSSCs et de ss-DSSCs (Figure 6).<sup>12-14</sup>



I : antenne, ou colorant relai d'énergie (CRE), mélangé à l'électrolyte liquide ou solide
 II : antenne reliée de façon covalente ou supramoléculaire au sensibilisateur
 III : antenne chimisorbée au semi-conducteur avec le sensibilisateur
 *Figure 6. Différentes approches de l'effet d'antenne pour DSSC issues de la littérature*

On distingue ainsi trois cas de figure : le cas où l'antenne est mélangée dans un électrolyte liquide ou solide transférant l'énergie au sensibilisateur chimisorbé à la surface du TiO<sub>2</sub> (cas I), le cas de molécules multichromophores, lorsque l'antenne est reliée au sensibilisateur de façon covalente ou supramoléculaire (cas II). Enfin, plus rarement, on trouve le cas où l'antenne est, comme le sensibilisateur, chimisorbée au TiO<sub>2</sub> (cas III).<sup>14-17</sup> Cette dernière approche ne sera pas développée dans ce chapitre.

### 2. Approche I : les colorants relai d'énergie (CRE)

La stratégie des CRE dissocie l'antenne du sensibilisateur. Le colorant antenne, dans ce cas souvent nommé colorant relai d'énergie (CRE), est mélangé à l'électrolyte et transmet son énergie par FRET au sensibilisateur immobilisé sur le  $TiO_2$  sans faire appel à une quelconque interaction donneur-accepteur.<sup>18</sup>

Un des premiers exemples de CRE a été publié dans *Nature Photonics* en 2009 par McGehee. Ce dernier repose sur un transfert d'énergie entre un pérylène (le **PTCI**), chromophore très absorbant  $(5\times10^4 \text{ M}^{-1}\text{.cm}^{-1} \text{ à } 580 \text{ nm})$  et très fluorescent solubilisé dans l'électrolyte liquide, vers une phthalocyanine de zinc utilisée comme sensibilisateur (Figure 7).<sup>12</sup> Les mesures photovoltaïques démontrent une amélioration des performances, grâce à l'effet d'antenne, puisque que le rendement passe de 2,55% à 3,21% (augmentation de 26%) grâce à une augmentation du J<sub>SC</sub> directement proportionnel à l'amélioration de la collecte de lumière. Ceci peut être clairement visualisé sur le spectre d'action qui témoigne de l'augmentation de l'inference (à 580 nm).

Par la suite, plusieurs études ont suivi cette démarche en testant d'autres sensibilisateurs accepteurs d'énergie ou d'antennes fluorescentes, organiques ou même à base de *quantum dot* 

(QD).<sup>19-23</sup> Cette stratégie a également été étendue aux ss-DSSC et fait l'objet de plusieurs publications avec des performances variables (Figure 7).<sup>24-31</sup>

		Rendement	
Antenne	Sensibilisateur	sans→avec	Réf.
		antenne (%)	
$Ar^{2} Ar^{2}$ $O O O O$ $Ar^{1}-N O O$ $O O O O$ $PTCDI Ar^{2} Ar^{2}$	t-Bu N N Zn N H H H CO <sub>2</sub> H	2,55→3,21	12
CdSe QD	$CO_{2}H$ $O$	0,79→1,48	22
Ph Ph N Ru <sup>2+</sup> Ph Ph Ph Ph Ph Ph Ph Ph Ph Ph	$\bigcirc N = \bigcirc C_{8}H_{17}$ $\bigcirc O \qquad \qquad$	1,40→1,80	24
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> *(S)* P3HT	O N= ⊕ O C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> − N C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> − C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> − C <sub>0</sub> − C <sub>1</sub> − C <sub>1</sub> − − − − − − − − − − − − −	1,64→3,13	29

Figure 7. Différentes antennes issues de la littérature pour les DSSCs (rouge) et les ss-DSSCs (bleue)

Malgré sa « simplicité » et des rendements accrus cette stratégie présente quelques limitations résumées dans le Tableau 1.

Avantages	Limitations
- simplicité de mise en œuvre	- l'ion triiodure est un piégeur de l'état excité des antennes, ce qui
- ne nécessite pas de synthèses	diminue le rendement de transfert d'énergie
complexes d'édifices	- l'antenne doit être soluble dans l'électrolyte majoritairement
multicomposants	constitué d'acétonitrile, sans s'y agréger sous peine de conduire à
	un auto-piégeage de l'état excité
	- le transfert d'énergie étant dépendant du rayon de Förster cela
	oblige à travailler à forte concentration en antenne

Tableau 1. Résumé des avantages et limitations de l'approche des CRE

Même si ces limitations peuvent être en partie contournées, notamment en s'affranchissant de  $I_3^-$  ou encore en préparant des antennes solubles dans les solvants très polaires, de nombreux travaux s'orientent plutôt vers d'autres stratégies où le transfert d'énergie est plus efficace.

### 3. Approche II : les molécules multichromophores

À l'inverse de la stratégie précédente, où il n'existe aucune liaison entre le colorant injecteur et son antenne, il a développé des molécules multichromophores, dans lesquelles le sensibilisateur est relié à son antenne par des liaisons covalentes ou supramoléculaires. L'intérêt est d'obtenir une distance D-A courte et fixe afin de maximiser le transfert d'énergie.

Ainsi, le premier exemple de transfert d'énergie utilisant une molécule multichromophores appliqué à la sensibilisation du TiO<sub>2</sub> a été publié en 1990 par Scandola *et al.* (Figure 8).<sup>32</sup> Dans ce cas, l'effet d'antenne a lieu dans un complexe polypyridine tri-nucléaire de ruthénium composé de deux antennes, des complexes de ruthénium bis-bipyridyl dicyano (Ru(bpy)<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>), et d'un sensibilisateur injecteur, le complexe de ruthénium bis-(2,2'-bipyridine-4,4'-diacide carboxylique) (Ru(dcbpy)<sub>2</sub>).



Figure 8. Système à effet d'antenne décrit par Scandola et al.<sup>32</sup>

Dans ce cas, les antennes complexes  $Ru(bpy)_2CN_2$ , absorbent à peu près à la même longueur d'onde que le sensibilisateur  $Ru(dcbpy)_2CN_2$ , donc l'effet est surtout d'augmenter le coefficient d'extinction molaire de la molécule sans toutefois élargir la couverture spectrale de manière significative.

Par la suite plusieurs autres systèmes ont démontré avec succès l'emploi de l'effet d'antenne sans en faire l'utilisation dans les DSSCs.<sup>33, 34</sup>

En 2000, Koehorst envisage d'utiliser le transfert d'énergie pour accroitre la sensibilité des DSSCs par l'emploi d'une molécule bichromophore composée d'une porphyrine de zinc connectée à une porphyrine base libre.<sup>35</sup> Il faudra ensuite attendre 2005 et les études réalisées dans l'équipe d'Odobel, où un difluoroboradiazaindacène (BODIPY) est utilisé comme antenne d'un complexe de ruthénium bis-(terpyridine) (Figure 9).<sup>10</sup> En parallèle, Jayaweera a développé un effet d'antenne résultant de l'association électrostatique entre un anion chimisorbé sur le SC, accepteur d'énergie, le rouge bromopyrogallol (**BRP**), et un cation fluorescent donneur d'énergie, l'orange acridine (**AO**), en solution (Figure 9).<sup>36-38</sup>



Les performances sont améliorées grâce à une augmentation du courant, du fait de l'effet d'antenne, mais restent très faibles notamment à cause de l'emploi de colorants commerciaux non-optimisés pour la sensibilisation du TiO<sub>2</sub>.

Il faudra ensuite attendre 2007 pour voir les premières molécules multichromophores covalentes à effet d'antenne utilisées dans une DSSC.<sup>39-42</sup> Cette fois, on emploi des colorants efficaces pour la sensibilisation du TiO<sub>2</sub> (*e.g.* un complexe de Ru et une porphyrine de zinc), auxquels on attache, de façon covalente, des antennes (Figure 10).



Figure 10. Molécules à effet d'antenne développées par Siegers<sup>39</sup> C1 et C1' ainsi que Hupp<sup>13</sup> C2 et C2' pour DSSC

Dans le cas de la molécule **C1'**, la 4-aminonaphtyl absorbe dans le proche UV et transfère ensuite l'énergie à plus de 94% au complexe bis-bipyridine de ruthénium jouant le rôle d'accepteur d'énergie et d'injecteur d'électron. Toutefois, la part d'énergie comprise dans l'UV arrivant à la surface de la terre étant très faible, l'antenne 4-aminonapthyl ne contribue que très

peu aux performances photovoltaïques comme l'illustre les rendements de photoconversion où C1' fonctionne à peine mieux que C1 (0,2%).

Concernant la molécule **C2'**, l'unité BODIPY très absorbante dans le visible joue le rôle de donneur d'énergie vers la porphyrine de zinc.<sup>13</sup> Cette fois, bien que le système ne soit pas panchromatique, le rendement de photo-conversion est amélioré de près de 46% en regard de la

molécule sans antenne C2. Ce progrès provient d'un transfert d'énergie efficace du BODIPY vers la porphyrine dont la contribution est clairement visible dans le spectre IPCE associé à C2' (Figure 11). L'absorption du BODIPY (vers 520 nm) contribue à la production de courant qui n'est pas observé dans le cas de C2. Néanmoins, le sensibilisateur étant intrinsèquement peu efficace le potentiel stratégie de cette reste encore hypothétique.



Figure 11. Spectre IPCE associé au cellules teintées avec C2 (bleu) et C2'  $(rouge)^{13}$ 

Malgré certaines améliorations prometteuses des rendements de photo-conversion, il existe assez peu de sensibilisateurs multichromophores utilisant l'effet d'antenne. Les difficultés de synthèse d'architectures complexes ou encore le problème de l'encombrement stérique des grosses molécules, limitant l'ancrage au SC, constituent les deux principaux points faibles de cette approche (Tableau 2).

Avantages	Limitations
- transferts d'énergie efficaces en raison d'une	- coût synthétique potentiellement lourd
distance D-A faible et du contrôle de l'orientation	- molécules souvent encombrées stériquement
des chromophores et donc du rayon de Förster	pouvant entrainer une faible adsorption au SC

Tableau 2. Résumé des avantages et inconvénients de l'approche multichromophore

### C) Conclusions et présentation du projet

A l'heure actuelle, quelques approches, telles les CRE ou les colorants multichromophores, ont permis de démontrer la validité de l'effet d'antenne dans les cellules à colorant. Cependant, pour l'instant, les systèmes présentés donnent des rendements modestes. Ceux-ci peuvent être attribués à plusieurs facteurs tels que le manque d'efficacité intrinsèque du sensibilisateur à l'instar du colorant présenté par Hupp et coll.<sup>13</sup>. D'un autre côté, si l'antenne n'est pas très absorbante ou encore mal adaptée dans la plage d'absorption (cas de Siegers et coll.<sup>39</sup>), son apport au rendement de photo-conversion sera minime. De même, dans le cas où l'antenne et le colorant sont performants et adaptés, l'un par rapport à l'autre, si le transfert d'énergie n'est pas efficace alors la contribution de l'antenne sera mineure.

Le cahier des charges idéal associé à l'effet d'antenne inclurait donc un injecteur efficace absorbant dans l'IR, associé à une antenne au spectre complémentaire ayant un coefficient d'extinction molaire élevé, réalisant un EET efficace.

Du fait des limitations des CRE précédemment détaillées, nous avons choisi de fonder notre étude sur les colorants multichromophores, où le transfert d'énergie est plus efficace. Par ailleurs, nous nous sommes attachés à développer un colorant panchromatique, pendant organique de **N749** (*black dye*), dans l'objectif de capter le maximum d'énergie provenant du spectre solaire (Figure 12). Pour ce faire, on utilisera un sensibilisateur absorbant dans le proche IR, une squaraine, avec laquelle l'effet d'antenne pourrait tirer tout son potentiel en recevant l'énergie provenant des plus hautes fréquences. De même, une seule antenne est souvent insuffisante pour capter tous les photons du spectre solaire. De ce fait, on envisage de compléter l'absorption par l'ajout d'une seconde pour former un colorant trichromophore.



Figure 12. Structure de N749 et exemple de spectre IPCE de cellules teintées avec N749 et N719 (voir chapitre 1)

# III) Réalisation de sensibilisateur à effet d'antenne par liaison covalente

Notre première approche a été de chercher à élaborer des colorants panchromatiques possédant des unités chromophores indépendantes connectées par des liaisons covalentes. Ce travail s'inscrit dans la continuité des études sur les colorants multichromophores et notamment au sein de l'équipe du Dr. Odobel.<sup>43</sup>

### A) Présentation des molécules cibles

### 1. Choix du colorant injecteur : la squaraine SQI

Le sensibilisateur du TiO<sub>2</sub>, en tant qu'accepteur final d'énergie, doit être capable de recevoir l'énergie absorbée par les antennes soit avoir son absorption propre à des longueurs d'onde plus grandes. Dans cette optique, un des progrès majeurs, sur les molécules précédemment synthétisées, consisterait à utiliser un sensibilisateur absorbant fortement à des longueurs d'ondes élevées soit dans le proche IR ou même l'IR. Ceci permettrait de collecter l'énergie issue des longueurs d'onde provenant de tout le visible (entre 400 et 700 nm) en utilisant des antennes appropriées.

Dans la littérature, deux grandes familles de sensibilisateurs organiques sont capables de respecter ce cahier des charges : les phthalocyanines de zinc (PcZn) et les squaraines (SQ).<sup>44-46</sup>

Les PcZn, bien que très étudiées présentent des difficultés de fonctionnalisation significatives et possèdent une forte tendance à l'agrégation affectant négativement les rendements de photoconversion. C'est pourquoi, nous nous sommes orientés préférentiellement vers les squaraines beaucoup plus simples à fonctionnaliser.

Les squaraines sont employées dans de nombreuses applications (*e.g.* l'absorption biphotonique, les sondes fluorescentes du proche IR, optique non-linéaire...), du fait de leur très forte absorbance dans le proche IR ( $20-30 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), de leur bonne stabilité photochimique et d'une certaine flexibilité de synthèse, permettant notamment de préparer des squaraines dissymétriques.<sup>45</sup> Elles se caractérisent par leur cycle aromatique à quatre atomes de carbone dérivés de l'acide squarique sur lequel deux molécules riches en électron sont condensées pour donner un colorant zwittérionique (Schéma 1). D'un point de vue électronique elles s'apparentent aux cyanines bien qu'elles soient électriquement neutres et plus rigides.



Schéma 1. Représentation des formes mésomères de structures de type squaraine

La première synthèse de squaraine date de 1965 et décrit la condensation de composés de type azulène sur l'acide squarique.<sup>47, 48</sup> Depuis, Das et surtout Grätzel ont développé des stratégies pour synthétiser des squaraines adaptées à la sensibilisation de TiO<sub>2</sub>, notamment par l'introduction d'une fonction d'ancrage conjuguée au motif.<sup>49-51</sup> En outre, plusieurs études ont ainsi démontré des performances photovoltaïques élevées en tant que sensibilisateurs du proche IR.<sup>52-54</sup> Une squaraine publiée récemment a par ailleurs atteint un excellent rendement photovoltaïque de 6,74%.<sup>55</sup>

Inspiré par ces squaraines efficaces, nous avons sélectionné une squaraine bis-indolique dissymétrique, **SQI**, pour être notre colorant sensibilisateur. Elle possède un atome d'iode en prévision des futures fonctionnalisations (greffe d'antenne) et une fonction acide carboxylique pour permettre sa chimisorption sur le SC (Schéma 2).



Schéma 2. Structure chimique de la squaraine SQI

L'introduction de chaînes grasses sur les noyaux indoliques a pour but premier d'améliorer la solubilité du colorant dans les solvants organiques. De plus, en se répartissant à la surface du TiO<sub>2</sub> elles augmentent l'hydrophobicité et restreint l'approche du triiodure. Cela permet de limiter les phénomènes responsables de recombinaison de charges entre  $I_3^-/e_{BC}^-$ .

### 2. Choix des colorants antennes collecteurs d'énergie

Les antennes, dont le rôle est d'approvisionner en énergie le colorant injecteur, sont tenues d'être en premier lieu de bons absorbeurs de lumière et de respecter au maximum les conditions relatives au transfert d'énergie. Ainsi, quel que soit le type de transfert d'énergie envisagé, le donneur d'énergie doit :

- avoir un gap optique supérieur ou égale à celui de l'accepteur squaraine,  $E_g^{opt}(D \rightarrow D^*) \ge E_g^{opt}(A \rightarrow A^*)$  absorbant dans le visible
- être fortement luminescent, soit avoir un  $\Phi_D$  élevé (cas du FRET)
- posséder un spectre d'émission qui présente une zone de recouvrement avec le spectre d'absorption de A
- avoir un potentiel de réduction supérieur au potentiel d'oxydation dans l'état excité de  $SQI^+/SQI^*$  pour ne pas piéger l'état excité par transfert d'électron (A-SQ\* $\rightarrow$ A<sup>-</sup>-SQ<sup>+</sup>).

Sur la base de ces critères, nous avons retenu deux puissants chromophores bien décrits dans la littérature et dont les caractéristiques électro-optiques sont adaptées au transfert d'énergie : une porphyrine de zinc (PZn) et un difluoroboradiazaindacène (BODIPY)

a) <u>Une antenne porphyrine de zinc (PZn) pour capter les photons de 400 à 450 nm et de 550</u> à 600 nm

Les porphyrines et plus précisément les porphyrines de zinc, détaillées dans le chapitre précédent, absorbent une part conséquente de l'énergie lumineuse en deux zones différentes du spectre du visible dans la zone du proche UV (vers 430 nm) et dans le visible entre 550 et 630 nm (Chapitre 2). La fluorescence résulte de la transition  $S_1 \rightarrow S_0$  avec un rendement quantique de fluorescence modeste (<10%) dont l'intensité maximale est enregistrée en général pour une longueur d'onde d'environ 650 nm. On note que celle-ci correspond environ à la zone d'absorption supposée de **SQI** ce qui autorise théoriquement un transfert d'énergie de la porphyrine vers la squaraine. Les potentiels de réduction remplissent également le cahier des charges puisqu'on les situe pour la tétraphénylporphyrine de zinc (ZnTPP) vers -1,32 V *vs.* ECS alors que  $E(S^+/S^*)$  pour la squaraine du type de **SQI** se situe vers -1,28 V *vs.* ECS. On s'affranchit ainsi des processus d'oxydo-réduction entre le sensibilisateur et l'antenne, qui sont en compétition avec l'injection dans le TiO<sub>2</sub>. Enfin, les positions  $\beta$  et *méso* autorisent de nombreux types de modifications chimiques permettant de moduler les propriétés électroniques à volonté.

Notre première cible antenne-sensibilisateur est donc une dyade, porphyrine-squaraine (PZn-SQ, **D5**), imaginée à partir d'une tétraphénylporphyrine de zinc (l'antenne) et de la squaraine (le colorant injecteur portant un acide carboxylique) (Figure 13).



Figure 13. Structure chimique de la dyade PZn-SQ (D5)

La non planéité entre le cœur de la PZn et les substituants phényles sur les positions *méso*, rompt la conjugaison et devrait permettre ainsi de conserver les propriétés électro-optiques individuelles, dans l'état fondamental, de PZn et SQ. La molécule PZn-SQ devrait donc se comporter comme deux colorants en faible interaction. Par ailleurs, la faible distance entre les deux unités devrait autoriser le transfert d'énergie vers la squaraine.

### b) <u>Une antenne difluoroboradiazaindacène (BODIPY) pour capter les photons de 450 à 550</u> <u>nm</u>

La combinaison de PZn et de **SQI** dans **D5** devrait permettre de capter l'énergie du proche UV ainsi que de 550 à 700 nm ; néanmoins une part conséquente de l'énergie solaire située entre 450 et 550 nm reste perdue car non captée. Pour combler ce défaut d'absorption, la dyade a été complétée par l'addition d'une nouvelle antenne, un BODIPY, absorbant dans la zone recherchée.

Les BODIPYs, formellement les 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacènes, découverts en 1968, sont des molécules qui présentent une absorption et une émission intense dans le visible.<sup>56</sup> De plus, celles-ci sont chimiquement modulables sur une large plage de longueur d'onde selon l'enrichissement ou l'appauvrissement apporté par les substituants des positions 1-3 à 5-7 (Figure 14).<sup>57, 58</sup> Leurs propriétés de fluorescence et de photo-stabilité en font des composés très étudiés et développés dans de nombreux domaines tels que les OLED, les DSSCs ou encore le marquage fluorescent de protéine et d'ADN.<sup>59-61</sup>



Figure 14. Structure chimique du motif BODIPY

La triade **T1**, proposée pour obtenir un colorant panchromatique, se compose donc d'un BODIPY relié à la porphyrine de zinc elle-même liée à la squaraine portant l'acide carboxylique (Figure 15).



Figure 15. Structure chimique de la triade BODIPY-PZn-SQ (T1)

A l'instar des porphyrines, les transitions d'absorption et d'émission du motif BODIPY sont majoritairement situées sur le noyau rigide dipyrrométhène et, de ce fait, ne sont que très peu affectées par le substituant en position 8. Cependant, dans le cas de substituants phényles nonplan, l'état excité provoque un aplatissement de l'angle formé avec le cœur dipyrrométhène affectant l'intensité de fluorescence. Pour conserver les propriétés de fluorescence (recherchées dans notre étude afin d'assurer un transfert d'énergie efficace) des substituants encombrants ont été introduits sur les positions 1 et 7 pour limiter la rotation autour de la liaison phényle/BODIPY. Le BODIPY choisi possède donc une absorption et une fluorescence situées respectivement autour de 525 et 550 nm, comblant ainsi les carences d'absorption de **D5**. La plage de longueurs d'onde d'émission correspondant à celle d'absorption des bandes Q de PZn, un transfert d'énergie du BODIPY vers PZn, puis jusqu'à SQ, peut être attendu. Des études antérieures décrivant des cas de structures très proches ont par ailleurs déjà rapporté l'existence de transferts d'énergie intramoléculaires très efficaces.<sup>13, 62</sup> Comme illustré dans la Figure 16, pour chaque photon absorbé par cette molécule on devrait obtenir, *in fine*, une excitation localisée sur la squaraine tout en assurant une absorption panchromatique.



Figure 16. Diagramme de Perrin-Jablonski illustrant les transferts d'énergie recherchés dans T1

### B) Synthèse des molécules multichromophores

La préparation des molécules cibles passe par la synthèse au préalable de chaque sous-unité chromophore SQ, PZn et BODIPY qui seront finalement assemblées les unes aux autres. La synthèse de la squaraine **SQI**, commune à la dyade et à la triade, sera détaillée au préalable avant celle de **D5** et **T1** et de leurs sous-unités respectives.

### 1. Synthèse du colorant injecteur SQI

La squaraine **SQI** retenue possède une fonction d'ancrage (un acide carboxylique) et aussi un atome d'iode permettant une future fonctionnalisation par couplage croisée catalysé au palladium.<sup>51</sup>

La synthèse débute par la préparation, *via* la méthode de Fischer, de deux indoles **24** et **25** fonctionnalisés en position 5 par un atome d'iode ou par une fonction acide carboxylique. Il s'agit de la condensation de la 3-méthylbutan-2-one en présence des hydrazines correspondantes **22** et **23** (commerciales), dans l'éthanol à reflux, catalysée par de l'acide sulfurique (Schéma 3).<sup>63</sup>



On remarque que si l'indole **25** iodé est formé avec un bon rendement de 94%, l'indole **24** carboxylé est lui obtenu avec un rendement modeste de 35%. Ce résultat peut s'expliquer par la désactivation du noyau aromatique par l'acide carboxylique ralentissant l'attaque nucléophile aromatique (mise en jeu dans le mécanisme de la réaction) ou encore, par une réaction sur luimême du composé. Les indoles sont ensuite alkylés avec des chaînes grasses qui ont deux rôles majeurs à savoir : l'augmentation de la solubilité de la molécule, ainsi que la passivation future du TiO<sub>2</sub> (Schéma 4).



Cette fois encore les rendements affichés sont moins bons avec l'indole portant l'acide carboxylique soit pour des raisons similaires soit du fait de difficultés de purification.

Le sel d'indolium iodé **27** est ensuite condensé sur l'ester squarique avec un rendement de 34% (Schéma 5). L'hemisquaraine **29** obtenue est saponifiée puis condensée sur le sel d'indolium complémentaire dans un mélange *n*-butanol/benzène à reflux pour faciliter l'élimination azéotropique de l'eau, pour donner la squaraine **SQI** (Schéma 5).



Schéma 5. Condensations des indoliums 27 et 26 sur l'ester squarique pour donner la squaraine SQI

### 2. Synthèse de la dyade D5

La dyade **D5** a été obtenue par le couplage de la squaraine **SQI** et de la porphyrine de zinc **PZn1** dont nous décrirons la synthèse au préalable (Schéma 6).



### a) <u>Préparation de la 5,10,15-trimésityl-20-(4-éthynylphényl)porphyrine de zinc (PZn1)</u>

La synthèse des porphyrines est connue et bien décrite dans la littérature et particulièrement par Lindsey. Nous avons retenu la porphyrine de zinc trimésitylphénylacétylène **PZn1** du fait de sa rapide accessibilité et de la bonne solubilité apporté par les groupements mésityles limitant également l'agrégation.<sup>64</sup> De même, la présence d'un alcyne vrai permet d'envisager diverses fonctionnalisations notamment *via* les couplages pallado-catalysés.

Cette porphyrine a donc été obtenue selon les procédures de la littérature en trois étapes à partir de composés commerciaux (Schéma 7). Le noyau porphyrine A<sub>3</sub>B est formé en présence de pyrrole distillé, de trois équivalents de mésitaldéhyde, d'un équivalent de 4éthynylpropyloxybenzaldéhyde et d'un acide de Lewis (BF<sub>3</sub>.OEt<sub>2</sub>). Le milieu réactionnel est laissé réagir 2 h, avant d'ajouter de la triéthylamine et un oxydant (DDQ) permettant d'aromatiser les porphyrinogènes en solution.



Schéma 7. Synthèse de la porphyrine de zinc PZn1

La porphyrine base libre **31** est isolée des produits de polymérisation et des autres porphyrines par chromatographie, puis déprotégée en milieu basique avant d'introduire le zinc au sein de la cavité du macrocycle.

### b) Couplage entre SQI et PZn1

Pour réaliser la liaison carbone-carbone entre les deux sous-unités chromophores **SQI** et **PZn1** la chimie des couplages palladiés a été utilisée en raison de son efficacité et sa compatibilité vis-à-vis des groupements fonctionnels.

L'existence d'un alcyne vrai et d'un halogène sur nos deux molécules nous avaient initialement permis d'envisager un couplage de type Sonogashira toutefois, bien que la réaction fonctionne dans les conditions classiques (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, CuI, Et<sub>3</sub>N dans le THF pendant 3,5 h), le rendement obtenu reste médiocre (36%). La raison principale de ce faible rendement provient de la propension des porphyrines de zinc à réaliser de l'homocouplage de type Glaser et ce malgré l'absence de dioxygène. Cette réaction a pu être optimisée par l'utilisation de conditions sans cuivre par couplage alcynique de Heck (Schéma 8).<sup>65</sup> En présence de palladium(0) dibenzylidèneacétone, de triphénylarsine et de triéthylamine dans un mélange polaire de solvant méthanol/dichlorométhane le rendement augmente jusqu'à 60%.



Schéma 8. Synthèse de la dyade porphyrine de zinc-squaraine D5

### 3. Une triade difluoroboradiazaindacène-porphyrine de zinc-squaraine

À l'instar de la dyade **D5**, la triade **T1** résulte de couplages palladiés entre des alcynes vrais, portés par la porphyrine de zinc trans symétrique **PZn2**, et les halogènes de **SQI** et **BOD-I** (Schéma 9). Les synthèses de **PZn2** et de **BOD-I** seront préalablement expliquées avant de détailler le couplage final pour obtenir **T1**.



### a) Synthèse de BOD-I

La synthèse des BODIPY s'inspire de celle des porphyrines, puisqu'il s'agit de la condensation de pyrroles sur un composé carbonylé activé, suivi de l'insertion d'un BF<sub>3</sub> en milieu basique. Le BODIPY iodé sélectionné (**BOD-I**) absorbe dans le visible à une longueur d'onde complémentaire de celle de **SQI** et de **PZn2** avec un coefficient d'extinction molaire important  $(5\times10^4 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1})$ .<sup>66, 67</sup> De plus, il est accessible en une étape, aisément fonctionnalisable et dispose de plusieurs chaînes alkyles apportant de la solubilité.

Sa synthèse résulte de la double réaction du kryptopyrrole sur le chlorure de 4-iodobenzoyle qui fournit le dipyrrométhène intermédiaire, non-isolé, selon la procédure décrite par Burgess (Schéma 10).<sup>66, 67</sup> La conversion est en BODIPY est achevée par addition du BF<sub>3</sub>.OEt<sub>2</sub> en milieu basique.



Schéma 10. Synthèse du BODIPY BOD-I

### b) Synthèse de la porphyrine PZn2

La porphyrine ciblée **PZn2** présente deux alcynes vrai pour les couplages futurs aux deux sous-unités **SQI** et **BOD-I** (Schéma 11).<sup>68</sup> Il s'agit d'une porphyrine symétrique du type  $A_2B_2$  qui peut être obtenue dans les mêmes conditions « *one-pot* » que **PZn1** mais avec de très faibles rendements du fait des nombreux isomères possibles. Une voie de synthèse alternative consiste à préparer au préalable le dipyrrylmésitylméthylène **32** puis de le condenser sur l'aldéhyde voulu pour obtenir uniquement la porphyrine symétrique **34**.

Le dipyrrylmésitylméthylène **32** a ainsi été obtenu par double condensation du pyrrole sur le mésitaldéhyde avec un rendement de 50%. La porphyrine **34** est ensuite formée en milieu acide avec le 4-éthynyltriméthylsilylbenzaldéhyde avec un rendement de 22%.



Schéma 11. Synthèse de la porphyrine 34

Le zinc est finalement introduit en présence d'acétate de zinc et les groupements protecteurs silylés sont enlevés en milieu basique dans un mélange THF/MeOH (Schéma 12). Le rendement atteint 91% sur les deux étapes.



Schéma 12. Synthèse de la porphyrine PZn2

### c) Couplage entre SQI, PZn2 et BOD-I

L'assemblage des trois chromophores pour l'obtention de la triade **T1** a été réalisé en une étape dans les mêmes conditions pallado-catalysées que la dyade **D5** (Schéma 13). Le rendement atteint 28% notamment du fait des nombreux produits secondaires possibles.

Chapitre 3 : Colorants multichromophores utilisant l'effet d'antenne pour DSSC



Schéma 13. Synthèse de la porphyrine T1

Initialement des voies de synthèse alternatives, plus élégantes, avaient été envisagées passant par la synthèse d'une porphyrine A2BC, monoprotégée, 36 via deux aldéhydes portant un alcyne protégé par un triméthylsilyle et un triisopropylsilyle.<sup>69,70</sup> Le mélange statistique des porphyrines est ensuite déprotégé avec en présence de carbonate de potassium dans un mélange méthanol/eau et enfin métallé (Schéma 14). Cette déprotection/métallation permet la purification de 36 autrement trop proche des autres porphyrines en terme de polarité.



Schéma 14. Synthèse de la porphyrine A<sub>2</sub>BC, 36

Le composé 36 a ensuite été mis en réaction avec les composés BOD-I ou SQI pour donner respectivement les molécules BOD-PZn et PZn-SQ (Schéma 15). Malheureusement aucunes de ces deux structures n'a résisté à la déprotection du groupement TIPS par les ions fluorures du TBAF. Si la squaraine semble se dégrader, dans le cas du BODIPY, l'atome de bore est enlevé du dipyrrométhène comme le rapporte des précédents publications dans la littérature.<sup>71</sup>



Schéma 15. Voies de synthèse alternatives testées pour préparer T1

### 4. Conclusions

Dans l'objectif de préparer un colorant organique panchromatique, nous sommes parvenus à synthétiser trois nouvelles molécules mono- bi- et trichromophores composées de colorants organiques possédant des bandes d'absorption complémentaires et ayant des coefficients d'extinction molaire élevés. L'emploi de couplages au palladium pour unir les chromophores autorise une stratégie convergente qui a limité les pertes d'atome. La conformation spatiale nonplane des chromophores les uns par rapport aux autres devraient permettre de conserver les propriétés électro-optiques de chacun des pigments et d'aboutir au transfert d'énergie recherché.

### C) Études électro-optiques des molécules SQI, D5 et T1

### 1. Spectroscopie UV-visible de SQI, D5 et T1

Les spectres UV-visible des nouveaux sensibilisateurs ont été enregistrés dans le tétrahydrofurane (THF) et sont illustrés par la Figure 17. Les données correspondantes sont rapportées dans le Tableau 3.



Figure 17. Spectres UV-visible de SQI (bleu), D5 (rouge) et T1 (noir) dans le THF à t.a.

Colorant	Squaraine $\lambda$ (nm), $\epsilon$ (M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	Porphyrine de zinc $\lambda$ (nm), $\epsilon$ (M <sup>1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	<b>BODIPY</b> $\lambda$ (nm), $\varepsilon$ (M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
SQI	$651, 2,91 \times 10^5$	/	/
D5	664, 1,72 $\times 10^5$	425, 2,90x10 <sup>5</sup> 558, 1,28x10 <sup>4</sup>	/
<b>T1</b>	665, 1,28 <b>x</b> 10 <sup>5</sup>	427, 2,12x10 <sup>5</sup> 558, 1,18x10 <sup>4</sup>	525, 2,65 $\times 10^4$

Tableau 3. Maxima d'absorption et coefficients d'extinction molaires des sensibilisateurs SQI, D5 et T1

Les spectres d'absorption des systèmes présentent, comme attendus, les transitions spécifiques aux chromophores partagés. Ainsi, on remarque une transition forte dans le proche IR ( $\approx 650$  nm) correspondant à l'absorption de la squaraine. L'absorption est légèrement décalée vers le rouge dans les cas de **D5** et de **T1** du fait de l'extension de conjugaison apportée par le phénylacétylène par rapport à **SQI**. On observe aussi sur chacun des spectres un épaulement au début de l'absorption des squaraines (*ca.* 600 nm) de nature vibronique.

Par ailleurs, les spectres de **D5** et de **T1** partagent également les bandes de Soret ( $\approx 425$  nm) et Q ( $\approx 560$  nm), de la porphyrine de zinc, tandis que seul **T1** possède une transition à 525 nm attribuée à la transition  $\pi$ - $\pi$ \* de l'unité BODIPY.

Les spectres UV-visible réalisés après chimisorption des colorants sur une couche fine de TiO<sub>2</sub> (ca. 4 µm) montrent les mêmes transitions légèrement élargies et déplacées vers le rouge (Figure 18). Ce léger déplacement bathochrome est attribué au couplage orbitalaire entre la  $\pi^*$  de la squaraine et les orbitales 3d du TiO<sub>2</sub>. Par ailleurs, une nouvelle bande d'absorption intense est observée à 612 nm pour SQI, 628 nm pour D5 et, dans une moindre mesure, pour T1. Cette nouvelle bande est caractéristique de l'existence d'agrégats de type H classiquement observée avec les squaraines, et plus particulièrement lorsqu'elles sont immobilisées sur une surface.<sup>72</sup> Elle provient de l'agrégation parallèle, plan-plan, des moments dipolaires de transition des chromophores squaraine qui génèrent un nouvel état excité plus énergétique. Cette transition est ainsi un indicateur de l'état d'agrégation des colorants sur TiO<sub>2</sub>. Ce type d'agrégat est également révélé par l'élargissement des bandes de Soret de la porphyrine référencé dans la littérature.<sup>73, 74</sup> Cette information est particulièrement importante, dans la mesure où l'agrégation est un phénomène souvent délétère pour les performances photovoltaïques. On note cependant qu'avec l'augmentation de la taille et de l'encombrement des molécules, cette transition semble de plus en plus faible, signe que la présence de la porphyrine et du BODIPY permet de supprimer l'autoagrégation, ce qui *a priori* est bénéfique aux performances photovoltaïques.



Figure 18. Spectres UV-visible normalisés de SQI (bleu), D5 (rouge) et T1 (noir) chimisorbés sur TiO<sub>2</sub>
Enfin, comme observé en solution, chaque unité chromophore au sein de l'assemblage **D5** ou **T1** semble conserver ses propriétés d'absorption intrinsèques ce qui témoigne d'une faible communication électronique dans l'état fondamentale. Ainsi, la triade démontre une absorption large, presque panchromatique, résultant de la combinaison de chacun des chromophores. Cette amélioration de la couverture spectrale est d'autant plus visible à l'œil nu que la molécule **SQI** est bleue, **D5** est verte et **T1** est noire. Ces résultats sont vérifiés aussi bien en solution qu'en phase solide, lorsque les sensibilisateurs sont chimisorbés (Figure 19).



Figure 19. Photographies de cellules teintées avec (a) SQI, (b) D5 et (c) T1

# 2. Spectroscopie d'émission

Si l'étude UV-visible précédente a démontré l'augmentation de la couverture spectrale par la multiplication des chromophores, il nous faut maintenant vérifier les propriétés d'émission des colorants. Elles seront révélatrices de l'existence de transferts d'énergie entre les différents chromophores constituant chaque molécule.

Les spectres d'émission ont ainsi été enregistrés dans le THF, illustrés en Figure 20, dont les valeurs caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 4. Pour alléger le manuscrit seuls les spectres de fluorescence de la triade **T1** sont représentés ici.



Figure 20. Spectres de d'absorption (noir) et de fluorescence de **T1** après excitation sélective à 425 nm (rouge), 525 nm (vert) et 665 (bleu).

Colorant	Excitation	Emission	$\mathbf{E}_{\mathbf{g}}^{\;\mathrm{opt}\;\mathrm{a}}$
	( <b>nm</b> )	( <b>nm</b> )	(eV)
SQI	651	660	1,89
D <i>5</i>	425	673	
D5	664	673	1,85
	427	673	
<b>T1</b>	525	673	
	665	673	1,85

Tableau 4. Données spectroscopiques d'émission de **SQI**, **D5** et **T1** enregistrées à t.a. dans le tétrahydrofurane

<sup>a</sup> calculé avec l'équation 1 du chapitre 2

Quand la lumière est absorbée par **SQI** (excitation à 651 nm), on observe une émission intense à 660 nm caractéristique d'une fluorescence de l'état singulet des squaraines. Lorsque l'excitation de cette même unité au sein de **D5** et **T1** est réalisée une fluorescence intense à 673 nm est mesurée. L'existence même de cette fluorescence démontre que l'ajout des antennes n'entraîne pas de processus parasites menant à l'extinction de la luminescence (et donc au déclin prématuré de l'état excité) et que la luminescence reste la méthode de désexcitation principale de la squaraine en solution. En d'autres termes, si les paramètres thermodynamiques ne sont pas affectés, l'unité squaraine est toujours *a priori* en mesure de jouer son rôle d'injecteur dans la dyade **D5** et la triade **T1**.

Si l'on réalise cette fois une excitation sélective de PZn dans D5 et T1 (à 425 ou 665 nm), on obtient de nouveau et uniquement une émission à 673 nm, semblable à celle observée lors de l'excitation sélective de l'unité squaraine. Prise en tant que molécule isolée une tétraphénylporphyrine de zinc émet au maximum à 650 nm ; le déplacement de la fluorescence observé dans nos molécules multichromophores est donc révélateur d'un transfert d'énergie quantitatif (98%) vers la squaraine qui devient l'émetteur. De même, si l'expérience est répétée en excitant le BODIPY dans T1 (à 525 nm), on mesure exclusivement (>98%) la même émission de l'unité squaraine à 673 nm. Il est intéressant de remarquer qu'en théorie, un transfert d'énergie entre les chromophores BODIPY et squaraine est peu probable car le spectre d'émission du BODIPY et le spectre d'absorption de la squaraine ne se recouvrent que très peu. Cependant, du fait du bon recouvrement entre le spectre d'émission du BODIPY et l'absorption des bandes Q de PZn et du transfert d'énergie observé dans D5, on peut supposer que l'énergie est donc conduite à la squaraine grâce à la porphyrine de zinc jouant ici le rôle de relai. De plus, comme illustré par la Figure 20, les intensités d'émission sont proportionnelles aux intensités d'absorption ce qui confirme que le transfert d'énergie n'est pas altéré par des processus parasites.

Une preuve supplémentaire de l'efficacité de l'effet d'antenne dans les molécules **D5** et **T1** est apportée par l'étude des spectres d'excitation de la fluorescence. En outre, pour **T1** (Figure 21) et **D5** (non représenté), lorsqu'on réalise cette expérience en se focalisant sur l'émission de la squaraine (à 675 nm) on obtient un spectre reproduisant parfaitement le spectre d'absorption. Cela confirme ainsi l'existence de transferts d'énergie intramoléculaires, quantitatifs, des deux antennes vers la squaraine.



Figure 21. Spectre d'absorption (rouge) et d'excitation de la fluorescence à 675 nm (noir) de **T1** dans le tétrahydrofurane à t.a.

La nature du mécanisme de ce transfert est difficile à déterminer, cependant les travaux antérieurs de Lindsey plaident en faveur d'une participation conjointe des mécanismes de Förster et Dexter dans de tels motifs.<sup>62, 75</sup>

# 3. Étude électrochimique et calcul des enthalpies libres d'injection et de régénération

Les potentiels d'oxydation de demi-vague  $(E_{1/2}^{ox})$  des colorants ont été mesurés en solution dans le dichlorométhane (DCM), par voltampérométrie cyclique, et sont regroupés dans le Tableau 5. Les conditions d'expérimentation sont détaillées en partie expérimentale.

Colorant	Squaraine Porphyrine		BODIPY
		de zinc	
SQI	0,61	/	/
D5	0,58	0,70	/
T1	0,56	0,74	1,01

Tableau 5. Potentiels de demi-vague  $(E_{1/2}^{ox})$  des colorants **SQI**, **D5** et **T1** dans le DCM/TBAP (V vs. ECS)

Les vagues d'oxydations obtenues sont réversibles pour tous les colorants jusqu'à 1,15 V. Dans nos conditions la squaraine **SQI** est oxydée à 0,61 V ce qui correspond à peu près aux premières vagues d'oxydation relevées dans **D5** et **T1**. Dans **D5**, une seconde vague d'oxydation mono-électronique est enregistrée à 0,7 V qui a été attribuée à l'oxydation de PZn en accord avec les  $E_{1/2}^{ox}$  mesurés dans la littérature.<sup>76</sup> Cette même vague est observée dans **T1** vers 0,74 V, suivie d'une troisième à 1,0 V, bi-électronique, regroupant la seconde oxydation de PZn et l'oxydation de l'unité BODIPY comme précédemment rapporté dans la littérature.

D'une manière plus générale, il existe assez peu de différence entre les  $E_{1/2}^{ox}$  de chaque unité chromophore dans **SQI**, **D5**, et **T1**. De même, les valeurs de  $E_{1/2}^{ox}$  ne diffèrent que très peu de celles des chromophores isolés répertoriés dans la littérature. Ceci révèle et témoigne de faibles interactions électroniques. Enfin, les potentiels d'oxydations des antennes sont, comme recherché, plus élevés que celui de la squaraine, on ne peut donc pas observer de processus de transfert d'électron intramoléculaire.

Enfin, les valeurs d'énergie de Gibbs des trois sensibilisateurs ont été calculées à partir des formules décrites dans le chapitre 2 et sont réunies dans le Tableau 6.

Chapitre 3 : Colorants multichromophores utilisant l'effet d'antenne pour DSSC

Colorant	E <sub>g</sub> <sup>opt</sup> (eV)	$E(S^+/S)$ (V vs. ECS)	$\Delta G_{inj}(eV)$	$\Delta G_{reg}(eV)$
SQI	1,89	0,61	-0,54	-0,43
D5	1,85	0,58	-0,53	-0,40
T1	1,85	0,56	-0,53	-0,38

Les calculs des enthalpies libres montrent que le processus d'injection possède une exergonicité comparable dans les trois molécules ( $\approx$  -0,5 eV) et suffisamment significative pour rendre ce processus favorable thermodynamiquement. La lacune, résultant de l'injection d'électron dans le TiO<sub>2</sub>, devrait rester localisée sur la squaraine jusqu'à la régénération par le couple I<sub>3</sub>-/ $\Gamma$ . Cette fois encore la force motrice est suffisante ( $\approx$  -0,4 eV) pour assurer un rendement de régénération élevé, théoriquement du même ordre de grandeur pour chaque molécule.

# 4. Conclusions

Les expériences menées dans cette partie nous ont permis d'étudier les propriétés électrooptiques des molécules synthétisées.

Ainsi, il a été constaté que la plage d'absorption de la lumière est accrue avec l'ajout d'unités chromophores selon l'ordre suivant SQI < D5 < T1. Chacun des pigments antennes permet donc de collecter une partie complémentaire du spectre solaire pour aboutir, avec la triade T1, à un colorant quasiment panchromatique. De plus, comme espéré, les molécules sont le siège de transferts d'énergie intramoléculaires très efficaces se traduisant par une unique émission de la squaraine quel que soit le chromophore sollicité par excitation lumineuse. Enfin, les mesures électrochimiques indiquent que chaque chromophore conserve ses propriétés redox au sein de l'assemblage covalent ce qui témoigne d'une individualité préservée des pigments et laisse présager un fonctionnement électrochimique similaire lors de l'étude photovoltaïque.

Nous allons maintenant vérifier l'influence de l'augmentation de la couverture spectrale, couplée à des transferts d'énergie efficaces, sur les performances photovoltaïques de cellules teintées avec **SQI**, **D5** et **T1**.

# D) Étude photovoltaïque des molécules SQI, D5 et T1

Les performances photovoltaïques de cellules à base de  $TiO_2$ , pour un colorant donné, dépendent d'un grand nombre de facteurs qui pour la plupart sont liés les uns aux autres et ne peuvent pas réellement être optimisés indépendamment les uns des autres. On peut citer de façon non-exhaustive :

- l'épaisseur de la couche mésoporeuse de TiO<sub>2</sub>,

- la composition de l'électrolyte, ce qui inclue la nature et la concentration du couple oxydoréducteur employé en tant que médiateur redox ainsi que celles d'additifs ajoutés pour augmenter la conductivité du milieu et modifier les propriétés thermodynamiques de la surface de semiconducteur,

- les conditions de chimisorption du colorant, ce qui inclut le solvant, la concentration en colorant, le temps d'imprégnation, la température ou encore l'ajout de co-adsorbant pour limiter les phénomènes d'agrégation (par exemple l'acide chénodésoxycholique) dont la concentration doit également être contrôlée,

- la nature de la contre-électrode, qui dépend surtout du médiateur redox dans le cas de cellules à électrolyte liquide.

Pour des raisons de temps, nous avons restreint notre étude à deux principaux paramètres : l'épaisseur de la photo-anode (permettant de contrôler le nombre de photons absorbés) et la concentration en co-adsorbant (permettant aux colorants chimisorbés d'avoir un meilleur comportement photochimique). Les autres paramètres tels que la nature de la contre-électrode, la composition de l'électrolyte ou encore la durée de chimisorption restent constants d'une cellule à l'autre sans avoir été optimisés.

### 1. Optimisation de l'épaisseur de TiO<sub>2</sub> par cellule

L'épaisseur de  $TiO_2$  a une importance cruciale puisque elle contrôle directement le nombre de mole de colorant par cellule donc son LHE. Ainsi, une couche trop fine peut conduire à une absorption incomplète de la lumière tandis que des épaisseurs trop grandes mènent en général à une augmentation des recombinaisons des charges, car l'interface  $TiO_2$ /électrolyte est inévitablement accrue. Il convient donc d'optimiser ce facteur en premier lieu.

Dans le but de déterminer l'épaisseur optimale de SC, nous avons fait varier le nombre de dépôts sérigraphiés de  $TiO_2$  tout en fixant la composition de l'électrolyte (**E2**) et les conditions de chimisorption du colorant sur le semi-conducteur (conditions détaillées en partie expérimentale). Nous avons mesuré les performances photovoltaïques pour un nombre de 1 à 5 couches de  $TiO_2$ , dont les résultats sont réunis dans les Figure 22



De façon générale les performances des trois colorants étudiés évoluent de manières similaires avec l'augmentation du nombre de couches. Ainsi, des couches fines conduisent à des densités de courant de court-circuit (J<sub>SC</sub>) modestes qui augmentent avec l'épaisseur des couches

jusqu'à une valeur maximum atteinte pour environ trois couches (Figure 22-b). On peut relier cette observation aux spectres LHE mesurés par colorant, qui augmentent très fortement entre une et trois couches de  $TiO_2$  (Figure 23). Toutefois, entre trois et cinq couches il n'y a pas d'amélioration significative de la collection de la lumière, surtout chez **SQI** et **D5**. Cela peut expliquer que le courant n'évolue plus après trois couches de SC. Dans le cas de **T1**, bien que le courant n'augmente plus après trois couches, on note que le LHE, lui, progresse toujours et ce principalement dans la fenêtre d'absorption du BODIPY. Le modeste coefficient d'extinction molaire de celui-ci, probablement combiné à un effet stérique de la molécule, qui en limite la quantité adsorbée, semble nécessiter des épaisseurs plus grandes pour maximiser le LHE à 525 nm. Cependant, les résultats indiquent que l'ajout de plus de trois couches de SC est délétère au rendement ce qui implique que d'autres processus, tel que la recombinaison d'électrons, contrecarrent l'amélioration du LHE.



couches de  $TiO_2$ : 1 (bleu), 3 (rouge) et 5 (noir)

Pour sa part, la tension de circuit ouvert ( $V_{OC}$ ) varie assez peu et augmente avec un pallier entre 2 et 4 couches qui s'explique par l'accumulation de davantage d'électrons dans la BC, faisant monter le niveau de Fermi du SC en suivant l'augmentation du courant ce qui est en accord avec l'expression cinétique de la tension (voir chapitre 1).<sup>77</sup> Le facteur de forme (non représenté) reste globalement constant selon les épaisseurs et les colorants.

Les modestes performances des cellules à couches fines sont probablement dues à une quantité de colorant chimisorbée trop faible qui conduit à de faibles courants. En revanche les chutes de courant et de tension, observées pour les couches épaisses (4 et 5 couches), sont probablement liées à l'augmentation des recombinaisons des charges injectées (soit avec le colorant photo-oxydé, soit avec l'électrolyte) causées par l'augmentation du trajet de l'électron avant son passage dans le circuit externe. Les courbes au noir de **D5** et **T1** confirment cette augmentation des recombinaisons pour des épaisseurs de TiO<sub>2</sub> supérieures à trois couches en s'intensifiant (Figure 24). Dans le cas de **SQI**, il semble que le taux de recombinaisons ne soit pas accru par l'augmentation de l'épaisseur probablement du fait d'un meilleur agencement du colorant à la surface du TiO<sub>2</sub> bloquant l'approche de  $I_3^-$ .



Figure 24. Évolution du courant au noir avec 3 (noir), 4 (bleu) et 5 (vert) couches, pour (a) **SQI** (pleine), (b) **D5** (pointillé) et (c) **T1** (tiret)

Ainsi, les meilleures performances de 2,9, 2,7 et 2,1% respectivement obtenues pour **T1**, **D5** et **SQI** ont été atteintes pour des épaisseurs d'environ trois couches où la compétition LHE/taux de recombinaison semble être la plus avantageuse. Le reste de nos travaux sur les colorants sera donc réalisé avec des photo-électrodes sérigraphiées obtenues après trois dépôts de TiO<sub>2</sub> successifs, donnant une épaisseur de 12  $\mu$ m. Notons ici que l'usage de la sérigraphie nous permet d'obtenir des séries de cellules reproductibles, facteur crucial pour étudier l'effet d'autres paramètres sans interférences causées par la photo-électrode nue en elle-même.

Bien que cette étude n'ait qu'une valeur qualitative il est intéressant de constater que, comme attendu, les rendements photovoltaïques de **SQI**, **D5** et **T1** augmentent en suivant le nombre d'unités chromophores par colorant. De plus, ceci semble être principalement dû à un meilleur courant passant de 4,6 à 6,0 puis 6,3 mA.cm<sup>-2</sup> pour respectivement **SQI**, **D5** et **T1**. Cette augmentation est révélatrice, entre autre, d'une plus grande capacité du colorant à collecter et convertir la lumière, en accord avec les observations UV-visible. Par ailleurs, très peu de variations de la V<sub>OC</sub> sont enregistrées d'un colorant à l'autre ce qui traduit un fonctionnement très proche dans la densité d'électron injecté et dans la régénération des charges toujours en accord avec les enthalpies libres significatives de cette réaction et les mesures électrochimiques.

### 2. Optimisation de la concentration en co-adsorbant acide désoxycholique (DCA)

Les squaraines comme les cyanines et en règle générale les colorants organiques, présentent une forte tendance à l'agrégation du fait de fortes interactions de type  $\pi$ -stacking. Ces agrégats sont capables de bouleverser les propriétés électroniques des colorants en favorisant l'apparition de nouvelles propriétés optiques telles que des réponses en optique non-linéaire, du photochromisme mais surtout présentant un grand risque l'auto-piégeage de l'état excité avant que ne se produise l'injection d'un électron dans la BC du TiO<sub>2</sub>.

La chimisorption de squaraines précédemment publiées dans la littérature a montré l'importance cruciale d'utiliser un co-adsorbant du type DCA lors de l'étape d'imprégnation pour limiter l'agrégation.<sup>72</sup> Dans le cas de **D5** et **T1**, l'emploi de co-adsorbants nécessite d'être vérifié et optimisé car s'il est souvent bénéfique, il peut également avoir des effets négatifs sur le

LHE. Par exemple, si les molécules de co-adsorbants remplacent en trop grande quantité le sensibilisateur l'absorbance de l'électrode diminue.<sup>78</sup> Par ailleurs, l'augmentation de la taille des molécules peut d'elle-même limiter l'agrégation et, de ce fait, rendre le co-adsorbant superflu.

Nous avons ainsi étudié l'effet de la concentration en acide désoxycholique lors de la chimisorption des colorants à une concentration fixe sur les performances des cellules photovoltaïques (Tableau 7) avec l'électrolyte **E2**.

Entrée	Colorant	[DCA]	Voc	Jsc	ff	η
		( <b>mM</b> )	( <b>mV</b> )	(mA/cm <sup>2</sup> )	(%)	(%)
1		0	625	4,7	72	2,1
2	$\mathbf{D5}^{\mathrm{a}}$	5	635	5,4	72	2,5
3		10	635	4,5	73	2,1
4	COT	5	615	6,6	73	3,0
5	SQI	10	595	5,0	76	2,3
5	D5 <sup>b</sup>	5	635	8,0	72	3,6
6	T1 <sup>b</sup>	0	575	6,8	68	2,7
7	$\mathbf{T1}^{0}$	2,5	625	8,7	71	3,9

Tableau 7. Performances photovoltaïques des cellules teintées (à 0,2 mM) avec les trois colorants sous éclairement AM1.5 (100 mW.cm<sup>-2</sup>), selon la concentration en co-adsorbant

<sup>a</sup> cellules non-scellées ; <sup>b</sup> cellules scellées

Une première étude menée sur des cellules photovoltaïques montées dans une configuration sandwich (non-scellées) teintées avec **D5** (entrées 1 à 3, Tableau 7), nous a permis de déterminer une concentration optimale en co-adsorbant de 5 mM dans nos conditions de chimisorption (entrée 2). Lors de cette étude, il a été constaté que le courant diminue dans les cas où le co-adsorbant est en excès (10 mM, entrée 3), en raison d'un LHE affaibli car le DCA a remplacé le colorant, et lorsqu'il est en défaut (0 mM entrée 1), à cause de la présence d'agrégats résiduels. Par ailleurs, on ne note pas ou très peu d'effet sur la tension de circuit ouvert délivrée par les cellules dans cette étude, malgré l'effet passivant du DCA, ce qui tend à montrer que les colorants constituent en eux-mêmes une couche organique protectrice suffisante pour limiter l'approche de  $I_3^-$  de la surface du TiO<sub>2</sub>. En outre, les V<sub>OC</sub> obtenues sont relativement bonnes pour des colorants organiques, compte tenu de nos conditions d'étude, ce qui peut laisser penser que les chaînes alkyles hydrophobes de la squaraine suffisent à limiter l'approche de  $I_3^-$  de la surface

Après des études similaires menées sur **SQI** et **T1** nous avons obtenu des performances optimales lorsque la chimisorption est réalisée en présence de 5 mM de co-adsorbant pour **SQI** (entrée 4, Tableau 7) et **D5** (entrée 2, Tableau 7), et avec une concentration plus faible de 2,5 mM pour **T1** (entrée 7, Tableau 7). Ceci est cohérent avec la plus grande propension à l'agrégation de **SQI** et **D5** par rapport à **T1** précédemment observée sur les spectres UV-visible enregistrés sur TiO<sub>2</sub> (Figure 18) d'où la nécessité d'utiliser des quantités plus importantes de co-adsorbant.

Enfin, l'observation majeure est l'amélioration des performances, pour les cellules scellées, avec un rendement photovoltaïque croissant avec SQI < D5 < T1. En effet, bien que la V<sub>OC</sub> et le FF ne semblent pas affectés selon le sensibilisateur employé, le courant lui varie fortement avec le nombre de chromophores portés par le sensibilisateur (Figure 25).



#### Tension (mV)

Figure 25. Graphiques J/V des cellules teintées avec les colorants **SQI** (bleue), **D5** (rouge) et **T1** (noire), enregistrés sous éclairement AM1.5 (100 mW.cm<sup>-2</sup>)

Ainsi, le courant passe de 6,6 ; 8,0 à 8,7 mA.cm<sup>-2</sup> pour respectivement **SQI**, **D5** et **T1**, ce qui valide, *a priori*, notre approche de l'effet d'antenne sous réserve que l'amélioration des performances soit bien due aux photons absorbés par les antennes (Figure 25). L'enregistrement des spectres d'action des cellules permettront de vérifier ce dernier point.

# 3. Étude des spectres IPCE des cellules optimisées

Si notre précédente étude démontre clairement des performances supérieures pour T1, qui combine un sensibilisateur et deux antennes, il nous faut vérifier la provenance du courant généré.

Les spectres d'efficacité quantique externe correspondent, dans les conditions de courtcircuit, au rapport entre le nombre de charges collectées dans le circuit externe et le nombre de photons incidents, en fonction de la longueur d'onde de ces derniers. En d'autres termes, ces mesures permettent de savoir directement quelles longueurs d'onde contribuent au photocourant, et avec quelle efficacité. Les spectres IPCE des cellules dont les caractéristiques J/V sont présentées en Figure 25 sont donnés en Figure 26.



Figure 26. Spectres d'action des cellules teintées avec les colorants SQI (bleue), D5 (rouge) et T1 (noire)

Pour les trois molécules, on observe une plage commune de génération du courant qui provient du sensibilisateur injecteur (la squaraine) advenant aux longueurs d'onde d'absorption situées autour de 650 nm. D'ores et déjà, on constate que le rendement quantique est *grosso modo* le même pour **SQI**, **D5** et **T1** dans la zone d'absorption propre à l'entité squaraine. Il est donc probable que l'amélioration patente du courant de court-circuit délivré par les cellules fondées sur la sensibilisation par **SQI**, **D5** puis **T1** soit due à une sensibilisation sur d'autres plages de longueur d'onde. Ainsi, dans les cas des colorants possédant une ou deux antennes (**D5** et **T1**), il est constaté une contribution efficace dans les zones d'absorption propres aux unités PZn et BODIPY. Les spectres d'action reproduisent ainsi relativement fidèlement les spectres d'absorption des molécules, démontrant à cette occasion l'existence d'un effet d'antenne de la part des pigments porphyrine et BODIPY vers la squaraine. On génère donc du courant de 400 à 450 nm et de 550 à 580 nm grâce à PZn, ainsi qu'entre 490 et 540 nm grâce au BODIPY. La couverture spectrale est donc accrue dans le cas de **D5** et de **T1** ce qui se traduit par une augmentation globale du courant ; comme la V<sub>OC</sub> et le FF restent globalement constants, les performances photovoltaïques des cellules suivent l'augmentation du courant de court-circuit.

Néanmoins, l'IPCE est inférieur à 50% pour chacun des colorants et sur toutes les bandes ce qui semble indiquer que cette squaraine est un colorant injecteur modeste et que la fabrication des cellules reste à optimiser.

### **E)** Conclusions

Nous sommes parvenus par l'utilisation de réactions de chimie organique simples et reproductibles à élaborer de nouvelles molécules multichromophores. L'absorption de ces molécules combine les transitions de chacune des unités chromophores, ce qui conduit avec **T1** à un colorant quasiment panchromatique. La liaison covalente, et la proximité induite, a également permis de générer un effet d'antenne intramoléculaire efficace, prouvé par les études de fluorescence à l'état stationnaire, mais surtout par l'amélioration des performances photovoltaïques des cellules utilisant ces colorants. Les performances photovoltaïques des DSSCs sensibilisées ont en conséquence été améliorées de 17% en passant de **SQI** à **T1** grâce à une augmentation du courant de court-circuit.

Par ailleurs, bien que le rendement atteint par **T1** (3,9%) reste modeste en regard des colorants récemment publiés, on améliore de près de 30% le rendement des cellules fondées sur la squaraine seule comme photo-sensibilisateur. En outre, ils seraient sûrement possible d'atteindre des performances plus élevées en modifiant les conditions d'imprégnation des cellules (solvant, temps d'imprégnation, composition de l'électrolyte...).

# IV) Effet d'antenne par interaction supramoléculaire

L'approche précédente a prouvé qu'un apport d'énergie électrique substantiel peut être obtenu par combinaison de plusieurs chromophores reliés entre eux par des liaisons covalentes accomplissant un effet d'antenne. Néanmoins, la synthèse de telles molécules requiert plusieurs étapes de synthèse organique dont les rendements ou les conditions expérimentales peuvent être difficilement compatibles avec un développement industriel.

Dans cette partie nous proposons de concevoir une alternative à la synthèse de colorants multichromophores par liaison covalente et aux CRE, par la réalisation d'édifices moléculaires auto-assemblés par le biais d'interactions supramoléculaires. De cette façon, cette nouvelle stratégie devrait moins souffrir des défauts rencontrés dans les CRE tels que le piégeage de l'état excité par  $I_3^-$  ou par l'agrégation. De même, cette approche est potentiellement plus rapide,

moins coûteuse puisque les synthèses sont plus courtes, et plus flexible car possiblement plus adaptable en terme de combinaison avec l'accepteur d'énergie, que la précédente. Ce sont des avantages non-négligeables pour une technologie « bas-coût » telle que les DSSCs.

### A) Choix du colorant injecteur

Dans la continuité de notre étude précédente, cherchant à obtenir un colorant organique panchromatique injectant sur une large gamme de longueur d'onde, nous avons choisi la porphyrine de zinc **D5** comme motif d'étude. Celle-ci possède une absorption multiple ainsi que des performances photovoltaïques intéressantes. Notre objectif est de lui associer une antenne chromophore par le biais d'interactions supramoléculaires métal-ligand en utilisant la propension du zinc à accepter un ligand axial dans sa sphère de coordination.<sup>79</sup> En la matière les hétérocycles azotés ont démontré de bonnes capacités à coordiner le zinc des porphyrines avec des constantes d'association très élevées.<sup>80</sup> Cette approche présente aussi un autre avantage collatéral, puisque la formation d'adduits PZn-I<sub>3</sub><sup>-</sup>, dont l'existence a été évoquée pour expliquer le taux de recombinaison de charges anormalement élevé avec les porphyrines de zinc, serait limitée.<sup>81</sup>

# B) Présentation des antennes envisagées

À l'instar des études menées sur les CRE le transfert d'énergie recherché est du type Förster. Nous avons donc sélectionné deux entités chromophores très fluorescentes, absorbant dans des zones complémentaires de celle de **D5** (entre 450 et 550 nm) et relativement simples à synthétiser : un BODIPY et un dicétopyrrolopyrrole (DPP). Les imidazoles ayant démontré une forte affinité pour les porphyrines de zinc, nous avons donc fonctionnalisé ces antennes par cet hétérocycle (molécules **A1** et **A2**, Figure 27).



Figure 27. Structures chimiques des antennes supramoléculaires A1 et A2

En outre, une comparaison entre les rendements de **T1** et ceux résultant de l'association de **D5** et de **A1** pourra amener à juger de l'intérêt relatif de ces deux approches (covalente vs. supramoléculaire) étudiées dans ce chapitre.

# C) Synthèse des antennes supramoléculaires

La synthèse des molécules A1 et A2 a été réalisée par le couplage pallado-catalysé entre le propargyle imidazole 37 et, respectivement, les molécules **BOD-I** et **DPP1** (Chapitre 2) synthétisées précédemment.

Le propargyle imidazole (**37**) est obtenu en une étape à partir de l'imidazole et du bromure propargylique (Schéma 16). La réaction menée initialement en présence d'un excès de soude a conduit à des rendements médiocres du fait de l'isomérisation rapide de l'alcyne vrai en allène. L'emploi d'hydrure de sodium a permis de travailler en conditions plus contrôlées et d'obtenir la molécule **37** avec un bon rendement ; toutefois, le produit doit être utilisé rapidement après synthèse du fait de son instabilité.



Schéma 16. Synthèse du propargyle imidazole 16

L'alcyne **37** est ensuite couplé aux chromophores **BOD-I** et **2** par réaction de type alcynique de Heck et de Sonogashira (Schéma 17).



Schéma 17. Synthèse des antennes A1 et A2

A1 est obtenu dans des conditions similaires à celles employées pour les couplages de **BOD-**I à **PZn2** avec un rendement de 75%. L'antenne DPP A2 a été synthétisée dans des conditions classiques de Sonogashira en présence de palladium tétrakis(triphénylphosphine), d'iodure de cuivre et de triéthylamine. Le rendement de 34% est cohérent avec les conditions statistiques employées qui ont par ailleurs également fourni le produit de double réaction et le composé de départ.

# D) Spectroscopies des antennes A1 et A2

Les spectres UV-visible et de fluorescence des molécules ont été enregistrés dans le THF à température ambiante (Figure 28), les valeurs caractéristiques sont réunies dans le Tableau 8.



Figure 28. Spectres UV-visible (plein) et de fluorescence (pointillé) normalisés des molécules D5 (noir), A1 (rouge) et A2 (bleu), à t.a., dans le THF

Tableau 8. Données spectroscopiques d'absorption et d'émission des colorants A1 et A2 dans le THF

Colorant	Absorbtion $\lambda$ (nm) ; $\epsilon$ (M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	Absorbtion sur $TiO_2$ $\lambda$ (nm)	Emission (nm)	E <sup>opt a</sup> (eV)
A1	525 ; 5,3x10 <sup>4</sup>	531	541	2,33
A2	484 ; 1,3 <b>x</b> 10 <sup>4</sup>	494	552	2,36

<sup>a</sup> calculé avec l'équation 1 du chapitre 2

Les spectres d'absorption de A1 et A2 sont dominés par une transition intense entre 400 et 550 nm, précisément là où se situe le défaut d'absorption de D5. A1 fluoresce avec un déplacement de Stokes faible typique de systèmes rigides tandis que A2 fluoresce avec un fort déplacement de Stokes caractéristique d'une forte réorganisation. Cependant, les deux antennes présentent un gap optique de même valeur, supérieur à celui de PZn. Enfin, le spectre de fluorescence des deux antennes montre, comme attendu, un bon recouvrement avec le spectre d'absorption de D5 ce qui peut autoriser, en théorie, le transfert d'énergie de type Förster.

Le spectre UV-visible résultant de l'assemblage supramoléculaire a été réalisé sur  $TiO_2$  par trempage d'une électrode de faible épaisseur (4 µm) préalablement teintée par **D5** en présence de DCA (conditions optimales, voir partie expérimentale), dans une solution de **A1** ou **A2** dans le THF (0,2 M), pendant deux heures (Figure 29). La photo-électrode est ensuite rincée au THF pour retirer les traces d'antennes non associées à **D5**.



Figure 29. Spectres UV-visible, sur TiO<sub>2</sub>, du colorant D5 (noir), associé à A1 (rouge) ou à A2 (bleu)

Les spectres résultant de l'association de **D5** et des antennes montrent les bandes caractéristiques de **D5** combinées à celles légèrement décalées vers le rouge des antennes. De même, un rétrécissement général des bandes d'absorption et une chute significative de l'absorption de la bande à 620 nm de la squaraine sont observés. Celle-ci a précédemment été attribuée à une bande d'agrégation-H de la squaraine dont la chute d'intensité indique qu'il est probable que l'auto-assemblage permette la désagrégation du colorant.

Une preuve de l'existence de l'assemblage supramoléculaire est donnée par le léger décalage bathochrome des bandes de Soret et Q de la porphyrine de zinc caractéristiques de la coordination du métal. Ces déplacements d'absorption témoignent de la formation des triades **D5-A1** et **D5-A2** assemblées grâce à la liaison imidazole-zinc. Les absorptions des antennes complètent clairement l'absorption de **D5** conférant ainsi une absorption très large en termes de longueur d'onde à la cellule (de 400 à 700 nm). À l'œil nu, la différence est notable puisque les cellules teintées avec **D5** sont vertes et ressortent noires du bain d'antenne (Figure 30).



Figure 30. Photographies de cellules teintées avec **D5** avant (a) et après (b) avoir été plongées dans un bain de **A1** pendant 2 h, dans le THF

Toutefois, l'imidazole étant par nature fortement coordinant, il est très probable qu'une partie des antennes soit directement chimisorbée à la surface du  $TiO_2$ , ce qui peut expliquer les fortes intensités des bandes d'absorption de A1 et A2 mesurées par rapport à D5.

# E) Étude des conditions d'auto-assemblage et optimisations photovoltaïques

# 1. Étude du temps d'auto-assemblage dans un bain d'antenne

La préparation des auto-assemblages **D5-A1** et **D5-A2** dans le but de réaliser des cellules photovoltaïques a été initialement envisagée par trempage d'une cellule de TiO<sub>2</sub> teintée au préalable avec **D5**. La cellule teintée par **D5** est donc plongée dans un bain de THF contenant l'antenne en solution (0,2 M) dans le but de déterminer le temps nécessaire pour réaliser l'auto-assemblage. Les cellules sont ensuite rincées à l'éthanol, séchées puis étudiées après avoir été assemblées en DSSC avec un électrolyte sans *tert*-butylpyridine (**E1**, voir partie expérimentale). En effet, la *tert*-butylpyridine, une base de Lewis habituellement ajoutée pour augmenter la V<sub>OC</sub>, est un concurrent direct de nos antennes puisqu'également capable de se lier à la porphyrine de zinc (Tableau 9).

Char	oitre 3 :	Colorants	multich	romophores	s utilisant l	l'effet d	antenne	pour DSSC
------	-----------	-----------	---------	------------	---------------	-----------	---------	-----------

temps d'auto-assemblage sous éclairement AM1.5 (100 mW.cm <sup>2</sup> )							
Entrée	Colorant	Immersion	Voc	J <sub>SC</sub>	ff	ຸກ	
		(h)	(mV)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(%)	(%)	
1	D5	/	545	9,25	72	3,64	
2		1	525	8,08	71	3,03	
3		0,5	565	9,67	72	3,94	
4	+ A1	1	565	8,45	73	3,49	
5		2	535	8,00	72	3,09	
6		0,5	535	9,82	73	3,81	
7	+ A2	1	565	9,47	73	3,91	
8		2	535	8,53	72	3,26	

Tableau 9. Performances photovoltaïques de cellules teintées avec D5, associé à A1 et A2 selon le

Les résultats révèlent deux tendances principales : une diminution importante des performances avec l'augmentation du temps d'imprégnation et un meilleur fonctionnement des cellules contenant les antennes A1 ou A2 pour des temps d'imprégnation courts.

En effet, l'augmentation du temps de contact entre le bain d'antenne et la cellule provoque une forte baisse des performances. On attribue cette chute à une désorption du colorant du fait de l'équilibre thermodynamique d'association colorant-SC. Pour vérifier cette observation une cellule teintée avec D5 est plongée dans un bain de THF « blanc », sans antenne, pendant 1 h. Si l'on compare les performances associées (entrée 2, Tableau 9) à celles obtenues avec une cellule n'ayant pas été plongée dans un nouveau bain (entrée 1, Tableau 9), on constate une chute conséquente du rendement de photo-conversion dû à un courant plus faible, ce qui confirme notre hypothèse. De plus, celle-ci semble se vérifier par la mesure des spectres IPCE associés aux entrées 3 à 5 (Figure 31-a) et 6 à 8 (Figure 31-b) où l'on remarque une baisse des contributions des bandes associées à D5 avec l'augmentation du temps d'assemblage dans les bains d'antenne.



Figure 31. Spectres d'action des cellules teintées avec D5 après 30 min (pleine), 1 h (tiret) et 2 h (pointillée) de trempage dans le bain d'antenne de A1 (a) ou de A2 (b) enregistrés sur couche fine de  $TiO_2$  (4  $\mu m$ ).

En contrepartie de cette désorption on note l'apparition et l'accroissement de la quantité de courant produit aux longueurs d'onde d'absorption des antennes, suivant l'augmentation du temps d'assemblage. Il est probable que l'on observe ainsi la formation progressive de la triade supramoléculaire attendue qui permet, via un transfert d'énergie vers l'injecteur D5, l'injection d'électron dans la BC du TiO<sub>2</sub> aux longueurs d'onde d'absorption des antennes.

Finalement, lorsqu'on laisse les cellules 30 min (entrée 3 et 6) dans le bain d'antenne, on obtient malgré la désorption de D5 des performances photovoltaïques supérieures à celles obtenues pour D5 seule (entrée 1). On peut supposer qu'à ce stade le compromis désorption de **D5**/assemblage supramoléculaire est suffisamment favorable pour autoriser un assemblage partiel sans que la dyade ne soit complétement désorbée. En conséquence, le rendement de photo-conversion croît, majoritairement grâce à une augmentation du courant provenant des antennes *via* un transfert d'énergie; ceci prouve et valide la faisabilité de notre approche supramoléculaire de l'effet d'antenne.

Par ailleurs, comme suggéré précédemment, il est probable que A1 et A2 puissent directement se lier au TiO<sub>2</sub> *via* l'imidazole comme Toma et coll. l'ont observé avec la pyridine.<sup>82</sup> Afin de vérifier que les performances précédemment observées résultent bien d'un transfert d'énergie et non d'une injection d'électron directe des antennes, des cellules de TiO<sub>2</sub> vierges de sensibilisateur ont été teintées avec les antennes A1 et A2 puis étudiées sous illumination (Tableau 10).

éclairement AM1.5 (100 mW.cm <sup>2</sup> )						
Colorant	$V_{OC}(mV)$	$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	ff (%)	η (%)		
A1	415	0,77	66	0,21		
A2	495	1,86	71	0,65		

Tableau 10. Performances photovoltaïques de cellules teintées avec les antennes A1 et A2 sous éclairement AM1.5 (100 mW.cm<sup>2</sup>)

À la sortie du bain de teinture, les cellules sont bien colorées confirmant ainsi la capacité de l'imidazole à se lier au  $TiO_2$  de par son caractère de base de Lewis. Sous illumination, les molécules ont démontré l'existence de capacités d'injection due à l'imidazole agissant comme fonction d'ancrage. Toutefois, ces performances sont trop faibles pour pouvoir expliquer les améliorations constatées lors de l'étude précédente sur les assemblages supramoléculaires **Ai-D5**. En effet, dans le cas précédent, après la chimisorption du colorant et du co-adsorbant, les antennes ne disposent que de très peu de sites d'ancrage libres, d'autant plus si l'on considère que les antennes sont stériquement volumineuses. On en déduit que l'amélioration des performances est principalement provoquée par un transfert d'énergie.

# 2. Étude du solvant d'auto-assemblage du bain d'antenne

Dans le but de limiter la désorption du colorant **D5** dans le bain d'antenne et afin d'optimiser les performances photovoltaïques de nos cellules, nous avons fait varier le solvant dans lequel est réalisé l'auto-assemblage. Deux autres solvants (en plus du THF), le chloroforme (CHCl<sub>3</sub>) et l'acétonitrile (ACN), respectivement plus et moins solubilisant pour **D5** ont ainsi été employés. Les performances des cellules résultantes ont été évaluées dans les mêmes conditions que précédemment et réunies dans le Tableau 11 suivant.

Entrée	Solvant	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	ff (%)	η (%)
1	CHCl <sub>3</sub>	565	5,64	70	2,22
2	THF	555	8,68	76	3,66
3	ACN	575	9,71	73	4,10
4	ACN+5 jours	575	8,23	73	3,48

Tableau 11. Performances photovoltaïques de D5 associé à A1 selon le solvant après 1 h d'immersion,<br/>sous éclairement AM1.5 (100 mW.cm<sup>-2</sup>)

Une influence majeur du solvant a ainsi été constatée puisque les résultats varient presque du simple au double entre le chloroforme (entrée 1, Tableau 11) et l'acétonitrile (entrée 3, Tableau 11). Le THF et le CHCl<sub>3</sub> sont deux solvants solubilisant facilement **D5** ce qui peut assister la désorption de ce dernier du TiO<sub>2</sub> au moment de l'assemblage et entraîne donc une chute du courant généré. De plus, la désorption cause l'apparition de nouveaux sites de recombinaison vacants où  $I_3^-$  pourra accéder au TiO<sub>2</sub>. En outre, les courbes J/V associées aux solvants d'étude, enregistrées à l'obscurité, montrent un courant au noir bien supérieur dans les cas du CHCl<sub>3</sub> et du

THF sans antenne (entrée 2, Tableau 9) ce qui traduit une mauvaise passivation de la surface qui affecte durement le courant (Figure 32). Néanmoins, dans un bain de THF contenant A1 en solution (courbe rouge, Figure 32), le courant au noir n'est pas négativement affecté, ce qui laisse supposer que les sites vacants provoqués par la désorption de D5 sont comblés par l'antenne.



Figure 32. Courbes J/V au noir de **D5** (noire pleine), après 1 h dans un bain, de THF sans antenne (noire pointillée), de CHCl<sub>3</sub> avec A1 (verte), de THF avec A1 (rouge), et d'ACN avec A1 (bleue).

Enfin, lorsque l'antenne est assemblée dans l'ACN, où **D5** n'est pas (ou très peu) soluble, les performances photovoltaïques augmentent jusqu'à 4,10% (entrée 3), notamment grâce à de meilleurs  $J_{SC}$  et  $V_{OC}$ . Le courant généré est donc augmenté (9,71 mA.cm<sup>-2</sup> contre 9,25 mA.cm<sup>-2</sup>) grâce à un effet d'antenne efficace provenant de l'assemblage supramoléculaire, sans être contrebalancé par les désorptions de **D5**. En effet, le courant au noir est également amélioré (courbe bleue, Figure 32), par rapport à une cellule n'ayant pas subie d'autre traitement, ce qui laisse penser que **D5** n'est pas désorbé mais aussi que l'antenne passive les éventuels sites de recombinaisons vacants. La V<sub>OC</sub> très légèrement améliorée tend également à confirmer cette hypothèse d'une meilleure passivation du SC.

Cependant, lorsque l'on remesure les performances de la cellule en entrée 3 du Tableau 11 cinq jours après le scellement (entrée 4, Tableau 11) on note un retour des performances aux

valeurs affichées par D5 sans antenne. Cette baisse peut être attribué à un nouvel équilibre thermodynamique de dissociation antennesensibilisateur  $\rightarrow$  antenne + sensibilisateur, favorisé du fait de la bonne solubilité de l'antenne dans l'électrolyte majoritairement composé d'ACN par ailleurs intrinsèquement très coordinant En effet, en Figure 33 on observe contribution légèrement une inférieure de l'antenne (à 520 nm). Il est donc possible que l'équilibre d'association Ai-D5 soit déplacé dans le sens de la destruction de l'édifice supramoléculaire, A1 quitte donc la sphère de coordination du zinc et l'efficacité du transfert d'énergie en est très affectée.



*Figure 33. Spectres IPCE de cellules teintées avec D5 associé aux entrées 3 (pleine) et 4 (tiret) du Tableau 11* 

Notre étude sur la réalisation de l'assemblage supramoléculaire de A1 sur D5 a mis en évidence les phénomènes de désorption du sensibilisateur lorsqu'il est plongé dans un nouveau bain de solvant. Cependant, le choix d'un solvant adapté, solubilisant l'antenne et pas le colorant (cas de ACN) montre d'une part que la désorption est ralentie, mais surtout que l'assemblage supramoléculaire permet alors une forte augmentation des performances photovoltaïques de la cellule (4,10% pour D5+A1 contre 3,64% pour D5). En outre, bien que la  $V_{OC}$  soit améliorée, l'augmentation des performances est majoritairement due à un courant de court-circuit bien meilleur, provoqué par l'effet d'antenne supramoléculaire.

La mauvaise stabilité de l'assemblage sera étudiée dans le paragraphe suivant de façon à maintenir les performances dans le temps.

#### 3. Solubilisation de l'antenne dans l'électrolyte

L'étude précédente nous a conduit à prendre en compte la possible décoordination de l'antenne de **D5**. Pour contrebalancer ce phénomène thermodynamique, nous avons envisagé de solubiliser l'antenne, directement dans l'électrolyte pour déplacer l'équilibre dans le sens de formation de l'assemblage supramoléculaire.

Le nombre de moles de colorant **D5** chimisorbé sur le SC pour chaque cellule a été estimé par désorption et dosage UV-visible, à *ca.* 13 nmol. Il est vraisemblable que tous les sites PZn de **D5** ne soient pas accessibles aux antennes, à cause notamment de l'hétérogénéité des tailles et formes de pores du TiO<sub>2</sub>. Dans la suite de cette étude, on considère néanmoins que chaque mole de colorant peut accommoder une mole d'antenne. La constante d'association imidazole/PZn en solution est relativement importante (autour de  $10^4$ ) et l'on considère qu'elle reste très significative pour un système hybride immobilisé. L'influence de la concentration en antenne dans l'électrolyte a donc été évaluée dans trois situations : en défaut, en léger excès et très fort excès. Ainsi, pour un volume de cellule de 2 µL environ et des électrolytes contenant des antennes aux concentrations de 1, 10 et 20 nmol.L<sup>-1</sup> on introduit respectivement environ 2 (défaut), 20 (léger excès) et 40 nmol (fort excès) d'antenne. Les performances photovoltaïques des cellules résultantes ont été évaluées (Tableau 12).

Entrée	Colorant	[Ai]	Voc	Jsc	ff	η
		(mmol.L <sup>-1</sup> )	(mV)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(%)	(%)
1	D5	/	545	9,25	72	3,64
2		1	555	9,97	73	4,05
3	D5+A1	10	575	11,01	73	4,64
4		20	585	9,47	72	3,98
5	D5+A2	sat.	535	11,64	72	4,43
6	D5+BOD-I	10	565	8,61	74	3,59
7	D5+2	10	585	9,09	73	3,89

 Tableau 12. Performances photovoltaïques de cellules teintées avec D5 associé à différentes concentrations de A1 ou A2, sous éclairement AM1.5 (100 mW.cm<sup>-2</sup>)

Les performances optimales sont obtenues avec [A1] = 10 mM (entrée 3, Tableau 12), soit des conditions légèrement supérieures à « l'équivalence » par rapport à **D5**. Dans ce cas, les colorants **D5** sont saturés en antenne et une certaine quantité de cette dernière reste en solution ce qui doit permettre de réduire le déplacement de l'équilibre en faveur de la décoordination. Le courant généré (par rapport à l'entrée 1, Tableau 12) est significativement amélioré du fait d'une saturation de **D5** par l'antenne et donc d'une forte contribution du BODIPY au courant de courtcircuit. La participation est très claire si l'on observe le spectre IPCE où le BODIPY contribue presque autant que la squaraine au courant (courbe noire, Figure 34). En parallèle la tension de circuit ouvert augmente également ce qui, au final, permet d'accroitre le rendement global de la cellule, passant de 3,64% à 4,64%. À l'inverse lorsque la cellule est en défaut d'antenne, [A1] = 1 mM (entrée 2, Tableau 12), cela conduit à un assemblage partiel n'améliorant que modérément le courant et la tension. En cas de large excès, lorsque [A1] = 20 mM (entrée 4, Tableau 12), on améliore la V<sub>OC</sub>, mais on n'accroit que très faiblement le courant et ce malgré une forte contribution du BODIPY. En outre, l'IPCE est d'une manière générale affaibli ce qui peut être expliqué par l'écrantage par l'électrolyte de la lumière destinée à **D5** et/ou à la formation d'agrégats piégeant l'état excité.



Figure 34. Spectres IPCE de cellules teintées avec D5 associé aux électrolytes contenant A1 à, 1 mM (bleu),10 mM (noir), 20 mM (rouge) et A2 sat. (vert).

La mauvaise solubilité de A2 dans l'électrolyte ne permet d'atteindre que des concentrations inférieures à 10 mM, néanmoins cette antenne améliore fortement la quantité de courant généré (entrée 5, Tableau 12), de 2,4 mA/cm<sup>2</sup>, comparé à une cellule sans antenne. Curieusement, bien que l'on observe une contribution modeste du DPP (vers 500 nm) au courant, du fait de l'effet d'antenne, il semble qu'il affecte également, de manière collatérale, les contributions de PZn et SQ dans D5, qui sont améliorées par rapport à A1. D'une façon, encore indéterminée, A2 semble affecter positivement le rendement d'injection ou de collection des charges de la squaraine. Par ailleurs, contrairement à A1, la  $V_{OC}$  n'est pas modifiée ci qui peut être attribué à une moins bonne passivation du SC, rendue difficile du fait de l'encombrement stérique de la molécule.

En définitive, en plus des performances optimisées, l'avantage de cette approche est démontré par une nouvelle mesure des performances cinq jours plus tard qui, cette fois, restent stables (4,60% *vs.* 4,64%). On suppose que dans ce cas l'équilibre de décoordination est compensé (ralenti) par la présence d'antenne restant en solution dans l'électrolyte.

Une dernière étude a finalement permis de comparer notre concept d'assemblage supramoléculaire à la stratégie CRE (où l'antenne est libre en solution). Ainsi, nous avons étudié les performances données par **D5** avec les mêmes fluorophores antennes ne possédant pas de ligand imidazole, soit la conformation habituelle des études CRE. Pour ce faire, les molécules précurseurs respectives de **A1** et **A2**, **BOD-I** et **2**, ont été solubilisées à hauteur de 10 mM (conditions optimales avec l'imidazole) dans l'électrolyte et les cellules correspondantes évaluées en association avec **D5** (entrées 6 et 7, Tableau 12).

Comme attendu, les performances affichées par ces électrolytes sont très inférieures à celles contenant les antennes ayant des imidazoles et même, très proches de celles obtenues en l'absence d'antenne. Le courant n'est pas amélioré et, comme en témoignent les spectres d'action, presqu'aucune contribution des antennes n'est observée à la production d'électricité

(Figure 35). Une explication possible est la concentration en antenne trop faible du fait de l'absence de liaison fixant la distance donneur-accepteur très en dessous du rayon de Förster.



Figure 35. Spectres d'action de cellules teintées avec **D5** (noir plein) avec, [**A1**] = 10 mM (rouge plein), [**A2**] = sat. (bleu plein), [**BOD-I**] = 10 mM (rouge pointillé) et [**2**] = 10 mM (bleu pointillé) dans l'électrolyte

### F) Conclusions

La fonctionnalisation de motifs fluorescents (*e.g.* BODIPY et DPP) par ajout d'un hétérocycle imidazole a permis de réaliser un assemblage supramoléculaire trichromophore avec la porphyrine de zinc de **D5**. Son existence a été prouvée par les décalages d'absorption des bandes B et Q de la porphyrine du fait de la liaison de coordination imidazole-zinc.

Cet assemblage a démontré avoir, après plusieurs optimisations, un impact très favorable sur les performances photovoltaïques en autorisant la conversion de l'énergie captée par l'antenne en électricité. Le chromophore squaraine dans **D5** est donc capable, grâce à un transfert d'énergie intramoléculaire, d'injecter des électrons dans le semi-conducteur là où le BODIPY et le DPP absorbent. On améliore ainsi les performances de près de 30% par rapport à celle de **D5**, et de plus de 50% par rapport à **SQI**.

La pertinence de cette approche est d'autant plus mise en lumière par le fait qu'en l'absence de lien supramoléculaire entre l'antenne et le sensibilisateur, le transfert d'énergie (intermoléculaire) est très faible.<sup>83</sup>

# V)Conclusions du chapitre et perspectives

Dans ce chapitre l'objectif de notre étude était de parvenir à réaliser une molécule organique capable de produire du courant sur une très large plage de longueur d'onde. Pour ce faire nous avons voulu utiliser l'effet d'antenne, étudié à travers deux approches covalente et supramoléculaire, *via* la synthèse de composé ayant plusieurs chromophores.

De façon générale, l'effet d'antenne a permis d'augmenter significativement les rendements prouvant les bénéfices réels d'une telle approche.

Dans le premier cas, l'effet d'antenne intramoléculaire a été utilisé avec succès, en permettant à une squaraine absorbant dans le proche IR d'utiliser les photons captés par deux antennes (BODIPY et PZn) absorbant à de plus hautes énergies. Les performances de la triade

T1 sont ainsi améliorées par rapport à SQI, passant de 3,0% à 3,9 %, grâce à une production de courant accrue. Notre seconde étude a également permis d'améliorer les performances de SQI tout en simplifiant les conditions de mise en œuvre de l'effet d'antenne. La synthèse organique est non plus utilisée pour unir les chromophores mais pour permettre l'assemblage spontané pilotée par des interactions métallo-supramoléculaire. L'antenne A1 utilisée et assemblée dans les bonnes conditions conduit à une amélioration du courant, permettant d'accroître le rendement de jusqu'à 4,64% contre 3,0% pour la seule SQI.

Ainsi, l'étude supramoléculaire décrite en seconde partie est particulièrement intéressante car elle ouvre des perspectives en termes de colorants accepteurs et d'antennes donneuses d'énergie. En effet, cette étude peut-être sans difficulté étendue à d'autres sensibilisateurs très performants du type porphyrine ou phthalocyanine métallées (très étudiées à l'heure actuelle) sur lesquels une ou plusieurs antennes peuvent s'assembler. De la même façon, on peut envisager un large éventail d'antennes fluorescentes à fort coefficient d'extinction molaire. Elle répond, de plus, parfaitement aux difficultés rencontrées dans les ss-DSSC où le LHE est fréquemment une limitation du fait des faibles épaisseurs de SC et où le rayon de Förster serait, grâce à l'assemblage, bien contrôlé.

# VI) Références

- 1. McDermott, G.; Prince, S. M.; Freer, A. A.; Hawthornthwaite-Lawless, A. M.; Papiz, M. Z.; Cogdell, R. J.; Isaacs, N. W., *Nature* **1995**, *374*, 517-521.
- 2. Pullerits, T.; Sundström, V., Acc. Chem. Res. 1996, 29, 381-389.
- 3. Herek, J. L.; Wohlleben, W.; Cogdell, R. J.; Zeidler, D.; Motzkus, M., *Nature* **2002**, *417*, 533-535.
- 4. Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M., *ChemSusChem* **2008**, *1*, 26-58.
- 5. Karrasch, S.; Bullough, P. A.; Ghosh, R., *EMBO J.* **1995**, *14*, 631-638.
- 6. Förster, T., Ann. Phys **1948**, 55.
- 7. Förster, T., Discuss. Faraday Soc. 1959, 7.
- 8. Dexter, D. L., J. Chem. Phys. 1953, 836.
- 9. Péchy, P.; Renouard, T.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Liska, P.; Cevey, L.; Costa, E.; Shklover, V.; Spiccia, L.; Deacon, G. B.; Bignozzi, C. A.; Grätzel, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613-1624.
- 10. Odobel, F.; Zabri, H., Inorg. Chem. 2005, 44, 5600-5611.
- 11. Nattestad, A.; Mozer, A. J.; Fischer, M. K. R.; Cheng, Y. B.; Mishra, A.; Bauerle, P.; Bach, U., *Nat Mater* **2010**, *9*, 31-35.
- 12. Hardin, B. E.; Hoke, E. T.; Armstrong, P. B.; Yum, J.-H.; Comte, P.; Torres, T.; Frechet, J. M. J.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M.; McGehee, M. D., *Nat Photon* **2009**, *3*, 667-667.
- 13. Chang Yeon, L.; Joseph T., H., *Langmuir* **2010**, *26*, 3760–3765.
- 14. Siegers, C.; Würfel, U.; Zistler, M.; Gores, H.; Hohl-Ebinger, J.; Hinsch, A.; Haag, R., *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 793-798.
- 15. Hardin, B. E.; Sellinger, A.; Moehl, T.; Humphry-Baker, R.; Moser, J.-E.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; McGehee, M. D., J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 10662-10667.
- 16. Brown, M. D.; Parkinson, P.; Torres, T.; Miura, H.; Herz, L. M.; Snaith, H. J., *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 23204-23208.
- 17. Shrestha, M.; Si, L.; Chang, C.-W.; He, H.; Sykes, A.; Lin, C.-Y.; Diau, E. W.-G., *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 10451-10460.
- 18. Basham, J. I.; Mor, G. K.; Grimes, C. A., ACS Nano 2010, 4, 1253-1258.
- 19. Shankar, K.; Feng, X.; Grimes, C. A., ACS Nano 2009, 3, 788-794.
- 20. Yum, J.-H.; Baranoff, E.; Hardin, B. E.; Hoke, E. T.; McGehee, M. D.; Nuesch, F.; Gratzel, M.; Nazeeruddin, M. K., *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 434-437.
- 21. Yum, J.-H.; Hardin, B. E.; Hoke, E. T.; Baranoff, E.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Torres, T.; McGehee, M. D.; Grätzel, M., *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 657-661.
- 22. Etgar, L.; Park, J.; Barolo, C.; Lesnyak, V.; Panda, S. K.; Quagliotto, P.; Hickey, S. G.; Nazeeruddin, M. K.; Eychmuller, A.; Viscardi, G.; Gratzel, M., *RSC Advances* **2012**, *2*, 2748-2752.
- 23. Buhbut, S.; Itzhakov, S.; Tauber, E.; Shalom, M.; Hod, I.; Geiger, T.; Garini, Y.; Oron, D.; Zaban, A., *ACS Nano* **2010**, *4*, 1293-1298.
- 24. Yum, J.-H.; Hardin, B. E.; Moon, S.-J.; Baranoff, E.; Nueesch, F.; McGehee, M. D.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9277-9280, S9277/1-S9277/7.
- 25. Mor, G. K.; Kim, S.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Shankar, K.; Basham, J.; Grimes, C. A., *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4250-4257.
- 26. Mor, G. K.; Basham, J.; Paulose, M.; Kim, S.; Varghese, O. K.; Vaish, A.; Yoriya, S.; Grimes, C. A., *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2387-2394.
- 27. Driscoll, K.; Fang, J.; Humphry-Baker, N.; Torres, T. s.; Huck, W. T. S.; Snaith, H. J.; Friend, R. H., *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4981-4988.
- 28. Unger, E. L.; Morandeira, A.; Persson, M.; Zietz, B.; Ripaud, E.; Leriche, P.; Roncali, J.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*.
- 29. Moon, S.-J.; Baranoff, E.; Zakeeruddin, S. M.; Yeh, C.-Y.; Diau, E. W.-G.; Gratzel, M.; Sivula, K., *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8244-8246.
- 30. Lee, H. J.; Leventis, H. C.; Haque, S. A.; Torres, T.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K., *J. Power Sources* **2011**, *196*, 596-599.

- 31. Humphry-Baker, N.; Driscoll, K.; Rao, A.; Torres, T.; Snaith, H. J.; Friend, R. H., *Nano Lett.* **2012**, *12*, 634-639.
- 32. Amadelli, R.; Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Scandola, F., J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 7099-103.
- 33. Balzani, V.; Campagna, S.; Denti, G.; Juris, A.; Serroni, S.; Venturi, M., Sol. Energy Mater. Sol. Cells 1995, 38, 159-173.
- 34. Nomoto, A.; Kobuke, Y., *Chem. Commun.* **2002**, 1104-1105.
- 35. Koehorst, R. B. M.; Boschloo, G. K.; Savenije, T. J.; Goossens, A.; Schaafsma, T. J., *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2371-2377.
- 36. Jayaweera, P. M.; Rajapaksha, R. M. S. P.; Tennakone, K., Chem. Phys. Lett. 2005, 412, 29-34.
- 37. Jayaweera, P. M.; Sanjeewa, T.; Tennakone, K., Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2007, 91, 944-950.
- 38. Duleepa P. Pitigala, P. K. D.; Indika Senevirathna, M. K.; Susira Perera, V. P.; Tennakone, K., *C. R. Chimie* **2006**, *9*, 605-610.
- 39. Siegers, C.; Hohl-Ebinger, J.; Zimmermann, B.; Wuerfel, U.; Muelhaupt, R.; Hinsch, A.; Haag, R., *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1548-1556.
- 40. Lee, C. Y.; Hupp, J. T., *Langmuir* **2009**, *26*, 3760-3765.
- 41. Jung, I.; Choi, H.; Lee, J. K.; Song, K. H.; Kang, S. O.; Ko, J., *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 3518-3524.
- 42. Siegers, C.; Olàh, B.; Würfel, U.; Hohl-Ebinger, J.; Hinsch, A.; Haag, R., Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2009, 93, 552-563.
- 43. Zabri, H. Synthèse et caratérisation de nouveaux sensibilisateurs de  $TiO_2$ : Complexes de ruthénium et d'osmium avec la bipyridine diacide phosphonique et diades composées d'un chromophore organique et d'un complexe de ruthénium pour l'effet d'antenne. Université de Nantes, 2004.
- 44. Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P., In *Phtalocyanines: Properties and Applications* 1989; p 436.
- 45. Beverina, L.; Salice, P., Eur. J. Org. Chem. 2010, 2010, 1207-1225.
- 46. Walter, M. G.; Rudine, A. B.; Wamser, C. C., J. Porphyrins Phthalocyanines 2010, 14, 759–792.
- 47. Treibs, A.; Jacob, K., Angew. Chem., Int. Ed. 1965, 4, 694.
- 48. Ziegenbein, W.; Sprenger, H. E., Angew. Chem. Int. Ed. 1966, 5, 893-894.
- 49. Alex, S.; Santhosh, U.; Das, S., J. Photochem. Photobiol., A 2005, 172, 63-71.
- 50. Burke, A.; Schmidt-Mende, L.; Ito, S.; Graetzel, M., Chem. Commun. 2007, 234-236.
- 51. Yum, J.-H.; Walter, P.; Huber, S.; Rentsch, D.; Geiger, T.; Nueesch, F.; De, A. F.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10320-10321.
- 52. Beverina, L.; Ruffo, R.; Mari, C. M.; Pagani, G. A.; Sassi, M.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Yum, J.-H.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K., *ChemSusChem* **2009**, *2*, 621-624.
- 53. Geiger, T.; Kuster, S.; Yum, J.-H.; Moon, S.-J.; Nazeeruddin, M. K.; Graetzel, M.; Nueesch, F., *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2720-2727.
- 54. Paek, S.; Choi, H.; Kim, C.; Cho, N.; So, S.; Song, K.; Nazeeruddin, M. K.; Ko, J., *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2874-2876.
- 55. Shi, Y.; Hill, R. B. M.; Yum, J.-H.; Dualeh, A.; Barlow, S.; Grätzel, M.; Marder, S. R.; Nazeeruddin, M. K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6619-6621.
- 56. Treibs, A.; Kreuzer, F.-H., Justus Liebigs Ann. Chem. 1968, 718, 208-223.
- 57. Loudet, A.; Burgess, K., Chem. Rev. 2007, 107, 4891-4932.
- 58. Ulrich, G.; Ziessel, R.; Harriman, A., Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 1184-1201.
- 59. Kumaresan, D.; Thummel, R. P.; Bura, T.; Ulrich, G.; Ziessel, R., *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6335-6339.
- 60. Kolemen, S.; Bozdemir, O. A.; Cakmak, Y.; Barin, G.; Erten-Ela, S.; Marszalek, M.; Yum, J.-H.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M.; Akkaya, E. U., *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 949-954.
- 61. Suzuki, S.; Kozaki, M.; Nozaki, K.; Okada, K., J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2011, 12, 269-292.
- 62. Li, F.; Yang, S. I.; Ciringh, Y.; Seth, J.; Martin, C. H.; Singh, D. L.; Kim, D.; Birge, R. R.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10001-10017.
- 63. Tomasulo, M.; Sortino, S.; Raymo, F. M., J. Org. Chem. 2008, 73, 118-126.
- 64. Lindsey, J. S.; Prathapan, S.; Johnson, T. E.; Wagner, R. W., *Tetrahedron* **1994**, *50*, 8941-68.
- 65. Ljungdahl, T.; Pettersson, K.; Albinsson, B.; Maartensson, J., J. Org. Chem. 2006, 71, 1677-1687.

- 66. Burghart, A.; Kim, H.; Welch, M. B.; Thoresen, L. H.; Reibenspies, J.; Burgess, K.; Bergstroem, F.; Johansson, L. B. A., *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7813-7819.
- 67. Singh-Rachford, T. N.; Haefele, A.; Ziessel, R.; Castellano, F. N., J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 16164-16165.
- 68. Li, J.; Ambroise, A.; Yang, S. I.; Diers, J. R.; Seth, J.; Wack, C. R.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8927-8940.
- 69. Thorand, S.; Krause, N., J. Org. Chem. 1998, 63, 8551-8553.
- 70. Lysenko, A. B.; Malinovskii, V. L.; Padmaja, K.; Wei, L.; Diers, J. R.; Bocian, D. F.; Lindsey, J. S., *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2005**, *09*, 491-508.
- 71. Murphy, S.; Yang, X.; Schuster, G. B., J. Org. Chem. 1995, 60, 2411-22.
- 72. Yum, J. H.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Walter, P.; Geiger, T.; Nuesch, F.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. d. K., *Nanotechnology* **2008**, *19*, 424005/1-424005/6.
- 73. Splan, K. E.; Hupp, J. T., *Langmuir* **2004**, *20*, 10560-10566.
- 74. Lo, C.-F.; Luo, L.; Diau, E. W.-G.; Chang, I. J.; Lin, C.-Y., *Chem. Commun.* **2006**, 1430-1432.
- 75. Lammi, R. K.; Wagner, R. W.; Ambroise, A.; Diers, J. R.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S., *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5341-5352.
- 76. Lee, C.-W.; Lu, H.-P.; Lan, C.-M.; Huang, Y.-L.; Liang, Y.-R.; Yen, W.-N.; Liu, Y.-C.; Lin, Y.-S.; Diau, E. W.-G.; Yeh, C.-Y., *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1403-1412.
- 77. Peter, L. M., J. Phys. Chem. C 2007, 111, 6601-6612.
- 78. Krüger, J.; Bach, U.; Grätzel, M., Adv. Mater. 2000, 12, 447-451.
- 79. Nappa, M.; Valentine, J. S., J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 5075-5080.
- 80. Satake, A.; Kobuke, Y., *Tetrahedron* **2005**, *61*, 13-41.
- 81. Mozer, A. J.; Wagner, P.; Officer, D. L.; Wallace, G. G.; Campbell, W. M.; Miyashita, M.; Sunahara, K.; Mori, S., *Chem. Commun.* **2008**, 4741-4743.
- 82. Nogueira, A. F.; Formiga, A. L. B.; Winnischofer, H.; Nakamura, M.; Engelmann, F. M.; Araki, K.; Toma, H. E., *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, *3*, 56-62.
- 83. Warnan, J.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Odobel, F., Chem. Commun. 2012, 48, 675-677.

# Chapitre 4 : EFFET D'ANTENNE ET ACCEPTEUR D'ÉLECTRON APPLIQUÉS AUX p-DSSCs

Dans ce chapitre, nous avons cherché à appliquer le concept d'effet d'antenne aux cellules photovoltaïques à colorant à base de semi-conducteur de type p (p-DSSC). L'objectif est d'améliorer la section efficace de collection des photons de ce type de photocathode, mais aussi d'introduire une nouvelle fonction qui consiste à employer l'antenne à la fois, comme collecteur de lumière et d'accepteur d'électron secondaire dans le but d'augmenter la durée de vie de l'état à charges séparées. Dans ce contexte, des colorants à base de squaraine, pérylène mono-imide et naphtalène di-imide ont été synthétisés et caractérisés par de nombreuses techniques (spectroscopie d'absorption et d'émission, électrochimie, absorption transitoire ultrarapide et photovoltaïque).

# I) Introduction sur les p-DSSCs

Depuis les premiers travaux sur les DSSCs à base de semi-conducteurs de type-n (SCn), le nombre de publications parues sur ce sujet n'a cessé d'augmenter depuis 20 ans. Curieusement la sensibilisation de semi-conducteurs de type-p (SCp) et les cellules p-DSSCs qui en découlent, décrites pour la première fois en 1999 par Lindquist, ne font l'objet que d'environ 40 publications en 2012.<sup>1-3</sup>

Ces cellules fonctionnent selon le processus inverse d'une DSSC classique à savoir l'injection d'une lacune électronique (trou ou, en anglais, *hole*) dans la bande de valence d'un oxyde semi-conducteur de type p depuis un sensibilisateur photo-excité. Un des intérêts majeurs de ce type de dispositifs réside dans leur association à une photoanode (TiO<sub>2</sub> sensibilisé) pour bâtir des cellules DSSCs tandem dont les performances théoriques peuvent atteindre  $\approx 45\%$  contre 33% avec un seul semi-conducteur photosensibilisé (limite de Shockley-Queisser).<sup>4</sup>

# A) Description générale et principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement de ces cellules est résumé dans la Figure 1. Elles se composent des matériaux suivants :

- une électrode conductrice transparente constituée d'une plaque de verre sur laquelle est déposée une couche d'oxyde d'étain dopé au fluor conducteur (SnO<sub>2</sub>:F, FTO),
- un film de nanoparticules d'un SCp (en général le NiO), sur lequel un sensibilisateur (S) est chimisorbé,
- un électrolyte contenant le couple redox (M/M<sup>-</sup>),
- une contre-électrode généralement composée d'une plaque de verre conductrice (FTO) sur laquelle des nanoparticules de platine sont déposées.

Lorsque le sensibilisateur, immobilisé sur NiO, absorbe un photon du spectre solaire le potentiel de l'état excité  $E(S^*/S^-)$  devient significativement anodique (étape 1, Figure 1). Le colorant photo-excité est alors capable d'injecter un trou dans la bande de valence du NiO (étape 2). Le sensibilisateur réduit est ensuite régénéré par le médiateur redox M dans l'électrolyte (étape 3), menant à M<sup>-</sup>. M<sup>-</sup> diffuse ensuite vers la contre-électrode et y réagit (étape 4) pour reformer l'espèce oxydée (M). L'électron ainsi libéré circule dans le circuit extérieur en produisant un courant électrique pour finalement recombiner avec le trou contenu dans la bande de valence (BV) du NiO.

Comme dans les cellules traditionnelles de type n, la  $V_{OC}$  maximale correspond à la différence entre le potentiel du médiateur redox  $E(M/M^{-})$  et le niveau de quasi-Fermi de NiO. Le  $J_{SC}$  est dépendant d'un certain nombre de paramètres, en particulier le rendement d'injection du colorant et la couverture spectrale de ce dernier (LHE), tout comme précisé dans le chapitre 1 pour les n-DSSCs.



Figure 1. Représentation schématique du fonctionnement d'une p-DSSC à base de NiO

En parallèle de ces processus, plusieurs réactions parasites peuvent advenir affectant les performances photovoltaïques. Ainsi, si l'injection de trou est inefficace (étape 2), le sensibilisateur peut se désexciter avant que ne se produisent les processus interfaciaux désirés. Aussi, la recombinaison des charges entre le colorant réduit (S<sup>-</sup>) et la lacune dans le NiO doit être lente pour que le médiateur redox puisse régénérer l'état fondamental du sensibilisateur (S). Ainsi, si le processus de régénération est trop lent (étape 3), le sensibilisateur photo-réduit recombine prématurément avec le trou dans le NiO ce qui entraîne une chute importante du courant de court-circuit et de la tension de circuit ouvert.

Enfin, le médiateur M<sup>-</sup> peut également réagir avec les trous accumulés dans la BV du NiO (courant au noir) menant ainsi à une chute importante des performances photovoltaïques, (baisse de la  $V_{OC}$  et de  $J_{SC}$ ).

# B) Le médiateur redox

#### 1. Le couple $I_3^{-}/I^{-}$

Héritage des cellules de Grätzel de type n, le couple oxydant-réducteur  $I_3$ / $\Gamma$  est encore dans une majorité d'études le médiateur employé dans le cadre des p-DSSCs. Cependant, outre sa nature corrosive, de plus en plus de travaux démontrent que ce couple souffre de plusieurs défauts limitant les rendements des cellules.<sup>5</sup>

Ainsi, la V<sub>OC</sub> modeste mesurée en générale dans les p-DSSCs provient du faible écart entre le potentiel de  $I_3^-/\Gamma$  (E( $I_3^-/\Gamma$ ) = 0,18 V vs. ECS) et le niveau de quasi-Fermi du NiO (E<sub>BV</sub>(NiO) = 0,3 V vs. ECS). De même, l'oxydation de  $\Gamma$  en  $I_3^-$  est extrêmement rapide à la surface de NiO ; ce qui provoque une perte de courant importante.

De plus, de nombreuses études rapportent que le processus de régénération du sensibilisateur réduit (S<sup>-</sup>) par le couple I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> est complexe et passe notamment par l'intermédiaire radicalaire I<sub>2</sub><sup>-</sup>. En outre, la régénération du sensibilisateur est décrite comme ayant lieu avec l'ion triiodure I<sub>3</sub><sup>-</sup> pour donner le radical anion I<sub>2</sub><sup>--</sup> (Équation 1).<sup>6</sup> L'intermédiaire I<sub>2</sub><sup>--</sup> dismute ensuite pour donner les ions iodure et triodure (Équation 2). De ce fait, le couple à considérer pour la régénération est non plus I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> (0,18 V vs. ECS) mais I<sub>3</sub><sup>-/</sup>/ I<sub>2</sub><sup>--</sup> (-0,5 V vs. ECS), bien plus cathodique, ce qui

diminue fortement l'exergonicité de la réaction de régénération.<sup>7</sup> En général l'équation de réaction est résumée sans faire apparaître l'intermédiaire radicalaire (Équation 3).

$$2S^{-} + 2I_{3}^{-} \rightarrow 2S + 2I_{2}^{-} + 2I^{-}$$

$$\acute{Equation 1}$$

$$2I_{2}^{-} \rightarrow I^{-} + I_{3}^{-}$$

$$\acute{Equation 2}$$

$$2S^{-} + I_{3}^{-} \rightarrow 2S + 3I^{-}$$

$$\acute{Equation 3}$$

#### 2. Les complexes de cobalt

En réponse aux nombreux défauts du couple  $I_3^-/\Gamma$ , Odobel et *al*. ont développé une série de nouveaux médiateurs redox fondée sur des complexes de polypyridine de cobalt, tel que **Co(dtb-bpy)**<sub>3</sub> (Figure 2).<sup>4, 8</sup>



Figure 2. Structure du complexe polypyridine de cobalt Co(dtb-bpy)<sub>3</sub>

Ces complexes ont l'avantage d'être stables, relativement transparents dans le visible, le couple  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{II}}$  est quasi-réversible, solubles dans les solvants polaires et non corrosifs. De même, des modifications chimiques sur les pyridines permettent de moduler les potentiels électrochimiques ou encore d'encombrer stériquement le complexe afin de ralentir les interactions avec la surface du SCp. De cette façon, des V<sub>OC</sub> élevées (350 mV) ont pu être atteintes sans que soit diminué le courant de court-circuit, menant ainsi à une nette amélioration des performances photovoltaïques.<sup>4</sup> Cependant, les réactions électrochimiques impliquant ce type de complexe sont lentes du fait que la réduction du Co(III) en Co(II) est accompagnée d'un changement de multiplicité de spin du métal et donc d'une énergie de réorganisation importante.<sup>9</sup> La conséquence directe est que pour obtenir une forte efficacité des cellules utilisant des complexes de cobalt il faut que la durée de vie du colorant réduit (S<sup>-</sup>) soit significative ( $\approx \mu$ s).

#### C) Le sensibilisateur

Les sensibilisateurs doivent répondre au cahier des charges ci-dessous pour conduire à des rendements optimaux :

- le rôle premier du sensibilisateur est de collecter la lumière du visible et ce sur une large plage de longueurs d'onde,
- être électrochimiquement et photochimiquement stable,

- avoir un potentiel de réduction dans l'état excité suffisamment anodique pour oxyder le NiO, E(S\*/S<sup>-</sup>) > E<sub>BV</sub>(NiO),
- avoir un potentiel de réduction capable de réagir avec le médiateur redox E(S/S<sup>-</sup>) < E(M/M<sup>-</sup>),
- posséder une fonction d'ancrage (souvent un acide carboxylique), afin d'assurer une bonne communication électronique entre le sensibilisateur et le NiO,
- posséder des bandes d'absorption de transfert de charges dans lesquelles la densité électronique se déplace de la fonction d'ancrage vers l'extrémité de la molécule afin de faciliter l'injection de trou et retarder la recombinaison des charges.

Ainsi, pour répondre à ce cahier des charges, les recherches ont mené au développement de colorants *push-pull* (D- $\pi$ -A) ou de type dyades.<sup>2, 3</sup>

En 2008, Sun et al. ont développé le colorant push-pull P1 composé d'une triphénylamine (le donneur) portant la fonction d'ancrage et deux groupements malononitriles (accepteurs) reliés *via* un espaceur du type thiophène (Figure 3).<sup>5, 10</sup> Le courant de court-circuit produit par ce sensibilisateur est important (5,48 mA.cm<sup>-2</sup>), mais les performances restent limitées par une faible V<sub>OC</sub> (84 mV). En parallèle, dans le but d'améliorer la V<sub>OC</sub>, Odobel et al. ont réalisé la synthèse d'un colorant dyade (PMI-NDI, Figure 3) dans laquelle les deux unités PMI et NDI sont découplées en raison d'un nœud orbitalaire au niveau de la liaison diimide.<sup>4, 11</sup> Le PMI est porteur de la fonction d'ancrage alors que le NDI joue ainsi le rôle d'accepteur secondaire d'électron. Au terme de la photo-excitation de PMI-NDI chimisorbé sur NiO, une lacune est injectée dans le SC tandis que l'électron est rapidement transféré sur le NDI, menant à un état à séparation de charges  $h^+_{BV(NiO)}$  – PMI-NDI<sup>-</sup> de longue durée de vie (5-30 µs). Cette stratégie a notamment permis d'atteindre une forte V<sub>OC</sub> par diminution des recombinaisons de charges et grâce à l'emploi d'un électrolyte au cobalt.<sup>7</sup> Récemment, sur la base du même concept, Bach et al. ont développé le colorant TPhA-(dithio)<sub>3</sub>-PMI où une trisarylamine joue le rôle de donneur, le pont oligothiophène d'espaceur et le PMI d'accepteur final d'électron.<sup>12</sup> Lorsque la molécule est réduite, l'électron est localisé sur le PMI, à une grande distance de la surface du NiO, ce qui donne naissance à un état à charges séparées très long (13 µs), qui a permis d'atteindre le rendement de 0,41%, à notre connaissance le plus élevé reporté pour une cellule DSSC de type p.



Figure 3. Structures des sensibilisateurs de NiO développées par Sun<sup>10</sup>, Odobel<sup>4</sup> et Bach<sup>12</sup>

# D) Objectifs et présentation des molécules cibles

L'objectif de l'étude décrite dans ce chapitre est double. Premièrement, il vise à étendre l'effet d'antenne par liaison covalente, précédemment étudié sur TiO<sub>2</sub> (voir chapitre 3), au NiO afin de réaliser un colorant panchromatique. En effet, le problème du LHE incomplet est d'autant plus décisif sur NiO que la réalisation de couches épaisses est difficile (1  $\mu$ m pour NiO contre 16  $\mu$ m pour TiO<sub>2</sub>).

En second lieu, nous avons cherché à combiner les avantages de l'effet d'antenne à ceux de la stratégie d'accepteur secondaire d'électron déjà développée dans l'équipe.<sup>7</sup> Ainsi, après injection de trou dans le NiO, des transferts d'électron intramoléculaires vers des accepteurs secondaires devront permettre d'éloigner la charge de la surface du NiO (Figure 4). Ce concept de dyade sensibilisateur-accepteur secondaire a par ailleurs déjà démontré à plusieurs occasions son efficacité par amélioration de la V<sub>OC</sub> sans chute du J<sub>SC</sub> grâce à une diminution des recombinaisons de charge, problème principal des p-DSSCs.<sup>4, 12</sup>



Figure 4. Figure de concept illustrant les processus recherchés après l'absorption d'un photon par une structure antenne-sensibilisateur

# 1. Colorant injecteur

Comme expliqué précédemment, il existe un intérêt majeur à la sensibilisation de NiO notamment pour la réalisation de cellules tandem. Dans ce cas, on utilise deux colorants chimisorbés sur deux SC différents, n'absorbant pas aux mêmes longueurs d'onde, afin de collecter la lumière sur la plage de fréquences la plus large possible. À l'heure actuelle les colorants les plus efficaces pour la sensibilisation de SCn (*e.g.* TiO<sub>2</sub>) fonctionnent de manière optimal entre 400-700 nm, une avancée majeure réside donc en la sensibilisation d'un SCp après 700 nm et notamment dans le proche IR pour compléter l'absorbance du spectre solaire.

Une fois encore, les squaraines (chapitre 3), pour leur absorption aux basses fréquences avec de forts coefficients d'extinction molaires, constituent une « brique » moléculaire très attractive. La squaraine **SQI** qui possède, comme nous le verrons, un potentiel de réduction dans l'état excité  $E(S^*/S^-)$  adéquat pour injecter une lacune dans le NiO, a donc été reprise comme motif central dans notre étude. De plus, de par son absorption aux hautes longueurs d'onde, cette molécule est capable de jouer le rôle d'accepteur final d'énergie provenant d'antennes absorbant à de plus hautes fréquences. Pour ce faire, nous avons choisi de lui associer 1 ou 2 antennes du type pérylène et naphtalène.

- 2. Une antenne pérylène mono-imide (PMI)
- a) Généralités

Les pérylènes bis(dicarboxylimide) (PDI), ou encore les pérylènes mono-imides lorsque la molécule ne contient qu'une fonction imide (PMI), font partie du groupe des rylènes.<sup>13</sup> Il s'agit d'une famille de molécules dérivée du naphtalène fonctionnalisée en position *peri* pour donner des poly(*peri*-napthalène) (Figure 5).



Figure 5. Représentation du naphtalène (Napht) d'un PDI et d'un PMI

Lorsque l'aromaticité du système s'étend par ajout de noyaux aromatiques, l'absorption initialement concentrée dans l'UV (avec le naphtalène) est déplacée vers les longueurs d'onde du visible comme dans le cas du pérylène. Ces composés sont généralement considérés comme de très bons absorbeurs du fait d'une forte transition de type  $\pi$ - $\pi$ \*, où la nature et la position des substituants sur les cycles déplace la bande d'absorption ( $\lambda_{max}$ ) sur une plage étendue de longueurs d'onde. Ils influent également sur les positions de la HOMO et de la LUMO, tout en évitant la formation d'agrégats par ailleurs grandement facilitée par la structure aromatique très plane de ces colorants. Dès lors qu'elles sont rendues solubles par la fonctionnalisation, ces molécules sont également de très bons fluorophores de par leur structure très rigide. Cette propriété a notamment permis leur utilisation dans de nombreuses applications telles que les biomarqueurs, les sensibilisateurs à FRET, les DSSCs, les cellules organiques ou encore les transferts d'énergie et d'électron dans la cadre d'assemblages supramoléculaires.<sup>13-16</sup> Enfin, leur excellente photo/thermo-stabilité en fait des colorants très utilisés dans l'industrie (*e.g.* plastique, automobile...).

b) Une dyade PMI-SQ

Notre première cible utilise les propriétés d'absorptions d'un PMI, jouant le rôle d'antenne, combiné à une squaraine acceptrice d'énergie et injecteur de trou, pour donner la dyade PMI-SQ, **D6** (Figure 6). Comme évoqué précédemment, l'objectif est double : d'une part on cherche à réaliser un colorant possédant une absorption large dans le visible, mais on souhaite également déplacer l'électron récolté par la squaraine, après injection de trou, vers le PMI loin de la surface du NiO.



Figure 6. Structure chimique de la dyade D6

Le transfert d'énergie envisagé répond au cahier des charges précédemment énoncé dans le chapitre 3 en termes de proximité et de recouvrement entre l'émission du donneur (le PMI) et de l'accepteur (SQ). En effet, le PMI choisi est fonctionnalisé sur le noyau aromatique par les groupements aryloxy permettant à la fois d'améliorer sa solubilité dans les solvants organiques et de déplacer l'absorption vers 500 nm de façon à faire coïncider sa fluorescence avec l'absorption de la squaraine, condition importante pour assurer l'efficacité du transfert d'énergie par FRET. Par ailleurs, l'imide est fonctionnalisée par un noyau diterbutylphényle qui empêche l'agrégation et apporte de la solubilité.

Pour sa part, le transfert d'électron intramoléculaire (en anglais *Intramolecular Electron Transfer*, IET) de la squaraine réduite au pérylène, doit être thermodynamiquement permis. Le potentiel de réduction du PMI doit donc être moins cathodique que celui de la squaraine, soit  $E(PMI/PMI^{-}) > E(SQ/SQ^{-})$ . Cette condition est effectivement vérifiée dans **D6**, puisque le potentiel de réduction des squaraines bisindoliques du type de **SQI** est situé vers -1,2 V vs. ECS tandis qu'il est estimé vers -1,0 V vs. ECS pour les PMI. Les processus envisagés dans la dyade **D6** sont résumés dans la figure suivante.



Figure 7. Diagramme énergétique rassemblant les différents états impliqués dans les transferts d'énergie et d'électrons recherchés dans **D6** chimisorbée sur NiO

# 3. Ajout d'un accepteur secondaire d'électron naphtalène diimide (NDI)

Les naphtalènes tétracarboximide, moins conjugués que leurs proches parents PDI, absorbent en général à des longueurs d'onde situées dans l'UV ou le proche UV. Leur potentiel de réduction est également peu négatif (-0,6 V vs. ECS) ce qui en font de bons accepteurs d'électrons.

Toujours dans l'objectif d'augmenter la distance entre les charges après injection, il a été envisagé de compléter la dyade **D6** avec un accepteur supplémentaire du type naphtalène diimide pour former la triade **T2** (Figure 8).



Figure 8. Structure chimique de la triade T2

La différence de potentiels de réduction entre les chromophores devrait permettre, *in fine*, de localiser la charge positive dans la bande de valence de NiO et l'électron sur le NDI (Figure 9). Le nœud orbitalaire provoqué par la liaison imide entre le NDI et le PMI permet des cinétiques de recombinaison très lentes entre les deux chromophores et devrait ainsi améliorer sensiblement la durée de vie de l'état à charge séparées final. Les processus envisagés dans la triade **T2** sont résumés dans la figure suivante.



NDI-PMI-SQ-NiO

Figure 9. Diagramme énergétique rassemblant les différents états impliqués dans les transferts d'énergie et d'électrons recherchés dans **T2** chimisorbée sur NiO

En résumé, une forte collection de la lumière du visible, associée à un transfert d'énergie efficace et à un éloignement des charges photo-générées, devraient permettre de parvenir à une forte sensibilité spectrale et une amélioration de la durée de vie de l'état à charges séparées, augmentant au final les performances photovoltaïques des p-DSSCs.

# II) Synthèse de la dyade D6 et de la triade T2

Les différents chromophores **SQI** (chapitre 3), pérylène et naphtalène ont été préparés séparément pour être ensuite couplés les uns aux autres.

# A) Synthèse de la dyade D6

Depuis les travaux de Wasielevski sur les pérylènes bisimides permettant la préparation de dyades bichromophores, de nombreuses publications ont développé la synthèse et la fonctionnalisation des pérylènes.<sup>17</sup> En outre, en partant du pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique dianhydride et en suivant les modes opératoires mis au point par l'équipe de Wasielewski, et plus tard par Lindsey, on obtient rapidement le PMI **38**.<sup>18, 19</sup>

Afin d'introduire la squaraine par couplage pallado-catalysé le PMI bromé **38** a été transformé en ester boronique (Schéma 1). La réaction a lieu en présence de palladium diphénylphosphinoferrocène (dppf) dichloré, d'ester bis(pinacolato)dibore et d'acétate de potassium pour donner le PMI **39** purifié sur gel de silice avec un rendement de 76%.<sup>20</sup> La décision d'introduire l'ester boronique sur le chromophore pérylène plutôt que sur la squaraine se justifie ici du fait de la mauvaise stabilité de cette dernière en milieu basique.



Schéma 1. Préparation de l'ester boronique du PMI 39

Le composé **39** est ensuite engagé dans un couplage de Suzuki-Miyaura avec **SQI** dans les conditions classiques pour donner la dyade **D6** avec un rendement de 69% (Schéma 2).





Cette réaction et la purification doivent impérativement être réalisées en l'absence de lumière du fait de la très grande instabilité de la molécule sous irradiation.

#### B) Synthèse de la triade T2

La molécule **T2** est réalisée dans des conditions proches de celles de **D6** à partir de la dyade NDI-PMI bromée **3** et la squaraine **SQI**.<sup>11</sup> Ainsi, la dyade **40**, précédemment synthétisée dans l'équipe (thèse de Loïc Le pleux), est engagée dans les conditions permettant d'introduire l'ester boronique (Schéma 3).<sup>7</sup>



Schéma 3. Synthèse de la triade **T2** 

Les premières tentatives de purification de l'ester boronique ont montré une mauvaise stabilité de la molécule sur silice probablement du fait de l'hydrolyse de l'ester. En conséquence, après traitements, le brut est rapidement filtré sur silice et directement engagé dans la réaction suivante de Suzuki-Miyaura. La réaction a lieu dans les mêmes conditions que pour **D6**.

À l'instar de **D6**, la molécule **T2** est très sensible à la lumière ; après quelques minutes sous éclairement la coloration, initialement bleue-noire, passe au jaune et la RMN semble indiquer une dégradation de la partie squaraine. Sa manipulation et purification sont à effectuer en l'absence de lumière, pour pouvoir isoler la triade attendue avec un rendement de 15% après purification.

# III) Spectroscopie UV-Visible et d'émission des molécules D6 et T2

# A) Spectroscopie UV-Visible

Les spectres UV-visible d'absorption de la dyade **D6** et de la triade **T2** ont été enregistrés dans du dichlorométhane (DCM) à température ambiante (Figure 10). Le spectre de **SQI** (en bleu) a été ajouté à titre indicatif. Les maxima d'absorption et les coefficients d'extinction molaire sont regroupés dans le Tableau 1.



Figure 10. Spectres UV-visible de SQI (bleu), D6 (rouge), T2 (noir) dans du DCM à t. a.

Colorant	Squaraine λ (nm) ; ε (M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	PMI λ (nm) ; ε ( $M^{-1}$ .cm <sup>-1</sup> )	NDI $\lambda_{max} (nm) ; \epsilon (M^{-1}.cm^{-1})$
SQI <sup>a</sup>	651; 2,91x10 <sup>5</sup>	/	/
$\mathbf{D6}^{\mathrm{b}}$	662; 1,72x10 <sup>5</sup>	521; 1,95x10 <sup>4</sup>	/
<b>T2</b> <sup>b</sup>	664 ; 0,86x10 <sup>5</sup>	530 ; 1,47 <b>x</b> 10 <sup>4</sup>	378 ; 1,62x10 <sup>4</sup> 358 ; 1,55x10 <sup>4</sup>

Tableau 1. Maxima d'absorption et coefficients d'extinction molaire de SQI, D6 et T2

<sup>a</sup>mesuré dans du THF, <sup>b</sup>mesuré dans du DCM

Les spectres de **D6** et de **T2** sont dominés par une transition intense vers 660 nm attribuée à la squaraine. Le  $\lambda_{max}$  est légèrement déplacé vers les hautes longueurs d'onde par rapport à **SQI** (environ une dizaine de nm), ce qui témoigne d'une extension de la conjugaison par interaction avec le PMI. Par ailleurs, les spectres de la dyade et de la triade comportent une seconde bande d'absorption en commun, vers 520 nm, attribuée à la transition de type  $\pi$ - $\pi$ \* du PMI. Enfin, **T2** possède une double absorption vers 380 et 360 nm caractéristique de la transition du naphtalène diimide.
Une fois **SQI** chimisorbée sur NiO, son spectre d'absorption présente la même bande d'absorption qu'en solution ( $\approx 650$  nm) ainsi qu'une seconde vers 600 nm vraisemblablement due à l'agrégation de type H de la squaraine (Figure 11).<sup>21</sup> Cette même bande est observée dans les spectres de **D6** et **T2** à environ 615 nm, cependant de moins en moins intense quand on progresse dans la série **SQI**, **D6** et **T2**, ce qui peut s'expliquer par une agrégation moins importante, probablement due à l'augmentation de l'encombrement stérique autour de la

molécule. De même dans T2, l'empreinte spectrale du PMI présente un profil plus proche de celui mesuré en solution confirmant que l'agrégation de ce composé est moins importante. Enfin, le NiO étant absorbant aux longueurs d'onde inférieures à 400 nm, on n'est plus en mesure d'observer transition du naphtalène diimide. la Néanmoins, la couverture spectrale croît avec le nombre de chromophores, donnant un colorant absorbant de 400 à 700 nm pour D6 et T2, montrant de grandes promesses vis-àvis du LHE et des futures performances photovoltaïques.



Figure 11. Spectres UV-visible sur NiO (1 μm) de **SQI** (bleu), **D6** (rouge) et **T2** (noir)

#### **B)** Spectroscopie de fluorescence

Lors des mesures de luminescence menées sur D6 et T2 en solution dans le DCM, aucune émission significative n'a été détectée. Ainsi, l'excitation sélective des unités squaraine, pérylène et naphtalène, que ce soit dans le cas de D6 ou T2, conduit à un piégeage très efficace de la fluorescence. Plusieurs processus peuvent permettre d'expliquer ce comportement et notamment la formation photo-induite d'un état à charges séparées (Équation 4, Équation 5).

Cas de **D6** : 
$$PMI - SQ + hv \rightarrow (PMI - SQ)^* \rightarrow PMI^- - SQ^+$$
  
 $PMI^* - SQ \rightarrow PMI^- - SQ^+ / \Delta G_{IHT}$  (**D6**) = -0,44 eV  
 $PMI - SQ^* \rightarrow PMI^- - SQ^+ / \Delta G_{IET}$  (**D6**) = -0,28 eV

Équation 4

Cas de **T2**: 
$$NDI - PMI - SQ + hv \rightarrow (NDI - PMI - SQ)^* \rightarrow NDI^- - PMI - SQ^+$$
  
 $NDI - PMI^* - SQ \rightarrow NDI^- - PMI - SQ^+ / \Delta G_{IHT} (\mathbf{T2}) = -0.94 \ eV$   
 $NDI - PMI - SQ^* \rightarrow NDI^- - PMI - SQ^+ / \Delta G_{IET} (\mathbf{T2}) = -0.78 \ eV$ 

#### Équation 5

Aussi, dans **D6**, si le PMI est excité, l'énergie de Gibbs associée au transfert de trou intramoléculaire (*Intramolecular Hole Transfer*, IHT) vaut -0,44 eV et dans le cas où SQ est excité le transfert d'électron intramoléculaire (*Intramolecular Electron Transfer*, IET) est d'environ -0,28 eV.<sup>i</sup> Concernant **T2**, la formation de l'état NDI<sup>-</sup>PMI-SQ<sup>+</sup> est très favorable avec peu de différence d'exergonicité si le PMI  $\Delta G_{IHT} = -0,94$  eV ou si la SQ est excitée  $\Delta G_{IET} = -0,78$  eV.<sup>ii</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>i</sup>  $\Delta G_{IHT}$  (**D6**) = E(SQ<sup>+</sup>/SQ)-E(PMI<sup>\*</sup>/PMI<sup>-</sup>);  $\Delta G_{IET}$  (**D6**) = E(SQ<sup>+</sup>/SQ<sup>\*</sup>)-E(PMI/PMI<sup>-</sup>)

<sup>&</sup>lt;sup>ii</sup>  $\Delta G_{IHT}$  (**T2**) = E(SQ<sup>+</sup>/SQ)-E(PMI<sup>\*</sup>/PMI<sup>-</sup>)-E(NDI/NDI<sup>-</sup>);  $\Delta G_{IET}$  (**T2**) = E(SQ<sup>+</sup>/SQ<sup>\*</sup>)-E(PMI/PMI<sup>-</sup>)-E(NDI/NDI<sup>-</sup>)

Ces valeurs indiquent que les transferts de charge intramoléculaires sont thermodynamiquement favorables indépendamment du chromophore excité, ce qui pourrait expliquer l'absence de fluorescence et les processus de dégradation observés lorsque ces deux molécules sont exposées à la lumière.

### IV) Calcul des enthalpies libres d'injection

Les potentiels redox, les gap optiques et les enthalpies libres d'injection de chaque chromophore composant les trois sensibilisateurs sont regroupés dans le Tableau 2.

Chromophore	E <sup>opt</sup> (eV)	E(S <sup>+</sup> /S)	E(S/S <sup>-</sup> )	ΔG <sub>inj</sub> (eV)
SQI	1,90	0,61	-1,21	-0,39
<b>PMI</b> <sup>a</sup>	2,24	1,19	-1,01	/
NDI <sup>b</sup>	3,10	>1,6	-0,51	/

Tableau 2. Potentiels redox (V vs. ECS) et énergie de Gibbs d'injection (eV) par chromophore

<sup>a</sup> valeurs issues de la ref<sup>11</sup>, <sup>b</sup> valeurs issues de la ref<sup>7</sup>

Les enthalpies libres d'injection sont dans ce cas estimées en effectuant la différence entre le niveau de la bande de valence du NiO,  $E_{BV}$  NiO = 0,30 V (*vs.* ECS), et le potentiel de réduction du sensibilisateur dans l'état excité  $E(S^*/S^-)$  (Équation 6). Le potentiel  $E(S^*/S^-)$  est lui-même calculé en additionnant le gap optique ( $E_g^{opt}$ ) au potentiel de réduction du sensibilisateur à l'état fondamental  $E(S/S^-)$  (Équation 7). On détermine ainsi la force motrice de l'injection de trou dans le NiO.

 $\Delta G_{inj} = E_{BV} (NiO) - E(S^*/S^-)$ Équation 6

$$E(S^*/S^-) = E(S/S^-) + E_g^{opt}$$
  
Équation 7

La squaraine est le chromophore injecteur de trou commun à **SQI**, **D6** et **T2**. L'énergie de Gibbs associée à la réaction d'oxydation du NiO est d'environ -0,4 eV, ce qui est suffisant pour permettre l'injection de trou. Par ailleurs, le potentiel de réduction des entités est de plus en plus cathodique (SQ < PMI < NDI) ce qui devrait permettre, après injection, une cascade électronique de la squaraine vers le PMI dans **D6** puis vers le NDI dans **T2**. Il est anticipé que cette augmentation de la distance entre la lacune électronique (dans NiO) et l'électron mènera à une augmentation des performances photovoltaïques pour **D6** et **T2** par rapport à **SQI** seule.

## V) Études photovoltaïques de SQI, D6 et T2

Les études photovoltaïques ont été réalisées sur des cellules scellées, comportant une couche d'environ 1  $\mu$ m d'épaisseur de nanoparticules de NiO. La contre-électrode est une plaque de FTO sur laquelle est déposé un film de nanoparticules de platine. L'électrolyte quant à lui est formulé à base d'acétonitrile et correspond à l'électrolyte nommé **E3** dont la composition, fondée sur le couple redox I<sub>3</sub><sup>-</sup>/Γ, est détaillée en partie expérimentale. Un second électrolyte **E4** a également été testé dont le couple redox est cette fois le complexe de cobalt **Co(dtb-bpy)**<sub>3</sub>. Les performances obtenues sont répertoriées dans le Tableau 3 suivant.

ectatrement AM1.5 (100 mw.cm)						
Entrée	Colorant	Électrolyte	Voc	$\mathbf{J}_{\mathbf{SC}}$	ff	η
Linuce	Color ant	Electrolyte	(mV)	(mA.cm <sup>-2</sup> )	(%)	(%)
1	SOI	$I_{3}^{-}/I^{-}$	85	1,18	34	0,034
2	SQI	Co <sup>III/II</sup>	85	0,12	30	0,004
3	D6	$I_{3}^{-}/I^{-}$	65	1,31	31	0,026
4	Do	Co <sup>III/II</sup>	95	0,34	28	0,009
5	т)	$I_{3}^{-}/I^{-}$	95	2,73	32	0,083
6	14	Co <sup>III/II</sup>	175	1,17	27	0,055

Tableau 3. Performances photovoltaïques de DSSCs à base de NiO teintées avec **SQI**, **D6** et **T2**, sous éclairement AM1.5 (100 mW.cm<sup>-2</sup>)

L'électrolyte à base d'iode (E3), donne des performances similaires pour les molécules SQI et D2 avec des courants de court-circuit légèrement supérieurs à 1 mA.cm<sup>-2</sup>. Les spectres d'action révèlent que la contribution principale provient de l'iode, connu pour être capable d'injecté des lacunes dans le NiO entre 340 et 440 nm, tandis que les contributions du PMI et de SQ sont faibles (2-3 % d'IPCE, Figure 12-a).<sup>22</sup> Ce résultat était attendu pour SQI, mais il est surprenant qu'aucune amélioration significative ne soit enregistrée pour D6. À ce stade, il n'est pas possible de conclure quant aux raisons à l'origine des faibles performances observées pour D6. On peut néanmoins émettre l'hypothèse que les colorants recombinent trop rapidement pour être régénérés par le médiateur redox ce qui expliquerait également les faibles V<sub>OC</sub>. De même, l'absence de polarisation de la squaraine constitue une limite à l'injection et un facteur diminuant la V<sub>OC</sub>. En effet, le dipôle de la molécule chimisorbée à la surface du SC peut induire des courbures de la bande de valence.<sup>23</sup> La squaraine, du fait de l'acide carboxylique, possède un dipôle orienté vers la surface du SC ce qui provoque une courbure de la BV vers les potentiels moins cathodiques et entraine ainsi une baisse de la V<sub>OC</sub> de la cellule.



Figure 12. Spectres IPCE des cellules teintées avec **SQI** (bleu), **D6** (rouge) et **T2** (noir) en présence de l'électrolyte a)  $I_3^{-/\Gamma}$  ou b)  $[Co]^{II}/[Co]^{II}$ 

Lorsque l'électrolyte au cobalt est employé, les deux molécules donnent de très faibles courants de court-circuit (Figure 12-b). Cependant, l'effet des antennes est clairement mis en évidence sur le spectre d'action de **D6**, où le PMI contribue au courant par son absorption à 500 nm. Il est intéressant de constater que la contribution de la squaraine est dans ce cas améliorée, ce qui peut être attribuée à une meilleure collection des charges par le médiateur redox. Le PMI, par son rôle d'accepteur d'électron, est probablement à l'origine de cette amélioration par augmentation de la durée de vie de l'état à charges séparées. Toutefois, la V<sub>OC</sub> reste faible, du même ordre de grandeur qu'avec **SQI**, ce qui témoigne d'un taux de recombinaison important entre le colorant et le NiO.

De façon surprenante, dans le cas de **T2**, le courant est fortement accru et les contributions de la squaraine et de l'antenne PMI, et même du NDI, sont cette fois clairement observées avec les deux électrolytes. Le maxima d'IPCE est atteint vers 600 nm, qui est probablement dû à la bande d'agrégation H de la SQ élargissant la zone photosensible du colorant vers l'UV, comme précédemment observé sur les spectres UV-visible enregistrés sur NiO (Figure 11). Bien qu'avec l'électrolyte à base d'iode (**E3**) le courant de court-circuit soit bien plus fort grâce notamment à la contribution importante de l'iode (2,73 *vs.* 1,17 mA.cm<sup>-2</sup>), les parts d'IPCE propres aux colorants ont des intensités très voisines, ce qui indique que l'efficacité de la régénération est du même ordre de grandeur pour les deux électrolytes. Cependant, l'emploi de **E4** conduit à une amélioration notable de la V<sub>OC</sub> uniquement observée dans le cas de **T2**, rappelant la propriété clé de la dyade **PMI-NDI** présentée dans l'introduction de ce chapitre.

Des mesures de courant/tension sans éclairage ont été effectuées pour évaluer les pertes à l'interface NiO/électrolyte (Figure 13). L'encombrement stérique des sensibilisateurs croît dans l'ordre **SQI** < **D6** < **T2**; cela a des répercussions sur les recombinaisons de charge aux interfaces. Ainsi, plus le colorant est volumineux, meilleure est la passivation de la surface du semi-conducteur. Les courbes au noir mesurées avec **E3** sont toutefois fortes et similaires d'un colorant à l'autre. Dans ce cas, les ions iodure et triiodure, étant de petite taille, sont moins sensibles à l'encombrement en surface du NiO et diffusent à travers les interstices entre les colorants. En revanche, dans le cas du complexe de cobalt, très volumineux, le courant au noir diminue fortement avec le degré de passivation de la surface NiO (Figure 13-a et b) par la monocouche de colorant. Ainsi le médiateur redox est maintenu éloigné de la surface du SC et cela entraîne une diminution des recombinaisons de charges entre la forme réduite du complexe de cobalt [Co<sup>2+</sup>] et les trous accumulés dans la bande de valence de NiO. Cette information peu en partie expliquer les meilleurs V<sub>OC</sub> et J<sub>SC</sub> obtenus avec **T2** et dans une moindre mesure **D6** sur la squaraine **SQI**.



Figure 13. Spectres J/V au noir de SQI (bleu), D6 (rouge) et T2 (noir) en présence de l'électrolyte a) E3  $(I_3^{-}/\Gamma)$  ou b) E4  $(Co^{III}/Co^{II})$ 

En résumé, les données photovoltaïques indiquent de manières surprenantes des comportements très proches entre **SQI** et la dyade **D6**, alors que la triade **T2** surpasse leurs performances tant du point de vue du courant produit que des  $V_{OC}$  atteintes. En outre, les performances de **T2** semblent indiquer un véritable comportement dyadique avec une forte  $V_{OC}$  en présence de **E4**, ce qui n'est pas retrouvé chez **D6**. Afin d'en déterminer la cause, une étude photo-physique a été réalisée, notamment dans le but obtenir les durées de vie des états à charges séparées photo-générés dans **D6** et **T2**.

## VI) Étude photo-physique des molécules SQI, D6 et T2

Afin d'obtenir des informations complémentaires sur le comportement des sensibilisateurs sous illumination, les molécules ont fait l'objet d'une étude photo-physique, réalisée par le Dr. Gardner dans l'équipe du Professeur Leïf Hammarström à l'université d'Uppsala (Suède).

Ainsi, après avoir chimisorbé les colorants sur le NiO, les cinétiques d'injection ont été étudiées par absorption transitoire sur des échelles de temps allant de la femto à la nanoseconde.

• Étude de **SQI** 

Lorsque la squaraine **SQI** est excitée à 655 nm, on observe un blanchiment à 650 nm correspondant à l'injection de trou dans le NiO avec une cinétique très rapide ( $k_{HI} = 0,45$  ps) (Figure 14). Cependant, le retour à la ligne de base, attribué à la recombinaison de charges ( $k_{CR1}$ ), se fait très rapidement et le signal a disparu après  $\approx 20$  ps. Cette valeur est comparable avec les cinétiques communément répertoriées pour les colorants ne possédant pas de structure de type dyade sur NiO.<sup>5</sup> Du reste, la cinétique de recombinaison est trop rapide pour permettre

une régénération efficace par le complexe de cobalt ou le  $I_3^-$ , ce qui explique les faibles performances photovoltaïques de ce colorant. Toutefois, il faut noter que cette recombinaison de charges très rapide n'est pas toujours incompatible avec des performances photovoltaïques intéressantes, et notamment dans le cas de certains

colorants *push-pull* où il a été proposé que l'ion triiodure et le colorant sont pré-assemblés.<sup>24</sup>



Figure 14. Représentation des processus photo-induits et les cinétiques associées dans **SQI** sur le NiO

#### • Étude de PMI-SQ (**D6**)

Dans le cas de la dyade **D6**, les études montrent que, indépendamment de la longueur d'onde d'excitation (523 ou 675 nm), la première réaction photo-induite est une séparation de charges impliquant la squaraine et le PMI, et non pas un processus d'injection de lacune dans la bande de valence du NiO. Cette séparation de charges très efficace conduit à la formation très rapide ( $k_{IET} = 0,28-0,43$  ps) de l'espèce PMI réduite (PMI<sup>-</sup>) et de la squaraine oxydée (SQ<sup>+</sup>). Cette mesure explique probablement l'absence de fluorescence précédemment constatée. Malheureusement, la formation de cette espèce conduit majoritairement (> 90%) à une recombinaison intramoléculaire des charges avec une cinétique rapide entre 100 et 200 ps ( $k_{CR1}$ ) qui mène à la perte de l'énergie emmagasinée par la molécule. Une faible portion de l'état excité, inférieure à 10%, permet néanmoins l'injection de trou dans le NiO donnant alors un système où le PMI est réduit et le NiO oxydé. Dans ce cas, le signal du radical anion du PMI est observé distinctement (à 650 nm) après l'injection de trou et possède une durée de vie ( $\tau$ ) d'environ 5 µs.



Figure 15. Représentation des processus photo-induits et les cinétiques associées, dans D6 sur le NiO

Contrairement à ce qui avait été envisagé l'antenne (le PMI) agit d'abord comme accepteur d'électron avant même l'injection de trou et ce en raison d'un fort couplage entre la squaraine et le PMI. Bien que l'injection soit toujours réalisable, cette fois à partir de  $SQ^+$  plutôt que  $SQ^*$ , elle est sensiblement minoritaire par rapport à la recombinaison intramoléculaire des charges ( $k_{CR1}$ ) très rapide. La recombinaison prématurée des charges entraîne une forte diminution du rendement quantique d'injection de lacunes dans le NiO, ce qui explique le peu de différences mesurées entre les rendements de **D6** et de **SQI** ainsi que le peu de différences entre les deux électrolytes. Néanmoins, une fois l'injection réalisée (concerne moins de 10% de l'état excité), la durée de vie de l'état à charges séparées est significative permettant une régénération efficace du colorant avec le couple redox en solution (Figure 15).

#### • Étude de NDI-PMI-SQ (**T2**)

De la même façon que pour **D6**, l'étude de **T2** montre, toujours indépendamment de la longueur d'onde d'excitation (400, 523 ou 675 nm), que la première étape photo-induite est la formation d'un état à charges séparées intramoléculaire conduisant au NDI réduit (NDI<sup>-</sup>) et à la squaraine oxydée (SQ<sup>+</sup>). L'étude photo-physique révèle que cette étape est très rapide ( $k_{IET} = 0,2$  ps) avec peu de variations selon la longueur d'onde d'excitation. Ensuite, contrairement au cas de **D6** où la recombinaison intramoléculaire ( $k_{CR1}$ ) des charges était fortement majoritaire, dans **T2** cela ne concerne plus que 50% de l'état excité. Les 50% restant provoquent pour leur part une injection de trou ( $k_{HI}$ ) dans le NiO. En outre, les cinétiques de ces deux processus sont similaires ( $k_{HI} \approx k_{CR1} \approx 100$  ps), ce qui explique leur concurrence. Après oxydation du NiO par l'espèce SQ<sup>+</sup>, le retour à la ligne de base de la signature spectrale du radical anion du NDI (NDI<sup>-</sup>, à 475 nm), du fait de la recombinaison ( $k_{CR2}$ ), est considérablement ralenti avec une durée de vie estimée à 25 µs (Figure 16) en comparaison du déclin du signal propre au PMI<sup>-</sup> **D6**. On observe dans ce cas l'influence bénéfique d'une plus grande distance entre la paire électron-trou sur la cinétique de recombinaison.



Figure 16. Représentation des processus photo-induits et les cinétiques associées, dans T2 sur le NiO

Ainsi, la plus importante quantité d'état à charges séparées formés ainsi que l'amélioration de sa durée de vie sont probablement à l'origine des plus fortes performances photovoltaïques obtenues avec **T2** par rapport à **D6** et **SQI**. En outre, **T2** autorise une (meilleure) collection et injection des charges qui expliquent, à la fois, les bons  $J_{SC}$  et la  $V_{OC}$  atteinte avec l'électrolyte à base de cobalt.

## VII) Conclusions du chapitre et perspectives

Dans ce chapitre, nous nous sommes attachés à développer des sensibilisateurs à base de squaraine de façon à collecter les photons du proche-IR et à étendre l'effet d'antenne aux p-DSSCs, tout en incorporant de nouvelles fonctionnalités. En plus du monomère squaraine **SQI**, deux molécules multichromophores PMI-SQ (**D6**) et NDI-PMI-SQ (**T2**) ont été élaborées pour : d'une part accroitre le LHE par effet d'antenne (ajout d'un PMI) et d'autre part, pour augmenter la durée de vie de l'état à charges séparées [NiO<sup>+</sup>--S<sup>-</sup>] par ajout d'accepteurs secondaires d'électron (PMI et NDI).

Ainsi, lorsque le monomère **SQI** est excité, l'injection est très rapide, ce qui prouve qu'une squaraine est capable de sensibiliser le NiO. En revanche, les performances photovoltaïques sont très faibles du fait d'une recombinaison très rapide du colorant réduit avec la lacune dans NiO.

Dans le cas de la dyade **D6**, l'ajout d'une antenne PMI ne contribue qu'à une légère amélioration des performances photovoltaïques qui, d'après l'étude photo-physique, est due à une séparation de charges intramoléculaire photo-induite après excitation du PMI ou de la SQ. Cette réaction prédomine sur l'injection de trou et donne naissance à une espèce où la recombinaison des charges est extrêmement rapide ce qui limite les performances de cette dyade. Cette étude montre un écueil potentiel à la mise en œuvre de l'effet d'antenne lorsque l'on cherche à ce que l'antenne agisse comme un accepteur secondaire d'électron. En effet, le transfert d'énergie peut être remplacé/suivi par un transfert d'électron qui, dans le cas où la recombinaison est rapide, conduit à la perte de l'énergie photonique.

Enfin, dans le cas de la triade, bien que l'espèce  $[SQ^+-ND\Gamma]$  soit formée en premier lieu, la durée de vie de cet état est suffisante pour permettre à l'injection du trou de se produire (à 50%). De ce fait, avec l'électrolyte au cobalt, le photocourant atteint plus de 1,0 mA.cm<sup>-2</sup>, une V<sub>OC</sub> intéressante de 175 mV et un rendement de photo-conversion de 0,055%, soit un rendement de conversion dix fois plus important que la squaraine **SQI**. Bien qu'intéressant ce système nécessite encore des optimisations. Un point important serait de rompre la communication électronique entre la squaraine et le PMI de façon à ralentir la séparation de charge intramoléculaire au profit du transfert d'énergie et de l'injection de trou. De même, la fonction d'ancrage acide carboxylique étant électro-attractrice, elle favorise la recombinaison par rapprochement des charges géminées. L'élaboration de nouvelles fonctions d'ancrage moins électro-attractrice pourrait d'une part limiter les recombinaisons et d'autre part éviter l'orientation du moment dipolaire vers la surface du SC responsables de baisses de la V<sub>OC</sub>.<sup>25</sup> Enfin, la squaraine doit être modifiée pour d'une part inverser le moment dipolaire et d'autre part vectorialiser la transition dans le sens opposé à la surface.

#### VIII) Références

- 1. He, J.; Lindström, H.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.-E., J. Phys. Chem. B 1999, 103, 8940-8943.
- 2. Odobel, F.; Le Pleux, L. c.; Pellegrin, Y.; Blart, E., Acc. Chem. Res. 2010, 43, 1063-1071.
- 3. Odobel, F.; Pellegrin, Y.; Gibson, E. A.; Hagfeldt, A.; Smeigh, A. L.; Hammarström, L., *Coord. Chem. Rev.* 2012.
- 4. Gibson, E. A.; Smeigh, A. L.; Le Pleux, L.; Fortage, J.; Boschloo, G.; Blart, E.; Pellegrin, Y.; Odobel, F.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4402-4405.
- 5. Qin, P.; Wiberg, J.; Gibson, E. A.; Linder, M.; Li, L.; Brinck, T.; Hagfeldt, A.; Albinsson, B.; Sun, L., *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4738-4748.
- 6. Gibson, E. A.; Le Pleux, L.; Fortage, J.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Odobel, F.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G., *Langmuir* **2012**, *28*, 6485-6493.
- 7. Le Pleux, L.; Smeigh, A. L.; Gibson, E.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarstrom, L.; Odobel, F., *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2075-2084.
- 8. Gibson, E. A.; Smeigh, A. L.; Le Pleux, L. c.; Hammarström, L.; Odobel, F.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A., *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 9772-9779.
- 9. Norman, S., Prog. Inorg. Chem. 2007, 441-498.
- 10. Qin, P.; Zhu, H.; Edvinsson, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L., J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 8570-8571.
- 11. Morandeira, A.; Fortage, J.; Edvinsson, T.; Le Pleux, L.; Blart, E.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarstrom, L.; Odobel, F., *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1721-1728.
- 12. Nattestad, A.; Mozer, A. J.; Fischer, M. K. R.; Cheng, Y. B.; Mishra, A.; Bauerle, P.; Bach, U., *Nat Mater* **2010**, *9*, 31-35.
- 13. Weil, T.; Vosch, T.; Hofkens, J.; Peneva, K.; Müllen, K., Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 9068-9093.
- 14. Suzuki, S.; Kozaki, M.; Nozaki, K.; Okada, K., J. Photochem. Photobiol., C 2011, 12, 269-292.
- 15. Wurthner, F., Chem. Commun. 2004, 1564-1579.
- 16. Li, C.; Yum, J.-H.; Moon, S.-J.; Herrmann, A.; Eickemeyer, F.; Pschirer, N. G.; Erk, P.; Schöneboom, J.; Müllen, K.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K., *ChemSusChem* **2008**, *1*, 615-618.
- 17. O'Neil, M. P.; Niemczyk, M. P.; Svec, W. A.; Gosztola, D.; Gaines, G. L.; Wasielewski, M. R., *Science* **1992**, 257, 63-65.
- 18. Fuller, M. J.; Wasielewski, M. R., J. Phys. Chem. B 2001, 105, 7216-7219.
- 19. Tomizaki, K.-y.; Thamyongkit, P.; Loewe, R. S.; Lindsey, J. S., *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1191-1207.
- 20. Nolde, F.; Pisula, W.; Müller, S.; Kohl, C.; Müllen, K., Chem. Mater. 2006, 18, 3715-3725.
- 21. Yum, J. H.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Walter, P.; Geiger, T.; Nuesch, F.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. d. K., *Nanotechnology* **2008**, *19*, 424005/1-424005/6.
- 22. Zhu, H.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G., J. Phys. Chem. C 2007, 111, 17455-17458.
- 23. Rühle, S.; Greenshtein, M.; Chen, S. G.; Merson, A.; Pizem, H.; Sukenik, C. S.; Cahen, D.; Zaban, A., J. Phys. Chem. B 2005, 109, 18907-18913.
- 24. Morandeira, A.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L., J. Phys. Chem. B 2005, 109, 19403-19410.
- 25. Pellegrin, Y.; Le Pleux, L.; Blart, E.; Renaud, A.; Chavillon, B.; Szuwarski, N.; Boujtita, M.; Cario, L.; Jobic, S.; Jacquemin, D.; Odobel, F., *J. Photochem. Photobiol.*, A **2011**, *219*, 235-242.

## Chapitre 5 : UNE NOUVELLE FONCTION D'ANCRAGE DU TYPE ACÉTYLACÉTONE

Dans ce chapitre, la fonction acétylacétone a été étudiée dans l'objectif de remplacer le groupe acide carboxylique utilisé classiquement pour chimisorber les sensibilisateurs à la surface des semi-conducteurs oxyde de zinc et oxyde de nickel.

Les motivations qui ont conduit à ce travail sont d'une part la nécessité de s'affranchir de la fonction acide carboxylique qui corrode la surface du ZnO et qui limite les performances des cellules DSSCs avec ce semi-conducteur (SC). D'autre part, la fonction acétylacétone pourrait également s'avérer plus avantageuse dans les p-DSSCs qui nécessitent un groupement d'ancrage moins électro-attracteur que l'acide carboxylique, afin de magnifier le couplage électronique du colorant avec la bande de valence du SCp.

## I) L'acétylacétone comme fonction d'ancrage

#### A) Problématique de la fonction d'ancrage aux semi-conducteurs

La fonction d'ancrage joue un rôle majeur dans l'efficacité des DSSCs car elle assure la chimisorption du colorant au SC. En plus d'offrir un lien stable entre ces deux matériaux, la fonction d'ancrage conditionne le couplage électronique entre l'état excité du sensibilisateur et le semi-conducteur grâce au mélange intime de leurs fonctions d'onde.

À ce jour, plusieurs types de fonctions d'ancrage ont été testés. On peut citer les fonctions : acides carboxylique  $(-CO_2H)^1$ , phosphonique  $(-PO(OH)_2)^{2, 3}$ , hydroxamique  $(-CONHOH)^4$ , boronique  $(-B(OH)_2)^5$ , sulfonique  $(-SO_3H)^6$ , silanoxy  $(-Si(OR)_3)^7$ , anhydride  $(Anh)^8$ , catéchol  $(Cat)^9$ , hydroxy-phosphole<sup>10</sup>, thiol<sup>11</sup> et acétylacétone  $(acacH)^{12-14}$  (Figure 1). Cependant, la fonction la plus utilisée est incontestablement le groupe acide carboxylique. Ces fonctions ont toutes en commun de conférer une accroche covalente sur le TiO<sub>2</sub> avec néanmoins des différences en termes d'acidité, d'effet électronique, de force ou encore de mode de liaison au SC. Ces propriétés ont une influence considérable sur les rendements photovoltaïques.



Figure 1. Différentes fonctions d'ancrage pour la chimisorption du sensibilisateur au SC

À l'heure actuelle, la fonction acide carboxylique reste la plus utilisée du fait de la relativement bonne stabilité de la liaison avec le SC et de sa facilité de synthèse. Cependant, si cette fonction est adaptée pour la sensibilisation du  $TiO_2$ , elle présente plusieurs défauts pour la sensibilisation d'autres semi-conducteurs.

#### 1. Cas de l'oxyde de zinc (ZnO)

Historiquement l'oxyde de zinc (ZnO) est un des premiers SC utilisé dans les DSSC.<sup>15</sup> Il s'agit d'un semi-conducteur de type-n à large gap optique (3,4 eV), de plus en plus étudié en tant qu'alternative au TiO<sub>2</sub> dans la fabrication de DSSC.<sup>16, 17</sup> En effet, ce matériau dispose de plusieurs propriétés intéressantes telles que :

- une grande variété structurale accessible grâce à de nombreuses techniques de chimie douce (électrochimique, hydrothermale...). Il s'agit de méthodes simples à mettre en œuvre et pouvant conduire à des architectures élaborées (nanoparticules, nanofils, nanofeuillets...) ayant une forte surface spécifique,
- des températures de frittage inférieures à celle du TiO<sub>2</sub>,
- une mobilité des électrons supérieure à celle du TiO<sub>2</sub>,
- une bande de conduction légèrement supérieure à celle du TiO<sub>2</sub> ce qui peut permettre d'atteindre des V<sub>OC</sub> plus élevées

En règle générale, le ZnO donne des performances photovoltaïques dans les DSSCs inférieures à celles du TiO<sub>2</sub>. À titre d'exemple, les meilleures performances atteintes avec ce semi-conducteur sont de 7,5% lorsque N719 est employé comme colorant contre 11% sur TiO<sub>2</sub> avec ce même sensibilisateur (Figure 2).<sup>18</sup> Outre le fait que ce SC soit moins étudié que TiO<sub>2</sub>, une des raisons principales aux moins bonnes performances tient à la décomposition de ZnO en milieu acide (et basique) en raison de son pH de stabilité beaucoup plus restreint. En effet, les protons résultant de la chimisorption des acides carboxyliques sont capables de dissoudre le ZnO libérant ainsi des ions Zn<sup>2+</sup> qui mènent à la destruction du SC et à la formation d'agrégats par recomplexation avec les fonctions acides du sensibilisateur. Ces agrégats absorbent la lumière sans toutefois pouvoir injecter d'électron dans le SC.<sup>19-21</sup> Les meilleurs résultats enregistrés pour une photoanode de ZnO avec N719 ont ainsi été obtenus pour un temps de chimisorption très inférieur à celui classiquement employé pour TiO2. Naturellement, une réduction du temps de chimisorption entraîne nécessairement une chute du LHE et un compromis doit être trouvé. Il est à ce propos intéressant de constater que les meilleurs colorants organiques pour ZnO sont fondés sur l'utilisation d'indoline-double rhodanine (**D205**,  $\eta = 5.34\%$ ).<sup>22</sup> De par l'existence d'un pont méthylène entre la fonction acide carboxylique et le chromophore, la fonction d'ancrage présente dans D205 n'est pas conjuguée au reste de la molécule ; elle est donc un peu acide et donc moins corrosive vis-à-vis de la surface d'oxyde de zinc. À la différence, la plupart des colorants organiques push-pull sont en général des acides forts du fait de la conjugaison directe avec la structure  $\pi$ . Cependant, l'introduction des liaisons saturées entre la fonction d'ancrage et le colorant diminue la communication électronique entre les deux entités, ce qui entraîne généralement une baisse du rendement d'injection dans le semi-conducteur.



Figure 2. Structure des sensibilisateurs du ZnO N719<sup>18</sup> et D205<sup>22</sup>

Pour résumer, les acides carboxyliques nécessitent un temps de chimisorption réduit, ce qui entraîne une diminution du taux de couverture du sensibilisateur sur le SC et donc un LHE amoindri. Pour ces raisons, il est essentiel de parvenir au développement d'une fonction d'ancrage à la fois conjuguée au sensibilisateur mais également d'acidité plus faible et d'obtenir avec ZnO des performances photovoltaïques qui pourraient égaler et même dépasser celles des DSSC fondées sur TiO<sub>2</sub>. Notons ici que l'intérêt majeur de remplacer TiO<sub>2</sub> par ZnO repose sur l'indéniable supériorité de l'oxyde de zinc dans le domaine de la nano-structuration à basse température. Cette dernière est l'une des clefs de voûte de l'élaboration de DSSC tout solide efficaces, durables et bien sûr toujours à bas coût.

#### 2. Cas de l'oxyde de nickel (NiO)

Dans le cas de l'oxyde de nickel (NiO), semi-conducteur de type p (voir chapitre 4), la problématique posée par l'emploi d'acides carboxyliques provient de la nature électro-attractrice de cette fonction d'ancrage. En effet, dans une cellule p-DSSC, le sensibilisateur est destiné à recevoir un électron, l'introduction d'un groupement électro-attracteur comme fonction d'ancrage conduit à rapprocher la densité électronique localisée sur le sensibilisateur réduit de la

lacune dans le NiO, ce qui augmente la probabilité de recombinaison. Par ailleurs, le caractère électro-attracteur de la fonction d'ancrage contribue à orienter le moment dipolaire du sensibilisateur vers la surface du NiO ce qui peut d'une part limiter le couplage électronique avec la BV et faire baisser la  $V_{OC}$  par courbure de cette dernière.

Pour ces raisons, il semble pertinent d'essayer de développer des fonctions d'ancrage plus adaptées à la sensibilisation de SCp. La fonction acétylacétone, là encore, peut apporter une réponse pertinente à cette problématique, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

#### 3. Objectif de l'étude

Les acides carboxyliques, bien que très performants dans le cas des DSSCs fondées sur le  $TiO_2$ , commencent à révéler leurs faiblesses pour la sensibilisation de SCs tels ZnO et NiO. Par conséquent, la découverte d'une fonction d'ancrage alternative plus adaptée pourrait constituer une avancée majeure. Dans ce chapitre, nous proposons l'utilisation d'une nouvelle fonction d'ancrage jusqu'alors sporadiquement employée, l'acétylacétone, potentiellement plus adaptée pour la sensibilisation du ZnO et du NiO

L'acétylacétone, ou la 2,4-pentanedione, est le représentant le plus connu de la famille des 1,3( $\beta$ )-dicétone, souvent rencontré sous sa forme monoanionique en tant que ligand ( $\eta^2$ , LX) d'atomes métalliques (M) (Figure 3).<sup>23</sup> Bien que souvent représentée sous sa forme dicétone, la forme tautomère céto-énol est bien plus stable dans une majorité de solvants organiques (et en phase gazeuse) du fait de la liaison hydrogène intramoléculaire.<sup>24</sup>



Figure 3. Représentation des formes tautomères, anioniques et complexées de l'acétylacétone

Le pKa de la forme dicétone est élevé (pKa  $\approx$  9) ce qui constitue un avantage certain dans le cas de la sensibilisation du ZnO. Du fait de cette faible acidité, la chélation d'ions métalliques est spontanée et possible dans les solvants polaires ou dans les solvants organiques du fait de la lipophilie apportée par les groupements méthyles. Dans ce cas, cette fonction se présente sous la forme d'une espèce riche en électron, la densité électronique étant délocalisée sur les atomes de carbone et d'oxygène, formant une liaison avec un ion électropositif (Figure 3). Enfin, cette fonction peut être introduite sur de nombreux colorants par fonctionnalisation de la position 3 (protons méthylènes acides), ce qui rend la préparation de sensibilisateurs élaborés possible. En outre, lorsqu'elle se trouve introduite sur un noyau phényle, la conformation préférentielle adoptée est orthogonale au cycle du fait de l'encombrement stérique généré par les méthyles (Figure 4).



Figure 4. Conformation préférentielle adoptée par le fragment phényle-acacH

Cet agencement rompt la conjugaison et diminue la force électro-attractrice par effet mésomère de l'acacH ; de la sorte la fonction joue alors uniquement un rôle d'ancrage sur le SC.

#### B) Sensibilisateurs fondés sur l'acétylacétone

Malgré une très bonne affinité chimique pour la plupart des métaux de transition, à l'heure actuelle, il n'existe à notre connaissance que quatre études décrivant l'emploi des acacH comme fonctions d'accroche de sensibilisateurs sur les semi-conducteurs. En outre, pour l'instant, les seuls essais de sensibilisation ont été menés sur le  $TiO_2$ . Ces études ont ainsi prouvé que la fonction acacH avait une forte affinité pour la surface de dioxyde de titane.

En 1996, Meyer et coll. ont étudié la sensibilisation de TiO<sub>2</sub> avec le complexe de ruthénium **Ru(dmb)**<sub>2</sub>(**bpy-acac**)(**PF**<sub>6</sub>)<sub>2</sub> fonctionnalisé par un groupement acétylacétonate dont l'immobilisation a été suivie par la mesure de l'isotherme de Langmuir.<sup>12</sup> L'étude photovoltaïque démontre une valeur maximale de l'IPCE d'environ 30% (à 460 nm) et ce malgré l'espaceur n-propyle, laissant présager qu'un couplage électronique intime entre le colorant et le SC n'est pas strictement requis. Cependant, il est très probable que cette faible communication limite les performances photovoltaïques de la molécule, puisque le même complexe chimisorbé par des acides carboxyliques directement placés sur la pyridine offre un meilleur rendement (IPCE d'environ 50%).<sup>12, 25</sup>



*Figure 5. Colorants du type acétylacétone ou acétylacétonate d'éthyle développés pour sensibiliser le TiO*<sub>2</sub>

Plus récemment, Ziessel et coll. ont développé une série de BODIPYs, dont les spectres d'absorption sont très variés et couvrent l'ensemble du visible, fonctionnalisés avec un groupement phényle-acacH (Figure 5). L'adsorption efficace sur une poudre de TiO<sub>2</sub> nanoparticulaire (P25 Degussa) du colorant **BOD-ACAC** a été prouvée par mesure FT-IR où la bande d'élongation des carbonyles a été détectée à 1599 cm<sup>-1.14</sup> Cependant ce travail n'a fait l'objet d'aucune étude photovoltaïque. Le groupe de He a récemment réussi à teinter du TiO<sub>2</sub> nanoparticulaire avec une porphyrine de zinc (**ZnTPP-AOP**) fonctionnalisée en position *béta* par une fonction acacH.<sup>13</sup> Cependant, les auteurs attribuent les faibles performances des cellules ( $\eta = 0,14\%$ ) du fait d'un mauvais LHE. Ce dernier ne serait pas directement lié à la fonction acacH, mais aux groupements phényle générant un encombrant stérique important autour de cette dernière et empêchant la chimisorption au TiO<sub>2</sub>. De même, sans en faire l'utilisation au sein d'une DSSC, Crabtree et *al.* ont prouvé que le motif acacH placé sur une coumarine et chimisorbé à du TiO<sub>2</sub> pouvait autoriser une injection d'électron très rapide (>15 fs).<sup>26</sup>

La très bonne affinité de l'acétylacétone pour le  $TiO_2$  a également été mise à profit dans le cadre de travaux sur la catalyse d'oxydation de l'eau (Figure 6).<sup>27</sup> Ainsi, dans la molécule **Mn(terpy)** le complexe terpyridine de manganèse est ancré par une fonction phényle-acétylacétone au SC.



Figure 6. Complexe de manganèse chimisorbé au Ti $O_2$  via une fonction acétylacétone<sup>27</sup>

L'étude démontre la très bonne stabilité en milieu aqueux de l'accroche (par rapport aux acides carboxyliques) probablement du fait d'un chélate bidentate formant un cycle à 6 centres avec l'ion  $Ti^{4+}$ . De même, l'acacH autorise une injection d'électron dans la bande de conduction du  $TiO_2$  très rapide lorsque le complexe de manganèse est irradié dans l'UV, témoignant d'une interaction électronique favorable à l'interface colorant/semi-conducteur. Enfin, l'édifice hybride fait preuve d'une bonne photostabilité, malgré les variations du degré d'oxydation de la molécule. Bien que cette étude ne soit pas directement comparable à une étude DSSC, les propriétés affichées par la fonction acacH sont très intéressantes et valorisables dans le cadre d'une application en photovoltaïque hybride, où la stabilité et l'efficacité de l'injection interfaciale sont des facteurs primordiaux pour atteindre des rendements photovoltaïques importants. Par exemple, dans le cas de **N719**, la saponification de la liaison ester métallique par l'eau est la première source de chute de l'efficacité des cellules lors des études de vieillissement accéléré.

À notre connaissance, aucune étude ne rapporte l'utilisation des fonctions acacH pour sensibiliser NiO, et seuls quelques calculs théoriques décrivent et prédisent une chimisorption efficace sur le ZnO.<sup>28, 29</sup> De même, dans le cas du TiO<sub>2</sub> ce motif n'est que très peu décrit et limité par des problèmes d'encombrement (cas de **ZnTPP-AOP**) ou encore de communication électronique faible entre le colorant et la surface dans le cas de **Ru(dmb)<sub>2</sub>(bpy-acac)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>**. Il est également probable que dans le cas des colorants du type **BOD-ACAC**, la communication électronique entre le colorant et l'acacH soit faible du fait de l'orientation orthogonale qui empêche une conjugaison  $\pi$  entre les acacH et le noyau phényle. Au cours de ce chapitre, nous allons tenter de prouver que cette fonction peut s'avérer prometteuse pour lier un colorant à la surface de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de nickel. Néanmoins, les nouveaux colorants devront posséder les caractéristiques indispensables à une sensibilisation efficace des SCn et SCp (détaillées dans les chapitres 1 et 4) tout en incorporant la fonction d'ancrage acacH. La synthèse devra notamment tenir compte des conditions particulières d'insertion de cette fonction.

#### C) Voies de synthèse des acacH

L'insertion de la fonction acétylacétone peut être réalisée de différentes façons et notamment par la fonctionnalisation de la position 3, la plus intéressante du point de vue du couplage électronique car possédant un fort caractère sp<sup>2</sup> et d'un point de vue encombrement car elle permettrait d'orienter le colorant perpendiculairement à la surface.

Communément, la fonctionnalisation de la position 3 de la 2,4-pentanedione est réalisée par déprotonation et réaction de substitution nucléophile. Cependant, ces réactions donnent lieu à des liaisons saturées connues pour limiter la communication électronique entre le colorant et le semi-

conducteur. De ce fait, on se focalisera uniquement sur les voies de synthèse conduisant à la formation d'une liaison entre des atomes de carbone d'hybridation  $sp^2$  ou sp.

Il convient de préciser que l'étude détaillée ci-après est généraliste et non-exhaustive des procédures permettant de préparer ce type de fragment. À titre indicatif, on peut entre autres citer les références suivantes décrivant la synthèse des fragments voulus cependant moins fréquemment rencontrées.<sup>26, 30-32</sup>

#### 1. À partir d'un dérivé aryle iodé par réaction de couplage croisé au cuivre

Une première stratégie pour introduire une fonction acacH sur un motif aromatique est la réaction d'arylation de méthylènes activés *via* l'utilisation de sels de cuivre(I), dans des conditions proches du couplage de type Ullmann. Ainsi, en 2005, suite aux travaux de Ma utilisant la L-proline comme ligand des ions cuivre, une méthode de préparation du groupement phényle-acacH a été publiée (Schéma 1).<sup>33, 34</sup>



Schéma 1. Préparation d'un fragment phényle-acacH par couplage catalysé par le cuivre

Dans cette réaction, la L-proline permet d'améliorer le rendement, en agissant comme ligand du cuivre. Les rendements varient selon les substituants et ont tendance à baisser lorsque R est donneur, probablement du fait d'une attaque nucléophile moins favorable.

Cette méthode de préparation est l'une des plus employées pour réaliser le motif acacH, cependant elle implique des conditions relativement dures, pas toujours compatibles avec tous les colorants.

### 2. À partir d'un isoxazole par réaction de réduction

Une seconde manière fréquemment rencontrée pour former le fragment phényle-acacH repose sur l'utilisation de l'isoxazole comme groupement précurseur masqué de la fonction acacH. En effet, ces hétérocycles, après clivage de la liaison N-O en conditions réductrices, donnent généralement la  $\beta$ -céto-énamine correspondante qui, traitée en milieu acide, fournit le  $\beta$ -céto-énol associé (Schéma 2).



Schéma 2. Conditions pour réaliser l'ouverture phényle-acacH par ouverture réductrice des isoxazoles

Il existe plusieurs conditions référencées dans la littérature pour réaliser l'ouverture du cycle isoxazole. Une des méthodes les plus employées, car ayant lieu dans des conditions douces et sélectives, est l'emploi de molybdène hexacarbonyle en présence d'eau et d'acétonitrile (conditions A).<sup>35, 36</sup> On peut également citer les conditions d'hydrogénation au nickel de Raney ou au palladium sur charbon, employées dans certaines synthèses totales (conditions B).<sup>37, 38</sup>

Enfin, la liaison N-O est également rompue dans des conditions réductrices radicalaires en présence de sodium dissous dans l'ammoniaque ou encore d'iodure de samarium (conditions C).<sup>39, 40</sup> Pour sa part l'hydrolyse de la fonction céto-énamine, quand elle est nécessaire, est réalisée dans des conditions acides aqueuses douces.

Cette voie de synthèse, bien que potentiellement plus douce que la précédente, nécessite néanmoins la préparation au préalable du fragment phénylisoxazole impliquant au moins une étape préliminaire. Toutefois, celle-ci peut être rapidement effectuée à partir de couplages pallado-catalysés en utilisant les isoxazoles 3-acide boronique, 3-stannylé ou encore 3-iodé disponibles commercialement.

## 3. À partir d'un aldéhyde par réaction avec un phosphorane ène-diol

Une dernière méthode de synthèse consiste à faire réagir un triméthoxyphosphoraneènediolate sur un aldéhyde aromatique (Schéma 3).<sup>41</sup> Le phosphorane intermédiaire se réarrange lors de l'étape de solvolyse en donnant un composé dicétone.



Schéma 3. Préparation d'un fragment phényle-acacH à partir d'un aldéhyde et d'un phosphorane ènediol

Cette réaction est cependant dépendante des substituants du noyau aromatique et semble inopérante en présence de groupements électro-attracteurs désactivant l'aldéhyde.<sup>42</sup>

Moins fréquemment employée, cette stratégie implique la préparation du groupement phosphorane et conduit à des rendements modestes. Par ailleurs, elle semble plus dépendante du substrat que la seconde méthode passant par l'isoxazole.

## II) Étude préliminaire

Un des problèmes que pose l'utilisation de la fonction acétylacétone, et notamment du groupement phényle-acétylacétone, est l'orientation perpendiculaire préférentielle entre le noyau phényle et l'acacH (Figure 4) qui diminue la communication électronique.

Afin d'améliorer la communication électronique entre la fonction d'ancrage et le colorant, il a été envisagé d'introduire une double ou une triple liaison sur la position 3 de l'acacH (Figure 7). De cette façon, il devrait être possible de récupérer la planéité et la conjugaison au sein de la molécule, propices aux transferts d'électron efficaces.



Figure 7. Géométries des motifs éthylène-acacH ou acétylène-acacH

#### A) Calculs quantiques sur les structures préliminaires

Dans le but d'obtenir des informations sur la structure adoptée par les acacH substitués en position 3 et la répartition orbitalaire de la HOMO et de la LUMO, des calculs quantiques TD-DFT ont été réalisés par le Professeur Denis Jacquemin (laboratoire CEISAM) avec le programme Gaussian09.

Les structures choisies sont des colorants *push-pull*, envisagés pour la sensibilisation du ZnO, où une triphénylamine riche en électron est connectée à la fonction d'ancrage *via* un connecteur thiophène (Figure 8). La jonction entre le thiophène et la fonction d'ancrage sera étudiée à travers une double ou une triple liaison (**PP2** et **PP3**) et comparée au cas sans connecteur (**PP1**).



Figure 8. Structures push-pull envisagées pour la sensibilisation du ZnO via un acacH

Méthodes et bases de calcul :

- propriétés optiques : CAM-B3LYP/6-311+G(2d,p)
- propriétés géométriques : PBE0/6-311G(d,p)



Chapitre 5 : Une nouvelle fonction d'ancrage fondée sur l'acétylacétone



Figure 9. Représentation de la densité électronique des orbitales frontières des molécules PP1, PP2 et PP3 (négative en rouge et positive en bleu)

Les calculs montrent que, comme attendu, l'introduction d'un alcène ou d'un alcyne permet de conjuguer la fonction d'ancrage au thiophène grâce à une structure plus plane. En effet, alors que l'angle dièdre thiophène-acacH est de 87 ° dans **PP1**, dans **PP2** et **PP3** il chute respectivement à 49 ° et 5 °, confirmant ainsi une meilleure conjugaison du système.

Cependant, alors que la transition principale implique majoritairement la HOMO et la LUMO dans chaque colorant, la densité électronique n'est pas déplacée sur l'acacH de façon beaucoup plus importante pour **PP2** et **PP3** par rapport à **PP1**. De même, les HOMO ne semblent pas être affectées par l'ajout des connecteurs  $\pi$ -conjugués avec des répartitions orbitalaires très proches d'une structure à l'autre. Ces observations semblent montrer que l'acaH n'est pas fortement électro-attracteur. À terme, cette étude indiquerait que malgré une communication électronique efficace, la vectorialisation du transfert d'électron reste modeste.

#### B) Tentatives de synthèse de synthons type alcène-acacH et alcyne-acacH

Cette partie décrit les différentes tentatives de réalisation des synthons thiophène-alcèneacacH (**thio-D-acacH**) et thiophène-alcyne-acacH (**thio-T-acacH**) afin d'étudier la réactivité et la faisabilité de ces composés avant d'envisager l'élaboration d'un colorant.

#### 1. Préparation d'un fragment thio-D-acacH

La préparation du fragment **thio-D-acacH** a dans un premier temps été envisagée selon des conditions décrites dans la littérature et plus particulièrement selon les travaux de Quian où un dérivé phénylvinylbromé est transformé en phénylvinyl-acacH (Schéma 4).<sup>43</sup> Cette stratégie qui s'inspire des conditions développées précédemment, est à notre connaissance la seule publication décrivant la préparation d'un fragment alcène-acacH.



Schéma 4. Réaction de couplage croisé entre un vinylbromé et la 2,4-pentadione

Afin d'adapter cette voie de synthèse, l'équivalent vinylthiophène **43** ou **44** a dû, dans un premier temps, être préparé. Ainsi, à partir de 2-formyl-4-hexylthiophène (**41**) et de l'acide malonique, on obtient le composé **42** qui résulte d'une décarboxylation spontanée (Schéma 5).<sup>44</sup> Cette réaction, type Knoevenagel, est efficace et le produit est isolé pur par précipitation puis filtration.

Chapitre 5 : Une nouvelle fonction d'ancrage fondée sur l'acétylacétone



Schéma 5. Préparation d'un dérivé vinylhalogéné à partir de l'aldéhyde 41 correspondant

L'acide carboxylique est ensuite converti en halogène par décarboxylation *via* la réaction d'Hunsdiecker (aussi appelée réaction de Borodin).<sup>45, 46</sup> La réaction a lieu en présence de l'halogéno-succinimide voulu et d'une quantité catalytique de triéthylamine dans le dichlorométhane dégazé.<sup>47</sup> La conversion est très rapide et efficace, permettant ainsi d'isoler le dérivé vinylbromé (**43**) avec un rendement de 74% tandis que le iodé n'est obtenu qu'avec un rendement de 42%. Cette différence est attribuée à la mauvaise stabilité du composé iodé **44** se dégradant lors de la purification sur silice. En outre, les deux molécules doivent être protégées de la lumière et conservées sous atmosphère inerte.

Les composés **43** et **44** ont ensuite été engagés dans les conditions décrites par Quian (Schéma 6).



Schéma 6. Réaction de couplage croisé entre un thiophènevinylbromé et le 2,4-pentadione

Malgré plusieurs tentatives, en faisant varier la température, le temps de réaction et les proportions en catalyseur, nous n'avons jamais été en mesure d'observer le produit attendu. La réaction donne lieu à de nombreux produits, révélés sous UV sur CCM, issus de la dégradation du produit de départ.

Suite à cet échec, nous avons cherché en second lieu à développer la stratégie fondée sur l'emploi des isoxazoles comme précurseur des acétylacétones (Schéma 2).

Ainsi, en partant du dérivé **43** et en présence de l'acide boronique correspondant, nous avons réussi à isoler le composé **45** par couplage de Suzuki-Miyaura (Schéma 7). Dans ce cas, l'emploi de méthanol est indispensable à la solubilisation de l'acide boronique permettant une réaction en milieu homogène.



Schéma 7. Réaction de couplage croisé entre un thiophènevinylbromé et l'acide diméthylisoxazole-4boronique

Le composé **45** est ensuite engagé dans les conditions de clivage de la liaison N-O. La méthode utilisant le molybdène hexacarbonyle a été préférée à celles faisant appel aux conditions d'hydrogénation et de réduction radicalaire du fait de la présence de l'alcène réactif.

Ainsi, le suivi CCM de cette réaction indique bien la formation d'un nouveau produit qui, après purification et RMN, se révèle ne pas être la céto-énamine attendue mais qui, sur la base de la RMN, de la HRMS et comparaison RMN de molécules structurellement proches, pourrait correspondre au produit **46**.



Schéma 8. Ouverture de l'isoxazole 45 en présence de Mo(CO)<sub>6</sub>

Le mécanisme d'ouverture des isoxazoles en présence de  $Mo(CO)_6$  est mal connu, mais d'avis général ferait intervenir un intermédiaire nitrène.<sup>35</sup> Sur cette base, nous proposons le mécanisme suivant qui pourrait expliquer la formation du composé **46** (Schéma 9).



Schéma 9. Mécanisme proposé pour expliquer la formation du composé 46 supposé

La coupure de la liaison N-O par le complexe de molybdène donnerait ainsi naissance à un nitrène qui réagirait ensuite sur la double liaison pour donner un hétérocycle azoté s'aromatisant spontanément en pyrrole. Par ailleurs, plusieurs travaux rapportent la cyclisation intramoléculaire très favorable des alcènes électrophiles, ce qui tend à expliquer et appuyer la formation de **46**.<sup>48</sup> Il n'est d'ailleurs pas complètement exclu que la céto-énamine se soit formée mais cyclise spontanément en présence du complexe. De ce fait, il est très probable que la préparation de synthons alcène-acacH soit difficile à réaliser en comparaison d'un acide acrylique classique ce qui rendrait son utilisation, en tant que fonction d'ancrage, très limitante.<sup>44</sup>

#### 2. Préparation d'un fragment thio-T-acacH

Suite à ces échecs dans la préparation du synthon **thio-D-acacH**, nous nous sommes tournés vers la synthèse du fragment **thio-T- acacH** toujours suivant la méthode fondée sur le passage par un isoxazole. En outre, du fait de la conformation linéaire de la liaison le mécanisme parasite évoqué ci-avant ne devrait pas pouvoir advenir.

Ainsi, à partir de l'alcyne vrai **47**, l'isoxazole est introduit dans les conditions de Sonogashira à partir du dérivé isoxazole iodé correspondant pour conduire au produit de couplage attendu avec un rendement de 61% (Schéma 10).



Schéma 10. Préparation et ouverture de l'alcyne-isoxazole 48

Malheureusement, une fois encore les conditions d'ouverture de l'hétérocycle n'ont pas permis d'obtenir la céto-énamine attendue. Bien qu'il semble que la liaison N-O se soit bien ouverte, le composé majoritaire n'a pu être identifié. Devant ces échecs répétés, nous n'avons pas cherché à approfondir ni la caractérisation, ni la préparation de ce produit par d'autres voies.

#### 3. Conclusions de l'étude préliminaire

Au cours de cette étude il a été constaté la difficulté de synthétiser des motifs acacH substitués par un alcène ou un alcyne. Il est par ailleurs très probable que ces motifs soit instables et évoluent rapidement vers des systèmes cycliques, voire se dégradent spontanément. Suite à ces différents échecs, il a été décidé de changer les cibles, en plaçant notamment la fonction acacH directement sur un noyau aryle, l'édifice final étant *a priori* plus stable. Nous avons donc décidé de transfert de charge qui seraient substitués par une fonction acacH directement une bande de transfert de charge qui seraient substitués par une fonction acacH directement reliée au motif aromatique avant d'envisager une éventuelle amélioration ultérieure.

#### III) Un complexe de ruthénium pour sensibiliser le ZnO

Dans le but de valider notre hypothèse, nous avons décidé de partir de colorants dont l'efficacité sur ZnO a déjà été prouvée et de remplacer la fonction d'ancrage acide carboxylique par un acétylacétone. Les complexes de ruthénium ayant démontré des performances élevées tant sur  $TiO_2$  que sur ZnO, nous avons choisi cette famille de molécules pour en faire notre sujet d'étude.

#### A) Généralité sur les complexes de ruthénium

Parmi les nombreux colorants testés dans les DSSCs, les complexes polypyridine de ruthénium (II) sont ceux qui ont démontré les performances photovoltaïques les plus élevées pendant très longtemps et viennent juste d'être détrônés par une porphyrine.<sup>1</sup> Cette efficacité est due à plusieurs propriétés spécifiques répondant aux critères d'efficacités décrits au chapitre 1. En effet, ils possèdent une large absorption dans le visible assurant un fort LHE, des potentiels adaptés dans l'état fondamental et excité donnant accès à des rendements quantiques d'injection ( $\phi_{inj}$ ) et régénération proches de l'unité. De même, la séparation de charges interfaciale est très rapide et sa durée de vie associée relativement longue, ce qui conduit à des rendements de collection des charges ( $\eta_{coll}$ ) élevés. Enfin, ils disposent d'une bonne stabilité photo/électrochimique.<sup>49, 50</sup> Ainsi, depuis 1991 et les premiers complexes efficaces, ce type de sensibilisateur a été constamment amélioré pour atteindre, en 2012, les rendements record de 11,5% sur TiO<sub>2</sub> et

7,5% sur ZnO.<sup>18, 51, 52</sup> De même, les plus célèbres d'entre eux (N3 et N719) font maintenant figures de référence à titre comparatif dans la plupart des études photovoltaïques.

Pour l'essentiel, il s'agit de complexes  $d^6$  octaédriques, où l'ion ruthénium (II) est en général coordiné par deux ligands bipyridine, dont l'un au moins porte les fonctions d'ancrage, et deux ligands thiocyanato qui complètent la sphère de coordination.

Au sein de ces complexes plusieurs transitions peuvent opérer (d-d,  $\pi$ - $\pi^*$ , LMCT) mais la plus intéressante pour notre application est en général la MLCT (en anglais, *Metal-to-Ligand Charge Transfer transition*) car il s'agit de la transition la moins énergétique, se produisant en général dans le visible.<sup>53</sup> De plus, cette transition peut être assimilée à une séparation de charges intramoléculaire correspondant formellement au transfert d'un électron depuis le centre métallique vers une orbitale d'un des ligands. Cet état est extrêmement intéressant puisque la  $\pi^*$ recevant *in fine* l'électron est l'orbitale la moins énergétique, habituellement la  $\pi^*$  de la bipyridine portant la fonction d'ancrage électro-attractrice. Inversement, la HOMO de ces complexes est habituellement délocalisée sur le centre métallique et les ligands thiocyanato. Ainsi, l'injection de charge est facilitée par rapprochement de l'électron de la surface du SC, tandis que la recombinaison est défavorisée par éloignement du trou de la surface de TiO<sub>2</sub>.

Dans la continuité de cette idée et dans le but d'augmenter le coefficient d'extinction molaire plutôt modeste des complexes de ruthénium et l'encombrement stérique de ces derniers, de nombreuses recherches s'orientent vers des structures de plus en plus *push-pull* en modifiant notamment la bipyridine ancillaire ne portant pas la fonction d'ancrage pour la rendre de plus en plus donneuse.<sup>54</sup>

## **B)** Un complexe de ruthénium hydrophobe porteur d'une fonction d'ancrage acacH

Curieusement, peu d'études rapportent l'élaboration de complexes de ruthénium spécifiquement synthétisés pour la sensibilisation du ZnO, c'est-à-dire tenant notamment compte des problèmes d'acidité de la fonction d'ancrage.<sup>19</sup> De même, hormis quelques exceptions, la plupart des colorants organiques employés utilisent toujours la fonction d'ancrage acide carboxylique pour sensibiliser ce matériau.<sup>55-59</sup>

Sur la base des qualités des complexes de ruthénium et des principaux problèmes répertoriés sur ZnO, nous avons choisi de réaliser le complexe de ruthénium **RuACAC**, analogue acacH du complexe **Z907** employé comme sensibilisateur hydrophobe dans les DSSCs à base de TiO<sub>2</sub> (Figure 10).<sup>60, 61</sup>



Figure 10. Structures chimiques des complexes de ruthénium Z907 et RuACAC

Ces complexes sont composés de deux ligands bipyridine et deux ligands thiocyanato complétant la sphère de coordination. Ici néanmoins, les ligands bipyridine sont différents : la 4,4'-

dicarboxy-2,2'-bipyridine (dcbpy) assure un ancrage solide à la surface du semi-conducteur dans **Z907**, rôle joué par la 4,4'-(3,3'-diacétylacétone)-2,2'-bipyridine (dabpy) dans **RuACAC**. Pour les deux complexes, un ligand bipyridine lipophile, à fort encombrement stérique, le 4,4'-dinonyl-2,2'-bipyridine (dnbpy) est employé.

**Z907** est un complexe hydrophobe dont les longues chaînes grasses nonyles améliorent la solubilité dans les solvants organiques et, en second lieu, bloquent l'approche des ions  $I_3^-$  à la surface du SC. Des études préliminaires, menées sur le TiO<sub>2</sub>, ont également montré que les chaînes alkyles augmentent la stabilité de l'ancrage en protégeant la surface du SC des molécules d'eau capables de réaliser l'hydrolyse du colorant.<sup>62</sup> Celles-ci sont par ailleurs également souvent mises à profit dans le cadre des ss-DSSCs en permettant de favoriser l'interaction entre le sensibilisateur et le HTM organique.<sup>63</sup> Enfin, la sphère de coordination est complétée par les groupements thiocyanato qui depuis l'étude de Grätzel en 1993 sur les différents ligands anioniques, sont abondamment utilisés du fait de leur potentiel électro-donneur.<sup>64</sup>

Afin d'avoir un aperçu direct de l'effet de l'acacH sur les propriétés de la molécule et ses performances photovoltaïques une étude conjointe de **Z907** sera réalisée en même temps que **RuACAC**.

#### C) Synthèse du complexe RuACAC

Depuis les travaux précurseurs sur le complexe N3, la synthèse des complexes de ruthénium a évolué vers la préparation de complexes de ruthénium dits « tris-hétéroleptiques »,  $[RuL_1L_2L_3]$ où  $L_1 \neq L_2 \neq L_3$ . De cette façon, diverses fonctionnalités peuvent être conférées aux complexes qui cependant deviennent plus difficiles à synthétiser, à cause de chute des rendements lors d'étapes clefs de la synthèse, et apparitions d'isomères. En réponse à ces difficultés Grätzel et coll. ont développé une voie de synthèse qui permet l'introduction sélective un à un de chacun des ligands, que nous avons reprise pour préparer le colorant **RuACAC**.<sup>65</sup>

#### 1. Synthèse des ligands

La voie de synthèse choisie requiert la préparation des ligands avant leur assemblage final autour de l'atome de ruthénium. En outre, si le ligand **dabpy** est disponible commercialement, le ligand **dabpy** a dû être préparé. Pour ce faire, nous avons choisi de démarrer la synthèse à partir de la 4,4'-dibromo-2,2'-bipyridine<sup>66</sup> disponible dans l'équipe, sur laquelle le groupement diméthylisoxazole est introduit comme précurseur de l'acacH (Schéma 11).



Schéma 11. Préparation de l'intermédiaire dibpy et tentative d'ouverture des isoxazoles

L'intermédiaire 4,4'-diisoxazole-2,2'-bipyridine (**dibpy**) est obtenu par couplage palladocatalysé de type Suzuki-Miyaura entre la bipyridine bromée et l'acide boronique isoxazole. La double réaction fonctionne avec un bon rendement lorsque le milieu est rendu homogène par l'utilisation d'un mélange de solvants toluène/méthanol. Les hétérocycles isoxazoles sont ensuite ouverts en présence de molybdène hexacarbonyle pour donner les céto-énamines correspondantes partiellement hydrolysées. Alors que des conditions acides trop dures (HCl conc.) entraînent une désacétylation de l'acacH (**50**), des conditions plus douces à partir d'acide oxalique permettent d'isoler la **dabpy** (Schéma 12).<sup>67</sup>



Schéma 12. Préparation du ligand dabpy

#### 2. Préparation du complexe de ruthénium RuACAC

Dans le cas de la préparation des complexes hétéroleptiques où  $L_1=L_2=L\neq L_3$ , la réaction procède en deux étapes à partir de RuCl<sub>3</sub>, nH<sub>2</sub>O et du ligand correspondant L pour donner d'abord le complexe RuL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Schéma 13). L'ajout de L<sub>3</sub> se fait ensuite par échange avec les ligands chloro. La préparation de complexes tris hétéroleptiques repose sur l'utilisation d'un précurseur dimère de ruthénium le Ru<sub>2</sub>(*p*-cymène)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (II) qui, en présence de quantités stœchiométriques de ligand L<sub>1</sub>, fournit l'intermédiaire RuL<sub>1</sub>(*p*-cymène)Cl<sub>2</sub>. Un nouveau ligand peut alors être introduit de manière sélective et contrôlée pour donner un complexe tris hétéroleptique RuL<sub>1</sub>L<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



Schéma 13. Voies de synthèse des complexes bis et tris-hétéroleptiques

Par cette méthode, le complexe intermédiaire de ruthénium Ru(dnbpy)(p-cymène)Cl<sub>2</sub> **51** a été isolé après réaction du dimère de ruthénium et du ligand **dnbpy** dans l'éthanol à reflux (Schéma 14). L'introduction du second ligand portant les fonctions acacH a ensuite été envisagée à partir de **51** et de la **dabpy** dans des conditions suffisamment dures (au reflux du DMF) pour assurer l'échange du ligand p-cymène par un ligand **dabpy**. Malheureusement la molécule correspondante Ru(dnbpy)(dabpy)Cl<sub>2</sub> n'a pas pu être isolée, probablement du fait de la nature chélatante en elle-même des acacH qui semble avoir conduit à la formation d'un polymère polynucléaire de ruthénium.



Schéma 14. Tentative de préparation du complexe hétéroleptique Ru(dnbpy)(dabpy)Cl<sub>2</sub>

Pour s'affranchir de cette réaction parasite, la bipyridine **dibpy**, portant les fonctions isoxazole, peu coordinantes, a été utilisée en tant que précurseur de la bipyrine-acacH **dabpy**. Le complexe hétéroleptique **52** a alors pu être isolé dans les conditions usuelles (Schéma 15).



Schéma 15. Synthèse du complexe Ru(dibpy)(dnbpy)NCS<sub>2</sub>(53)

À cette étape de la synthèse, des études préliminaires avaient montré qu'une ouverture des isoxazoles en présence de Mo(CO)<sub>6</sub> conduisait à un remplacement des ligands chloros, raisonnablement labiles, par des ligands carbonyles menant à des complexes très stables. L'échange des ligands CO par les ligands thiocyanato, sans être impossible, est ardu et il a été décidé d'adapter le protocole de synthèse pour éviter cet écueil. De ce fait, les ligands thiocyanato, habituellement introduits en fin de synthèse, ont été insérés dans la sphère de coordination du ruthénium avant d'effectuer la réaction d'ouverture des groupes isoxazole donnant le complexe **53**. L'insertion des thiocyanato est clairement actée sur les spectres IR par leur mode de vibration au nombre d'onde caractéristique de 2105 cm<sup>-1</sup>. Les ligands SCN<sup>-</sup> étant réputés moins labiles que les ligands CI<sup>-</sup>, l'introduction d'un ligand CO dans la cage de coordination du ruthénium est moins probable, lors de l'étape suivante d'ouverture des isoxazoles.

Le clivage de la liaison N-O a donc été réalisé en présence de  $Mo(CO)_6$  dans un mélange d'acétonitrile et d'eau, pendant 3 heures à reflux (Schéma 16). Si l'étude RMN du brut révèle que la céto-énamine correspondante est déjà partiellement hydrolysée, l'étude IR révèle que les groupements thiocyanato demeurent inaltérés, et l'insertion de carbonyles (en général autour de 2000 cm<sup>-1</sup>), n'est pas observée. Finalement, après un traitement d'une nuit en milieu acide, le complexe **RuACAC** est isolé avec un bon rendement.

Chapitre 5 : Une nouvelle fonction d'ancrage fondée sur l'acétylacétone



Schéma 16. Clivage de la liaison N-O et préparation du complexe RuACAC

#### D) Calculs quantiques sur RuACAC et Z907

Le colorant synthétisé ainsi que **Z907** ont été modélisés par le Professeur Denis Jacquemin (laboratoire CEISAM) à l'aide de calculs quantiques utilisant la TD-DFT sur le programme Gaussian09. Ils ont notamment permis la détermination de paramètres tels que : le calcul de la différence de répartition de la densité de charge entre les états fondamental et excité (Figure 11), l'attribution des principales transitions dans le visible, les distances du transfert de charge ( $d_{CT}$ ) associées aux transitions principales (en ångström), la quantité d'électron ( $q_{CT}$ ) impliquée dans les transitions principales (en électron), le moment dipolaire de la molécule (en debye).

Les calculs ont été menés sur la forme céto-énol de **RuACAC** qui est l'espèce majoritaire dans les solvants organiques.

Méthodes et bases de calcul :

- propriétés optiques : PCM(THF)- PBE0/6-31+G(d)
- propriétés géométriques : PCM(THF)-PBE0/6-31G(d)







Figure 11. Représentation de la variation de densité électronique (négative en rouge et positive en bleu) entre l'état fondamental et état excité associée aux transitions principales (les chaînes alkyles ont été remplacées par des méthyles pour simplifier les calculs) pour **RuACAC** et **Z907** 

Une première remarque concerne la structure optimisée de **RuACAC**, prédisant un agencement orthogonal entre l'acacH et la bipyridine, qui entraîne une conjugaison limitée entre les deux parties. Trois bandes d'absorption principales ont ainsi été déterminées par les calculs dans les deux structures. Chacune de ces transitions démontre un fort caractère de transfert de charge provenant des groupements électro-donneurs NCS et de l'atome de ruthénium vers les ligands bipyridine, où presque 1 e- est transféré sur une distance de 2,3 Å. Cependant, une des principales différences entre les deux colorants est la délocalisation de la charge vers les fonctions d'ancrage acide carboxylique dans le cas de **Z907** qui n'existe pas dans le cas de **RuACAC**. De plus, la transition à 522 nm semble indiquer que le transfert de charge est effectué préférentiellement de l'ion ruthénium(II) vers la bipyridine lipophile dnbpy; le transfert d'électron est ainsi mal vectoralisé, ce qui peut limiter le rendement d'injection.

Ce comportement est symptomatique du faible effet électro-attracteur exercé par la fonction acacH, et/ou de la perpendicularité entre la bipyridine et l'acacH. La conséquence de cette caractéristique se retrouve sur les longueurs d'onde d'absorption théoriques puisque  $\lambda_{max}^{th}(\mathbf{RuACAC}) = 556$  nm alors que  $\lambda_{max}^{th}(\mathbf{Z907}) = 649$  nm. Cette différence indique que le niveau de la  $\pi^*$  de la bipyridine portant la fonction d'ancrage est beaucoup moins énergétique dans le cas de **Z907** que dans le cas de **RuACAC**, résultat directement imputable à l'effet électronique de la fonction d'ancrage. La conséquence directe est une plage d'absorption plus restreinte dans le cas de **RuACAC**, ce qui peut s'avérer être une autre limitation aux performances photovoltaïques.

#### E) Spectroscopie UV-visible de RuACAC et Z907

Les spectres d'absorption des colorants ont été enregistrés à température ambiante en solution dans le THF et immobilisé sur un film mésoporeux de ZnO (Figure 12 et Figure 13). Les spectres d'émission ont été enregistrés en solution dans le THF à 298 K et 77 K. Les valeurs des maxima d'absorption et d'émission, les coefficients d'extinction molaire, ainsi que les gap optiques des colorants ont été réunis dans le Tableau 1.



Figure 12. Spectres d'absorption (plein) de RuACAC (noir) et Z907 (rouge) dans le THF

	1 1 1		
Colorant	$\lambda_{abs} / \epsilon$ (nm / M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\acute{e}m}{}^a$ (nm)	E <sup>opt b</sup> (eV)
RuACAC	$538 / 0,75 x 10^4$	667	1,86
Z907	$460 / 0,98 x 10^4$	697	1,78
	$580 / 0,95 x 10^4$		

Tableau 1. Données	spectroscopiques	de <b>RuACAC</b> et <b>Z907</b>
	~p	

<sup>a</sup> enregistré à 77 K. <sup>b</sup> calculé avec l'équation 1 du chapitre 2

La partie du visible des spectres d'absorption est dominée par les transitions MLCT. Si les bandes d'absorption de **Z907** sont plus intenses vers 450 et 580 nm, la couverture spectrale est pour sa part similaire ( $\Delta\lambda \approx 350$  nm) pour les deux colorants. Du reste, les deux molécules phosphorescent à 77 K avec pour **RuACAC** une émission plus hypsochrome par rapport à celle de **Z907**.

Lorsque les molécules sont immobilisées sur un film poreux d'oxyde de zinc, l'absorption large des colorants en solution est retrouvée, avec néanmoins des maxima d'absorption décalés vers les basses énergies<sup>i</sup> Par ailleurs, un fait intéressant est observé lorsque la durée d'imprégnation augmente de deux heures à deux jours, puis à sept jours. Alors que l'absorption des cellules teintées avec **Z907** ne varie pas, celle mesurée avec **RuACAC** augmente (Figure 13). On peut y voir une absorption rapide du colorant **Z907** tandis que **RuACAC** semble s'adsorber plus lentement ou/et faire l'objet d'une réorganisation de la monocouche avec le temps. Au final, l'absorbance des cellules teintées avec **Z907**, ce qui laisse espérer des courants plus importants avec **RuACAC**.

<sup>&</sup>lt;sup>i</sup> Etude réalisée par Victoire-Marie Guérin au laboratoire LECIME de Paris sur un film de nanoparticules de ZnO (taille 20 nm)



Figure 13. Spectres UV-vis. de **RuACAC** (noir) et **Z907** (rouge) immobilisés sur du ZnO après 2 h (plein), 2 j (tiret), 7 j (pointillé) d'imprégnation

# F) Étude électrochimique de RuACAC et calcul des enthalpies libres d'injection et de régénération

Le potentiel d'oxydation des colorants a été mesuré en solution dans le dichlorométhane (DCM), par voltampérométrie cyclique. Le Tableau 2 rassemble ces données ainsi que les enthalpies libres d'injection et de régénération.

Tableau 2. Potentiels d'oxydation de demi-vague  $E_{1/2}^{ox}$  (V vs. ECS) et énergies de Gibbs (eV) d'injection et régénération de **RuACAC** et **Z907** 

et regeneration de <b>KUACAC</b> et <b>Z90</b> 7						
Colorant	E <sup>opt</sup> (eV)	E(S <sup>+</sup> /S)	$\Delta G_{inj}^{a}$ (eV)	$\Delta G_{rég}^{b}$ (eV)		
RuACAC	1,86	0,61	-0,45	-0,43		
<b>Z907</b>	1,78	0,76	-0,22	-0,58		

<sup>a</sup> calculé avec l'éq 2 du chapitre 2 où E<sub>BC</sub>(TiO<sub>2</sub>) est remplacé par E<sub>BC</sub>(ZnO) (-0,8 V vs ECS) ; <sup>b</sup> calculé avec l'éq 4 du chapitre 2

Dans nos conditions les colorants **RuACAC** et **Z907** présentent une vague d'oxydation réversible, où  $E_{1/2}$  atteint respectivement 0,61 V et 0,76 V (*vs.* ECS). L'effet plus électroattracteur de l'acide carboxylique par rapport à celui de acacH est une nouvelle fois mis en évidence par le potentiel d'oxydation plus anodique de **Z907**. Ainsi, la **dcbpy**, par son effet électro-attracteur draine la densité électronique du centre métallique qui devient en conséquence plus difficile à oxyder que dans le cas de la **dabpy**. Cette propriété influe sur l'enthalpie de régénération des colorants par le couple  $I_3^-/\Gamma$ , thermodynamiquement plus favorable pour **Z907** que pour **RuACAC**. Bien que les valeurs soient proches, il est possible que le processus de régénération soit limitant dans le cas de **RuACAC** car décrit comme nécessitant entre 0,5 et 0,6 eV pour être efficace dans le cas où le couple  $I_3^-/\Gamma$  est le médiateur redox.<sup>68</sup>

À l'inverse, du fait du  $E_{1/2}$  plus faible et du gap optique légèrement supérieur, les enthalpies d'injection montrent un processus plus favorable dans le cas de **RuACAC** que dans **Z907**. Du reste, les processus restent thermodynamiquement favorables (-0,45 et -0,22 eV) et ne devraient pas limiter l'injection d'électron.

#### G) Étude de l'adsorption de RuACAC sur ZnO par suivi FT-IR

#### 1. Généralités

Le groupe acétylacétone possède des signatures spectroscopiques caractéristiques en RMN et en IR qui permettent de distinguer la forme préférentielle adoptée (dicétone ou ( $\beta$ )-céto-énol), mais également la nature de la liaison avec un cation métallique.<sup>69</sup>

Ainsi, plusieurs travaux rapportent les nombres d'onde des vibrations d'élongation des carbonyles de la forme dicétone, céto-énolique ou encore céto-énolate (Figure 14).<sup>70, 71</sup> La mise en présence de ce ligand avec un sel métallique ( $M^+$ ) ou un oxyde métallique conduit à une coordination du métal et ainsi à des variations de longueurs de liaisons. En IR cela s'observe clairement avec un déplacement des bandes d'élongation symétrique et asymétrique du motif O-C-C (CO-CC), respectivement de 1700 à  $\approx$  1580 cm<sup>-1</sup> et de 1620 à  $\approx$  1530 cm<sup>-1</sup> par rapport à la forme céto-énol. En outre, ces changements de fréquences de vibration s'expliquent par la disparition de la liaison hydrogène intramoléculaire et du pseudo cycle à 6 centres de la forme céto-énol, ce qui a pour effet d'augmenter les distances interatomiques.

Enfin, on répertorie deux formes principales d'interaction entre M<sup>+</sup> et acac, notées chélate et pontante. La forme chélate, majoritaire en solution, lie les deux atomes d'oxygène de l'acac à un seul atome de métal, tandis que la forme pontante, majoritaire en phase solide, lie un oxygène à un atome métallique différent.<sup>27, 29</sup> Dans certains cas, plus rares, l'acacH peut également jouer le rôle de ligand neutre vis-à-vis d'un atome métallique où une forme chélate B et unidentate C peuvent exister.<sup>69</sup>



Figure 14. Représentations des formes tautomères, déprotonées et complexées de l'acacH et des valeurs des bandes caractéristiques en IR<sup>29, 69-71</sup>

Sur la base de ces résultats, il a été envisagé de prouver l'accroche de nos sensibilisateurs sur l'oxyde métallique en comparant les spectres infra-rouge des molécules libres et ceux de celles immobilisées sur le semi-conducteur.

#### 2. Étude de l'immobilisation de **RuACAC** sur le ZnO

Le premier indice attestant de la chimisorption du colorant au ZnO est la coloration persistante du ZnO après l'étape de chimisorption malgré les lavages abondant avec l'acétontrile et le dichlorométhane. Nous avons ensuite cherché à caractériser la formation d'une liaison du groupe acétylacétone avec ZnO par l'étude IR.

À notre connaissance une seule étude expérimentale rapporte l'immobilisation d'acétylacétone sur du ZnO.<sup>29</sup> Dans le cadre de notre étude, le spectre IR du complexe de





Figure 15. Spectres IR (1300-1800 cm<sup>-1</sup>) de RuACAC (rouge), ZnO (bleu) et RuACAC+ZnO (noir)

Tout d'abord, on peut remarquer que dans le complexe libre (matrice KBr) le groupement acétylacétone se présente sous la forme d'un mélange de configurations dicétone (minoritaire, doublet à  $1723 \text{ cm}^{-1}$ ) et céto-énol (majoritaire, bande à  $1614 \text{ cm}^{-1}$ ).

L'ensemble des études précédentes de la littérature décrit que la chimisorption du groupement acacH sur des semi-conducteurs induit l'apparition de deux bandes caractéristiques de vibration à 1580 et 1530 cm<sup>-1</sup> attribuées à l'élongation du motif CO-CC symétrique et asymétrique.<sup>29, 72</sup> Lorsque le complexe **RuACAC** est chimisorbé sur le ZnO (courbe noire, Figure 15), une absorbance autour de 1590 cm<sup>-1</sup> semble bien présente, mais masquée par la bande large à 1620 cm<sup>-1</sup> correspondant aux bandes d'élongations C=C des noyaux aromatiques ainsi qu'à l'absorption de l'oxyde de zinc. Concernant la vibration asymétrique, en général enregistrée vers 1530 cm<sup>-1</sup>, elle peut être attribuée à l'épaulement à 1546 cm<sup>-1</sup> avec cependant une certaine réserve du fait de la faible intensité du signal. Néanmoins, une preuve avérée de l'ancrage de **RuACAC** est apportée par la disparition des bandes de vibration des carbonyles vers 1720 cm<sup>-1</sup> observées dans le spectre de **RuACAC** seul mais qui disparaissent après immobilisation sur ZnO.

#### H) Études photovoltaïques sur ZnO

Les études photovoltaïques ont été réalisées par la doctorante Victoire-Marie Guérin au laboratoire LECIME de l'école Chimie-Paris, sur des couches de 15-18  $\mu$ m de nanoparticules de ZnO. La contre-électrode est une plaque de FTO sur laquelle est déposé un film de nanoparticules de platine. L'électrolyte quant à lui est formulé à base d'acétonitrile et correspond à l'électrolyte nommé **E5** fondé sur le couple redox I<sub>3</sub>/Γ, dont la composition est détaillée dans la partie expérimentale. Les performances photovoltaïques mesurées dans les différentes conditions de l'étude sont réunies dans le Tableau 3.

Dans cette étude, nous avons comparé les performances des deux colorants **Z907** et **RuACAC** ainsi que l'influence du temps d'imprégnation. Rappelons que l'étape de chimisorption des colorants sur ZnO est délicate et capitale, en raison de la corrosion du SC par les fonctions acides carboxyliques.<sup>19-21</sup>

eciairement AM1.5 (100 mw.cm <sup>2</sup> )						
Entrée	Colorant	Durée	Voc	$\mathbf{J}_{\mathbf{SC}}$	ff	η
		d'imprégnation	(mV)	(mA.cm <sup>-2</sup> )	(%)	(%)
1		24 h	0,39	3,74	63	0,93
2	RuACAC	<b>48 h</b>	0,39	4,25	64	1,05
3		7 j	0,40	4,03	62	0,97
4		2 h	0,60	6,07	76	2,76
5	<b>Z907</b>	48 h	0,52	6,78	69	2,42
6		7 ј	0,52	3,26	74	1,24

Tableau 3. Performances photovoltaïques de DSSCs à base de ZnO teintées avec **RuACAC** et **Z907** sous éclairement AM1.5 (100 mW.cm<sup>-2</sup>)

Une première analyse montre que les rendements de photo-conversion des cellules teintées avec **Z907** sont clairement supérieurs à ceux mesurés avec **RuACAC** en raison d'un courant de court-circuit et d'une tension de circuit ouvert plus importants. Etant donné que l'absorbance du spectre du film de ZnO est plus importante avec **RuACAC** qu'avec **Z907**, la plus forte production de courant avec **Z907** ne peut provenir d'un meilleur LHE (Figure 13). Il est donc probable que les différences soient en rapport avec les réactions d'injection et/ou de régénération de charges.

Le processus d'injection, affectant très fortement le courant produit par une cellule, possède une enthalpie libre significative pour les deux complexes qui est, de surcroît, nettement plus importante avec **RuACAC**. Cela implique que le courant n'est donc pas majoritairement contrôlé par la thermodynamique du processus d'injection d'électron dans ce cas. Cependant, plusieurs éléments indiquent que la cinétique d'injection des charges est probablement plus faible avec **RuACAC** qu'avec **Z907**. Par exemple, les calculs DFT indiquent que la densité électronique sur la fonction d'ancrage est moindre avec l'acacH par rapport à la fonction acide carboxylique, ce qui induit nécessairement un couplage électronique plus faible entre **RuACAC** et le ZnO. Par ailleurs, il est admis que la densité d'états électroniques dans la BC du ZnO est plus faible que celle dans TiO<sub>2</sub>, en raison du caractère s des orbitales impliquées avec ZnO, par rapport aux orbitales d pour TiO<sub>2</sub>. Il s'ensuit que pour une force motrice d'injection similaire, le couplage électronique sera plus faible avec ZnO qu'avec TiO<sub>2</sub>. Il apparait donc probable d'attribuer un rendement quantique d'injection des électrons dans le SC inefficace avec **RuACAC**, et ce en raison d'un couplage électronique moindre lié à la fonction d'ancrage acétylacétone.

Par ailleurs, les performances de **RuACAC** se caractérisent également par une faible  $V_{OC}$ . Les  $V_{OC}$  obtenues avec **Z907** (600 mV) sont conformes avec celles habituellement référencées sur ZnO alors que celles avec **RuACAC** sont assez faibles (400 mV). La  $V_{OC}$  est un paramètre qui dépend de la position de la bande de conduction, donc du niveau de quasi-Fermi, du SC et des processus de recombinaisons de charges. Le niveau de la bande de conduction est aussi fonction de la quantité d'électron injectée dans le SC, mais cependant, la différence de courant entre **Z907** et **RuACAC** ne permet pas, à elle seule, d'expliquer une telle différence de  $V_{OC}$ (Tableau 3). De même, le moment dipolaire des deux complexes étant très proche (24,7 D pour **RuACAC**, et 25,0 D pour **Z907**), la courbure de la bande de conduction induite par la chimisorption du sensibilisateur ne peut donc pas expliquer la différence de  $V_{OC}$  par variation du niveau de Fermi.

Reste les processus de recombinaison des charges dont, à ce stade, il est difficile de connaitre l'importance dans **Z907** et **RuACAC** car cela nécessiterait des mesures d'électrochimie par impédance et une étude d'absorption transitoire ultra-rapide. Néanmoins, le complexe **RuACAC** est probablement aussi couvrant/passivant que **Z907**, car l'absorbance sur ZnO est supérieure à celle de **Z907** pour un coefficient d'extinction molaire inférieur. L'accessibilité de l'électrolyte à la surface du ZnO est donc probablement du même ordre de grandeur pour les deux structures, ce

qui place les pertes par recombinaisons avec l'électrolyte ( $I_3$ <sup>-</sup> + électron du ZnO) hors de cause pour expliquer la différence de V<sub>OC</sub>. Cette différence pourrait donc provenir de l'efficacité de régénération du colorant. En effet, les enthalpies libres de régénération révèlent un processus plus favorable dans le cas de **Z907** ( $\Delta G_{reg} = -0,58 \text{ eV}$ ) que pour **RuACAC** ( $\Delta G_{reg} = -0,43 \text{ eV}$ ) qui pourrait expliquer que ce dernier colorant subit davantage de recombinaisons. En effet, Clifford et *al.* ont précédemment montré que le complexe Ru(dcbpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $\Delta G_{reg} = -0,46 \text{ eV}$ ) possède une cinétique de régénération très lente (> 100 µs) conduisant à un faible pourcentage de réaction (< 26%).<sup>68</sup> **RuACAC** possédant une enthalpie de régénération du même ordre, les mauvaises performances pourraient donc être expliquées par une mauvaise régénération du colorant par manque d'exergonicité de cette réaction.

Finalement, il est très intéressant d'observer que les performances photovoltaïques diminuent avec le temps d'imprégnation pour **Z907** alors qu'elles augmentent légèrement avec **RuACAC** (Figure 16 et Figure 17). Pour **Z907**, ce phénomène s'explique par une dégradation significative et rapide du réseau de ZnO du à l'acidité apportée par la fonction d'ancrage qui conduit à la libération d'ions  $Zn^{2+}$  et donc à la formation d'agrégats avec le colorant en solution. Ces agrégats sont inactifs d'un point de vue photovoltaïque car ils absorbent la lumière et jouent donc le rôle de filtre interne et entrent en compétition vis-à-vis des autres colorants chimisorbés à la surface de l'électrode. De ce fait, le courant diminue, de même que la V<sub>OC</sub>, à cause d'une moins bonne passivation de la surface du SC ce qui augmente le taux de recombinaison avec l'électrolyte. Pour **RuACAC** l'augmentation du rendement avec le temps de teinture démontre que ce phénomène de corrosion est absent ou fortement ralenti grâce à la fonction acétylacétone.



Figure 16. Coubes J/V, sous illumination AM1.5 (100 mW/cm<sup>2</sup>), des cellules teintées avec a) **Z907** pendant 2 h (rouge), 48 h (noir) et 1 semaine (bleu) et b) **RuACAC** pendant 24 h (rouge), 48 h (noir) et 1 semaine (bleu)



Figure 17. Spectres d'action des cellules teintées avec le colorant **Z907** (rouge), après 7 j d'imprégnation, et **RuACAC** (noir), après 48 h d'imprégnation

#### I) Conclusions

Au cours de cette partie la synthèse d'un nouveau colorant portant une fonction d'ancrage acacH a été réalisée qui, pour la première fois, a été employé comme sensibilisateur sur une photoanode d'oxyde de zinc. En outre, l'adsorption a été établie par spectroscopie IR.

Les études photovoltaïques combinées aux calculs quantiques démontrent que cette fonction n'est pas suffisamment électro-attractrice pour permettre une injection efficace des électrons dans la BC du SC. De même, l'orientation perpendiculaire entre le groupe acacH et le colorant tend à rompre la conjugaison électronique ce qui limite l'injection d'électron. Toutefois, à la différence de son homologue acide carboxylique dans **Z907**, la fonction acacH ne provoque pas ou peu de dissolution du ZnO.

Ces résultats valident notre démarche de recherche d'une fonction d'ancrage peu acide et qui soit compatible avec un ancrage fort sur ZnO. Cependant, des solutions doivent être trouvées afin de promouvoir la communication entre le SC et le sensibilisateur en améliorant la délocalisation de la densité électronique sur la fonction d'ancrage.

## IV) Colorant push-pull pour sensibiliser le NiO

#### A) Présentation de la molécule cible : ACAC-PP

L'équipe du Dr. Fabrice Odobel travaille sur la sensibilisation de SCp depuis plusieurs années et compte tenu des propriétés de la fonction acacH mises en évidence avec l'étude précédente (forte affinité pour les cations divalents et groupement faiblement électro-attracteur), il nous a semblé qu'elle pourrait être encore plus pertinente pour immobiliser des sensibilisateurs dans des p-DSSCs.

Dans le chapitre précédent, il a été discuté des caractéristiques à viser pour développer un sensibilisateur optimal dans des p-DSSCs. Notamment, on a insisté sur l'importance de vectorialiser le transfert de charge dans l'état excité afin d'augmenter le rendement quantique d'injection. Par ailleurs, la charge négative localisée sur le photo-sensibilisateur, après l'injection de lacune, doit être éloignée physiquement de la surface du semi-conducteur pour ralentir la recombinaison de charges. Gardant à l'esprit ces prérequis importants, nous avons choisi de réaliser la synthèse d'un colorant *push-pull* « simple » ACAC-PP composé d'un thiophène

électro-donneur portant la fonction d'ancrage, relié *via* un pont alcène à une partie électroattractrice nitrobenzène (Figure 18). De cette façon, on cherche à réaliser une molécule possédant un dipôle orienté vers l'opposé de la surface tel que, après excitation lumineuse, la densité électronique soit transférée du thiophène vers le nitrobenzène. L'injection de charge sera donc favorisée (vectorialisation du transfert de lacune), tandis que la recombinaison devrait être ralentie (densité de charge négative éloignée de la surface du semi-conducteur). En outre, la fonction acacH étant *a priori* moins électro-attractrice que l'acide carboxylique, elle ne devrait pas s'opposer au transfert d'électron vers le -NO<sub>2</sub>.



**ACAC-PP** *Figure 18. Structure chimique du composé* **ACAC-PP** 

#### B) Synthèse de ACAC-PP

Les premières étapes de la synthèse de **ACAC-PP** ont été réalisées à partir de procédures déjà décrites sur des structures similaires.<sup>73</sup>

Ainsi le 2-formyl-3-hexylthiophène (54) est réduit en présence de borohydrure de sodium puis l'alcool primaire résultant 55 est converti en un dérivé chloré en présence de chlorure de thionyle (Schéma 17). Cette dernière réaction est assez « violente » et doit être conduite à 0 °C pour donner de bons rendements. On introduit ensuite le groupement phosphonate -PO(OEt)<sub>2</sub> en présence de triéthylphosphite par réaction de Michaelis-Arbuzov, en prévision d'une réaction de Horner-Wadsworth-Emmons (HWE). Le composé 57 est ainsi obtenu avec un rendement global important et purifié de l'excès de triéthylphosphite par distillation.



Schéma 17. Préparation du phosphonate 57 à partir de l'aldéhyde 54

La position réactive 5 du thiophène est ensuite bromée en présence de *N*-bromosuccinimide de façon très propre pour donner la molécule **58** (Schéma 18). La réaction de HWE est ensuite réalisée entre le phosphonate et le 4-nitrobenzaldéhyde en présence de NaH dans du THF à reflux.<sup>74</sup> L'alcène (*E*) **59** est uniquement isolé après purification sur silice avec un rendement de 60%.



Schéma 18. Préparation du dérivé (E)-nitrophénylthiophène 59 à partir de phosphonate 58

Alors que des essais préliminaires menés sur le 2-iodo-3-hexylthiophène avaient montré que les conditions de type Ullmann (CuI, L-proline,  $Cs_2CO_3$ , DMSO) ne permettaient pas d'introduire la fonction acacH sur le thiophène, nous nous sommes orientés vers la stratégie passant par l'isoxazole (Schéma 19). Ainsi, le composé **59** réagit avec l'ester boronique de l'isoxazole, dans les conditions de couplage de Suzuki-Miyaura pour donner le dérivé isoxazole **60**. Le rendement modeste (35%) de cette réaction est dû à la formation de plusieurs produits secondaires tels que le dimère de la molécule ou encore le produit issu de la débromation de **59**. Ceci semble indiquer que l'étape de transmétallation est limitante, en raison d'une réactivité faible de l'ester boronique dans ces conditions de réaction.



Schéma 19. Couplage de Suzuki-Miyaura pour l'introduction de l'hétérocycle isoxazole sur 59

Enfin, la fonction acétylacétone a pu être libérée après coupure de la liaison N-O de l'isoxazole par le molybdène hexacarbonyle, qui a été préféré à l'hydrogénation du fait de la présence de la double liaison éthylénique (Schéma 20). Le brut de la réaction présentant à la fois les signaux caractéristiques de la céto-énamine intermédiaire et du céto-énol final, la conversion du produit intermédiaire est achevé en milieu faiblement acide, en présence d'acide oxalique, dans un mélange éthanol/eau à 50 °C.



Schéma 20. Préparation de ACAC-PP par ouverture de l'isoxazole et hydrolyse acide

#### C) Calculs quantiques sur ACAC-PP

Le colorant synthétisé a été modélisé par le Professeur Denis Jacquemin (CEISAM) avec des calculs quantiques utilisant la TD-DFT. Ils ont notamment permis la détermination de paramètres tels que :

- le calcul de la différence de répartition de la densité de charge entre les états fondamental et excité (Figure 19),
- les orbitales impliquées dans la principale transition électronique théorique :  $\lambda_{max}^{théo} = 393 \text{ nm},$
- la distance du transfert de charge ( $d_{CT}$ ) associée à la transition principale (en ångström) :  $d_{CT} = 4,00$  Å,
- la quantité d'électron ( $q_{CT}$ ) impliquée dans la transition principale (en électron) :  $q_{CT} = 0,60 \text{ e}^-$ ,
- le moment dipolaire de la molécule (en debye) :  $\mu = 11,55$  D.
Méthodes et bases de calcul :

- propriétés optiques : PCM(ACN)- CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)
- propriétés géométriques : PCM(ACN)- PBE0/6-311G(d,p)



Figure 19. Représentation, dans ACAC-PP, de la différence de densité électronique (négative en rouge et positive en bleu) entre l'état fondamental et état excité, associée à la transition principale (la chaîne hexyle a été remplacée par un méthyle pour simplifier les calculs)

Plusieurs observations majeures peuvent être réalisées concernant la fonction acétylacétone. En premier lieu, on constate que, comme dans le cas de **PP1**, l'orientation de la fonction acacH est perpendiculaire au reste de la molécule ce qui rompt la conjugaison entre le colorant et la fonction d'ancrage. Du reste celle-ci ne semble d'ailleurs que très peu affectée par la transition électronique comme en témoigne le peu de variation de densité électronique.

Par ailleurs, les calculs montrent clairement que la transition principale relève d'un transfert de charge qui conduit à un déplacement de la densité électronique (d'environ 4 Å) du thiophène vers la partie nitrobenzène (Figure 19). De plus, ce transfert semble relativement efficace puisqu'une quantité de 0,6 e<sup>-</sup> est déplacée vers la partie acceptrice nitrophényle. Il en résulte une molécule à fort moment dipolaire 11,55 D. La densité de charge positive étant très importante au pied de la fonction d'ancrage (position 2 du thiophène), il n'est pas exclu que le transfert de lacune puisse être efficace vers la bande de valence du NiO.

### D) Spectroscopie UV-visible et d'émission

Les spectres d'absorption et d'émission du colorant **ACAC-PP** ont été enregistrés à température ambiante, en solution dans l'acétonitrile (Figure 20). Les valeurs des maxima d'absorption et d'émission, ainsi que le gap optique du colorant ont été réunis dans le Tableau 4.



Figure 20. Spectres d'absorption (trait plein) et d'émission (tirets) de ACAC-PP (noir) et de C343 (rouge) dans l'acétonitrile

Tableau 4. Données spectroscopiques de ACAC-PP					
Colorant	$\lambda_{abs} / \epsilon$ (nm / M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	λ <sub>ém</sub> (nm)			
ACAC-PP	$393 / 1,18 x 10^4$	660	2,63		
<sup>a</sup> calculé avec l'équation 1 du chapitre 2					

Le spectre UV-visible a été enregistré dans un solvant polaire apte à stabiliser les états excités de type transfert de charge. Ainsi, l'absorption de la molécule est large et principalement située dans le proche UV, ce qui indique que ce colorant ne devrait pas une section efficace importante vis-à-vis du spectre solaire. Le spectre d'émission est enregistré avec un fort déplacement de Stokes ( $\approx 10300 \text{ cm}^{-1}$ ) caractéristique d'une forte énergie de réorganisation mise en jeu dans le cas des transitions de transfert de charge. Ceci corrobore les calculs quantiques et notamment la forte quantité d'électron transférée (0,6 e<sup>-</sup>) au cours de la transition.

Hormis la faible absorption du colorant, qui apparait jaune à l'œil nu, le transfert de charge dans l'état excité est très prononcé ce qui est, en théorie, favorable à notre application.

# E) Étude électrochimique de ACAC-PP et calcul des enthalpies libres d'injection

Le potentiel de réduction du colorant a été mesuré en solution dans le dichlorométhane, par voltampérométrie cyclique et les données résultantes ont été regroupées, avec le gap optique et les enthalpies libres d'injection et de régénération, dans le Tableau 5.

Tableau 5. Potentiels de réduction de demi-vague  $(E_{1/2}^{red})$  (V vs. ECS) et énergies de Gibbs (eV)d'injection et de régénération du colorant ACAC-PP dans le DCM/TBAP

_	Colorant	E <sup>opt</sup> (eV)	E(S/S <sup>-</sup> )	$E(S^*/S^-)^a$	$\Delta {G_{inj}}^a$ (eV)	$\Delta G_{reg}^{b}$ (eV)
_	ACAC-PP	2,63	-1,16	1,47	-1,17	-0,66

<sup>a</sup> calculé selon l'éq 6 et l'éq 5 du chapitre 4 ; <sup>b</sup> calculé selon l'éq 1

L'étude électrochimique révèle que le colorant présente une vague de réduction réversible à environ -1,2 V (*vs.* ECS) soit un potentiel relativement cathodique. Du fait du fort gap optique, l'énergie de Gibbs associée à l'injection de lacune dans la bande de valence du NiO est en conséquence assez élevée (-1,17 eV), ce qui témoigne d'un processus thermodynamiquement

très favorable. Le processus de régénération, calculé par rapport au couple  $E(I_3^-/I_2^-) = -0,50$  (*vs.* ECS) selon l'Équation 1, est lui aussi très favorable avec une enthalpie libre de -0,66 eV.

$$\Delta G_{reg} = E(S/S^{-}) - E(I_3^{-}/I_2^{-})$$
  
Équation 1

En conclusion, au vu des valeurs affichées par les enthalpies libres, le sensibilisateur est, thermodynamiquement parlant, capable de fonctionner efficacement dans une p-DSSC avec NiO.

#### F) Étude de l'adsorption de l'ACAC sur NiO par suivi FT-IR

De la même façon que pour les complexes de ruthénium, les spectres IR du colorant *push-pull* seul ou immobilisé sur du NiO ont été enregistrés. En premier lieu, la coloration jaune persistante du NiO après l'étape d'imprégnation, malgré le rinçage, fournit une première preuve de la chimisorption du colorant **ACAC-PP** sur NiO.



Figure 21. Spectres IR de ACAC-PP (rouge), NiO (bleu) et ACAC-PP+NiO (noir)

Les groupes acétylacétone du colorant libre dans la matrice KBr constituent un mélange de forme dicétone (doublet à 1720 et 1707 cm<sup>-1</sup>) et de forme céto-énol (bande à 1640 cm<sup>-1</sup>) en liaison hydrogène intramoléculaire. Une diminution de l'intensité du doublet de la forme dicétone (vers 1710 cm<sup>-1</sup>) se produit après chimisorption du colorant **ACAC-PP** sur NiO, ce qui constitue un second signe de l'établissement d'une liaison entre les deux composés. De plus, sur le spectre du colorant immobilisé sur NiO, il apparait un épaulement intense autour de 1580 cm<sup>-1</sup> (avec probablement un second à  $\approx 1530$  cm<sup>-1</sup>) qui est la signature caractéristique de la bande de vibration symétrique du groupe acacH coordiné à un cation métallique ou chimisorbé sur un oxyde. Cette transition, partiellement masquée, est localisée entre deux signaux intenses à 1514 et 1587 cm<sup>-1</sup>, pouvant pour leur part être attribués respectivement aux bandes d'élongation du -NO<sub>2</sub> et des C=C des noyaux aromatiques (Figure 21).

### G) Études photovoltaïques sur NiO

L'étude photovoltaïque a été réalisée sur des cellules scellées, comportant une couche d'environ 1  $\mu$ m d'épaisseur de nanoparticules de NiO. La contre-électrode est une plaque de FTO sur laquelle est déposé un film de nanoparticules de platine. L'électrolyte quant à lui est formulé à base d'acétonitrile et correspond à l'électrolyte nommé **E3** dont la composition,

fondée sur le couple redox  $I_3/\Gamma$ , est détaillée en partie expérimentale. Les performances photovoltaïques enregistrées dans les différentes conditions d'étude sont réunies dans le Tableau 6.

Tableau 6. Performances photovoltaïques des cellules fonctionnalisées avec ACAC-PP sous éclairement AM1.5 (100 mW.cm<sup>-2</sup>)

Entrée	Colorant	V <sub>OC</sub> (mV)	J <sub>SC</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	ff (%)	η (%)
1	/	85	0,52	28	0,012
2	C343	75	1,15	35	0,027
3	ACAC-PP	75	1,29	31	0,030

Il est connu que l'ion triiodure est photochimiquement actif lorsqu'il absorbe la lumière visible et se décompose en  $I_2^-$  (1). Cette espèce est alors capable d'injecter une lacune dans le SCp permettant ainsi la production d'un photo-courant selon le processus suivant (2).

$$I_{3}^{-} + h\nu \to I_{2}^{-} + I^{\cdot} \qquad (1)$$
  
$$I_{2}^{-} + NiO \to 2I^{-} + NiO(+) \qquad (2)$$

Ainsi, l'électrolyte seul, sans la présence de sensibilisateur, est à l'origine d'un photo-courant non négligeable ; ce que d'autres ainsi que notre équipe avaient déjà rapporté (Tableau 6).<sup>66, 68, 75</sup> La coumarine **C343** est un colorant particulièrement actif dans les p-DSSCs à base de NiO, dont spectre d'absorption est proche de celui du colorant **ACAC-PP**, constitue un sensibilisateur de référence dans de nombreuses études.<sup>76</sup> C'est pourquoi, nous avons comparé les propriétés photovoltaïques de **ACAC-PP** à **C343** (Tableau 6). En premier lieu, on remarque que les performances photovoltaïques de **C343** et de **ACAC-PP** sont supérieures à celles du NiO nu en raison d'un J<sub>SC</sub> significativement plus important, ce qui confirme que ces molécule agissent en tant que photo-sensibilisateur. Par ailleurs, le courant de court-circuit de **ACAC-PP** est du même ordre de grandeur que celui avec la coumarine **C343**. Afin de vérifier que le courant ne provient pas uniquement de l'ion triiodure, mais aussi des photons absorbés par **ACAC-PP**, nous avons enregistré les spectres d'action des cellules vierges et de celles teintées par ce sensibilisateur (Figure 22).



Figure 22. Spectres d'action de cellules avec NiO nu sans colorant (noir) et teintées avec ACAC-PP (rouge)

Les spectres d'action révèlent que **ACAC-PP** convertit bien les photons sur une plage de longueur d'onde plus large que celle de l'ion triiodure, allant de 340 jusqu'à 600 nm, confirmant ainsi que l'effet photovoltaïque est aussi provoqué par le colorant. Cette plage de conversion est

élargie par rapport à l'absorption mesurée en solution pour **ACAC-PP**, probablement du fait de l'agrégation du colorant à la surface du NiO. Au final, le courant atteint presque 1,3 mA.cm<sup>-2</sup> pour un rendement de conversion de 0,03% comparable à celui de la coumarine **C343**, qui est une molécule aux caractéristiques électroniques relativement similaires. Cette étude démontre que la fonction acétylacétone est donc certainement tout aussi favorable que la fonction acide carboxylique pour assister le transfert de lacunes dans la bande de valence de NiO.

Concernant les V<sub>OC</sub>, les cellules donnent des valeurs relativement faibles qui sont cependant caractéristiques de l'emploi d'un électrolyte à base d'iode (voir chapitre 4).

#### H) Conclusions

Dans cette partie, l'objectif était de parvenir à réaliser un colorant *push-pull*, « simple » possédant une fonction d'ancrage du type acétylacétone capable de se chimisorber à la surface du NiO.

Dans cet objectif, le colorant *push-pull* **ACAC-PP** a été obtenu après plusieurs étapes de synthèse organique où l'introduction de la fonction d'ancrage a été réalisée par le biais de la stratégie fondée sur l'emploi des isoxazoles. L'étude UV-visible et les calculs quantiques révèlent que cette molécule possède un caractère de transfert de charge très prononcé, avec une absorption de la lumière solaire néanmoins faible car localisée dans le proche UV. Par ailleurs, les potentiels électrochimiques démontrent que la molécule est thermodynamiquement adaptée à la sensibilisation de p-DSSCs.

Sur la base des mesures photovoltaïques et de l'étude IR, il semble que le groupe acacH soit une fonction attrayante pour immobiliser un sensibilisateur à la surface de NiO. Ses caractéristiques électroniques (faiblement électro-attracteur) en font une fonction d'ancrage probablement plus adaptée que la fonction acide carboxylique pour injecter des lacunes dans la BV d'un semi-conducteur de type p. De ce fait, elle constitue une fonction alternative séduisante à envisager dans l'avenir pour le développement de nouveaux colorants pour NiO qui auront une plage d'absorption plus étendue dans le spectre visible.

# V)Conclusions du chapitre et perspectives

Dans ce chapitre deux nouveaux sensibilisateurs portant une fonction d'ancrage acacH ont été synthétisés dans l'objectif de sensibiliser le ZnO (type n) et le NiO (type p).

Le complexe de ruthénium **RuACAC** a démontré une grande affinité pour le semiconducteur ZnO fournissant des photoanodes dont l'absorbance est supérieure à celles obtenues avec **Z907**. De même, cette fonction d'ancrage est compatible avec ZnO puisqu'il reste stable lors de l'étape de chimisorption de longue durée, alors que le **Z907** conduit à la destruction du matériau, comme tous les colorants à base d'acide carboxylique.

Cependant, les performances de cette molécule restent inférieures à celles de son homologue portant des acides carboxyliques du fait de la capacité moindre des acacH à vectorialiser le transfert de charge. En définitive, les résultats de cette étude tendent à prouver que des modifications chimiques doivent être développées afin d'accroître le pouvoir électro-attracteur de la fonction acaH. Une alternative intéressante serait le recours à la version perfluorée de l'acacH ou encore du phényle-acacH, beaucoup plus électro-attracteurs (Figure 23). De même, on peut également envisager dans le cas du complexe de ruthénium de modifier la bipyridine ancillaire restante afin d'en promouvoir le pouvoir électro-donneur pour faciliter l'injection de charge.



Dans le cas du NiO, le colorant *push-pull* a démontré une bonne affinité pour le SC permettant, sous excitation lumineuse, de produire un courant cathodique. À cette occasion, l'acaH a révélé un comportement électronique intéressant, proche de l'effet que pourrait avoir un acide carboxylique relié à une chaine alkyle, car elle permet la sensibilisation sans toutefois concentrer la densité électronique près du SC. Les performances restent cependant faibles du fait de l'absorption du sensibilisateur **ACAC-PP** localisée dans le proche UV et des nombreuses recombinaisons propres à l'utilisation d'un électrolyte peu visqueux à base du couple  $I_3^-/\Gamma$ . En outre, il serait intéressant de combiner cette fonction à des colorants dont la couverture spectrale serait plus importante dans le visible.

# VI) Références

- 1. Yella, A.; Lee, H.-W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diau, E. W.-G.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M., *Science* **2011**, *334*, 629-634.
- 2. Odobel, F.; Blart, E.; Lagree, M.; Villieras, M.; Boujtita, H.; El Murr, N.; Caramori, S.; Alberto Bignozzi, C., *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 502-510.
- 3. Pechy, P.; Rotzinger, F. P.; Nazeeruddin, M. K.; Kohle, O.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Gratzel, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 65-66.
- 4. McNamara, W. R.; Snoeberger Iii, R. C.; Li, G.; Richter, C.; Allen, L. J.; Milot, R. L.; Schmuttenmaer, C. A.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W.; Batista, V. S., *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 1173-1175.
- 5. Altobello, S.; Bignozzi, C. A.; Caramori, S.; Larramona, G.; Quici, S.; Marzanni, G.; Lakhmiri, R., *J. Photochem. Photobiol.*, A **2004**, *166*, 91-98.
- 6. Wang, Z.-S.; Li, F.-Y.; Huang, C.-H., J. Phys. Chem. B 2001, 105, 9210-9217.
- 7. Baik, C.; Kim, D.; Kang, M.-S.; Kang, S. O.; Ko, J.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M., J. *Photochem. Photobiol.*, A **2009**, 201, 168-174.
- 8. Li, C.; Yum, J.-H.; Moon, S.-J.; Herrmann, A.; Eickemeyer, F.; Pschirer, N. G.; Erk, P.; Schöneboom, J.; Müllen, K.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K., *ChemSusChem* **2008**, *1*, 615-618.
- 9. Rice, C. R.; Ward, M. D.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M., New J. Chem. 2000, 24, 651-652.
- 10. Kira, A.; Shibano, Y.; Kang, S.; Hayashi, H.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Imahori, H., *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 448-450.
- 11. Ohlsson, J.; Wolpher, H.; Hagfeldt, A.; Grennberg, H., J. Photochem. Photobiol., A 2002, 148, 41-48.
- 12. Heimer, T. A.; D'Arcangelis, S. T.; Farzad, F.; Stipkala, J. M.; Meyer, G. J., *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5319-5324.
- 13. He, H.; Dubey, M.; Zhong, Y.; Shrestha, M.; Sykes, A. G., *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011, 2011, 3731-3738.
- 14. Olivier, J.-H.; Haefele, A.; Retailleau, P.; Ziessel, R., Org. Lett. 2010, 12, 408-411.
- 15. Matsumura, M.; Nomura, Y.; Tsubomura, H., Bull. Chem. Soc. Jpn. 1977, 50, 2533-2537.
- 16. Yoshida, T.; Zhang, J.; Komatsu, D.; Sawatani, S.; Minoura, H.; Pauporté, T.; Lincot, D.; Oekermann, T.; Schlettwein, D.; Tada, H.; Wöhrle, D.; Funabiki, K.; Matsui, M.; Miura, H.; Yanagi, H., *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 17-43.
- 17. Tiwana, P.; Docampo, P.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J.; Herz, L. M., ACS Nano **2011**, *5*, 5158-5166.
- 18. Memarian, N.; Concina, I.; Braga, A.; Rozati, S. M.; Vomiero, A.; Sberveglieri, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12321-12325.
- 19. Nguyen, H.-M.; Mane, R. S.; Ganesh, T.; Han, S.-H.; Kim, N., J. Phys. Chem. C 2009, 113, 9206-9209.
- 20. Keis, K.; Lindgren, J.; Lindquist, S.-E.; Hagfeldt, A., *Langmuir* **2000**, *16*, 4688-4694.
- 21. Horiuchi, H.; Katoh, R.; Hara, K.; Yanagida, M.; Murata, S.; Arakawa, H.; Tachiya, M., *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2570-2574.
- 22. Cheng, H.-M.; Hsieh, W.-F., Energy Environ. Sci. 2010, 3, 442-447.
- 23. Olivier, J.-H.; Harrowfield, J.; Ziessel, R., Chem. Commun. 2011, 47, 11176-11188.
- 24. Forsén, S.; Nilsson, M., Enolization. In *The Carbonyl Group (1970)*, John Wiley & Sons, Ltd.: 2010; pp 157-240.
- 25. Kilså, K.; Mayo, E. I.; Brunschwig, B. S.; Gray, H. B.; Lewis, N. S.; Winkler, J. R., J. Phys. Chem. B 2004, 108, 15640-15651.
- 26. Xiao, D.; Martini, L. A.; Snoeberger, R. C.; Crabtree, R. H.; Batista, V. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9014-9022.
- McNamara, W. R.; Snoeberger, R. C.; Li, G.; Schleicher, J. M.; Cady, C. W.; Poyatos, M.; Schmuttenmaer, C. A.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W.; Batista, V. S., *J. Am. Chem. Soc.* 2008, *130*, 14329-14338.
- 28. Le Bahers, T.; Pauporté, T.; Odobel, F.; Labat, F.; Ciofini, I., *Int. J. Quantum Chem* **2012**, *112*, 2062-2071.

- 29. Bahers, T. L.; Pauporté, T.; Labat, F. d. r.; Lefèvre, G. g.; Ciofini, I., *Langmuir* **2011**, *27*, 3442-3450.
- 30. Nishino, H., Bull. Chem. Soc. Jpn. 1986, 59, 1733-1739.
- 31. Rousseau, G.; Robert, F.; Landais, Y., Synthesis 2010, 2010, 1223-1228.
- 32. Dell'Erba, C.; Novi, M.; Petrillo, G.; Tavani, C.; Bellandi, P., Tetrahedron 1991, 47, 333-342.
- 33. Zhu, W.; Ma, D., Chem. Commun. 2004, 888-889.
- 34. Jiang, Y.; Wu, N.; Wu, H.; He, M., Synlett 2005, 2005, 2731-2734.
- 35. Nitta, M.; Kobayashi, T., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1982, 877-878.
- 36. Sazanovich, I. V.; Balakumar, A.; Muthukumaran, K.; Hindin, E.; Kirmaier, C.; Diers, J. R.; Lindsey, J. S.; Bocian, D. F.; Holten, D., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6616-6628.
- 37. Stork, G.; McMurry, J. E., J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 5464-5465.
- 38. Scott, J. W.; Saucy, G., J. Org. Chem. 1972, 37, 1652-1658.
- 39. Buechi, G.; Vederas, J. C., J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 9128-9132.
- 40. Natale, N. R., Tetrahedron Lett. 1982, 23, 5009-5012.
- 41. Ramirez, F.; Bhatia, S. B.; Patwardhan, A. V.; Smith, C. P., J. Org. Chem. 1967, 32, 3547-3553.
- 42. Zhang, Y.; Maverick, A. W., *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10512-10518.
- 43. Pei, L.; Qian, W., Synlett 2006, 2006, 1719-1723.
- 44. Engstrom, K. M.; Baize, A. L.; Franczyk, T. S.; Kallemeyn, J. M.; Mulhern, M. M.; Rickert, R. C.; Wagaw, S., *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3849-3855.
- 45. Borodine, A., *Liebigs Ann.* **1861**, *119*, 121-123.
- 46. Hunsdiecker, H.; Hunsdiecker, C., Chem. Ber. 1942, 75, 291-297.
- 47. Das, J. P.; Roy, S., J. Org. Chem. 2002, 67, 7861-7864.
- 48. Verhé, R.; de Kimpe, N.; Courtheyn, D.; de Buyck, L.; Schamp, N., *Tetrahedron* **1982**, *38*, 3649-3660.
- 49. Ardo, S.; Meyer, G. J., Chem. Soc. Rev. 2009, 38, 115-164.
- 50. Reynal, A.; Palomares, E., Eur. J. Inorg. Chem. 2011, 2011, 4509-4526.
- 51. Sauvage, F. d. r.; Decoppet, J.-D.; Zhang, M.; Zakeeruddin, S. M.; Comte, P.; Nazeeruddin, M.; Wang, P.; Grätzel, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9304-9310.
- 52. Chen, C.-Y.; Wang, M.; Li, J.-Y.; Pootrakulchote, N.; Alibabaei, L.; Ngoc-le, C.-h.; Decoppet, J.-D.; Tsai, J.-H.; Grätzel, C.; Wu, C.-G.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M., ACS Nano 2009, 3, 3103-3109.
- 53. Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S., Chem. Rev. 1996, 96, 759-834.
- 54. Abbotto, A.; Manfredi, N., *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12421-12438.
- 55. Yoshida, T.; Iwaya, M.; Ando, H.; Oekermann, T.; Nonomura, K.; Schlettwein, D.; Wohrle, D.; Minoura, H., *Chem. Commun.* **2004**, 400-401.
- 56. Mikroyannidis, J. A.; Stylianakis, M. M.; Suresh, P.; Roy, M. S.; Sharma, G. D., *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 1293-1301.
- 57. Ganesh, T.; Kim, J. H.; Yoon, S. J.; Kil, B.-H.; Maldar, N. N.; Han, J. W.; Han, S.-H., *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *123*, 62-66.
- 58. Quintana, M.; Marinado, T.; Nonomura, K.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A., J. Photochem. Photobiol., A 2009, 202, 159-163.
- 59. Funabiki, K.; Mase, H.; Hibino, A.; Tanaka, N.; Mizuhata, N.; Sakuragi, Y.; Nakashima, A.; Yoshida, T.; Kubota, Y.; Matsui, M., *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2186-2192.
- 60. Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Péchy, P.; Quagliotto, P.; Barolo, C.; Viscardi, G.; Grätzel, M., *Langmuir* **2002**, *18*, 952-954.
- 61. Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Nazeeruddin, M. K.; Sekiguchi, T.; Gratzel, M., *Nat Mater* **2003**, *2*, 498-498.
- 62. Hahlin, M.; Johansson, E. M. J.; Schölin, R.; Siegbahn, H.; Rensmo, H. k., J. Phys. Chem. C **2011**, *115*, 11996-12004.
- 63. Xia, J.; Masaki, N.; Lira-Cantu, M.; Kim, Y.; Jiang, K.; Yanagida, S., J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 1258-1263.
- 64. Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Graetzel, M., J. Am. Chem. Soc. **1993**, 115, 6382-6390.
- 65. Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Lagref, J. J.; Liska, P.; Comte, P.; Barolo, C.; Viscardi, G.; Schenk, K.; Graetzel, M., *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1317-1328.
- 66. Boschloo, G.; Hagfeldt, A., Acc. Chem. Res. 2009, 42, 1819-1826.

- 67. He, C.; Guo, S.; Huang, L.; Lei, A., J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 8273-8275.
- 68. Clifford, J. N.; Palomares, E.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Durrant, J. R., *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6561-6567.
- 69. Nakamoto, K., Applications in Coordination Chemistry. In *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Inc.: 2008; pp 1-273.
- 70. Connor, P. A.; Dobson, K. D.; McQuillan, A. J., *Langmuir* **1995**, *11*, 4193-4195.
- 71. Dickie, S. A.; McQuillan, A. J., *Langmuir* **2004**, *20*, 11630-11636.
- Fackler, J. P., Metal β-Ketoenolate Complexes. In *Prog. Inorg. Chem.*, John Wiley & Sons, Inc.: 1966; pp 361-425.
- 73. Zhang, C.; Matos, T.; Li, R.; Sun, S.-S.; Lewis, J. E.; Zhang, J.; Jiang, X., Polym. Chem. 2010, 1, 663-669.
- 74. Jiang, X.; Yang, X.; Zhao, C.; Jin, K.; Sun, L., J. Phys. Chem. C 2007, 111, 9595-9602.
- 75. Gibson, E. A.; Le Pleux, L.; Fortage, J.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Odobel, F.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G., *Langmuir* **2012**, *28*, 6485-6493.
- 76. Odobel, F.; Le Pleux, L. c.; Pellegrin, Y.; Blart, E., Acc. Chem. Res. 2010, 43, 1063-1071.

# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

Les travaux présentés dans ce manuscrit traitent de la synthèse de nouveaux colorants pour la sensibilisation de cellules hybrides à colorant afin d'en améliorer les performances photovoltaïques. Pour ce faire nous avons tenté d'optimiser les différents points clés suivants : la quantité de lumière collectée, le taux de recombinaisons de la paire électron-trou ou encore la fonction d'ancrage du colorant par laquelle il est immobilisé sur le semi-conducteur.

Ainsi au cours du chapitre 2 il a été montré que la combinaison de deux entités chromophores, un dicétopyrrolopyrrole (DPP) et une porphyrine de zinc (PZn), d'absorptions complémentaires, permet d'augmenter la section efficace de collecte de photons du spectre solaire. Cette nouvelle structure bi-chromophore a fait l'objet d'optimisations, appuyées par des calculs TD-DFT. Ainsi, il a été tenté d'améliorer l'injection des charges par l'introduction de groupements donneur visant à vectorialiser le transfert d'électrons. Trois groupements, la 4,4'-diméthoxyphénylamine, le 6,6'-dihexylcarbazole et un 4-méthoxyphényle ont été testés. De manière contre intuitive le groupement méthoxyphényle s'est révélé être le plus prometteur avec des performances atteignant jusqu'à 7,7% de photo-conversion dans le cas de la dyade **D4**. Ces performances satisfaisantes sont également le résultat d'une optimisation de la structure de la porphyrine grâce à l'introduction de chaînes grasses. En effet, celles-ci diminuent l'agrégation des colorants sur la surface du SC et réduisent les pertes de courant par recombinaison avec l'électrolyte. Du reste, ce système pourrait encore être optimisé par une modification fragment électro-donneur pour améliorer l'injection et diminuer les recombinaisons et ainsi atteindre de meilleures performances.

Toujours dans l'objectif de maximiser la collecte de l'énergie solaire, la stratégie de l'effet d'antenne a été développé au cours du chapitre 3. Inspiré par la photosynthèse et notamment des complexes d'antennes photo-collecteurs, cette stratégie nous a conduits à la synthèse d'architectures moléculaires multi-chromophoriques connectées par des liaisons covalentes ou supramoléculaires. Dans ces deux cas, il a été montré que les transferts d'énergies des chromophore-antennes (PZn, BODIPY, DPP) vers le sensibilisateur (une squaraine) lié au SC étaient très efficaces. Le premier colorant tri-chromophore (T1) pour TiO<sub>2</sub> a ainsi été synthétisé permettant des performances photovoltaïques accrues par rapport au sensibilisateur dépourvu d'antennes. Le courant de court-circuit est en effet amplifié en raison d'une augmentation de l'absorbance de la cellule sur une large plage de longueurs d'onde apportée par chacun des chromophores. L'effet d'antenne a été attesté par les spectres d'action sur lesquels la contribution des antennes au courant apparait clairement. De plus, des performances similaires ou même plus importantes ont été atteintes en utilisant une approche supramoléculaire de l'effet d'antenne via des interactions métal-ligand. Celle-ci ouvre de nombreuses perspectives dans l'élaboration cellules photovoltaïques panchromatiques en tant qu'alternative à la synthèse de sensibilisateurs complexes.

Au cours du chapitre 4, l'effet d'antenne a de nouveau été employé pour la sensibilisation de SCp. Ce concept a été enrichit par l'utilisation d'antenne pouvant jouer le rôle de collecteur d'énergie mais aussi d'accepteur d'électron secondaire dans le but de développer des colorants d'une part panchromatiques et d'autre part d'accroitre la durée de vie de l'état à charges séparées. En effet, les recombinaisons de la paire électron-trou constitue le défaut majeur de ce type de cellule. Des antennes naphtalènes imide (bon accepteur d'électron) et pérylènes imide (accepteur d'électron et collecteur de photon) ont ainsi été connectés à une squaraine pour former une triade **T2** absorbant entre 450 et 700 nm. Cette dernière, après injection de trou dans

le NiO, produit un état à charges séparées de longue durée de vie  $(25 \ \mu s)$  mesuré par spectroscopie d'absorption transitoire ultra-rapide. Les performances photovoltaïques de **T2** sont améliorées par rapport à la squaraine seule en raison d'une augmentation de la tension circuit ouvert et du courant de court-circuit.

Enfin, dans le chapitre 5, le motif acétylacétone (acacH) a été étudié comme fonction d'ancrage de colorants dédiés à la sensibilisation de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de nickel. Dans le cas de l'oxyde de zinc, où les acides carboxyliques sont connus pour dégrader le matériau, le motif acacH a été introduit sur un complexe de ruthénium et comparé à son équivalent portant des acides carboxyliques. L'étude a révélé que l'acacH est d'une part capable de former une liaison covalente avec le ZnO sans induire de corrosion notable même après 7 jours de contact. Cependant, acacH présente un caractère électro-attracteur modeste, confirmé par des calculs quantiques, ce qui limite l'efficacité d'injection de charges et donc les performances du colorant ( $\eta \approx 1,0\%$ ). Celles-ci sont inférieures à celles du complexe substitué par des groupes CO<sub>2</sub>H ( $\eta \approx 2,7\%$ ).

Dans le cas du NiO, le faible caractère électro-attracteur de l'acétylacétone (par rapport à  $CO_2H$ ) a été mis à profit et nous a conduits à synthétiser une molécule *push-pull* substituée par cette nouvelle fonction d'ancrage. Le colorant ainsi préparé s'est révélé non-seulement capable de se chimisorber au NiO mais aussi de fournir des performances photovoltaïques encourageantes puisqu'elles sont supérieures à celles de la coumarine **C343**, qui est un colorant aux caractéristiques spectroscopiques similaires.

En définitive, cette fonction semble plus adaptée à la sensibilisation du NiO que pour celle du ZnO bien que certaines modifications chimiques, visant à rendre ce motif plus électroattracteur, puissent ouvrir des perspectives intéressantes pour la sensibilisation du ZnO.

# **EXPERIMENTAL PART**

# **General remarks**

<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded on an *AVANCE 300 UltraShield BRUKER*, *AVANCE 400 BRUKER* or *AVANCE III 500 BRUKER*. Chemical shifts for <sup>1</sup>H NMR spectra are referenced relative to residual protium in the deuterated solvent (**CDCl**<sub>3</sub>  $\delta$  = 7.26 ppm for <sup>1</sup>H and  $\delta$  = 77.16 ppm for <sup>13</sup>C; **THF-d8**  $\delta$  = 3.57, 1.72 ppm for <sup>1</sup>H and  $\delta$  = 25.4, 67.6 ppm for <sup>13</sup>C; **MeOD-d4**  $\delta$  = 3.31 ppm for <sup>1</sup>H and  $\delta$  = 49.00 ppm for <sup>13</sup>C). Spectra were recorded at room temperature, chemical shifts are written in ppm and coupling constants in Hz. MALDI-TOF analyses were performed on a *Bruker Ultraflex III*, microTOF Q spectrometer in positive linear mode at 20 kV acceleration voltage with 2,5-dihydroxybenzoic acid (DHB) or dithranol as matrix. Electrochemical measurements were performed with a potentiostat-galvanostat *AutoLab PGSTAT 302N* controlled by resident GPES software (General Purpose Electrochemical System 4.9) using a conventional single-compartment three-electrode cell.

The working electrode was a glassy carbon, a platinum electrode or a FTO coated glass plate, with a layer of mesoporous TiO<sub>2</sub> (18NR-T), dyed with the studied sensitizer. The auxiliary was a Pt plate of 1 cm<sup>2</sup> and the reference electrode was the saturated potassium chloride calomel electrode (SCE). The supporting electrolyte was 0.1 N n-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (TBAP) in adapted dry solvent and solutions were purged with argon before the measurements. All potentials are quoted relative to SCE. In all the experiments the scan rate was 100 mV/s.

UV-Visible absorption spectra were recorded on a *UV-2401PC Shimadzu* spectrophotometer. Fluorescence spectra were recorded on a *SPEX Fluoromax* fluorimeter.

Infrared spectra (IR) were recorded on a *BRUKER Vector 22* spectrometer; frequencies are reported in cm<sup>-1</sup>. Thin-layer chromatography (TLC) was performed on aluminium sheets precoated with Merck 5735 Kieselgel 60F<sub>254</sub>. Column chromatography was carried out either with Merck 5735 Kieselgel 60F (0.040-0.063 mm mesh), or with CombiFlash®Rf. apparatus. Chemicals were purchased from Sigma-Aldrich or Alfa Aesar and used as received. The resin Bio-Beads<sup>®</sup> S-X3 was purchased from Bio-Rad Laboratories. Chenodeoxycholic acid, **Z907**, **N719** and titanium dioxide screen printing pastes were purchased from Solaronix SA (Switzerland) and Dyesol SA (Australia).

Thicknesses were measured by a Sloan Dektak 3 profilometer.

# Fabrication of the Dye-Sensitized Solar Cells

All device preparations and photovoltaic studies were realized in collaboration with the Dr. Yann Pellegrin, researcher fellow (CNRS), at CEISAM laboratory.

A) Glass substrate cleaning

Conductive glass substrates (F-doped SnO<sub>2</sub>) were purchased from Pilkington (TEC8, sheet resistance 8  $\Omega$ /square). Conductive glass substrates were successively cleaned by sonication in soapy water, then ethanol for 10 min before being fired at 450 °C for 30 min. Once cooled down to room temperature, FTO plates were rinsed with ethanol and dried in ambient air.

B)  $TiO_2$  electrode preparation (Chapter 2, 3)

TiO<sub>2</sub> films were then prepared in three steps. A first treatment is applied by immersion for 30 min in an aqueous TiCl<sub>4</sub> solution at 80 °C. Layers of TiO<sub>2</sub> were then screen printed with transparent colloidal paste 18NR-T (from Dyesol), with drying steps at 150 °C for 20 min between each layer. A final light scattering overlayer was eventually screen printed (18NR AO, Dyesol) over the transparent layer. The obtained substrates were then sintered at 450 °C, following a progressive heating ramp (135 °C for 15 min, 325 °C for 5 min, 375 °C for 5 min, 450 °C for 30 min). A second TiCl<sub>4</sub> treatment was applied while cells are still hot, followed by a final firing at 450°C for 30 min. A mixture of distilled *t*-butanol and acetonitrile (1/1, v/v) was used for the **N719** dyeing solution (0.25 mM) during one night.

- Dyeing conditions for chapter 2:

The prepared TiO<sub>2</sub> electrodes were soaked while still hot (80 °C) in a solution (0.16 mM) of each dye during one night. A mixture of distilled dichloromethane and tetrahydrofuran was used (3/1, v/v) for all new dyes baths preparation. In case of co-adsorption, the required quantity of chenodeoxycholic acid, 0.6 mM for **DPP1** and **DPP2**, 0.8 mM for **D1**, **D2**, **D3** and **D4**) was added to the bath before soaking

- Optimal dyeing conditions for chapter 3:

The prepared  $TiO_2$  electrodes were soaked while still hot (80 °C) in a solution of each dye. Solvents were previously distilled before use. In case of co-adsorption, the required quantity of deoxycholic acid (DCA) was added to the bath before soaking.

Dye	[Dye] mM	[DCA] mM	Solvent	Time
SQI		5	Ethanol/THF	
D5	0.2		(1/1)	16 h
<b>T1</b>		2.5	THF	

### C) NiO electrode preparation (Chapters 4 and 5)

NiO electrodes were prepared by screen-printing of a NiO paste on clean FTO substrates, using a commercial semiautomatic screen printer. The NiO screen-printing paste was produced by preparing a slurry of 3 g of NiO nanopowder (Inframat) suspended in 10 mL of distilled ethanol and ball-milled (500 rpm) for 24 h. The resulting slurry was mixed in a round-bottom flask with 10 ml of 10 wt% ethanolic ethyl cellulose (Sigma Aldrich) solution and 20 ml terpineol, followed by slow ethanol removal by rotary evaporation. The dried film was first calcined in air at 400 °C for 0.5 h followed by sintering at 550 °C for 10 min.<sup>1</sup>

### - Dyeing conditions for chapter 4:

The prepared NiO electrodes were soaked while still hot (80 °C) in a solution (0.06 mM) of each dye between 24 h and 48 h. A mixture of distilled ethanol and tetrahydrofuran (THF) was used (1/1, v/v) for **SQI** and **D6** dye, and pure THF for **T2** bath preparation.

Dye	[Dye] mM <sup>-1</sup>	Solvent	Time
SQI		Ethanol/THF	
<b>D6</b>	0.06	(1/1)	24 h
T2		THF	

- Dyeing conditions for chapter 5:

Dye	[Dye] mM <sup>-1</sup>	Solvent	Time
ACAC-PP	0.30	Ethanol	24 h

### D) ZnO DSSC study (Chapter 5)

For **Z907** and **RuACAC** dyeing solutions, a mixture of distilled *t*-butanol and acetonitrile (1/1, v/v) was used (0.25 mM) during appropriate time at room temperature for **Z907** and 60 °C for **RuACAC**.

- E) Counter electrode and assembling step
- <u>Sealed TiO<sub>2</sub> and NiO</u>: counter electrodes were prepared by chemical deposition of platinum from hexachloroplatinic acid in distilled isopropanol (2 mg per mL). The latter and the SC electrode were placed on top of each other using a thin transparent film of Surlyn polymer (DuPont, 60  $\mu$ m for TiO<sub>2</sub> and 25  $\mu$ m for NiO) as a spacer to form the electrolyte space. The empty cell was tightly held, and the edges were heated to 110 °C to seal the two electrodes together. A drop of electrolyte was introduced through a predrilled hole in the counter electrode by vacuum backfilling, and was sealed afterward. The cell had an active area of *ca*. 0.25 cm<sup>2</sup>.
- <u>Sandwich TiO<sub>2</sub></u>: For sandwich cells, platinum counter electrode was prepared by magnetron sputtering. The latter and the TiO<sub>2</sub> electrode were clamped together for measurements and electrolyte was capillarity driven in the interstice between them. The cell had an active area of *ca.* 0.38 cm<sup>2</sup>.

- <u>Sandwich ZnO:</u> Counter electrodes were prepared by chemical deposition of platinum from hexachloroplatinic acid in distilled isopropanol (2 mg per mL). The latter and the ZnO electrode were clamped with a predrilled scotch tape for measurements and electrolyte inserted in the interstice between them. The cell had an active area of *ca*.  $0.13 \text{ cm}^2$ .

### F) Electrolyte composition

- E1 (chapters 2 and 3): 0.6 M 1,2-dimethyl-3-butylimidazolium iodide, 0.1 M LiI and 0.05 M I<sub>2</sub> in acetonitrile
- **E2** (chapters 2 and 3): 0.6 M 1,2-dimethyl-3-butylimidazolium iodide, 0.5 M *t*-butylpyridine, 0.1 M LiI and 0.05 M  $I_2$  in acetonitrile
- E3 (chapters 4 and 5): 1.0 M LiI and 0.1 M I<sub>2</sub> in acetonitrile
- E4 (chapter 4): 0.1 M Co<sup>II</sup>(dtb-bpy)<sub>3</sub>, 0.1 M Co<sup>III</sup>(dtb-bpy)<sub>3</sub> and 0.1 M LiClO<sub>4</sub> in propylene carbonate
- E5 : (chapter 5) : 0.5 M 1,2-dimethyl-3-butylimidazolium iodide, 0.5 M *t*-butylpyridine, 0.1 M LiI, 0.05 M I<sub>2</sub> and 0.1 M guanidinium thiocyanate, in acetonitrile/valeronitrile (8/2)

### G) Characterization

The current-voltage characteristics were determined by applying an external potential bias to the cell and measuring the photocurrent using a Keithley model 2400 digital source meter. The solar simulator is an Oriel Lamp calibrated to 100 mW/cm<sup>2</sup>. The overall conversion efficiency ( $\eta$ ) of the photovoltaic cell is calculated from the product of the photocurrent density ( $J_{sc}$ ), the open-circuit photovoltage ( $V_{oc}$ ), the fill factor of the cell (FF), divided by the intensity of the incident light ( $I_{Ph}$ ). The reproducibility of the reported results was tested in at least two different cells from a same batch.

# Chapter 2

# Synthesis:

The following compounds were prepared according to literature methods.



#### Compound 2 (adapted from previously published procedure):<sup>6</sup>

DPP 1 (1.28 g, 2.87 mmol) and potassium tert-butanolate (1.29 g, 11.48 mmol) was mixed in 35 mL of dry *N*-methylpyrrolidone under argon atmosphere. The blue mixture was heated to 60 °C and 2-ethylbromohexane (1.95 mL, 10.90 mmol) was added drop by drop. The mixture was then heated to 120 °C for 1 night. Once back at room temperature, 30 mL of water was added and the aqueous layer was



extracted several times with dichloromethane. The organic layer was washed with water, dried on MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under vacuum. The oily crude was purified on silicagel column chromatography with pure dichloromethane to afford an orange-red solid (0.75 mmol, 26%)

Spectral analysis was similar as previously described results<sup>7</sup>

#### Compound 3 (adapted from previously published procedure):<sup>8</sup>

Compound **2** (199 mg, 0.30 mmol),  $Pd(PPh_3)_4$  (24 mg, 0.02 mmol), and sodium carbonate (1.02 g, 5.3 mmol) were solubilized in 4 mL of THF and 2 mL of H<sub>2</sub>O, under an argon atmosphere. The blend was heated at 45 °C for 0.5 h and then a solution of 4-formylthiophenylboronic acid (53 mg, 0.34 mmol) in 4 mL of THF was added. The temperature was increased to 80 °C and maintained for 16 h. Once back to room temperature, water was poured and the crude extracted with dichloromethane. After two aqueous washings, the



organic phase was dried on MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated to give a red solid. The product was then purified on silicagel column chromatography with dichloromethane as eluent. A yellow ring corresponding to the starting material was collected first, followed by an orange fraction corresponding to pure compound 3 (71 mg, 34%).

<sup>1</sup>**H** NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\rm H} = 9.91$  (1H, s), 7.84 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz), 7,77 (1H, d, <sup>3</sup>J = 4.0 Hz), 7.76 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 7.62 (4H, bs), 7.48 (1H, d, <sup>3</sup>J = 4.0 Hz), 3.75 (2H, d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz), 3.71 (2H, d, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz), 1.45 (2H, m), 1.08 (16H, m), 0.74 (12H, m)

<sup>13</sup>**C** NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\rm C} = 182.9$ , 162.6, 152.7, 147.9, 143.4, 137.4, 135.4, 132.2, 130.2, 129.6, 129.2, 127.3, 126.7, 125.7, 125.2, 110.3, 110.2, 45.2, 45.1, 38.7, 30.4, 28.4, 23.9, 23.0, 14.1, 10.6

**MALDI-TOF**: m/z: Calculated for: 701.2407 [MH]<sup>+</sup>, Found: 701.2419 [MH]<sup>+</sup>,  $\Delta = 1.7$  ppm.

#### Compound DPP1:

Compound **3**  $(2.1 \times 10^{-5} \text{ mol})$  and cyanoacetic acid  $(6.4 \times 10^{-4} \text{ mol})$  were placed in 4 mL of dry THF; distilled piperidine  $(9.0 \times 10^{-4} \text{ mol})$  was then added and the solution was heated to reflux for 10 h. The solution's colour turned to deep red and the degree of advancement was followed by TLC. Once back at room temperature, dichloromethane and a diluted



solution of hydrochloric acid were added; the organic phase was washed with water and dried on Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After filtration and concentration, the crude was purified by silicagel column chromatography prepared with a mixture of dichloromethane and methanol (9/1). After "apolar" residues were eliminated, a few aliquots of triethylamine were added to the eluent. The obtained red fraction was washed with a hydrochloric acid solution (1M), dried, filtered and concentrated to furnish a red solid ( $2.0 \times 10^{-5}$  mol, 96%).

<sup>1</sup>**H NMR (300 MHz, THF-d8)**:  $\delta_{\rm H}$  = 8.36 (1H, s), 7.96 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.4), 7.88 (3H, m), 7.76 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 7.69 (1H, d, <sup>3</sup>J = 4.0 Hz), 7.63 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 3.81 (2H, d, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz), 3.77 (2H, d, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 1.43 (2H, m), 1.11 (16H, m), 0.72 (12H, m) **FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>)**: 2218, 1698, 1652, 1121 **MALDI-TOF**: m/z: Calcd for: 768.2465 [MH]<sup>+</sup>, Found: 768.2438 [MH]<sup>+</sup>, Δ= 3.5 ppm.

#### Compound DPP2:

Compound **3**  $(2.1 \times 10^{-5} \text{ mol})$  and rhodanine-3acetic acid  $(2.1 \times 10^{-4} \text{ mol})$  were placed in 4 mL of dry THF; distilled piperidine  $(9.0 \times 10^{-4} \text{ mol})$  was then added and the solution was heated to reflux for 1.5 h. The solution's colour turned to deep red and the degree of advancement was followed by TLC. Once back at room temperature, dichloromethane and a diluted solution of hydrochloric acid were



added and the organic phase was washed with water and dried on  $Na_2SO_4$ . After filtration and concentration, the crude was purified by silicagel column chromatography prepared with a mixture of dichloromethane and methanol (9/1). After "apolar" residues were eliminated, a few aliquots of triethylamine were added to the eluent of chromatography. The obtained red fraction was washed with a hydrochloric acid solution (1 M), dried, filtered and concentrated to furnish a red solid (2.1×10<sup>-5</sup> mol, 99%).

<sup>1</sup>**H NMR (300 MHz, THF-d8)**:  $\delta_{\rm H} = 8.11 (1\text{H}, \text{s})$ , 7.98 (2H, d,  ${}^{3}\text{J} = 7.9 \text{ Hz}$ ), 7.90 (2H, d,  ${}^{3}\text{J} = 7.9 \text{ Hz}$ ), 7.79 (2H, d,  ${}^{3}\text{J} = 8.4 \text{ Hz}$ ), 7.71 (1H, d,  ${}^{3}\text{J} = 4.0 \text{ Hz}$ ), 7.66 (2H, d,  ${}^{3}\text{J} = 8.4 \text{ Hz}$ ), 7.61 (1H, d,  ${}^{3}\text{J} = 3.9 \text{ Hz}$ ), 4.79 (2H, s), 3.83 (2H, d,  ${}^{3}\text{J} = 7.0 \text{ Hz}$ ), 3.79 (2H, d,  ${}^{3}\text{J} = 7.3 \text{ Hz}$ ), 1.43 (2H, m), 1.12 (16H, m), 0.75 (12H, m)

**MALDI-TOF**: m/z: Calcd for: 873.1934 [MH]<sup>+</sup>, Found: 873.1902 [MH]<sup>+</sup>,  $\Delta$ = 3.7 ppm.

#### Compound 5:

Porphyrin **4** (80 mg, 0.13 mmol) was placed in an oven-dried flask of 50 mL under argon, followed by phenyl boronic acid (156 mg, 1.30 mmol), tribasic potassium phosphate (543 mg, 2.56 mmol) and 30 mL of dry THF. The resulting mixture was freed from oxygen by nitrogen bubbling while sonicating (25 min). Then  $Pd(PPh_3)_4$  (15 mg, 0.013 mmol) was added in the flask. The reaction mixture was shielded from



light and refluxed for 3 h. After cooling to room temperature, the mixture was concentrated under reduced pressure. The crude product was solubilized in 30 mL of dichloromethane and the organic layer was washed with water twice, then dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and finally concentrated under reduced pressure. The obtained purple solid was dissolved in 17 mL of CHCl<sub>3</sub> under argon and *N*-bromosuccinimide (23 mg, 0.13 mmol) was added. The resulting

mixture was freed from oxygen by nitrogen bubbling while sonicating (15 min). Then the reaction mixture was shielded from light and stirred for 2.5 h at room temperature. 10 mL of acetone was added to the flask and the mixture was concentrated under reduced pressure. The product was then purified by flash column chromatography (silica gel, petroleum spirit/dichloromethane, 6/4) to give the title compound as a purple solid (69 mg, 73%).

Spectral analysis was similar as previously described results.<sup>9, 10</sup>

#### Compound 6:

Under argon atmosphere compound **3** (30 mg, 0.041 mmol) and copper iodide (0.5 mg, 0.002 mmol) were mixed in anhydrous toluene (4 mL) with triethylamine (5.4 mmol). Oxygen was removed by nitrogen bubbling while sonicating for 15 min. Then Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (5 mg, 0.004 mmol) and ethynyltrimethylsilane (0.01 mL, 0.083 mmol) were added and the solution was heated to 50 °C for roughly 16 h. Solvent was removed under vacuum



and the crude was purified by flash column chromatography (silica gel, dichloromethane) to give a red solid (30 mg, 97%).

<sup>1</sup>**H** NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\rm H} = 9.92$  (1H, s), 7.87 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz), 7.80 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz), 7.77 (1H, d, <sup>3</sup>J = 4.0 Hz), 7.74 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 7.57 (1H, d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 7.49 (1H, d, <sup>3</sup>J = 4.0 Hz), 3.75 (4H, m), 1.49 (2H, m), 1.09 (16H, m), 0.75 (12H, m), 0.27 (9H, s)

<sup>13</sup>**C** NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $δ_c = 182.9$ , 162.8, 162.7, 152.7, 148.2, 147.7, 143.4, 137.4, 135.4, 132.4, 129.6, 129.3, 128.6, 128.3, 126.7, 126.0, 125.2, 110.5, 110.3, 104.4, 97.6, 45.3, 38.7, 38.6, 30.4, 28.4, 23.9, 23.0, 14.1, 10.6, 10.5, 0.0

**MALDI-TOF**: m/z: Calculated for: 718.3619 [M]<sup>+</sup>, Found: 718.3613 [M]<sup>+</sup>,  $\Delta = 0.8$  ppm.

#### Compound 7:

Compound **6** (22 mg, 0.033 mmol) was solubilized in THF (3 mL) and a solution of tetrabutylammonium fluoride (1M in THF) was added (0.045 mL). The mixture was stirred for 2 h, then diluted with dichloromethane and washed with water. The organic phase was dried with MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated to give a red solid (21 mg, 95%).



<sup>1</sup>**H** NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\rm H} = 9.92$  (1H, s), 7.85 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 7.78 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 7.76 (1H, d, <sup>3</sup>J = 4.0 Hz), 7.73 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 7.58 (1H, d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 7.49 (1H, d, <sup>3</sup>J = 4.0 Hz), 3.74 (4H, m), 3.21 (1H, s), 1.47 (2H, m), 1.08 (16H, m), 0.74 (12H, m)

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_c = 182.9$ , 162.7, 152.7, 148.1, 147.9, 143.4, 137.4, 135.4, 132.6, 129.6, 129.3, 128.7, 128.3, 126.7, 125.2, 124.9, 110.4, 83.1, 79.9, 45.2, 38.7, 30.4, 28.4, 23.9, 23.0, 14.1, 10.6, 10.5

**MALDI-TOF**: m/z: Calculated for: 647.3302 [MH]<sup>+</sup>, Found: 647.3314 [MH]<sup>+</sup>,  $\Delta = 1.9$  ppm.

#### Compound 8:

Molecule **7** (22 mg, 0.034 mmol) and cyanoacetic acid (10 mg, 0.10 mmol) were placed in a mixture of acetonitrile (1 mL) and chloroform (2 mL), then distilled piperidine (0.085 mmol) was added. The solution was refluxed for 10 h. The solution's colour turned to deep red and the degree of advancement was followed by TLC. At room temperature dichloromethane and a diluted



solution of hydrochloric acid were added and the organic phase was washed with water and dried over  $Na_2SO_4$ . After filtration and concentration, the crude was purified by flash column chromatography (silica gel, dichloromethane/methanol, 9/1). After elimination of low polarity residues, a few alisquots of triethylamine were added to the eluent. The obtained red fraction was washed with a hydrochloric acid solution (1N), dried, filtered and concentrated to furnish a red solid (12 mg, 50%).

<sup>1</sup>**H** NMR (300 MHz, THF-d8):  $\delta_{\rm H} = 8.37$  (1H, s), 8.01 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 7.93 (2H, m), 7.89 (3H, m), 7.71 (1H, d, <sup>3</sup>J = 4.0 Hz), 7.58 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz), 3.82 (4H, m), 3.76 (1H, s), 1.43 (2H, m), 1.11 (16H, m), 0.74 (12H, m)

**FT-IR** (**KBr, cm<sup>-1</sup>**): 2216, 1703, 1628, 1262, 1093

**MALDI-TOF**: m/z: Calculated for: 713.3282 [M]<sup>+</sup>, Found: 713.3262 [M]<sup>+</sup>,  $\Delta = 2.8$  ppm.

Dyad 9:

DPP 8 (34 mg, 0.048 mmol), porphyrin 5 (42 mg, 0.06 mmol) were dissolved in a mixture of THF/MeOH (9/5, 14 mL) and distilled triethylamine (0.83 mL) was added. Oxygen was removed



by nitrogen bubbling while sonicating for 15 min; triphenylarsine (55 mg, 0.18 mmol) and  $Pd_2(dba)_3$ .CHCl<sub>3</sub> (9 mg, 0.009 mmol) were then added. The mixture was heated to 50 °C for 2.5 h and the solvent was removed under reduced pressure. The crude was purified by flash column chromatography (silica gel, dichloromethane/methanol, 9/1). After elimination of low polarity residues, a few aliquots of triethylamine were added to the eluent. A brown solid was obtained. This fraction was washed with a hydrochloric acid solution (1N), dried, filtered and concentrated. The residue was finally further purified employing *Bio-Bead* S-X3, in THF, to furnish a brown solid (23 mg, 36%).

<sup>1</sup>**H** NMR (300 MHz, THF-d8):  $\delta_{\rm H}$  = 9.74 (2H, d, J = 4.7 Hz), 8.74 (2H, d, J = 4.7 Hz), 8.70 (2H, d, J = 4.7 Hz), 8.57 (2H, d, J = 4.7 Hz), 8.34 (1H, s), 8.18 (5H, m), 8.06 (2H, d, J = 8.6 Hz), 7.97 (2H, d, J = 8.6 Hz), 7.87 (1H, d, J = 4.1 Hz), 7.75 (5H, m), 7.33 (4H, s), 3.96 (2H, d, J = 7.5 Hz), 3.91 (2H, d, J = 7.5 Hz), 2.61 (6H, s), 1.85 (12H, s), 1.43 (2H, m), 1.11 (16H, m), 0.74 (12H, m), -2.05 (2H, s)

**MALDI-TOF**: m/z: Calculated for: 1334.6300 [MH]<sup>+</sup>, Found: 1334.6315 [MH]<sup>+</sup>,  $\Delta = 1.1$  ppm.

#### Dye **D1**:

Molecule **9** (18 mg, 0.013 mmol) was solubilized in a mixture of  $CH_2Cl_2$  and MeOH (1:1, 6 mL) and  $Zn(OAc)_2.2H_2O$  (15 mg, 0.067 mmol) was added. After 2.5 h of stirring at room temperature the reaction mixture



was washed with  $H_2O$  twice and the organic layer was dried over  $Na_2SO_4$ . Solvent was removed to give a black-green solid (18 mg, 100%).

<sup>1</sup>**H** NMR (**300** MHz, THF-d8):  $\delta_{H} = 9.74$  (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz), 8.73 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz), 8.68 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.5 Hz), 8.56 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.5 Hz), 8.38 (1H, s), 8.19 (2H, m), 8.13 (3H, m), 8.08 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz), 7.99 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 7.90 (1H, m), 7.71 (5H, m), 7.31 (4H, s), 3.96 (4H, m), 2.61 (6H, s), 1.86 (12H, s), 1.43 (2H, m), 1.11 (16H, m), 0.74 (12H, m) **FT-IR (KBr, cm**<sup>-1</sup>): 2958, 2924, 2853, 2216, 1704, 1671, 1628, 1589, 1498, 1458, 1384, 1262 **MALDI-TOF**: m/z: Calculated for: 1395.5357 [M]<sup>+</sup>, Found: 1395.5411 [M]<sup>+</sup>, Δ = 3.9 ppm.

#### Compound 10:

A solution of **4** (35 mg, 0.056 mmol) in CHCl<sub>3</sub> (7.3 mL) and methanol (0.3 mL) was treated overnight with  $Zn(OAc)_2.2H_2O$  (62 mg, 0.28 mmol) at room temperature. The reaction mixture was washed with H<sub>2</sub>O twice and the organic layer was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The solvent was removed under a reduced pressure to give the



corresponding zinc porphyrin as a purple solid (39 mg, 100%). The latter (210 mg, 0.34 mmol) was placed in an oven-dried flask of 50 mL under argon, followed by 10 mL of dry THF and 3.3 mL of dry triethylamine. The resulting mixture was freed from oxygen by nitrogen bubbling while sonicating (15 min). Then Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (6.4 mg, 0.006 mmol), copper iodide (1.1 mg, 0.006 mmol) and ethynyltriisopropylsilyl (3.4 mmol) were added in the flask. The reaction mixture was shielded from light and stirred for 2 h at 68 °C. After cooling to room temperature, the mixture was concentrated under reduced pressure. The crude product was placed in 60 mL of a mixture of dichloromethane and methanol (1/1) and 12 mL of a solution of hydrochloric acid (2N) were added. The resulting mixture was stirred for one hour and the organic layer was washed with water twice and concentrated under reduced pressure. The product was then purified by flash column chromatography (silica gel, petroleum spirit/dichloromethane, 65/35) to give the title compound as a light purple solid (34 mg, 78%).

<sup>1</sup>**H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta_{\rm H} = 10.09$  (1H, s), 9.73 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.5 Hz), 9.23 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.5 Hz), 8.81 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.5 Hz), 8.78 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.5 Hz), 7.31 (4H, s), 2.66 (6H, s), 1.86 (12H, s), 1.45 (21H, m), -2.53 (2H, s)

**MALDI-TOF**: m/z Calculated for 726.4112 [M]<sup>+</sup>, Found 726.4084 [M]<sup>+</sup>,  $\Delta = 3.9$  ppm.

#### Compound 11:

Porphyrin **10** (107 mg, 0.15 mmol) was dissolved in 120 mL of dry dichloromethane under argon atmosphere and freed from oxygen by nitrogen bubbling while sonicating (15 min). Then iodine (52 mg, 0.2 mmol), 10 drops of dry pyridine and [bis(trifluoroacetoxy)iodo]benzene (63.4 mg, 0.15 mmol) were added to the mixture. The reaction flask was shielded from light



and the reaction mixture was stirred for 20 h at 20 °C. The solvent was removed under reduced pressure and the crude was purified by flash chromatography (silica gel, petroleum spirit/dichloromethane, 8/2) to give the title compound as a purple solid (100 mg, 80%).

<sup>1</sup>**H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta_{\rm H} = 9.59$  (2H, d, J = 4.7 Hz), 9.55 (2H, d, J = 4.8 Hz), 8.68 (2H, d, J = 4.5 Hz), 8.65 (2H, d, J = 4.5 Hz), 7.28 (4H, s), 2.64 (6H, s), 1.83 (12H, s), 1.41 (21H, m), - 2.22 (2H, s)

**MALDI-TOF**: m/z calculated for 853.3157 [MH]<sup>+</sup>, Found 853.3181 [MH]<sup>+</sup>,  $\Delta = 2.8$  ppm.

#### Compound 12:

A mixture of **11** (22 mg, 0.026 mmol), 4,4'dimethoxyphenylamine (21 mg, 0.093 mmol), dry caesium carbonate (30 mg, 0.093 mmol) and DPEphos (3.0 mg, 0.006 mmol) in 2.6 mL of dry THF was freed from oxygen by nitrogen bubbling while sonicating (15 min). Pd(OAc)<sub>2</sub> (1.0 mg, 0.0033 mmol) was added to the



mixture. The solution was then shielded from light and refluxed for 1.5 h. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was purified by flash chromatography (silica gel, petroleum spirit/dichloromethane, 6/4) to give the title compound as a green solid (14 mg, 57%).

<sup>1</sup>**H** NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\rm H} = 9.54$  (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz), 9.08 (2H, d, J = 4.7 Hz), 8.64 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz), 8.46 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz), 7.24 (4H, d, <sup>3</sup>J = 9.1 Hz), 7.23 (4H, s,), 6.74 (4H, d, <sup>3</sup>J = 9.1 Hz), 3.71 (6H, s), 2.60 (6H, s), 1.81 (12H, s), 1.42 (21H, m), -1.93 (2H, s) MALDI-TOF: m/z calculated for 953.5059 [M]<sup>+</sup>, Found 953.5041 [M]<sup>+</sup>,  $\Delta = 1.9$  ppm.

#### Compound 13:

TBAF (0.06 mL, 1M in THF) was added to a solution of **12** (14 mg, 0.015 mmol) in 2 mL of dry THF. The mixture was stirred at 20 °C for 45 min under argon, shielded from light. Water and dichloromethane was



poured and the organic layer was dried over anhydrous  $Na_2SO_4$ . The concentrated crude and the compound **3** (12 mg, 0.018 mmol) were dissolved in 3 mL of dry THF and 0.2 mL of dry triethylamine (150 mg, 1.5 mmol) was added. The mixture was freed from oxygen by nitrogen bubbling while sonicating (15 min). Then,  $Pd_2(dba)_3$  (4.6 mg, 0.0044 mmol) and AsPh<sub>3</sub> (27 mg, 0.088 mmol) were added to the mixture. The solution was refluxed for 5.5 h under argon,

shielded from light. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was purified by flash chromatography (silica gel, petroleum spirit/dichloromethane, 1/9) to give the title compound as a brown solid (3 mg, 20%).

<sup>1</sup>**H** NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_H = 9.89$  (1H, s), 9.56 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz), 9.06 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz), 8.67 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz), 8.44 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz), 8.12 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 8.02 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 7.93 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 7.85 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 7.76 (1H, d, <sup>3</sup>J = 3.9 Hz), 7.52 (1H, d, <sup>3</sup>J = 3.9 Hz), 7.26 (4H, s), 7.22 (4H, d, J = 9.1 Hz), 6.73 (4H, d, J = 9.1 Hz), 3.86 (4H, m), 3.71 (6H, s), 2.61 (6H, s), 1.42 (2H, m), 1.83 (12H, s), 1.16 (16H, m), 0.8 (12H, m), -1.78 (2H, s)

**MALDI-TOF**: m/z calculated for 1417.6797 [M]<sup>+</sup>, Found 1417.6777 [M]<sup>+</sup>,  $\Delta = 1.4$  ppm.

#### Compound 14:

Compound **13** (2 mg, 0.0014 mmol), 2cyanoacetic acid (2.4 mg, 0.028 mmol) and piperidine (0.014 mL) in 2 mL of dry THF were heated to reflux, under



argon atmosphere, for 8 h. After cooling to room temperature,  $H_2O$  was added and the crude product was extracted with dichloromethane. The organic layer was dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. The crude was purified by flash column chromatography (silica gel, methanol/dichloromethane, 1/9) to give the title product as a brown solid (1 mg, 50%).

<sup>1</sup>**H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta_{\rm H} = 9.57$  (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.5 Hz), 9.06 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.5 Hz), 8.67 (2H, bs), 8.43 (2H, bs), 8.13 (2H, d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz), 8.10 (1H, s), 8.02 (2H, d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz), 7.89 (4H, bs), 7.71 (1H, m), 7.53 (1H, m), 7.26 (4H, s), 7.23 (4H, d, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz), 6.74 (4H, d, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz), 3.93 (4H, m), 3.72 (6H, s), 2.61 (6H, s), 1.84 (12H, s), 1.43 (2H, m), 1.13 (16H, m), 0.8 (12H, m), -1.74 (2H, s)

**MALDI-TOF**: m/z calculated for 1485.6933 [MH]<sup>+</sup>, Found 1485.6943 [MH]<sup>+</sup>,  $\Delta$ = 0.7 ppm.

Dye **D2**:

Zinc insertion in compound 14 (1 mg, 0.0007 mmol) was carried usual out as with  $Zn(OAc)_2$ ,  $2H_2O$  (1 mg, 0.0035 mmol) in 2 mL of a mixture of



methanol/dichloromethane (5/5) at room temperature overnight. The reaction mixture was washed with  $H_2O$  twice and the organic layer was dried over  $Na_2SO_4$ . The solvent was removed under reduced pressure to give the title compound as a light brown solid (1 mg, 100%).

<sup>1</sup>**H NMR (300 MHz, THF-d8)**:  $\delta_{\rm H} = 9.64$  (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz), 9.11 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz), 8.62 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz), 8.42 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz), 8.15 (3H, m), 8.04 (2H, m), 7.89 (4H, bs), 7.65

(1H, m), 7.51 (1H, m), 7.26 (4H, s), 7.17 (4H, d,  ${}^{3}J = 9.5 \text{ Hz}$ ), 6.68 (4H, d,  ${}^{3}J = 9.5 \text{ Hz}$ ), 3.98 (4H, m), 3.62 (6H, s), 2.57 (6H, s), 1.86 (12H, s), 1.43 (2H, m), 1.13 (16H, m), 0.8 (12H, m) **FT-IR (KBr, cm**<sup>-1</sup>): 2962, 2922, 2851, 1737, 1633, 1458, 1384, 1262 **MALDI-TOF**: m/z calculated for 1546.5990 [M]<sup>+</sup>, Found 1546.6023 [M]<sup>+</sup>,  $\Delta$ = 2.1 ppm.

#### Compound 16:

The reaction was carried out using the same procedure as for the porphyrin **10** starting from compound **15**.

Purification was realized by flash column chromatography (silica gel, petroleum spirit/dichloromethane, 8/2) affording a red solid (92%).

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\rm H} = 9.66$  (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz), 9.13 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.5 Hz), 8.86 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz), 8.84 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz), 7.68 (2H, t, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 6.99 (4H, d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz),

3.81 (8H, bt), 1.44 (21H, m), 1.23-1.05 (24H, m), 0.93 (16H, m), 0.82 (20H, bt), 0.66 (8H, m), 0.57-0.41 (24H, m), -2.54 (2H, s)

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $δ_c = 160.2$ , 130.2, 120.3, 113.2, 110.0, 105.2, 98.6, 96.8, 68.9, 66.0, 53.6, 32.0, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.1, 28.8, 28.7, 25.4, 22.8, 19.3, 14.2, 12.1

**MALDI-TOF**: m/z calculated for 1380.0560  $[M+H]^+$ , Found 1380.0529  $[M+H]^+$ ,  $\Delta = 2.2$  ppm.

Compound 17:

The reaction was carried out using the same procedure as for the porphyrin 11 starting from compound 16, with a reaction period of 4 h at 30 °C.

Purification was realized by flash column chromatography (silica gel, petroleum spirit/dichloromethane, 8/2) affording a red solid (80%).



<sup>1</sup>**H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta_{\rm H} = 9.56$  (2H, d, J = 4.7 Hz),

9.52 (2H, d,  ${}^{3}J = 4.7$  Hz), 8.80 (2H, d,  ${}^{3}J = 4.7$  Hz), 8.75 (2H, d,  ${}^{3}J = 4.7$  Hz), 7.70 (2H, t,  ${}^{3}J = 8.3$  Hz), 6.98 (4H, d,  ${}^{3}J = 8.3$  Hz), 3.84 (8H, t,  ${}^{3}J = 6.5$  Hz), 1.44 (21H, m), 1.23-1.05 (24H, m), 0.99-0.90 (16H, m), 0.84 (20H, bt), 0.70-0.41 (32H, m), -2.25 (2H, s)

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_c = 160.0, 130.2, 120.1, 114.4, 109.5, 105.2, 99.2, 97.5, 79.5, 68.7, 31.9, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.0, 28.7, 28.6, 25.3, 22.7, 19.1, 14.1, 11.8$ 

**MALDI-TOF**: m/z calculated for 1505.9526  $[M+H]^+$ , Found 1505.9537  $[M+H]^+$ ,  $\Delta = 0.7$  ppm.



#### Compound 18:

Zinc insertion in compound **17** (220 mg, 0.15 mmol) was carried out as usual with  $Zn(OAc)_2$ ,  $2H_2O$  (160 mg, 0.87 mmol) in 30 mL of a mixture of methanol/dichloromethane (1/1) at reflux for 2 h. The reaction mixture was washed with  $H_2O$  twice and the organic layer was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The solvent was removed under reduced pressure to give the corresponding zinc porphyrin as a purple solid (0.14 mmol, 90%).



The porphyrin (65 mg, 0.041 mmol) was then placed in an oven-dried flask of 50 mL under argon followed by methoxyphenyl boronic acid (6.2 mg, 0.037 mmol), barium hydroxide (23 mg, 0.075 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (2 mg, 1.7  $\mu$ mol) and a mixture of THF and water (5 mL, 3/1). The resulting mixture was freed from oxygen by nitrogen bubbling while sonicating (25 min). The reaction mixture was shielded from light and refluxed for 1 h. After cooling to room temperature, ethyl acetate and water were added and the organic phase was washed with water, dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under vacuum.

The product was then purified by flash column chromatography (silica gel, petroleum spirit/dichloromethane, 75/25) to give the title compound as a red solid (0.057 mmol, 73%).

<sup>1</sup>**H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta_{\rm H} = 9.71$  (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz), 8.91 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz), 8.80 (4H, s), 8.08 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz), 7.67 (2H, m), 7.23 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 6.98 (4H, d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz), 4.08 (3H, s), 3.81 (8H, t, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz), 1.46 (21H, s), 1.21-1.05 (24H, m), 1.00-0.91 (16H, m), 0.86 (20H, bt), 0.69 (8H, m), 0.62-0.40 (24H, m)

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_c = 160.0, 159.0, 152.5, 150.9, 150.3, 149.7, 135.7, 135.3, 132.0, 131.7, 130.8, 130.5, 129.6, 121.5, 121.1, 98.1, 95.8, 68.7, 66.5, 55.5, 31.8, 29.4, 29.3, 29.2, 29.0, 28.7, 28.6, 25.2, 24.5, 22.6, 19.1, 14.0, 12.0$ 

**MALDI-TOF**: m/z calculated for 1547.0035 [M]<sup>+</sup>, Found 1547.0007 [M]<sup>+</sup>,  $\Delta$ = 1.8 ppm.

#### <u>Dyad</u> **D3**:

The reaction was carried out using the same procedure as for the porphyrin **13** starting from compound **18**, with a reaction period of 1 h at 50 °C. Purification was realized

by flash column



chromatography (silica gel, methanol/dichloromethane, 5/95) to afford a brown solid (52%).

<sup>1</sup>**H** NMR (500 MHz, THF-d8):  $\delta_{\rm H} = 10.81$  (1H, bs), 9.68 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.5 Hz), 8.83 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.4 Hz), 8.66 (4H, m), 8.18 (4H, m), 8.04 (4H, d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz), 7.93 (2H, m), 7.84 (1H, bs), 7.67-7.63 (4H, m), 7.24 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz), 7.02 (4H, d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz), 4.04(3H, s), 4.00 (2H, bm), 3.93 (2H, bm), 3.84 (8H, t, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz), 1.49 (2H, m), 1.28-1.07 (40H, m), 1.02 (8H, m), 0.98-0.86 (24H, m), 0.82 (32H, m), 0.68 (16H,m), 0.57 (8H, m)

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, THF-d8):  $δ_c = 163.0$ , 162.8, 160.9, 160.1, 152.7, 151.8, 150.9, 150.2, 148.2, 147.8, 144.1, 138.2, 137.9, 137.8, 136.7, 136.2, 136.0, 135.9, 132.4, 131.9, 131.7, 131.5,

131.0, 130.4, 130.3, 129.9, 129.7, 128.5, 128.4, 126.8, 126.0, 122.1, 118.3, 115.1, 112.3, 111.2, 111.1, 105.4, 98.5, 97.2, 95.3, 68.9, 59.4, 55.5, 45.4, 39.5, 32.6, 31.2, 31.1, 30.4, 30.3, 30.2, 30.1, 30.0, 29.9, 29.6, 29.5, 29.1, 29.0, 26.1, 24.7, 24.5, 23.7, 23.6, 23.3, 14.2, 10.7 **FT-IR** (**KBr, cm<sup>-1</sup>**): 2958, 2923, 2853, 2212, 2185, 1730, 1673, 1605, 1507, 1457, 1383, 1262 **MALDI-TOF**: m/z calculated for 2078.1832 [M]<sup>+</sup>, Found 2078.1773 [M]<sup>+</sup>,  $\Delta$ = 2.8 ppm.

#### Compound 20:

Prepared as previously described<sup>11</sup> starting from compound **19**. Yield: 79% C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> N H 20

<sup>1</sup>**H** NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\rm H} = 7.87$  (2H, d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz), 7.30 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.2Hz), 7.23 (2H, dd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz), 2.78 (4H, t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz), 1.74 (4H, m), 1.44-1.34 (12H, m), 0.91 (6H, t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz) <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\rm c} = 138.4$ , 134.0, 126.6, 123.6, 119.7, 110.4, 36.2, 32.5, 32.0,

**C NMR (100 MHz, CDCI<sub>3</sub>):**  $\delta_c = 138.4, 134.0, 126.6, 123.6, 119.7, 110.4, 36.2, 32.5, 32.0, 29.2, 22.8, 14.3$ 

**MALDI-TOF**: m/z calculated for 335.2608 [M]<sup>+</sup>, Found 335.2614 [M]<sup>+</sup>,  $\Delta$ = 1.8 ppm.

### Compound **21** (adapted from previously reported procedure)<sup>12</sup>:

Zinc insertion in compound **16** was carried out as usual with  $Zn(OAc)_2$ ,  $2H_2O$  in of a mixture of methanol/dichloromethane (1/1) at reflux for 2 h. The reaction mixture was washed with  $H_2O$  twice and the organic layer was dried over  $Na_2SO_4$ . The solvent was removed under reduced pressure to give the corresponding zinc porphyrin as a purple solid.

A solution of the latter porphyrin (50 mg, 0.035 mmol) in dichloromethane (10 mL) was then added drop by drop into a solution of carbazole **20** (58 mg,



0.17 mmol), iodobenzene diacetate (11 mg, 0.035 mmol) and KAuCl<sub>4</sub>-nH<sub>2</sub>O (22 mg,  $\approx 0.052$  mmol) in 10 mL of dichloromethane. The resulting mixture was agitated at room temperature under normal atmosphere for 2 h. The solution turned green and a saturated solution of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was added. The organic layer was washed three times with water, dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under vacuum. The purification was realized by column chromatography with a solvent mixture of petroleum spirit/toluene (75/25) to afford a green solid (0.012 mmol, 33%)

<sup>1</sup>**H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta_{\rm H} = 9.75$  (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.5 Hz), 8.93 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz), 8.67 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz), 8.41 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz), 8.19 (2H, s), 7.64 (2H, t, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz), 7.03 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz), 6.93 (4H, d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 6.74 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 3.81 (8H, t, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz), 2.85 (4H, t, J = <sup>3</sup>7.5 Hz), 1.80 (4H, m), 1.46 (21H, s), 1.36 (12H, m), 1.17 (8H, m), 1.13-0.95 (22H, m), 0.91 (16H, m), 0.81 (20H, s), 0.69-0.42 (32H, m)

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_c = 159.9$ , 152.3, 151.2, 150.9, 150.0, 147.4, 134.0, 132.2, 131.0, 129.9, 129.2, 126.6, 122.6, 120.7, 119.3, 114.8, 113.3, 110.9, 109.9, 105.2, 100.3, 96.8, 68.6, 53.4, 36.3, 32.3, 31.9, 29.7, 29.4, 29.3, 29.2, 28.9, 28.5, 25.1, 22.7, 22.6, 19.1, 14.1, 14.0, 12.0 MALDI-TOF: m/z calculated for 1774.2073 [M]<sup>+</sup>, Found 1774.2041 [M]<sup>+</sup>,  $\Delta$ = 1.8 ppm.

### Dye **D4**:

The reaction was carried out using the same procedure as for the porphyrin **13** starting from compounds **21** and **DPP1** with a reaction period of 2 h at 50 °C. Purification was



realized by flash column chromatography (silica gel, methanol/dichloromethane, 5/95) to afford a brown solid (26%).

<sup>1</sup>**H NMR (300 MHz, THF-d8)**:  $\delta_{\rm H} = 10.81$  (1H, bs), 9.71 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz), 8.85 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz), 8.56 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz), 8.23 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz) 8.20 (4H, s), 8.08 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz), 7.97 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz), 7.84 (1H, bs), 7.77 (1H, bs), 7.70 (1H, s), 7.66 (2H, t, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz), 7.65 (2H, t, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz), 7.01 (6H, m), 6.65 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz), 3.98 (2H, bm), 3.93 (2H, bm), 3.87 (8H, m), 2.85 (4H, t, J = 4.6 Hz), 1.24-1.07 (40H, m), 1.07-0.69 (92H, bm), 0.65 (8H, m))

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, THF-d8):  $δ_c = 162.9$ , 162.8, 160.8, 152.4, 152.1, 151.5, 150.3, 148.4, 148.1, 147.7, 134.3, 132.5, 132.4, 132.3, 132.1, 132.0, 130.6, 130.5, 130.4, 129.9, 129.8, 129.7, 129.2, 129.0, 128.8, 128.2, 127.1, 126.8, 126.0, 125.8, 123.4, 121.4, 120.0, 115.5, 113.7, 111.3, 111.2, 111.1, 105.3, 99.0, 98.9, 98.1, 95.6, 69.8, 69.1, 68.8, 59.3, 46.7, 45.5, 39.6, 39.5, 38.4, 37.0, 36.4, 33.3, 32.7, 32.6, 31.1, 30.4, 30.3, 30.1, 30.0, 29.9, 29.5, 29.4, 29.1, 26.0, 23.6, 23.5, 23.4, 23.3, 20.5, 14.2, 13.9, 10.6

**FT-IR** (**KBr, cm<sup>-1</sup>**): 2958, 2924, 2851, 2214, 2187, 1635, 1530, 1457, 1384, 1261 **MALDI-TOF**: m/z calculated for 2306.3947 [MH]<sup>+</sup>, Found 2306.3908 [MH]<sup>+</sup>,  $\Delta$ = 1.7 ppm.

# Chapter 3

# Synthesis:

The following compounds were prepared according to literature methods.



#### Compound 27:

A stirred solution of compound **24** ( $1.4 \times 10^{-3}$  mol, 1 eq) and iodooctane (5.6×10<sup>-3</sup> mol, 4 eq) in distilled acetonitrile (6 mL) was refluxed for 60 h under argon atmosphere. Solvent was removed at room temperature and diethyl ether was added. After trituration and sonication, the crude was filtrated and washed with diethyl ether. The solid was solubilized with methanol and dichloromethane, then solvent are removed by rotary evaporation and the off-white solid was dried on vacuum line to furnish pure compound **27** ( $1.1 \times 10^{-3}$  mol, 80%).

<sup>1</sup>**H NMR (300 MHz, MeOD-d4)**:  $\delta_{H} = 8.22 (1H, d, {}^{4}J = 1.3 Hz), 8.02 (1H, dd, {}^{4}J = 1.3 Hz, {}^{3}J = 8.5 Hz), 7.25 (1H, d, {}^{3}J = 8.5 Hz), 4.48 (2H, t, {}^{3}J = 7.9 Hz), 1,94, (2H, m), 1.62 (6H, s), 1.60-1.31 (10H, m), 0.90 (3H, m)$ 

<sup>13</sup>C NMR (**75 MHz, MeOD-d4**): δ<sub>c</sub> = 197.7, 145.4, 142.3, 139.7, 134.1, 118.3, 96.7, 56.0, 49.7, 32.9, 30.2, 28.9, 27.7, 23.7, 22.8, 22.7, 14.4

**MALDI-TOF**: m/z: Calcd for: 398.1345  $[M]^+$ , Found : 398.1337  $[M]^+$ ,  $\Delta = 2$  ppm

**Anal.** Calcd for  $C_{19}H_{29}I_2N + 1/2CH_2CI_2$  (Mr = 525.25 + 42.47): C, 41.25, H, 5.33, N, 2.47. Found: C, 41.38, H, 5.33, N, 2.79.

#### Compound 29:

To a stirred solution of **27** ( $6.1 \times 10^{-4}$  mol, 1 eq) in distilled ethanol (3 mL), freshly prepared **28** ( $7.32 \times 10^{-4}$  mol, 1.2 eq) was added followed by distilled triethylamine ( $7.0 \times 10^{-4}$  mol, 1.15 eq). The mixture was refluxed for 1 h, under argon atmosphere. The crude was concentrated and



purified on silica gel chromatography with a mixture of petroleum spirit/ethyl acetate (8/2) as eluent. After concentration, an orange solid was obtained  $(2.1 \times 10^{-4} \text{ mol}, 34\%)$ .

<sup>1</sup>**H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta_{\rm H} = 7.54$  (1H, d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 7.51 (1H, s), 6.63 (1H, d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 5.37 (1H, s), 4.88 (2H, q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz), 3.75 (2H, t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz), 1.71 (2H, m), 1.59 (6H, s), 1.52 (3H, t, <sup>3</sup>J = 7.1), 1.30 (10H, m), 0.87 (3H, m)

<sup>13</sup>**C** NMR (**75** MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $δ_c = 192.2$ , 188.0, 187.9 173.6, 167.0, 143.2, 142.5, 136.5, 130.9, 110.2, 84.8, 81.7, 70.0, 47.7, 43.0, 31.7, 29.2, 29.1, 26.9, 26.2, 22.5, 15.9, 14.0

**MALDI-TOF**: m/z: Calcd for: 522.1500  $[M+H]^+$ , Found : 522.1480  $[M+H]^+$ ,  $\Delta$ = 3.8 ppm **Anal.** Calcd for C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>INO<sub>3</sub> + 1/3C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> (Mr = 521.43 + 24.05): C, 58.72, H, 6.65, N, 2.57. Found: C, 58.37, H, 6.47, N, 2.65.

#### Compound 30:

Compound **29** ( $1.6x10^{-3}$  mol) was solubilized in boiling ethanol (30 mL) and then a solution of 40% NaOH (aq. sol.) was added (0.4 mL). Mixture's colour changed from orange to yellow. After 10 min. stirring and refluxing, cold reaction was quenched by addition of several drops



of NH<sub>4</sub>Cl (sat. sol.). Water and ethyl acetate were added and the aqueous phase was extracted with ethyl acetate until yellow coloration passed through the organic phase. The latter was dried on Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, concentrated to give a yellow solid (quantitative yield). Due to its poor stability the compound **30** was directly engaged in the next step without further purification. To enhance solubility a few drops of CDCl<sub>3</sub> were added to MeOD for NMR analysis.

<sup>1</sup>**H NMR (300 MHz, MeOD-d4)**:  $\delta_{\rm H} = 7.49$  (2H, m), 6.68 (1H, d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz), 5.66 (1H, s), 3.77 (2H, t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz), 1.70 (2H, m), 1.60 (6H, s), 1.26 (10H, m), 0.85 (3H, m) <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, MeOD-d4):  $\delta_c = 196.6$ , 181.9, 181.4, 164.2, 164.1, 144.7, 144.4, 137.4, 131.7, 110.8, 84.6, 83.7, 43.5, 32.8, 30.4, 30.2, 28.1, 27.9, 27.3, 23.6, 14.5 **MALDI-TOF**: m/z: Calcd for: 494.1187  $[M+H]^+$ , Found: 494.1192  $[M+H]^+$ ,  $\Delta = 1.0$  ppm.

#### Compound SQI:

Compound **30** (6.7x10<sup>-4</sup> mol, 1 eq) and **26** (1 eq) were dissolved in a mixture of 20 mL of benzene and 20 mL of nbutanol. The stirred solution was refluxed with a dean-stark apparatus for 19 h. The solvents were removed and the crude purified by column chromatography with a solvent mixture of dichloromethane/methanol (97/3) to furnish a deep blue solid  $(4.2 \times 10^{-4} \text{ mol}, 62\%)$ .



<sup>1</sup>**H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta_{\rm H} = 8.11$  (1H, d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 8.06 (1H, s), 7.63 (2H, m), 6.99  $(1H, d, {}^{3}J = 8.3 \text{ Hz}), 6.78 (1H, d, {}^{3}J = 8.1 \text{ Hz}), 6.04 (2H, s), 3.98 (4H, m), 1.80 (16H, m), 1.25$ (20H, m), 0.87 (6H, m)

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, THF-d8):  $\delta_c = 184.7, 182.9, 181.4, 170.0, 169.7, 147.1, 145.5, 143.3,$ 142.6, 137.4, 132.0, 131.0, 126.4, 124.1, 112.6, 109.5, 88.9, 88.4, 87.2, 50.0, 49.3, 44.0, 32.6, 30.1, 30.0, 27.6, 27.5, 27.3, 27.1, 23.3, 14.2

**MALDI-TOF**: m/z: Calcd for: 790.3201  $[M]^+$ , Found : 790.3165  $[M]^+$ ,  $\Delta = 4.6$  ppm **Anal.** Calcd for  $C_{43}H_{55}IN_2O_4 + CH_2Cl_2$  (Mr = 790.81 + 83.95): C, 60.35, H, 6.56, N, 3.20. Found: C, 60.24, H, 6.65, N, 3.53.

Compound **D5**:



mL round-bottom flask under argon atmosphere. Then, a mixture of dichloromethane/methanol (6 mL, 1/1) followed by triethylamine (5.8x10<sup>-3</sup>, 120 eq) was added. The resulting mixture was freed from O<sub>2</sub> by argon bubbling while sonicating (15 min.). After addition of Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>.CHCl<sub>3</sub> (0.18 eq) the reaction mixture was stirred for 3.5 h. at room temperature. Solvents were removed and the resulting solid was solubilized in dichloromethane with silica for solid deposition chromatography. Purification was managed on Combiflash<sup>®</sup> Rf with methanol gradient in dichloromethane (0 to 3 %). After concentration, compound D5 was obtained as a deep bluegreen solid  $(3.5 \times 10^{-5} \text{ mol. } 60\%)$ .

<sup>1</sup>**H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta_{\rm H} = 8.87$  (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz), 8.77 (2H, d, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz), 8.71 (4H, s), 8.23 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz), 8.10 (1H, d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz), 8.06 (1H, s), 7.92 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz), 7.67 (2H, m), 7.28 (6H, s), 7.08 (1H, d,  ${}^{3}J = 8.2$  Hz), 7.00 (1H, d,  ${}^{3}J = 8.4$  Hz), 6.14 (1H, s), 6.08 (1H, s), 4.06 (4H, m), 2.63 (9H, s), 1.87 (34H, m), 1.26 (20H, m), 0.88 (6H, m)

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_c = 182.8, 179.3, 171.4, 170.1, 169.5, 150.1, 149.9, 149.7, 142.4,$ 139.4, 139.1, 137.6, 134.6, 132.0, 131.8, 131.3, 130.9, 129.9, 127.8, 125.9, 124.3, 122.3, 119.3, 119.1, 110.1, 108.8, 90.4, 88.2, 49.7, 48.9, 44.3, 44.0, 31.9, 29.9, 29.5, 29.3, 27.4, 27.2, 22.8, 21.9, 21.8, 21.6, 14.2

**MALDI-TOF**: m/z: Calcd for: 1489.7170  $[M+H]^+$ , Found: 1489.7154  $[M+H]^+$ ,  $\Delta = 1.1$  ppm.



Compounds **SQI** ( $5.9\times10^{-5}$  mol, 1.4 eq), **BOD-I** ( $5.9\times10^{-5}$  mol, 1.4 eq) and triphenylarsine ( $3.6\times10^{-4}$  mol, 8.47 eq) were introduced in a 50 mL round-bottom flask under argon atmosphere. Then, a mixture of dichloromethane/methanol (20 mL, 1/1) followed by triethylamine ( $1.2\times10^{-2}$  mol, 280 eq) was added. The resulting mixture was freed from O<sub>2</sub> by argon bubbling while sonicating (15 min). In a second round-bottom flask, **PZn2** ( $4.2\times10^{-5}$  mol, 1 eq) was solubilized in 10 mL of the mixture solvent and freed from O<sub>2</sub>. After Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>.CHCl<sub>3</sub> (0.42 eq) was added to the former mixture, the porphyrin solution was slowly introduced. The resulting blend was stirred for 1 night at room temperature. Solvents were removed and the resulting solid was solubilized in dichloromethane with silica for solid deposition chromatography. Purification was managed on Combiflash<sup>®</sup> Rf with methanol gradient in dichloromethane (0 to 2%). After concentration, compound **T1** was obtained as a black solid ( $1.2\times10^{-5}$  mol, 28%).

<sup>1</sup>**H** NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\rm H} = 8.91$  (4H, m), 8.81 (4H, d, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz), 8.26 (4H, m), 8.10 (1H, d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz), 8.05 (1H, s), 7.95 (4H, m), 7.81 (2H, d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz), 7.67 (2H, m), 7.38 (2H, d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz), 7.30 (4H, s), 7.09 (1H, d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz), 7.00 (1H, d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz), 6.16 (1H, s), 6.09 (1H, s), 4.15 (4H, m), 2.64 (6H, s), 2.57 (6H, s), 2.33 (4H, m), 1.87 (28H, m), 1.41 (6H, s), 1.26 (20H, m), 1.02 (6H, t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 0.88 (6H, m)

<sup>13</sup>**C** NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $δ_c = 154.2$ , 150.1, 149.9, 149.7, 142.3, 139.3, 139.0, 138.4, 137.7, 136.5, 134.7, 132.5, 132.3, 132.0, 131.1, 130.7, 130.0, 129.9, 128.8, 127.8, 122.5, 119.7, 90.4, 90.9, 88.3, 44.3, 44.0, 32.1, 31.9, 29.9, 29.5, 29.3, 27.3, 27.2, 22.8, 21.8, 21.6, 17.3, 14.8, 14.3, 12.7, 12.1

**MALDI-TOF**: m/z: Calcd for: 1848.8816  $[M+H]^+$ , Found: 1848.8810  $[M+H]^+$ ,  $\Delta = 0.3$  ppm.

Compound 36:



Compounds **32** (360 mg, 1.36 mmol), **33** (152 mg, 0.75 mmol) and **35** (215 mg, 0.75 mmol) were solubilized in 113 mL of dichloromethane under argon atmosphere. Resulting mixture was

freed from  $O_2$  by argon bubbling while sonicating (15 min). Trifluoroacetic acid (0.153 mL, 2.42 mmol) was then slowly injected and the mixture was shielded from light for 0.5 h. Dichlorodicyanoquinone (309 mg, 1.36 mmol) was added to the mixture and stirred 1 more hour. The solvent was removed and the crude was solubilized in a minimum amount of dichloromethane to be purified by chromatography on dry alumina eluted with dichloromethane. The purple fractions containing all different porphyrins were collected and concentrated.

The resulting purple solid was solubilized in a mixture of tetrahydrofuran and methanol (15 mL, 3/1), then potassium carbonate (141 mg, 1.02 mmol) was added. The reaction was stirred for 1 night at room temperature. Solvents were removed and dichloromehane and water were added. The organic layer was washed twice with water, dried on MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated. Three possible porphyrins were purified using a preparative thin layer chromatography with a mixture of petroleum spirit and toluene (7/3). The second spot was recovered to afford the title compound as a purple solid (0.044 mmol, 6.5%)

<sup>1</sup>**H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta_{\rm H} = 8.83$  (4H, m), 8.74 (4H, d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz), 8.22 (4H, m), 7.91 (4H, d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz), 7.32 (4H,s), 3.34 (1H, s), 2.66 (6H, s), 1.88 (12H, s), 1.30 (21H, s), -2.60 (2H, s)

**MALDI-TOF**: m/z: Calcd for: 903.4822 [M+H]<sup>+</sup>, Found: 903.4830 [M+H]<sup>+</sup>, Δ= 0.9 ppm.

#### Compound BOD-PZn:



Compounds **BOD-I** (26 mg, 0.051 mmol), **36** (33 mg, 0.034 mmol) and triphenylarsine (31 mg, 0.10 mmol) were introduced in a 25 mL round-bottom flask under argon atmosphere. Then, a mixture of dichloromethane/methanol (8 mL, 1/1) followed by triethylamine (0.48 mL, 3.41 mmol) was added. The resulting mixture was freed from O<sub>2</sub> by argon bubbling while sonicating (15 min). Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>.CHCl<sub>3</sub> (5.3 mg, 5.12 µmol) was added and the mixture was heated to 50 °C for 1 h. Solvents were removed and the resulting solid was solubilized in dichloromethane and washed with water. The organic layer was dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and concentrated. The red crude was purified on column chromatography eluted with a mixture of petroleum spirit/dichloromethane (6/4) to afford a red solid (8.9 µmol, 26%).

<sup>1</sup>**H** NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{H} = 8.89$  (4H, m), 8.80 (4H, m), 8.27 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz), 8,19 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz), 7.96 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz), 7.87 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz), 7.81 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz), 7.38 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz), 7.29 (4H, s), 2.64 (6H,s), 2.57 (6H,s), 2.34 (4H, m), 1.84 (12H,s), 1.41 (6H, s), 1.33-1.26 (21H, m), 1.02 (6H, t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz) MALDI-TOF: m/z: Calcd for: 1341.5994 [M]<sup>+</sup>, Found: 1341.5988 [M]<sup>+</sup>,  $\Delta$ = 0.4 ppm.

Compound PZn-SQ:



Compounds **36** (40 mg, 0.041 mmol) and **SQI** (43 mg, 0.054 mmol) were solubilized in anhydrous THF (5 mL) under an argon atmosphere. Triethylamine (9.0 mmol) was then added and the mixture was freed from  $O_2$  by  $N_2$  bubbling while sonicating (15 min). Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (4.8 mg, 4.1 µmol) and CuI (1.6 mg, 8.3 µmol) were added and the solution heated to reflux for 3.5 h. The solvent was then removed under vacuum and the crude was purified on silicagel column chromatography with pure dichloromethane. The remaining starting material was removed and polarity was then increased with EtOH to 98/2. Green fractions were gathered and the solvents were removed to obtain **PZn-SQ** as a green solid (0.017 mmol, 42%).

<sup>1</sup>**H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta_{H} = 8.89$  (4H, m), 8.79 (4H, m), 8.24 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz), 8.18 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz), 8.10 (1H, d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz), 8.04 (1H, s), 7.93 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz), 7.87 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz), 7,66 (2H, m), 7.29 (4H, s), 7.08 (1H, d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz), 7.00 (1H, d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz), 6.11 (1H, bs), 6.06 (1H, bs), 4.13-3.96 (4H, m), 2.63 (6H, s), 1.89-1.83 (28H, m), 1.45-1.20 (41H, m), 0.88 (6H, m)

**MALDI-TOF**: m/z: Calcd for: 1926.7957 [M]<sup>+</sup>, Found: 1626.8004 [M]<sup>+</sup>, Δ= 2.9 ppm.

<u>Compound</u> **37**:<sup>22</sup>

In a round-bottom flask, NaH (12 mmol) and anhydrous THF (15 mL) were stirred. Then a solution of imidazole (11 mmol) in THF (20 mL) was slowly added under an argon flow. After 15 min, a solution of propargyl bromide (22 mmol) in 10 mL of THF was quickly added. Stirring was maintained for an additional half hour, then water and diethylether were poured. The orange aqueous phase was extracted with diethylether and the yellow organic phase was washed with water, dried on Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and concentrated. The orange oil was dissolved in acetonitrile and rinsed with petroleum spirit. Acetonitrile was then removed to obtain an orange oil (yield>90%). Despite the unusual orange color, <sup>1</sup>H NMR spectra depicted a clean compound corresponding to spectroscopic data already reported in literature. Due to it poor stability, the product was engaged in the next step without further purification.

<sup>1</sup>**H** NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ <sub>H = 7.51</sub> (1H, s), 6.96 (2H, m), 4.66 (2H, d, <sup>4</sup>J = 2.5 Hz), 2.45 (1H, t, <sup>4</sup>J = 2.5 Hz).

#### Compound A1:

Compounds **BOD-I** (0.3 mmol) and **37** (0.6 mmol) were solubilized in a mixture of distilled dichloromethane/methanol (28 mL, 1/1) followed by triethylamine (28 mmol). The resulting mixture was freed from O<sub>2</sub> by N<sub>2</sub> bubbling while sonicating (15 min.). Triphenylarsine (0.8 mmol) and Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>.CHCl<sub>3</sub> (0.04



mmol) were added and the solution was heated at 40 °C, for 16 h, under an argon atmosphere. Solvents were removed and the resulting solid was purified on column chromatography. Impurities were removed with a solvent mixture of dichloromethane/ethyl acetate (6/4) as eluent. Polarity was then increased progressively to pure ethyl acetate to furnish, after concentration, the red solid **A1** (0.1 g, 75%).

<sup>1</sup>**H NMR (300 MHz, CHCl<sub>3</sub>)**  $\delta_{\rm H}$  = 7.76 (1H, bs), 7.57 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz), 7.29 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz), 7.15 (2H, bs), 5.02 (2H, s), 2.53 (6H, s), 2.29 (4H, q, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 1.25 (6H, s), 0.98 (6H, t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz)

<sup>13</sup>**C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta_c = 154.2, 138.8, 138.1, 136.9, 136.8, 133.0, 132.4, 130.5, 129.8, 128.7, 122.1, 118.9, 85.6, 82.8, 37.3, 17.1, 14.6, 12.6, 11.9$ 

**MALDI-TOF**: m/z: Calcd for: 483.2641 [M ( $^{10}$ B)]<sup>+</sup>, Found: 483.2649 [M( $^{10}$ B)]<sup>+</sup>,  $\Delta = 1.7$  ppm.

#### Compound A2:

Compounds 2 (0.07 mmol), 37 (0.08 mmol) and CuI (0.005 mmol) were solubilized in anhydrous toluene (5 mL) under an argon atmosphere. Triethylamine (9.0 mmol) was then added and the mixture was freed from  $O_2$  by  $N_2$  bubbling while sonicating (15 min). Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.007 mmol) was added and the solution heated to 50°C for one night. Solvent was then removed under vacuum and the crude purified on silicagel



column chromatography with pure dichloromethane. The remaining starting material was eliminated and polarity was then increased with MeOH to 98/2. Orange fractions were gathered and the solvents were removed to obtain an orange-red solid **A2** (0.02 g, 40%).

<sup>1</sup>**H NMR (300 MHz, CHCl<sub>3</sub>)**:  $\delta_{\rm H}$  7.72 (3H, bd, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 7.60 (4H, s), 7.51 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 7.13 (2H, bs), 5.00 (2H, s), 3.68 (4H, m), 1.42 (2H, m), 1.15-1.05 (16H, m), 0.80-0.75 (6H, m), 0.72-0.65 (6H, m)

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_c$  162.6, 147.9, 147.8, 132.2 (br), 130.2, 128.9, 128.7, 128.5, 127.3, 125.7, 124.4, 110.2, 110.0, 85.7, 84.3, 45.1, 38.6, 37.6, 30.4, 28.3, 23.8, 23.0, 14.1, 10.5 MALDI-TOF: m/z: Calcd for: 695.2955 [M+H]<sup>+</sup>, Found: 695.2924 [M+H]<sup>+</sup>,  $\Delta$  = 4.5 ppm.

# Chapter 4

# Synthesis:

The following compounds were prepared according to literature methods.


### Compound **39** (adapted from previously published procedure):<sup>26</sup>

Bromopervlene 38 (25)mg, 0.03 mmol), bis(pinacolato)diboron 0.07 (18) mg, mmol), diphenylphosphinoferrocenepalladium dichloride (1.2 mg, 1.5 µmol) and potassium acetate (11 mg, 0.07 mmol) were solubilized in dry dioxane (1.0 mL) under argon atmosphere. The mixture was heated to 70 °C for 16 h. The cooled mixture was diluted with dichloromethane and washed three times with water. The organic phase was then dried on magnesium sulphate, filtered and concentrated under vacuum. The crude was purified on column chromatography with a solvent mixture of dichloromethane/petroleum spirit (4/6) to furnish the red solid 3 (0.02 mmol, 76%).



<sup>1</sup>**H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta_{\rm H} = 9.35$  (1H, d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz), 9.28 (1H, d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz), 8.86 (1H, d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 8.31 (2H, s), 8.15 (1H, d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz), 7.63 (1H, m), 7.54 (1H, d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz), 7.47-7.32 (5H, m), 7.06 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz), 7.02 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz), 6.94 (1H, d, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz), 1.43 (12H, s), 1.33-1.30 (18H, m), 1.29 (9H, s), 1.25 (9H, s)

**MALDI-TOF**: m/z: Calcd for: 930.5014 [M ( $^{10}$ B)]<sup>+</sup>, found: 930.4986 [M ( $^{10}$ B)]<sup>+</sup>,  $\Delta$ = 3.0 ppm.

#### Compound D6:

Compound **39** (41 mg, 0.04 mmol), iodosquaraine **SQI** (45 mg, 0.06 mmol), barium hydroxide octahydrate (38 mg, 0.12 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine)p alladium (5 mg, 4.4 µmol) were solubilized in a mixture of toluene/methanol (8 mL, 3/1) under an argon



atmosphere. The mixture was heated to 80 °C for 2 h. The cooled mixture was diluted with dichloromethane, washed with a solution of hydrochloric acid (0.5 M) and then with water. The organic phase was dried on sodium sulphate, filtered and concentrated under vacuum. Purification was managed on Combiflash<sup>®</sup> Rf with a methanol gradient in dichloromethane (0 to 1%). After concentration, compound **D6** was obtained as a deep blue solid (0.03 mmol, 69%).

<sup>1</sup>**H** NMR (**300** MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{H} = 9.40$  (2H, m), 8.32 (2H, s), 8.11 (1H, d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz), 8.06 (1H, bs), 8.01 (1H, d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 7.65-7.47 (5H, m), 7.42 (5H, m), 7.18 (1H, d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz), 7.14-7.03 (4H, m), 6.98 (1H, d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz), 6.94 (1H, d, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz), 6.16 (1H, s), 6.04 (1H, s), 4.14 (2H, bs), 3.97 (2H, bs), 1.85 (12H, m), 1.33 (18H, s), 1.33-1.16 (42H, m), 0.88 (6H, m) MALDI-TOF: m/z: Calcd for: 1468.8287 [MH]<sup>+</sup>, found: 1468.8311 [MH]<sup>+</sup>,  $\Delta$ = 1.6 ppm.

Compound T2:



*N*-naphtylbromoperylene **40** (50 mg, 0.05 mmol), bis(pinacolato)diboron (28 mg, 1.1 mmol), diphenylphosphinoferrocenepalladium dichloride (1.9 mg, 2.5 µmol) and potassium acetate (19 mg, 0.12 mmol) were solubilized in dry dioxane (1.0 mL) under an argon atmosphere. The mixture was heated to 70 °C for 16 h. The cooled mixture was diluted with dichloromethane and washed three times with water. The organic phase was then dried on magnesium sulphate, filtered and concentrated under vacuum. The crude was filtered on a silica plug eluted with dichloromethane shielded from light to furnish 35 mg as a red material. The latter (35 mg, 0.03 mmol) was immediately involved in the next step, and solubilized with **SQI** (30 mg, 0.04 mmol), barium hydroxide octahydrate (27 mg, 0.09 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium (4 mg, 3.1 µmol) in a mixture of toluene/methanol (6 mL, 3/1) under an argon atmosphere. The mixture was heated to 80 °C for 2.5 h. Solvents were removed and the resulting solid, solubilized in dichloromethane, washed with a solution of hydrochloric acid (0.5 M) and then with water. The organic phase was dried on sodium sulphate, filtered and concentrated under vacuum. Purification was managed on Combiflash<sup>®</sup> Rf with ethyl acetate gradient in dichloromethane (0 to 20 %). After concentration, compound **T2** was obtained as a deep blue solid (7.6 µmol, 15%).

<sup>1</sup>**H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta_{\rm H} = 9.44$  (2H, m), 8.82 (4H, m), 8.35 (2H, s), 8.10 (1H, bd), 8.07 (1H, bs), 8.03 (1H, br d), 7.68-7.57 (2H, m), 7.55 (1H, s), 7.52 (1H, bd), 7.42 (4H, d, <sup>3</sup>J= 8.8 Hz), 7.19 (1H, d, <sup>3</sup>J= 8.4 Hz), 7.14-7.04 (4H, m), 6.97 (1H, d, <sup>3</sup>J= 8.4 Hz), 6.13 (1H, s), 6.03 (1H, s), 4.21 (2H, bt), 4.12 (2H, bm), 3.96 (2H, bm), 1.95-1.74 (12H, m), 1.64 (2H, m), 1.43-1.18 (70H, m), 0.88 (9H, m)

**MALDI-TOF**: m/z: Calcd for: 1655.8067 [M]<sup>+</sup>, Found: 1655.7995 [MH]<sup>+</sup>,  $\Delta$ = 4.3 ppm.

# Chapter 5

# Synthesis:

The following compounds were prepared according to literature methods.

C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	S C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Br N N Br	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
<b>41</b> <sup>27</sup>	<b>47</b> <sup>28</sup>	<b>49</b> <sup>29</sup>	<b>54</b> <sup>30</sup>



### Compound 42 (adapted from previously published procedure): <sup>32</sup>

2-formyl-4-hexylthiophene **41** (1.7 mmol, 327 mg), and malonic acid (2.0 mmol, 208 mg) in pyridine (2 mL) were put under an argon atmosphere. The mixture was heated to 80 °C and piperidine (0.20 mmol,



 $C_{6}H_{13}$ 

0.02 mL) was added. The homogeneous solution was heated to 120 °C for 16 h. The mixture was cooled to 50 °C, and water and hydrochloric acid (2 N) were successively added. The crude solution was extracted with dichloromethane and concentrated under vacuum. The resulting solid was solubilized with a minimum amount of ethanol and precipitated by adding drops of water. After filtration on Millipore, an off white powder was obtained with a good purity. The filtrate can be retreated using the same procedure to improve the yield (1.2 mmol, 70%).

<sup>1</sup>**H** NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\rm H} = 7.81$  (1H, d, <sup>3</sup>J = 15.6 Hz), 7.13 (1H,s), 7.02 (1H,s), 6.19 (1H, d, <sup>3</sup>J = 15.6 Hz), 2.56 (2H, t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz), 1.60 (2H, m), 1.30 (6H, m), 0.89 (3H, t, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz)

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 171.4, 144.7, 139.8, 139.0, 133.0, 124.4, 115.3, 31.8, 30.5, 30.4, 29.0, 22.7, 14.2

**MALDI-TOF**: m/z: Calcd for: 239.1100  $[M+H]^+$ , found: 239.1110  $[M+H]^+$ ,  $\Delta = 4.2$  ppm.

Compound **43** and **44** (adapted from previously published procedure):<sup>33</sup>



<sup>1</sup>**H** NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\rm H} = 7.13$  (1H, d, <sup>3</sup>J = 13.8 Hz), 6.80 (2H, s), 6.58 (1H, d, <sup>3</sup>J = 13.8 Hz), 2.55 (2H, t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz), 1.59 (2H, m), 1.30 (6H, m), 0.90 (3H, t, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz) <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 143.7, 139.6, 130.6, 127.6, 119.8, 104.8, 104.9, 31.8, 30.5, 29.1, 22.8, 14.2 MS-CI(+): m/z: Calcd for: 272.02 [M+H]<sup>+</sup>, found: 272.98 [M+H]<sup>+</sup>.

For compound 44 the same procedure was used using *N*-iodosuccinimide  $C_6$  instead of *N*-bromosuccinimide. Purification step was managed using a mixture of petroleum spirit and ethylacetate (99/1) affording a colourless oil (42%) unstable in normal atmosphere and room light. 4



<sup>1</sup>**H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta_{\rm H} = 7.41$  (1H, d, <sup>3</sup>J = 14.8 Hz), 6.80 (2H, s), 6.78 (1H, s), 6.57 (1H, d, <sup>3</sup>J = 14.8 Hz), 2.52 (2H, t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz), 1.57 (2H, m), 1.30 (6H, m), 0.88 (3H, t, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz)

<sup>13</sup>C NMR (**75** MHz, CDCl<sub>3</sub>): 143.7, 142.6, 138.1, 127.3, 120.2, 74.2, 31.8, 30.5, 29.1, 22.7, 14.2 MALDI-TOF: m/z: Calcd for: 320.0096 [M]<sup>+</sup>, found: 320.0095 [M]<sup>+</sup>,  $\Delta$ = 0.3 ppm.

#### Compound 45:

Compound **44** (0.46 mmol, 125 mg) was solubilized in a mixture of toluene and methanol (4 mL, 1/1), then dimethylisoxazole-4-boronic acid (0.69 mmol, 97 mg), tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0.046 mmol,

53 mg) and barium hydroxide octahydrate (1.0 mmol, 313 mg) were added under argon atmosphere. The mixture was then heated to 70 °C for one night. Solvent were removed under vacuum and the brown crude was purified on silicagel column chromatography using a mixture of petroleum spirit and ethylacetate (85/15) to afford and colourless oil (0.27 mmol, 59%).

<sup>1</sup>**H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta_{H} = 6.87$  (1H, s), 6.82 (1H, d, <sup>3</sup>J = 16.3 Hz), 6.77 (1H, s), 6.52 (1H, d, <sup>3</sup>J = 16.3 Hz), 2.54 (2H, t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz), 2.45 (3H, s), 2.37 (3H, s), 1,61 (2H, m), 1.30 (6H, m), 0.89 (3H, t, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz)

**MALDI-TOF**: m/z: Calcd for: 289.1495 [M]<sup>+</sup>, found: 289.1506 [M]<sup>+</sup>, Δ= 3.8 ppm.

#### Compound 46:

Compound **45** (0.27 mmol, 78 mg) was solubilized in a mixture of acetonitrile and water (5 mL, 3/1), then molybdenum hexacarbonyl (0.19 mmol, 140 mg) was added under argon atmosphere. The mixture was then heated to reflux for 3 h. Acetonitrile was removed under vacuum and diabalaramethana and water wars added. The organia layer was washed twice



dicholoromethane and water were added. The organic layer was washed twice with water, dried with  $Na_2SO_4$ , filtered and concentrated. The crude was purified on silicagel column chromatography using a mixture of dichloromethane and ethylacetate (80/20) to afford a yellow oil (0.06 mmol, 22%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\rm H} = 8.38$  (1H, bs), 6.88 (1H, s), 6.76 (1H, s), 6.62 (1H, s), 2.58 (5H, m), 2.42 (3H, s), 1,61 (2H, m), 1.30 (6H, m), 0.89 (3H, t, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz) <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 195.1, 144.2, 135.5, 134.6, 124.8, 123.0, 122.1, 121.9, 118.0, 107.9, 31.8, 30.7, 30.5, 29.8, 29.1, 29.6, 22.7, 14.2 MS-CI(-): m/z: Calcd for: 288.1 [M-H]<sup>-</sup>, found: 288.1 [M-H]<sup>-</sup>

#### Compound 48:

2-ethynyl-3-hexylthiophene **47** (1.2 mmol, 230 mg) and dimethyl-3iodoisoxazole (1.8 mmol, 400 mg) were solubilized in a mixture of tetrahydrofuran and triethylamine (15 mL, 6/4) under argon atmosphere. The resulting solution was freed from O<sub>2</sub> by N<sub>2</sub> bubbling while sonicating (15 min).

48 N

Bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride (0.14 mmol, 101 mg) and copper(I) iodide (0.29 mmol, 49 mg) were quickly added and the mixture was heated at 60 °C for one night. Solvents were removed under vacuum and dichloromethane was added. The organic layer was washed with water, dried with MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under vacuum. The purification was managed on silicagel column chromatography with a mixture of petroleum spirit and ethylacetate (90/10) to furnish the title compound **48** (0.73 mmol, 61%)

<sup>1</sup>H NMR (**300** MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\rm H} = 7.14$  (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz), 6.84 (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz), 2.68 (2H, t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz), 2.44 (3H, s), 2.29 (3H, s), 1.60 (2H, m), 1.27 (6H, m), 0.83 (3H, t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz) <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 170.8, 161.4, 147.9, 128.2, 126.2, 117.6, 101.2, 87.1, 82.8, 31.6, 30.2, 29.5, 28.9, 22.5, 14.0, 12.4, 12.0, 10.5



**MALDI-TOF**: m/z: Calcd for: 287.1338 [M]<sup>+</sup>, found: 287.1335 [M]<sup>+</sup>,  $\Delta$ = 1.0 ppm.

#### Compound dibpy:

4,4'-dibromo-2,2'-bipyridine **49** (0.13 mmol, 101 mg) dimethylisoxazole-4-boronic acid (0.32 mmol, 44 mg), tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0.013 mmol, 15 mg) and caesium carbonate (0.54 mmol, 175 mg) were solubilized in a



mixture of toluene and methanol (6 mL, 1/1) under argon atmosphere. The resulting solution was heated at 50 °C for 5 h. Solvents were removed and the crude was directly purified on silicagel column chromatography with a mixture of dichloromethane and ethanol (98/2). The **dibpy** was isolated with good yield (0.11 mmol ,89%) as a white powder.

<sup>1</sup>**H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta_{\rm H} = 8.74$  (2H, d, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz), 8.42 (2H, s), 7.24 (2H, d, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz), 2.53 (6H, s), 2.38 (6H, s)

<sup>13</sup>C NMR (**75** MHz, CDCl<sub>3</sub>): 166.8, 158.4, 156.3, 149.8, 140.1, 123.8, 121.2, 114.8, 12.1, 11.2 MALDI-TOF: m/z: Calcd for: 347.1503 [MH]<sup>+</sup>, found: 347.1487 [MH]<sup>+</sup>,  $\Delta$ = 4.6 ppm.

#### Compound **50** or **dabpy**:

*Isoxazole opening*: **Dibpy** (0.28 mmol, 97 mg) and molybdenum hexacarbonyl (0.28 mmol, 207 mg) were heated to reflux in a solution of acetonitrile and water (20 mL, 3/1) for 3 h under argon atmosphere. Acetonitrile was removed under vacuum and diethylether was added. Aqueous layer was extracted with diethylether and the combined organic layers were washed with water and a diluted solution of hydrochloric acid (< 0.1 N). The red solution is dried on Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under vacuum. At this step of the synthesis, NMR spectra revealed a clean mixture of corresponding cetoenamine and cetoenol compounds. Two conditions were tested to achieve the hydrolysis affording **50** or **dabpy** 

#### Final hydrolysis:

- The red crude was solubilized in ethanol and few drops of a conc. HCl solution were added. The resulting mixture was heated to 50 °C for 4 h. During this time the solution turned yellow. At room temperature the solution was neutralised by



adding a solution of NaHCO<sub>3</sub>. The aqueous layer was then extracted with dichloromethane and ethyl acetate. The combined organic layers were washed with water, dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and concentrated to give pure **50** as a yellow solid (>20%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\rm H} = 8.64$  (2H, d, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz), 8.31 (2H, s), 7.21 (2H, d, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz), 3.84 (4H, s), 2.25 (6H, s) MS-CI(+): m/z: Calcd for: 269.12 [M+H]<sup>+</sup>, found: 269.13 [M+H]<sup>+</sup>

- The red crude was solubilized in a mixture of ethanol and water (25 mL, 1/1), then hydrated oxalic acid (3.3 mmol, 416 mg) was added. The solution was stirred at room temperature for one night. The major part of the ethanol was then removed under vacuum and diethylether was added. The



aqueous layer was extracted until the red coloration was totally transferred to the organic

layer. The organic phase was then dried on  $Na_2SO_4$ , filtered and concentrated. The red crude was purified on silicagel column chromatography using a mixture of dichloromethane and methanol (95/5) to afford a pure red solid (0.059 mmol, 21%). Unpurified product was recovered from the chromatography indicating that yields are probably higher (estimated to 50%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\rm H}$  (100% enol) = 16.92 (2H, s), 9.19 (2H, d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz), 7.96 (2H, s), 7.28 (2H, d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz), 2.01 (12H, s) <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 222.8, 204.9, 190.6, 154.9, 153.6, 147.3, 128.1, 124.6, 112.4, 24.6 FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2928, 2738, 2677, 1717, 1599 MS-CI(-): m/z: Calcd for: 352.14 [M]<sup>-</sup>, found: 352.24 [M]<sup>-</sup>.

#### Compound 52:

Ru(dnbpy)(*p*-cymene)Cl<sub>2</sub> **51** (0.20 mmol, 140 mg), **dibpy** (0.20 mmol, 68 mg) and lithium chloride (0.78 mmol, 33 mg) were solubilized in dimethylformamide (21 mL) under argon atmosphere. The resulting solution was freed from  $O_2$  by two freeze-pump-thaw cycles and finally heated to 140 °C for 4 h. During this time the solution turned from yellow to dark purple. The solvent was removed under vacuum and the black oil was diluted with a minimum amount of acetone and precipitated in ice-cooled diethylether. The solid was filtrated on Millipore. The filtrated solution could be reprecipitated using the same procedure. The solid was washed with a large amount



of diethylether, water and a small amount of a solution of aqueous methanol (1/2), and finally dried under vacuum (0.19 mmol, 96%).

<sup>1</sup>**H** NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\rm H} = 10.34$  (1H, bm), 10.06 (1H, bm), 7.97 (2H, bd), 7,85 (2H, bd), 7.56-7.47 (4H, m), 6.86 (2H, bs), 2.86 (2H, bt), 2.68 (2H, bt), 2.60 (3H,s), 2.45 (3H, s), 2.44 (3H, s), 2.69 (3H, s), 1.77-1.25 (28H, m), 0.87 (6H, m)

**MALDI-TOF**: m/z: Calcd for: 891.3661 [M-Cl]<sup>+</sup>, found: 891.3662 [M-Cl]<sup>+</sup>, Δ= 1.1 ppm.

#### Compound 53:

Compound **52** (0.061 mmol, 57 mg) and ammonium thiocyanate (0.61 mmol, 47 mg) were solubilized in ethanol and heated to reflux for 5 h under argon atmosphere. The solvent was removed and the crude was solubilized in dichloromethane and washed three times with water. Dichloromethane was removed and a few mL of acetone were added in the flask. The product was finally precipitated by pouring the former suspension into ice-cooled diethylether. The solid was filtrated on millipore and was



washed with a large amount of diethylether and water and finally a few mL of methanol (0.053 mmol, 87%).

<sup>1</sup>**H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta_{\rm H} = 9.60$  (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 9.36 (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz), 8.09 (1H, s), 8.02 (1H, s), 7.96 (1H, bd, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz), 7.91 (1H, bd), 7.57 (2H, bd), 7.49 (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 7.91 (1H, bd), 7.57 (2H, bd), 7.49 (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 7.91 (1H, bd), 7.57 (2H, bd), 7.49 (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 7.91 (1H, bd), 7.57 (2H, bd), 7.49 (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 7.91 (1H, bd), 7.57 (2H, bd), 7.49 (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 7.91 (1H, bd), 7.57 (2H, bd), 7.49 (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 7.91 (1H, bd), 7.57 (2H, bd), 7.49 (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 7.91 (1H, bd), 7.57 (2H, bd), 7.49 (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 7.91 (1H, bd), 7.57 (2H, bd), 7.49 (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 7.91 (1H, bd), 7.57 (2H, bd), 7.49 (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 7.91 (1H, bd), 7.57 (2H, bd), 7.49 (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 7.91 (1H, bd), 7.57 (2H, bd), 7.49 (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 7.91 (1H, bd), 7.57 (2H, bd), 7.49 (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 7.91 (1H, bd), 7.57 (2H, bd), 7.49 (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 7.91 (1H, bd), 7.57 (2H, bd), 7.49 (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 7.91 (1H, bd), 7.57 (2H, bd), 7.49 (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 7.91 (1H, bd), 7.57 (2H, bd), 7.49 (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 7.91 (1H, bd), 7.57 (2H, bd), 7.49 (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 7.91 (1H, bd), 7.57 (2H, bd), 7.49 (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 7.91 (1H, bd), 7.57 (2H, bd), 7.49 (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 7.91 (1H, bd), 7.57 (2H, bd), 7.49 (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 7.91 (1H, bd), 7.57 (2H, bd), 7.49 (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 7.91 (1H, bd), 7.57 (2H, bd), 7.49 (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 7.91 (1H, bd), 7.57 (2H, bd), 7.49 (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz), 7.91 (1H, bd), 7.57 (2H, bd), 7.49 (1H, bd), 7.57 (2H, bd), 7.49 (1H, bd), 7.57 (2H, bd), 7.49 (1H, bd), 7.57 (2H, bd), 7.57

Hz), 7.43 (1H, d,  ${}^{3}J = 5.7$  Hz), 6.93 (2H, bd), 2.87 (2H, m), 2.65 (5H, m), 2.47 (3H,s), 2.46 (3H, s), 2.78 (3H, s), 1.83-1.67 (4H, m), 1.45-1.23 (24H, m), 0.87 (6H, m) **FT-IR (KBr, cm**<sup>-1</sup>): 2924, 2853, 2101, 1715, 1616, 1507, 1465 **MALDI-TOF**: m/z: Calcd for: 914.3724 [M-NCS]<sup>+</sup>, found: 914.3723 [M-NCS]<sup>+</sup>,  $\Delta$ = 0.1 ppm.

#### Compound RuACAC:

Compound 53 (0.056 mmol, 52 mg) and molybdenum hexacarbonyl (0.17 mmol, 44 mg) were heated to reflux in a mixture of acetonitrile and water (8 mL, 3/1) for 3 h under argon atmosphere. Acetonitrile was then removed under vacuum and dichloromethane was added. The aqueous layer was extracted and the combined organic layers were washed with water. Dichloromethane was dried on Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under vacuum.



55

56

atmosphere, by heating (50 °C) in a solution of ethanol and water (7 RuACAC <sup>Cgr119</sup> mL, 2/1) in presence of hydrated oxalic acid (0.24 mmol, 30 mg). Ethanol was then removed and dichloromethane was added. The organic phase was washed with

The crude was converted into **RuACAC**, under argon

water and concentrated. The crude was solubilized in a few mL of acetone and precipitated with cold water. The solid was filtered on Millipore, washed with water and a mixture of water and methanol (0.051 mmol, 91%). Further purification was realized with sephadex LH-20 column eluted with tetrahydrofuran.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, THF-d8):  $\delta_{\rm H} = 17.15$  (1H, s), 17.01 (1H, s), 9.60 (1H, bd), 9.36 (1H, bd), 8.35 (4H, m), 7.60 (4H, m), 7.03 (1H, bd), 6.97 (1H, bd), 2.89 (2H, m), 2.66 (2H, m), 2.11 (6H, s), 1.86 (6H, s), 1.65-1.26 (28H, m), 0.87 (6H, m) FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2924, 2853, 2101, 1723, 1615, 1477 MALDI-TOF: m/z: Calcd for: 920.3717 [M-NCS]<sup>+</sup>, found: 920.3707 [M-NCS]<sup>+</sup>,  $\Delta$ = 1.1 ppm.

#### Compound **55**:

Synthesis adapted from previously published procedure.<sup>34</sup> Yield: 91%

<sup>1</sup>**H** NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\rm H} = 7.18$  (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.1 Hz), 6.87 (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.1 Hz), 4.76 (2H, s), 2.60 (2H, t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz), 1.71 (1H, s), 1.57 (2H, m), 1.30 (6H, m), 0.88 (3H, m) <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\rm c} = 140.5$ , 136.6, 129.3, 124.1, 57.9, 31.8, 31.2, 29.3, 28.4, 22.8, 14.2 MS EI(+): m/z: Colod for: 108 11 [M]<sup>+</sup> found: 108 10, not observed in MAL DI TOE

MS-EI(+): m/z: Calcd for: 198.11 [M]<sup>+</sup>, found: 198.10. not observed in MALDI-TOF.

Compound 56:

Synthesis adapted from previously published procedure<sup>34</sup> Yield: quant.

<sup>1</sup>**H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta_{\rm H} = 7.22$  (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz), 6.85 (1H, d, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz), 4.77 (2H, s), 2.61 (2H, t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz), 1.61 (2H, m), 1.30 (6H, m), 0.89 (3H, m)

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_c = 142.7$ , 132.8, 129.2, 125.3, 38.8, 31.8, 30.7, 29.3, 28.4, 22.7, 14.2.

#### Compound 57:

Synthesis adapted from previously published procedure.<sup>34</sup> Yield: 87%  $\begin{array}{c}
C_{6}H_{13}\\
S\\
0^{-P}-OEt\\
57 OEt
\end{array}$ 

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\rm H} = 7.10$  (1H, dd, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz, <sup>5</sup>J = 2.6 Hz), 6.83 (1H, bd, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz), 4.05 (4H, m), 3.29 (2H, d, <sup>2</sup>J= 20.8 Hz), 2.55 (2H, m), 1.56 (2H, m), 1.29-1.25 (12H, m), 0.88 (3H, m) <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\rm c} = 140.9$ (d), 128.6(d), 125.8(d), 123.3(d), 62.4(d), 31.9, 30.6,

29.4, 28.5, 27.2, 25.7, 22.7, 16.5(d), 14.2

**MALDI-TOF**: m/z: Calcd for: 319.1491  $[M+H]^+$ , found: 319.1494  $[M+H)]^+$ ,  $\Delta = 0.9$  ppm.

#### Compound 58:

A solution of *N*-bromosuccinimide (1.75 mmol, 311 mg) in dry dimethylformamide (3.5 mL) was slowly poured drop by drop in a solution of compound **57** (1.59 mmol, 505 mg), solubilized in dry dimethylformamide (3.5 mL) under argon atmosphere. The mixture was shielded from light and stirred



at room temperature for one night. The mixture was then diluted with a large amount of water and the product was extracted twice with dichloromethane. The organic layer was washed three times with water, dried with  $Na_2SO_4$ , filtered and concentrated to give **58** as a very pure redbrown oil (1.41 mmol, 84%).

<sup>1</sup>**H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta_{\rm H} = 6.78$  (1H, s), 4.07 (4H, m), 3.20 (2H, d, <sup>2</sup>J = 20.7 Hz), 2.47 (2H, m), 1.51 (2H, m), 1.31-1.26 (12H, m), 0.87 (3H, m)

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_c = 141.5(d)$ , 131.3, 127.5(d), 109.7(d), 62.6(d), 31.8, 30.4, 29.2, 28.4, 27.4, 25.4, 22.7, 16.6(d), 14.2

**MALDI-TOF**: m/z: Calcd for: 419.0416 [M+Na]<sup>+</sup>, found: 419.0409 [M+Na]<sup>+</sup>, Δ= 1.7 ppm.

Compound **59** (adapted from previously published procedure)<sup>35</sup>:

To a suspension of sodium hydroxide (60%, in mineral oil) (3.14 mmol, 126 mg) in dry THF (4.5 mL) a solution of **58** (1.26 mmol, 500 mg) in THF (3 mL), was slowly dropped under argon

Br S NO<sub>2</sub>

atmosphere. After 10 min, a solution of nitrobenzaldehyde (1.26 mmol, 190 mg) in THF (4 mL) was added and the mixture heated to 50 °C for 15 min and then refluxed during 5 more hours. The cooled mixture was poured in ice cold water and the aqueous layer was extracted with diethyl ether until the yellow coloration was transferred into the organic layer. The combined layers were washed with water, dried on Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under vaccum. The orange crude was purified on silicagel column chromatography eluted with a mixture of dichloromethane and petroleum spirit (5/5) to afford the title product (**59**) as an orange solid (0.76 mmol, 60%).

<sup>1</sup>**H** NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\rm H} = 8.19$  (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz), 7.54 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz), 7.29 (1H, d, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz), 6.85 (1H, s), 6.73 (1H, d, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz), 2.65 (2H, t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz), 1.58 (2H, m), 1.32 (6H, m), 0.88 (3H, m)

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_c = 146.6, 143.9, 143.6, 137.1, 132.9, 126.6, 125.3, 124.3, 123.6,$ 112.4, 31.7, 30.9, 29.8, 29.1, 28.6, 22.7, 14.2

**MS-EI**(+): m/z: Calcd for: 416.02991  $[M]^+$ , found: 416.02903  $[M]^+$ ,  $\Delta = 2.1$  ppm.

#### Compound 60:

Compound 59 (0.68 mmol, 269 mg) was solubilized in a mixture of toluene and methanol (9 and 4 mL, respectively), then dimethylisoxazole-4-boronic acid pinacol ester (0.82 mmol, 183



mg), tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0.068 mmol, 79 mg) and caesium carbonate (1.36 mmol, 445 mg) were added under argon atmosphere. The mixture was then heated to 50 °C for one night. Solvents were removed under vacuum and the brown crude was purified on silicagel column chromatography using a mixture of petroleum spirit and dichloromethane (3/7) to afford an orange oil (0.24 mmol, 35%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\rm H} = 8.22$  (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz), 7.59 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz), 7.40 (1H, d,  ${}^{3}J = 15.9$  Hz), 6.88 (1H, d,  ${}^{3}J = 15.9$  Hz), 6.81 (1H, s), 2.73 (2H, t,  ${}^{3}J = 7.8$  Hz), 2.56 (3H, s), 2.40 (3H, s), 1.65 (2H, m), 1.35-1.27 (6H, m), 0.90 (3H, m) <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_c = 171.8$ , 166.1, 158.5, 146.7, 144.1, 143.9, 135.4, 130.8, 128.9, 126.6, 125.3, 124.4, 124.1, 31.8, 31.2, 29.2, 28.7, 22.8, 14.2, 12.5, 11.6

**MALDI-TOF**: m/z: Calcd for: 410.1659  $[M]^+$ , found: 410.1642  $[M]^+$ ,  $\Delta = 4.1$  ppm.

#### Compound ACAC-PP:

Compound 60 (0.088 mmol, 36 mg) and molybdenum hexacarbonyl (0.044 mmol, 12 mg) were heated to reflux in a solution of acetonitrile and water (2 mL, 3/1) for 3 h under argon atmosphere. Acetonitrile was removed under vacuum,



ACAC-PP

then diethylether and water were added. The aqueous layer was extracted with diethylether and the combined organic layers were washed with water and a diluted solution of hydrochloric acid (< 0.1 N). The obtained red solution was dried on Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under vacuum. At this step of the synthesis, NMR spectra revealed a clean mixture of corresponding cetoenamine and cetoenol compounds.

The red crude was solubilized in a mixture of ethanol and water (3 mL, 1/1), then hydrated oxalic acid (0.18 mmol, 22 mg) was added. The solution was stirred at 50 °C for one night. The major part of the ethanol was then removed under vacuum and dichloromethane was added. The aqueous layer was extracted until the red coloration was totally transferred in the organic layer. Dichloromethane was washed with a diluted solution of NaHCO<sub>3</sub>, water and brine, then dried on Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under vacuum. An orange solid was obtained corresponding to the pure title product (0.061 mmol, 70%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\rm H}$  (100% enol) = 16.85 (1H, s) 8.21 (2H, d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz), 7.58  $(2H, d, {}^{3}J = 8.8 \text{ Hz}), 7.40 (1H, d, {}^{3}J = 15.9 \text{ Hz}), 6.85 (1H, d, {}^{3}J = 15.9 \text{ Hz}), 6.65 (1H, s), 2.71$ (2H, t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz), 2.06 (6H, s), 1.61 (2H, m), 1.32 (6H, m), 0.88 (3H, m)

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_c = 192.5, 146.7, 144.0, 137.6, 137.0, 132.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 124.4, 126.6, 125.3, 126.6, 125.3, 126.6, 125.3, 126.6, 125.3, 126.6, 125.3, 126.6, 125.3, 126.6, 125.3, 126.6, 125.4, 126.6, 125.4, 126.6, 125.4, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6, 126.6,$ 124.3, 107.0, 31.7, 31.0, 29.8, 28.6, 24.2, 22.7, 14.2

**FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>)**: 2924, 2852, 1618, 1589, 1514, 1338

**MALDI-TOF**: m/z: Calcd for: 413.1655  $[M]^+$ , found: 413.1658  $[M]^+$ ,  $\Delta = 0.7$  ppm.

- 1. Nattestad, A.; Mozer, A. J.; Fischer, M. K. R.; Cheng, Y. B.; Mishra, A.; Bauerle, P.; Bach, U., *Nat Mater* **2010**, *9*, 31-35.
- 2. Guo, E. Q.; Ren, P. H.; Zhang, Y. L.; Zhang, H. C.; Yang, W. J., Chem. Commun. 2009, 5859-5861.
- 3. Yu, L.; Muthukumaran, K.; Sazanovich, I. V.; Kirmaier, C.; Hindin, E.; Diers, J. R.; Boyle, P. D.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6629-6647.
- 4. Chang, Y.-C.; Wang, C.-L.; Pan, T.-Y.; Hong, S.-H.; Lan, C.-M.; Kuo, H.-H.; Lo, C.-F.; Hsu, H.-Y.; Lin, C.-Y.; Diau, E. W.-G., *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8910-8912.
- 5. Manickam, M.; Cooke, G.; Kumar, S.; Ashton, P. R.; Preece, J. A.; Spencer, N., *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2003**, *397*, 99-116.
- 6. Zhang, G.; Liu, K.; Li, Y.; Yang, M., Polym. Int. 2009, 58, 665-673.
- 7. Palai, A. K.; Mishra, S. P.; Kumar, A.; Srivastava, R.; Kamalasanan, M. N.; patri, M., *Eur. Polym. J.* 2010, *46*, 1940-1951.
- 8. Qu, S.; Wu, W.; Hua, J.; Kong, C.; Long, Y.; Tian, H., J. Phys. Chem. C 2010, 114, 1343-1349.
- 9. Sazanovich, I. V.; Balakumar, A.; Muthukumaran, K.; Hindin, E.; Kirmaier, C.; Diers, J. R.; Lindsey, J. S.; Bocian, D. F.; Holten, D., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6616-6628.
- Liddell, P. A.; Gervaldo, M.; Bridgewater, J. W.; Keirstead, A. E.; Lin, S.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D., *Chem. Mater.* 2007, 20, 135-142.
- 11. Yasuda, T.; Shimizu, T.; Liu, F.; Ungar, G.; Kato, T., J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 13437-13444.
- 12. Shen, D.-M.; Liu, C.; Chen, X.-G.; Chen, Q.-Y., J. Org. Chem. 2008, 74, 206-211.
- 13. Tomasulo, M.; Sortino, S.; Raymo, F. M., J. Org. Chem. 2008, 73, 118-126.
- 14. Yum, J.-H.; Walter, P.; Huber, S.; Rentsch, D.; Geiger, T.; Nueesch, F.; De, A. F.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10320-10321.
- Burghart, A.; Kim, H.; Welch, M. B.; Thoresen, L. H.; Reibenspies, J.; Burgess, K.; Bergstroem, F.; Johansson, L. B. A., *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7813-7819.
- 16. Singh-Rachford, T. N.; Haefele, A.; Ziessel, R.; Castellano, F. N., J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 16164-16165.
- 17. Lindsey, J. S.; Prathapan, S.; Johnson, T. E.; Wagner, R. W., *Tetrahedron* 1994, 50, 8941-8968.
- 18. Lee, C.-H.; S. Lindsey, J., *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11427-11440.
- 19. Thorand, S.; Krause, N., J. Org. Chem. **1998**, 63, 8551-8553.
- 20. Lysenko, A. B.; Malinovskii, V. L.; Padmaja, K.; Wei, L.; Diers, J. R.; Bocian, D. F.; Lindsey, J. S., *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2005**, *09*, 491-508.
- 21. Li, J.; Ambroise, A.; Yang, S. I.; Diers, J. R.; Seth, J.; Wack, C. R.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8927-8940.
- 22. Casaschi, A.; Grigg, R.; Sansano, J. M., *Tetrahedron* **2001**, *57*, 607-615.
- 23. Fuller, M. J.; Wasielewski, M. R., J. Phys. Chem. B 2001, 105, 7216-7219.
- 24. Tomizaki, K.-y.; Thamyongkit, P.; Loewe, R. S.; Lindsey, J. S., *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1191-1207.
- 25. Morandeira, A.; Fortage, J.; Edvinsson, T.; Le Pleux, L.; Blart, E.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarstrom, L.; Odobel, F., *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1721-1728.
- 26. Nolde, F.; Pisula, W.; Müller, S.; Kohl, C.; Müllen, K., Chem. Mater. 2006, 18, 3715-3725.
- 27. Tanaka, S.; Tamba, S.; Tanaka, D.; Sugie, A.; Mori, A., J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 16734-16737.
- 28. Higuchi, H.; Ishikura, T.; Mori, K.; Takayama, Y.; Yamamoto, K.; Tani, K.; Miyabayashi, K.; Miyake, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 889-906.
- 29. Staats, H.; Eggers, F.; Haß, O.; Fahrenkrug, F.; Matthey, J.; Lüning, U.; Lützen, A., *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *28*, 4777-4792.
- 30. Lee, S. K.; Cho, J. M.; Goo, Y.; Shin, W. S.; Lee, J.-C.; Lee, W.-H.; Kang, I.-N.; Shim, H.-K.; Moon, S.-J., *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1791-1793.
- 31. Myahkostupov, M.; Castellano, F. N., *Inorg. Chem.* 2011, 50, 9714-9727.
- 32. Engstrom, K. M.; Baize, A. L.; Franczyk, T. S.; Kallemeyn, J. M.; Mulhern, M. M.; Rickert, R. C.; Wagaw, S., *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3849-3855.
- 33. Das, J. P.; Roy, S., J. Org. Chem. 2002, 67, 7861-7864.
- 34. Zhang, C.; Matos, T.; Li, R.; Sun, S.-S.; Lewis, J. E.; Zhang, J.; Jiang, X., Polym. Chem. 2010, 1, 663-669.
- 35. Jiang, X.; Yang, X.; Zhao, C.; Jin, K.; Sun, L., J. Phys. Chem. C 2007, 111, 9595-9602.

## Résumé

L'objectif de cette thèse était d'apporter une contribution aux développements de cellules photovoltaïques hybrides fondées sur l'emploi de colorants et de semi-conducteurs de type n (SCn, TiO<sub>2</sub> et ZnO) et de type p (SCp, NiO). Dans ce contexte, ces recherches ont porté sur la synthèse, l'étude physico-chimique et photovoltaïque de sensibilisateurs innovants.

Deux stratégies fondées sur la synthèse de colorants panchromatiques ont été développées afin de maximiser la collecte des photons du spectre solaire et d'augmenter ainsi le photocourant débité par les cellules. Ainsi, une porphyrine de zinc (PZn) et un dicétopyrrolopyrrole (DPP), aux absorptions complémentaires, ont d'abord été fusionnés en un seul colorant panchromatique. La seconde approche utilise une cascade excitonique entre des antennes et un colorant absorbant dans le proche IR, une squaraine. L'énergie acquise par les antennes est alors transférée à la squaraine qui réalise l'injection de charge dans le SC.

Cette stratégie a ensuite été étendue à la sensibilisation de SCp, les antennes jouant le double rôle de collecteur de lumière et d'accepteur d'électron. L'objectif est à la fois d'accroître la quantité de lumière absorbée tout en diminuant les recombinaisons de charges.

Enfin, l'acétylacétone a été proposée pour remplacer les acides carboxyliques pour immobiliser un colorant sur le ZnO ou le NiO. Son interaction avec ces SCs et les effets électroniques induits ont été étudiés par des mesures physico-chimiques et rationalisés par des calculs quantiques.

Mots-clés : cellule photovoltaïque à colorants, TiO<sub>2</sub>, synthèse organique, porphyrine, dicétopyrrolopyrrole, effet d'antenne, squaraine, NiO, ZnO, acétylacétone

## Abstract

The aim of this thesis was to contribute to the improvement of dye sensitized solar cells, based on the utilisation of organic dyes and inorganic n and p-type semiconductors (SCn, TiO<sub>2</sub>, ZnO, and SCp, NiO). Our researches focused on the synthesis and the examination of physicochemical and photovoltaic properties of innovating sensitizers.

Aiming at harvesting the major part of the solar spectrum to increase the photocurrent produced by the cells, two strategies based on the elaboration of panchromatic dyes have been proposed. On that occasion two dyes, a zinc porphyrin and a diketopyrrolopyrrole, with complementary absorption spectra were combined in one panchromatic dye. Our second approach is based on the development of an excitonic cascade between antenna dyes and an injecting dye, a squaraine, specialized in the collection of the near IR photons. The energy harvested by the antennas is transferred to the squaraine which then injects electrons within the conduction band of the SC.

Then we extended this strategy to the sensitization of SCp where antennas acted both as light harvester and electron acceptor. The objective was to increase light harvesting while diminishing interfacial charge recombinations.

Finally the acetylacetone function has been proposed to replace carboxylic acids as anchors for dyes specially designed for ZnO or NiO. Interactions with those SCs and electronic effects were studied by physicochemical measurements and rationalized using quantum calculations.

Keywords: dye sensitized solar cell, TiO<sub>2</sub>, organic synthesis, porphyrin, diketopyrrolopyrrole, antenna effect, squaraine, NiO, ZnO, acetylacetone