

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE 3MPL (Matière, molécules, matériaux en Pays de la Loire)

Année 2014

Matériaux moléculaires pour reproduire le schéma en Z de la photosynthèse et 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*

Ludovic FAVEREAU

Le 26 septembre 2014, devant le jury ci-dessous

Président	Prénom NOM, grade, établissement (le président n'est connu que le jour de la soutenance, ne pas le mettre sur le manuscrit)
Rapporteurs	Frédéric FAGES, Professeur des universités, CNRS/Université d'Aix-Marseille Bernold HASENKNOPF, Professeur des universités, Université Pierre et Marie Curie
Examineurs	Muriel HISSLER, Professeur des universités, Université de Rennes 1 Christophe COUDRET, Chargé de recherche, CNRS/Université de Toulouse Olivier MAURY, Directeur de recherche, CNRS-ENS Lyon-Université Lyon 1

Directeur de thèse : Fabrice ODOBEL, Directeur de recherche, CNRS/Université de Nantes

Co-encadrant de thèse : Errol BLART, Maître de conférences, Université de Nantes

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE 3MPL (Matière, molécules, matériaux en Pays de la Loire)

Année 2014

Matériaux moléculaires pour reproduire le schéma en Z de la photosynthèse et l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques hybrides à colorant

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Chimie Fine
Spécialité : Chimie organique

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Ludovic FAVEREAU

Le 26 septembre 2014, devant le jury ci-dessous

Président	Prénom NOM, grade, établissement (le président n'est connu que le jour de la soutenance, ne pas le mettre sur le manuscrit)
Rapporteurs	Frédéric FAGES, Professeur des universités, CNRS/Université d'Aix-Marseille Bernold HASENKNOPF, Professeur des universités, Université Pierre et Marie Curie
Examineurs	Muriel HISSLER, Professeur des universités, Université de Rennes 1 Christophe COUDRET, Chargé de recherche, CNRS/Université de Toulouse Olivier MAURY, Directeur de recherche, CNRS-ENS Lyon-Université Lyon 1

Directeur de thèse : Fabrice ODOBEL, Directeur de recherche, CNRS/Université de Nantes

Co-encadrant de thèse : Errol BLART, Maître de conférences, Université de Nantes

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au sein du laboratoire CEISAM, à l'Université de Nantes. Je remercie en premier lieu le Docteur Bruno Bujoli, directeur de cette unité, pour m'avoir accueilli pendant ces trois années.

C'est avec une profonde reconnaissance que je remercie mon directeur de thèse, le Docteur Fabrice Odobel, pour m'avoir permis d'intégrer son équipe et donné l'opportunité de travailler sur un sujet de recherche passionnant. Son enthousiasme scientifique, sa disponibilité et la confiance qu'il m'a accordée pendant ces trois années ont grandement contribué à mon épanouissement dans la réalisation de cette thèse.

Je remercie particulièrement mon co-encadrant de thèse, le Docteur Errol Blart, pour les judicieux et précieux conseils qu'il a su me prodiguer tout au long de ces six années. C'est lui qui m'a fait découvrir ce passionnant domaine de recherche bien avant que j'arrive en thèse. Je le remercie aussi pour la bienfaisance dont il sait faire preuve, un vrai mec de « gauche » quoi. Je souhaite également remercier le Docteur Yann Pellegrin pour son encadrement ainsi que pour le temps passé à répondre à mes nombreuses, très nombreuses questions. Je le remercie également pour sa pédagogie et pour l'aide importante qu'il m'a apportée pendant la rédaction de ce manuscrit.

J'adresse mes remerciements aux Professeurs Frédéric Fages et Bernold Hasenknopf pour avoir accepté de juger ce manuscrit et le travail réalisé en tant que rapporteurs. Mes remerciements vont également au Professeur Muriel Hissler ainsi qu'aux Docteurs Christophe Coudret et Olivier Maury pour leur participation en tant qu'examineur lors de la soutenance de cette thèse.

Je tiens également à remercier les différents collaborateurs scientifiques auprès de qui j'ai pu apprendre énormément. Pour l'étude photo-physique des composés, je souhaite remercier l'équipe du Professeur Leif Hammarström de l'Université d'Uppsala (Suède). Je remercie le Professeur Denis Jacquemin (laboratoire CEISAM) pour les nombreux calculs quantiques réalisés, le Docteur Mohammed Boujtita pour le temps passé à m'expliquer l'impédance électrochimique et l'électrochimie en général et le Professeur Guy Louarn pour les clichés AFM.

Je tenais à remercier la région des Pays de la Loire et le CNRS pour avoir financé ces trois années de thèse.

Je remercie amicalement Mathilde Peigné, stagiaire en Master 2, que j'ai eu la chance d'encadrer sur mon sujet de thèse ainsi que les stagiaires d'IUT Quentin Pavic et Céline Lascombes.

Un merci aux anciens doctorants de l'équipe : Clément, Martina, Julien, qui m'ont accueilli au sein de l'équipe. Une pensée particulière s'adresse au docteur Warnan qui fut mon p'tit chef à mes débuts, cela a été un grand honneur d'apprendre à tes côtés et j'espère que nous aurons l'occasion de se croiser en Albion hein! Merci également à mes camarades actuels : Antoine, Florent et Yoan pour la bonne ambiance au sein de l'équipe et pour m'avoir supporté pendant ces quelques années, bon courage à vous, la pérovskite n'a qu'à bien se

tenir !! Je tiens aussi à remercier l'unique Mr Plachat, un vrai plaisir de travailler à tes côtés, un grand merci pour toutes les cellules montées et les nombreux cafés matinaux.

Je salue tous mes autres camarades de doctorat et collègues du laboratoire : Virginie, Julie, Isabelle, Nadine, Yo le poitevin, Romy, Adrien, Nicolas, Renaud, Ugo et tous les autres pour la bonne ambiance et les moments passés en votre compagnie.

Finalement, je souhaite exprimer ma gratitude envers mes amis et mes frères qui m'accompagnent et me soutiennent depuis toujours. Un énorme merci à mes parents ainsi qu'à ma femme Corine et ma fille Héloïse pour leur soutien inconditionnel et leur confiance qu'ils me témoignent de façon démesurée...

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : La conversion naturelle et artificielle de l'énergie solaire en énergie chimique.....	3
I. La photosynthèse naturelle.....	3
1. Principe de fonctionnement et constituants.....	3
a) <i>Les antennes</i>	4
b) <i>Les centres réactionnels P680 et P700</i>	5
c) <i>L'oxydation de l'eau et la réduction du NADP⁺</i>	6
2. Rendement global de la photosynthèse	6
II. Rappels sur la théorie des processus photoinduits.....	7
1. Transfert d'énergie	8
a) <i>Mécanisme de type Dexter</i>	8
b) <i>Mécanisme de type Förster</i>	9
2. Transfert d'électron	9
a) <i>Traitement thermodynamique</i>	10
b) <i>Traitement cinétique : théorie classique</i>	11
c) <i>Traitement cinétique : théorie quantique</i>	13
III. La photosynthèse artificielle	14
1. La Nature comme source d'inspiration.....	14
2. Approche fondée sur une unique séparation photoinduite de charges	15
3. Approche fondée sur deux séparations photoinduites des charges	17
a) <i>Systèmes inorganiques</i>	18
b) <i>Systèmes hybrides</i>	20
c) <i>Systèmes organiques</i>	22
IV. Problématiques du travail de thèse	24
V. Références	25

Chapitre II : L'approche homogène pour mimer le schéma en Z de la photosynthèse	29
I. Introduction : Principe et stratégie	29
1. Principe de fonctionnement.....	29
2. Cahier des charges	31
<i>a) Les Photosystèmes moléculaires PS₁ et PS₂.....</i>	<i>31</i>
<i>b) La chaîne Redox A-D</i>	<i>32</i>
<i>c) L'organisation structurelle des unités les unes par rapport aux autres</i>	<i>32</i>
<i>d) Caractérisations photophysiques</i>	<i>33</i>
3. Choix des unités.....	34
<i>a) Le Photosystème PS₁.....</i>	<i>34</i>
<i>b) Le Photosystème PS₂.....</i>	<i>36</i>
II. La chaîne rédox A-D	39
1. Introduction	39
2. Synthèse de la triade NBI-TAPD-NBI.....	40
3. Caractérisation de la triade NBI-TAPD-NBI	42
<i>a) Spectroscopie d'absorption.....</i>	<i>42</i>
<i>b) Electrochimie</i>	<i>43</i>
<i>c) Spectroscopie d'émission</i>	<i>45</i>
<i>d) Etude Photophysique.....</i>	<i>46</i>
4. Conclusions	47
III. Le PS₁.....	48
1. Introduction	48
2. Synthèse de la dyade TAPD-Ru	48
3. Caractérisation de la dyade TAPD-Ru.....	50
<i>a) Spectroscopie d'absorption.....</i>	<i>50</i>
<i>b) Electrochimie</i>	<i>52</i>
<i>c) Spectroscopie d'émission</i>	<i>54</i>
<i>d) Etude Photophysique.....</i>	<i>54</i>
4. Perspectives.....	55
5. Synthèse de la dyade TAPD-Ru(CO₂Et)	56
6. Caractérisation de la dyade TAPD-Ru(CO₂Et).....	57
<i>a) Spectroscopie d'absorption.....</i>	<i>57</i>
<i>b) Electrochimie</i>	<i>58</i>
<i>c) Spectroscopie d'émission</i>	<i>60</i>
<i>d) Etude Photophysique.....</i>	<i>61</i>
7. Conclusions	62

IV. LE PS₂	63
1. Introduction	63
2. Synthèse de la dyade Bod-eNBI	63
3. Synthèse de la dyade Bod-NBI	65
4. Caractérisation des dyades Bod-NBI et Bod-eNBI	66
<i>a) Spectroscopie d'absorption</i>	66
<i>b) Electrochimie</i>	67
<i>c) Spectroscopie d'émission</i>	69
<i>d) Etude Photophysique</i>	70
5. Conclusions	72
V. La tétrade Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)	72
1. Introduction	72
2. Synthèse de la tétrade Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)	73
3. Caractérisation de la tétrade Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)	78
<i>a) Spectroscopie d'absorption</i>	78
<i>b) Electrochimie</i>	79
<i>c) Spectroscopie d'émission</i>	81
<i>d) Etude Photophysique</i>	83
VI. Conclusions	87
VII. Références	88

Chapitre III : L'approche hybride pour mimer le schéma en Z de la photosynthèse	91
I. Introduction : Principe et stratégie	91
1. Principe de fonctionnement.....	92
2. Cahier des charges	93
<i>a) Les Photosystèmes PS₂ et PS₁</i>	<i>93</i>
<i>b) La chaîne Rédox A-S₁.....</i>	<i>94</i>
<i>c) L'organisation structurelle</i>	<i>94</i>
<i>d) Caractérisation photophysique</i>	<i>95</i>
3. Approches proposées.....	95
II. Un schéma en Z hybride S₂-A-S₁-TiO₂	96
1. Choix des constituants	96
<i>a) Le Photosystème PS₁.....</i>	<i>96</i>
<i>b) Le Photosystème PS₂.....</i>	<i>98</i>
2. Triades cibles : Ru(bpy)₃²⁺-BV²⁺-PZn et Ru(bpy)₂(bpyφ)²⁺-BV²⁺-PZn.....	99
<i>a) Rétrosynthèse</i>	<i>100</i>
3. Synthèse des triades Ru(bpy)₃²⁺-BV²⁺-PZn et Ru(bpy)₂(bpyφ)²⁺-BV²⁺-PZn.....	101
4. Caractérisation des triades Ru(bpy)₃²⁺-BV²⁺-PZn et Ru(bpy)₂(bpyφ)²⁺-BV²⁺-PZn	105
<i>a) Spectroscopie d'absorption.....</i>	<i>105</i>
<i>b) Electrochimie</i>	<i>108</i>
<i>c) Spectroscopie d'émission</i>	<i>109</i>
<i>d) Etude Photophysique.....</i>	<i>113</i>
5. Conclusions	114
III. Un schéma en Z hybride S₂-S₁-TiO₂	115
1. Choix des constituants et principe de fonctionnement	115
2. Synthèse des dyades Ru-Os(dcbpy) et CF₃Ru-Os(dcbpy)	119
3. Caractérisation des dyades Ru-Os(dcbpy) et CF₃Ru-Os(dcbpy)	122
<i>a) Spectroscopie d'absorption.....</i>	<i>122</i>
<i>b) Electrochimie</i>	<i>125</i>
<i>c) Spectroélectrochimie.....</i>	<i>127</i>
<i>d) Spectroscopie d'émission</i>	<i>128</i>
4. Conclusions	132
VI. Références	134

Chapitre IV : Développement de nouveaux colorants dicétopyrrolopyrroles pour les pDSSC 137

I. Introduction sur les cellules photovoltaïques	137
1. Les cellules hybrides à colorant, DSSC	138
a) <i>Présentation</i>	138
b) <i>Description générale et principe de fonctionnement des pDSSC</i>	139
2. Caractérisation des performances photovoltaïques.....	140
a) <i>La courbe intensité/tension</i>	140
b) <i>Le spectre d'action</i>	142
3. Etat de l'art des pDSSC	142
a) <i>Le semi-conducteur</i>	143
b) <i>Le médiateur rédox</i>	143
c) <i>Le colorant</i>	144
II. Objectifs et présentation des sensibilisateurs développés	146
1. Synthèse des sensibilisateurs	148
2. Caractérisation des colorants DPPs	149
a) <i>Spectroscopie d'absorption et calculs TD-DFT</i>	149
b) <i>Spectroscopie d'émission</i>	153
c) <i>Électrochimie</i>	154
3. Etudes Photophysiques	156
4. Etudes Photovoltaïques.....	157
5. Conclusions et perspectives	159
III. Présentation de l'étude	159
1. Etudes Photovoltaïques avec ou sans traitement par spin-coating.....	162
2. Effets et caractérisation de la couche passivante	163
a) <i>Courbes d'intensité/potentiel au noir</i>	163
b) <i>Impédance électrochimique</i>	164
c) <i>Mesures de Mott-Schottky.....</i>	166
d) <i>Microscopie à force atomique.....</i>	167
3. Généralisation de la méthode.....	170
4. Conclusions et perspectives	170
IV. Références	172
Conclusion générale	175
Experimental part	177
General Remarks	177
Fabrication of TiO₂ electrodes for chapter 3 and Dye-Sensitized Solar Cells for chapter 4 .	177

Solar cells charaterization	178
Electrochemical Impedance Spectroscopy experiments	179
Mott-Schottky measurements	179
Synthesis	180
Chapter 2	180
Chapter 3	189
Chapter 4	202
Références	205

Introduction générale

La production d'énergie propre et renouvelable constitue un défi majeur auquel l'humanité devra faire face au cours du 21^{ème} siècle. La consommation énergétique mondiale est actuellement de 16 TW et, avec l'émergence des pays en voie de développement et la croissance de la population mondiale, est susceptible de doubler d'ici 2050^{1,2}. 80% de l'énergie consommée aujourd'hui est issue de la combustion d'énergies fossiles (équitablement répartis entre le pétrole, le charbon et le gaz), qui sont par nature limitées et qui ne pourront donc pas subvenir aux besoins croissants de l'Humanité. En outre, la consommation de ces énergies fossiles engendre le réchauffement climatique, qui est maintenant sans équivoque d'origine anthropogénique. L'augmentation de la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère depuis les années 1950, provoque des changements climatiques désastreux sans précédent tels que l'élévation du niveau de la mer, la récurrence des catastrophes naturelles (cyclones, inondations côtières, etc.) et la fonte des glaciers (exemple du Kilimandjaro).

Il y a donc un intérêt grandissant à développer des ressources énergétiques présentant un bilan carbone le plus faible possible. Parmi toutes les énergies renouvelables disponibles (éolienne, marine, géothermie), l'énergie solaire apporte la solution idéale aux besoins de l'Homme de par son exceptionnelle abondance. En effet, le flux énergétique reçu annuellement par le soleil à la surface de la terre équivaut à environ 100 000 TW, soit approximativement 6000 fois la consommation énergétique actuelle^{2,3}. De plus, cette énergie apparaît inépuisable à l'échelle humaine (temps de vie du soleil estimé à 4,5 milliards d'années). Malheureusement, cette énorme quantité d'énergie nous arrive de manière diffuse et il est indispensable de la convertir en une autre forme d'énergie pour pouvoir exploiter son énorme potentiel. L'électricité apparaît comme un vecteur énergétique intéressant au vue de son importance prise dans notre quotidien et la conversion de l'énergie solaire sous cette forme connaît un développement important par le biais de technologies photovoltaïques. Toutefois, l'énergie solaire est intermittente et le stockage de l'électricité reste pour le moment difficile, forçant la communauté scientifique à explorer d'autres modes de conversion. Un des plus beaux exemples de transformation de l'énergie lumineuse nous est fourni par la Nature avec le processus de la photosynthèse. Ce dernier consiste à convertir l'énergie solaire en énergie chimique sous forme de biomasse, à partir d'eau et de dioxyde de carbone. Ce procédé fournit la quasi-totalité de l'énergie des organismes vivants de la biosphère. Ce processus biologique fondamental représente donc une grande source d'inspiration pour l'Homme pour mettre au point des dispositifs analogues et pérenniser son accès à l'énergie tout en limitant les impacts environnementaux.

Le travail réalisé pendant cette thèse s'inscrit dans ce contexte et porte sur la conception, la synthèse et la caractérisation d'édifices moléculaires ayant pour but la conversion de l'énergie solaire en énergie électrochimique et électrique.

Les deux premiers chapitres décrivent la conception et la synthèse de systèmes moléculaires artificiels en vue de reproduire pour la première fois la fonction du schéma en Z de l'appareil photosynthétique naturel. Pour accomplir cela, notre stratégie s'inspirera directement de celle élaborée par la Nature, où deux photosystèmes distincts collaborent pour générer un fort oxydant et un fort réducteur suite à l'absorption et la conversion de deux photons de la lumière visible.

Le troisième chapitre traite de la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique par les cellules photovoltaïques hybrides à colorant fondées sur l'emploi d'un semi-conducteur de

type p (NiO). En vue d'améliorer les performances de celles-ci par une meilleure compréhension des processus impliqués, de nouveaux colorants organiques ont été synthétisés et testés dans ce type de dispositifs photovoltaïques.

- (1) *Key World Energy Statistics 2012*, www.iea.org, International Energy Agency.
- (2) Lewis, N. S.; Nocera, D. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 15729.
- (3) Barber, J.; Tran, P. D. *Journal of the Royal Society, Interface / the Royal Society* **2013**, *10*, 20120984.

Chapitre I : La conversion naturelle et artificielle de l'énergie solaire en énergie chimique.

Ce chapitre présente la stratégie développée par la Nature pour convertir l'énergie solaire en énergie chimique. Mise en œuvre depuis des milliards d'années, cette transformation repose sur le processus de la photosynthèse, qui est à l'origine de la quasi-totalité de l'énergie des organismes vivants de la biosphère par la production d'oxygène. Ce procédé naturel convertit l'énergie solaire, l'eau et le dioxyde de carbone (CO₂) en molécules organiques à haut contenu énergétique, sous la forme de sucres ou de lipides avec de l'oxygène comme sous-produit (Équation 1).



Équation 1

Cette réaction correspond implicitement à la scission d'une molécule d'eau en oxygène et en hydrogène, incorporé pour ce dernier au sein de composés organiques afin de faciliter son stockage et sa disponibilité. La Nature a donc développé un moyen efficace de stocker l'énergie solaire, en adéquation totale avec les besoins des êtres vivants puisque l'oxygène produit durant le procédé photosynthétique permet le maintien de la vie sur terre par le processus de respiration. En effet, ce dernier consiste à recombinaison l'hydrogène stocké avec l'oxygène, dans le but de fournir l'énergie métabolique nécessaire au développement des organismes vivants¹. Le bilan carbone résultant de ces deux réactions naturelles est donc globalement nul, mettant en avant l'évolution et l'adaptation remarquables de la Nature pour maintenir un équilibre énergétique parfait.

L'Homme, par la combustion des énergies fossiles, bouscule complètement ce dernier et provoque des conséquences environnementales graves. Aujourd'hui, l'un des enjeux majeurs de la science est de pérenniser l'accès à l'énergie tout en limitant les impacts néfastes sur la planète évoqués précédemment. Pour cela, la communauté scientifique cherche à s'inspirer de la photosynthèse naturelle afin de développer une photosynthèse dite artificielle¹⁻⁵. Le but recherché est le développement d'un système photosynthétique simplifié reprenant les aspects conceptuels du processus biologique pour la photo-production de combustibles à haute valeur ajoutée tel que l'hydrogène, à partir des ressources inépuisables à l'échelle humaine que sont l'eau et l'énergie solaire.

I. La photosynthèse naturelle

Dans la partie qui va suivre, une description moléculaire de la photosynthèse naturelle va être effectuée, en se concentrant sur les points clés, essentiels pour la conversion de l'énergie solaire en énergie chimique.

1. Principe de fonctionnement et constituants

Les organismes phototrophes comme les plantes vertes ou les bactéries photosynthétiques (cyanobactéries, bactéries vertes et pourpres) transforment l'énergie solaire en énergie chimique au sein des thylakoïdes, vésicules incluses dans les chloroplastes. Bien que ces organismes photosynthétiques soient différents, des principes identiques sont en œuvre, à savoir :

- L'absorption de la lumière par des systèmes protéiques appelés antennes et constitués de nombreux pigments moléculaires. Leur rôle est de collecter l'énergie solaire et de la transmettre au centre réactionnel (RC), formé d'un assemblage de chlorophylles, incorporant la paire spéciale (PS). C'est à partir de l'état excité de cette dernière qu'intervient la conversion de l'énergie solaire en un potentiel électrochimique selon un processus appelé transfert d'électron photoinduit, sur lequel nous reviendrons dans la partie suivante.
- La séparation physique des charges photo-produites *via* une chaîne de transferts électroniques pour aboutir à la génération d'un oxydant et d'un réducteur séparés par une grande distance.
- La répétition de ce cycle dans le but de stocker les équivalents rédox indispensables à la réduction de protons et l'oxydation d'une molécule d'eau⁶ (chez les bactéries vertes et pourpres, c'est l'oxydation d'une molécule de sulfure d'hydrogène qui a lieu).
- La catalyse des réactions évoquées ci-avant au niveau de chaque extrémité de l'appareil photosynthétique.

Le procédé de conversion de l'énergie lumineuse des plantes vertes et des algues est le plus abondant sur Terre et repose sur deux photosystèmes naturels nommés **PSII** et **PSI**. Ces deux unités communiquent électroniquement pour réaliser respectivement l'oxydation de l'eau et la réduction de NADP⁺ en NADPH, qui pour ce dernier participera à la fixation du dioxyde de carbone lors du cycle de Calvin⁷. Les principes fondamentaux d'absorption de la lumière et de séparation photoinduite des charges énoncés ci-dessus ont lieu dans chaque photosystème. Puis, les états à charges séparées photogénérées au sein des photosystèmes (**PS**) interagissent entre eux pour aboutir à un fort oxydant et un fort réducteur, localisés respectivement au niveau du **PSII** et du **PSI**. Ces équivalents rédox sont ensuite utilisés dans les réactions catalytiques précédemment énoncées.

a) Les antennes

Entourant le centre réactionnel photosynthétique, les antennes sont formées par des pigments organiques spatialement organisés au sein de protéines transmembranaires⁸. Il en existe deux types, nommés LH-I et LH-II (Light Harvesting complex I et II), fonctionnant de concert pour vectorialiser l'énergie absorbée vers le centre réactionnel (RC pour *reaction center*), Figure 1). Ces chromophores sont majoritairement formés de chlorophylles (Chls *a* et *b*) et de caroténoïdes. Leur nombre important (200 par photosystème) augmente la probabilité d'excitation photonique des molécules de chlorophylles au sein du centre réactionnel, responsable de la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrochimique⁸. Ce dernier point est particulièrement important puisque plusieurs cycles de séparation photoinduite des charges pourront être réalisés de manière relativement rapide afin d'accumuler les équivalents rédox nécessaires à l'oxydation et la réduction de l'eau. Les antennes participent également aux mécanismes de photo-protection de l'appareil photosynthétique^{2,8}.

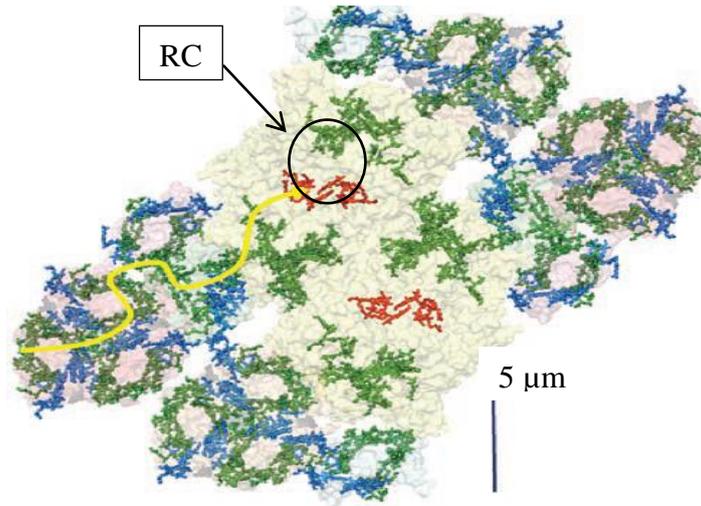


Figure 1 : Représentation schématique de la structure des antennes au niveau du **PSII** des plantes vertes⁹. Les LHCs sont représentés en rose clair avec les Chls *a* et *b* respectivement en vert et bleu. Par souci de clarté, les caroténoïdes sont omis. L'énergie lumineuse absorbée par ces derniers ainsi que les Chls *b* est transférée aux Chls *a* en 1 picoseconde qui conduit cette énergie au RC (en rouge) en quelques picosecondes (flèche jaune)^{3,9,10}.

b) Les centres réactionnels P680 et P700

Les centres réactionnels des **PSI** et **PSII**, nommés respectivement P700 et P680, sont constitués d'un assemblage de chlorophylles. Ils vont réaliser la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrochimique par un processus appelé transfert d'électron photoinduit. Formés par transfert d'énergie au sein des antennes, les états excités des chlorophylles des **PS**, représentés ici par P700* et P680*, vont être chacun en mesure de transférer un électron aux accepteurs électroniques situés à leur proximité : une molécule de chlorophylle *a*, nommé accepteur A₀ pour le P700*¹¹ et une phéophytine (**pheo**) pour le P680* (Figure 2).

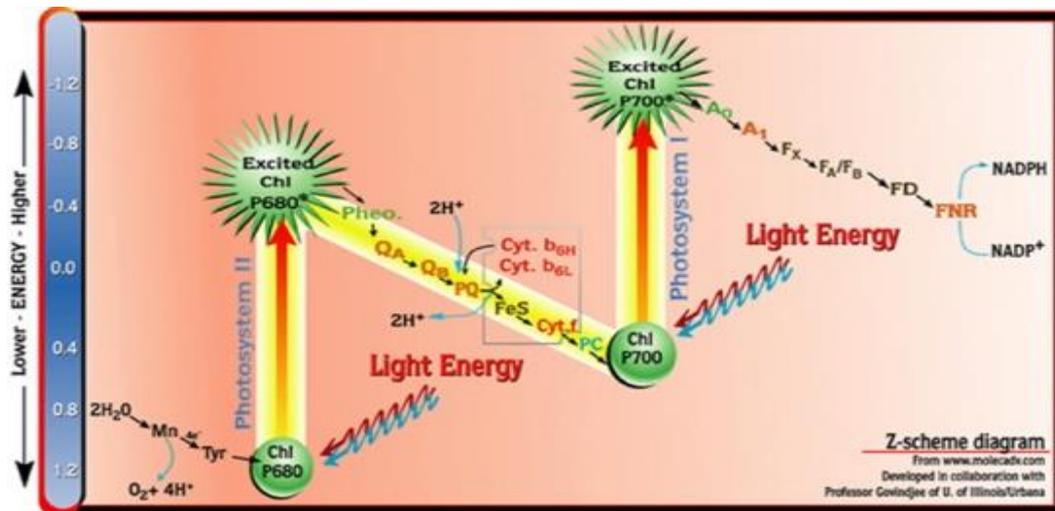


Figure 2 : Représentation du Schéma en Z de la photosynthèse naturelle^{5,12}. Ce terme regroupe une suite d'étape au sein du processus photosynthétique constituée par : l'absorption de la lumière, la conversion de cette dernière en potentiel électrochimique et la génération d'un état à charges séparées de haut contenu énergétique (voir texte).

Le premier état à charges séparées de chaque **PS**, P680⁺-Pheo⁻ et P700⁺-A₀⁻, évolue alors rapidement selon un gradient de potentiels d'oxydoréduction pour éloigner les charges photo-produites, dans le but d'éviter la recombinaison de ces états thermodynamiquement instables :

- Au sein du **PSII**, l'électron excédentaire de la phéophytine est rapidement transféré aux quinones **Q_A** puis **Q_B** pour, *in fine*, se retrouver sur la plastocyanine **PC** à proximité du **PSI** *via* le complexe cytochrome b6f (**Cyt. f** et **Cytb₆** pour les cytochromes f et b₆; **FeS** pour la protéine Fer-Soufre de Rieske). Le P680⁺ est lui régénéré par transfert d'électron, couplé à un transfert de proton (PCET), effectué par le complexe de formation de l'oxygène OEC (Oxygen Evolving Center)^{1,13,14}. Ce complexe fait premièrement intervenir un couple formé d'un résidu tyrozine **tyr** et d'un résidu histidine voisin, qui oxyde finalement les ions manganèse (**Mn**) du cluster Mn₄Ca, responsable de l'oxydation de l'eau en oxygène (Figure 2).
- Au sein du **PSI**, l'électron situé sur l'accepteur **A₀** migre lui sur la phylloquinone, **A₁**, puis est transféré à la ferredoxine NADP Reductase, **FNR**, *via* trois centres Fer-Soufre (**F_X**, **F_A**, et **F_B**) et la ferredoxine **FD** (Figure 2)¹¹.

L'ensemble de ces transferts électroniques permet d'aboutir à deux états à charges séparées finaux : OEC⁺-PC⁻ et P700⁺-FNR⁻ qui évoluent vers la formation d'un unique état : OEC⁺-FNR⁻ suite à la régénération de l'état initial du **P700** par l'électron situé sur la plastocyanine. Ce nouvel état à charges séparées est constitué d'un puissant oxydant, E_{Ox} (OEC⁺/OEC) ~ 1,00 V *vs.* NHE, ainsi que d'un réducteur significatif, E_{Red} (FNR/FNR⁻) = -0,45 V *vs.* NHE, séparés par une grande distance pour fortement limiter la faisabilité d'une réaction de recombinaison entre ces deux équivalents rédox. Les étapes amenant à la réalisation d'un tel état à charges séparées sont regroupées au sein du processus appelé **le schéma en Z**. Ce terme désigne l'absorption de la lumière, la conversion de cette dernière en potentiel électrochimique et la génération d'un état à charges séparées de haut contenu énergétique par coopération électronique des **PS₁** et **PS₂** (Figure 2).

Il est important de noter que le rendement quantique de tous ces transferts électroniques est proche de l'unité. Les raisons d'une telle efficacité résident dans l'optimisation de plusieurs paramètres : l'organisation moléculaire spatiale, les forces motrices de chaque transfert électronique et les compétitions cinétiques entre les transferts d'électron successifs pour éloigner les charges et les réactions inverses de recombinaison³. Un point intéressant à mettre en lumière est la coopération des deux photosystèmes pour aboutir à un temps de vie largement supérieur à la seconde de l'état à charges séparés OEC⁺-FNR⁻, conférant ainsi au processus global la possibilité de se répéter plusieurs fois pour fournir le nombre d'équivalents rédox nécessaires à l'oxydation de l'eau et la réduction du NADP⁺. Le schéma en Z naturel est donc une stratégie pertinente pour former une paire rédox à haut contenu énergétique ($\Delta E = \sim 1,7$ eV) à l'aide de deux photons du visible de faible énergie ($\sim 1,8$ eV). De plus, il offre une stabilisation de ces charges durant un temps important, compatible au déroulement de réactions rédox multiélectroniques.

c) L'oxydation de l'eau et la réduction du NADP⁺

La stratégie mise au point à travers le schéma en Z, c'est-à-dire la génération d'un haut contenu énergétique sur une longue durée de vie, permet l'accumulation et le stockage de 4 lacunes électroniques au niveau du **OEC** et 4 électrons au sein de la **FNR** afin de pouvoir respectivement, oxyder deux molécule d'eau en oxygène (E_{Ox} ~ 0,80 V *vs.* ENH à pH = 7) et réduire deux équivalents de NADP⁺ en NADPH (E_{Red} ~ -0,40 V *vs.* ENH à pH = 7)¹⁵.

2. Rendement global de la photosynthèse

Il est intéressant de discuter brièvement de l'efficacité de la photosynthèse naturelle puisque ce processus représente la source d'inspiration pour la recherche sur la photosynthèse artificielle. Bien que les colorants présents au niveau des antennes possèdent la faculté d'absorber une grande partie de la lumière du visible, seuls les photons d'énergie égale à $\sim 1,8$ eV sont utiles pour le passage à l'état excité des paires spéciales P680 et P700. Les photons de plus haute énergie sont, en partie, dégradés sous forme de chaleur jusqu'à atteindre la quantité d'énergie voulue¹. De plus, il a été mis en avant la nécessité d'absorber deux photons pour réaliser le processus global de la photosynthèse. Le rendement photosynthétique doit également prendre en compte l'énergie perdue lors du nombre important de réactions mises en œuvre pour maintenir l'organisation, le fonctionnement du métabolisme, la reproduction et la survie des organismes photosynthétiques, ce qui diminue l'efficacité maximum de la photosynthèse à 4,5%^{16,17}. Dans les faits, ce rendement se situe en dessous des 1 % en raison de conditions environnementales et climatiques loin d'être optimales (saisons, ensoleillement,...)¹. Associée à l'activité photosynthétique des océans, l'efficacité du processus biologique global mondial avoisine finalement les 0,2%.

Cependant, il est important de préciser que l'objectif visé de la communauté scientifique n'est pas de reproduire toute la photosynthèse naturelle, l'intérêt est de tirer les enseignements relatifs aux premières étapes clés du processus qui présentent un rendement quantique supérieur à 70%⁵. Ces dernières sont fondées sur des procédés photoinduits tels que le transfert d'énergie et le transfert d'électron.

Avant d'aborder les recherches effectuées sur la photosynthèse artificielle, il semble important de revenir de manière succincte sur les théories relatives aux transferts d'électron et d'énergie photoinduits.

II. Rappels sur la théorie des processus photoinduits

La conversion de l'énergie lumineuse au sein de la photosynthèse naturelle est fondée sur deux processus photoinduits nécessitant chacun, l'absorption d'un photon comme étape initiatrice. La formation de l'état excité d'une molécule de chlorophylle par exemple, peut entraîner soit un transfert d'énergie au sein des antennes, soit un transfert d'électron au niveau de la paire spéciale. Pour expliquer simplement ces deux processus, il sera considéré une dyade de type **D-A** constituée par une unité photo-active donneuse d'énergie ou d'électron **D**, ainsi qu'une unité acceptrice d'énergie ou d'électron notée **A**. Ces deux molécules seront reliées ensemble par un connecteur inerte d'un point de vue photochimique et garantissant une faible communication électronique entre les deux unités. L'excitation photonique de **D** provoque son passage à l'état excité, **D***, qui peut alors évoluer selon plusieurs processus de désactivation :

- De type radiative : $\mathbf{D^*-A} \rightarrow \mathbf{D-A} + h\nu$,
- De type non radiative : $\mathbf{D^*-A} \rightarrow \mathbf{D-A} + \text{chaleur}$,
- Par transfert d'énergie : $\mathbf{D^*-A} \rightarrow \mathbf{D-A^*}$
- Par transfert d'électron : $\mathbf{D^*-A} \rightarrow \mathbf{D^+-A^-}$

Les voies de désactivation de **D*** les plus pertinentes en vue de la conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique sont les deux dernières du fait de la non dissipation de l'énergie emmagasinée par **D**. Puisque ces processus ont été largement décrits de manière détaillée dans

la littérature¹⁸⁻²¹, seuls les principes fondamentaux des transferts photoinduits d'énergie et d'électron seront rappelés pour aider à la compréhension de ce manuscrit.

1. Transfert d'énergie

Les deux principaux mécanismes de transfert d'énergie non radiatifs, rencontrés au niveau de systèmes donneur-accepteur, sont dits de Dexter²¹ et de Förster²⁰. Obéissant tous les deux à la règle de conservation de l'énergie (niveau d'énergie de D* supérieur à celui de A*), ces processus se différencient selon le niveau d'interactions électroniques et la distance entre **A** et **D**^{22,23}. Le transfert de type Dexter est qualifié de mécanisme d'échange tandis que le transfert de type Förster obéit à un mécanisme coulombien (Figure 3).

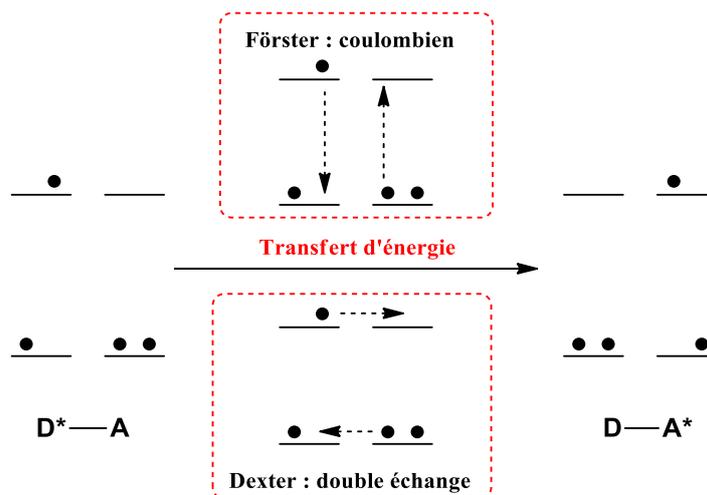


Figure 3 : Représentation schématique des deux mécanismes de transfert d'énergie²².

a) Mécanisme de type Dexter

Comme le montre la figure 3, le transfert de type Dexter procède par un double échange électronique. Les deux transferts concernés ont lieu simultanément avec un transfert d'électron entre la LUMO du donneur à l'état excité D* et celle de l'accepteur **A** en parallèle de celui entre la HOMO de l'accepteur et celle du donneur présentant une lacune électronique résultant de l'excitation. La constante cinétique associée à ce transfert peut être formulée de la manière suivante :

$$k_D = \frac{2H_{DA}^2}{h} \left(\frac{\pi^3}{\lambda RT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT} \right)$$

Équation 2

ΔG^\ddagger est l'énergie d'activation, λ est l'énergie de réorganisation totale du système [**D-A**+solvant] lors du processus (ce terme sera détaillé dans la partie traitant du transfert d'électron photoinduit) et H_{DA} est la matrice des éléments représentant le couplage électronique entre **D** et **A**, diminuant de façon exponentielle avec la distance entre ces deux dernières unités. Elle est décrite selon l'équation suivante :

$$H_{DA} = H_{DA}^0 \exp \left[-\frac{\beta}{2}(r - r_0) \right]$$

Équation 3

H_{DA} est le couplage électronique à la distance r entre le donneur et l'accepteur, H_{DA}^0 est le couplage électronique à la distance de contact r_0 entre le donneur et l'accepteur (r_0 , somme des rayons de van der Waals de **D** et **A**) et β est le coefficient d'atténuation.

Les équations 2 et 3 nous indiquent que la cinétique du transfert d'énergie par le mécanisme de Dexter décroît exponentiellement avec la distance entre **D** et **A**, lui conférant ainsi une valeur considérée comme presque nulle au-delà d'une dizaine d'Ångström. Toutefois, la théorie de ce transfert a été étendue aux cas où le recouvrement orbitalaire du donneur et de l'accepteur s'effectue à travers les liaisons chimiques d'un connecteur conjugué, *via* les orbitales de celui-ci²⁴.

b) Mécanisme de type Förster

Le transfert de type coulombien résulte d'une interaction dipôle-dipôle entre l'état excité du donneur **D** et l'accepteur **A**, à la condition que ces états possèdent la même multiplicité de spin. D^* se comporte comme un dipôle oscillant qui, par résonance avec l'accepteur **A**, se désactive en provoquant l'excitation de ce dernier (Figure 3). La constante cinétique associée à ce transfert peut être formulée de la manière suivante :

$$k_F = 8,8 \times 10^{-25} \left(\frac{\Phi_L J_F K^2}{n^4 \tau_L R_{DA}^6} \right)$$

Équation 4

Φ_L est le rendement quantique de luminescence du donneur sans l'accepteur, τ_L est la durée de vie de l'état excité du donneur (D^*) sans l'accepteur (**A**), « n » est l'indice de réfraction du solvant, R_{DA} est la distance entre **D** et **A**, J_F est l'intégrale de recouvrement spectral entre les spectres d'émission de **D** et d'absorption de **A** et K est le facteur d'orientation des moments dipolaires du donneur et de l'accepteur (en règle générale, le facteur d'orientation K ainsi que la distance R_{DA} sont calculés par le biais de la modélisation moléculaire).

D'après l'équation 4, la constante de vitesse de ce processus est moins dépendante de la distance entre **D** et **A** (k_F proportionnelle à $(1/R_{DA}^6)$) que dans le mécanisme de type Dexter. Le transfert d'énergie selon le processus de type Förster peut alors se faire sur de plus longues distances ($> 15\text{Å}$) et à travers l'espace, ne nécessitant pas de contact physique entre les deux unités impliquées. Un des facteurs principaux gouvernant l'efficacité de ce type de transfert est le recouvrement spectral (J_F) entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur.

Un exemple typique de ce type de ce mécanisme est celui rencontré pour le transfert d'énergie au sein des antennes de l'appareil photosynthétique²⁵.

2. Transfert d'électron

Une deuxième voie possible de désexcitation de l'état excité D^* est le transfert d'électron vers **A**, produisant l'état à charges séparées : $D^+ - A^-$. Pour rappel, il constitue la première étape du

processus de désactivation de l'état excité de la paire spéciale au sein des photosystèmes lors de la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrochimique. Ce transfert d'électron photoinduit met en jeu l'état excité du donneur, possédant des potentiels rédox différents par rapport à ceux de l'état fondamental. En effet, D^* devient à la fois un meilleur oxydant, du fait de la présence d'une lacune électronique sur sa HOMO et un meilleur réducteur, par l'électron promu sur sa LUMO (Figure 3). Ce changement de potentiels ouvre donc la possibilité de réaliser des réactions d'oxydo-réduction thermodynamiquement impossible à l'état fondamental. Lorsque D se trouvera à l'état oxydé suite au transfert photoinduit d'électron, le terme de piégeage oxydatif de l'état excité pourra être employé pour caractériser le processus. À l'inverse, un piégeage réducteur de l'état excité qualifiera la formation de l'état réduit de l'unité photoactive.

a) Traitement thermodynamique

L'approximation des potentiels d'oxydoréduction à l'état excité peut être réalisée à l'aide des équations suivantes^{19,23,26} :

$$E_{Ox}(D^+/D^*) = E_{Ox}(D^+/D) - E_{00}$$

$$E_{Red}(D^+/D^*) = E_{Red}(D/D^-) + E_{00}$$

Équations 5

où E_{00} correspond au niveau d'énergie de l'état excité de D et E_{Ox} et E_{Red} sont respectivement les potentiels d'oxydation et de réduction de D .

L'enthalpie libre de la réaction de transfert d'électron photoinduit peut alors être approchée grâce à l'équation de Rehm-Weller²⁷ :

$$\Delta G_{ET}^0 = E_{Ox}(D^+/D^*) - E_{Red}(A/A^-) + \text{termes correctifs} \quad (\text{en eV})$$

Équation 6

où les termes correctifs se subdivisent en deux éléments :

- Le terme de stabilisation coulombique, lié à l'interaction électrostatique entre les charges (E_{CS}) qui se calcule selon l'Équation 7 :

$$E_{CS} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_S R_{DA}}$$

Équation 7

Avec « e » la charge de l'électron ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C) et ϵ_0 la permittivité du vide ($8,8542 \cdot 10^{-12}$ F.m⁻¹). ϵ_S est la constante diélectrique du milieu où se produit le transfert d'électron photoinduit, R_{DA} est la distance centre à centre entre le donneur et l'accepteur (en Ångström, Å).

- Le terme de correction des potentiels redox (E_{redox}) si le solvant de l'étude électrochimique est différent de celui dans lequel se fait l'étude du transfert d'électron. Ce terme peut se calculer selon l'Équation 8:

$$E_{redox} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{\epsilon_s} \left(\frac{1}{2r_+} + \frac{1}{2r_-} \right) - \frac{1}{\epsilon_r} \left(\frac{1}{2r_+} + \frac{1}{2r_-} \right) \right]$$

Équation 8

Avec ϵ_s la constante diélectrique du solvant où se produit le transfert d'électron photoinduit, ϵ_r la constante diélectrique du solvant où se font les mesures d'électrochimie, r_+ le rayon de D^+ et r_- le rayon de A^- (en Å).

Le calcul de la force motrice du transfert d'électron nous permet de déterminer la faisabilité thermodynamique du processus. Lorsque $\Delta G^0_{ET} < 0$ eV, la réaction sera dite exergonique et thermodynamiquement possible, à l'inverse ($\Delta G^0_{ET} > 0$ eV), la réaction sera qualifiée d'endergonique. Dans un nombre important de cas, le calcul de l'enthalpie libre d'une réaction de transfert photoinduit d'électron se fait avec l'équation de Rehm-Weller simplifiée où le terme de stabilisation coulombique est négligé.

b) Traitement cinétique : théorie classique

D'un point de vue cinétique, le transfert d'électron photoinduit entre deux unités présentant une interaction électronique faible, transfert d'électron dit non adiabatique, peut-être traité au moyen de la théorie classique du transfert d'électron développée par Marcus²⁸. Cette dernière permet de relier l'enthalpie libre de la réaction du transfert d'électron à la cinétique du processus par l'équation suivante (Équation 9) :

$$k_{ET} = \left(\frac{2\pi}{h} \right) H_{DA}^2 \left(\frac{1}{4\pi RT} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\pi RT} \right]$$

Équation 9

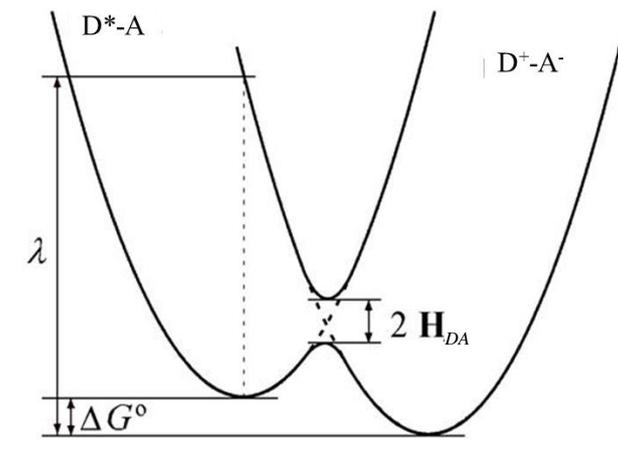


Figure 4 : Représentation des courbes d'énergie potentielle des systèmes D^*-A et D^+-A^- en fonction des coordonnées nucléaires des espèces et indication des différents paramètres relatifs au transfert d'électron : $D^*-A \rightarrow D^+-A^-$.

La réaction de transfert électronique est généralement illustrée par la représentation des courbes d'énergie potentielle des systèmes D^*-A et D^+-A^- en fonction des coordonnées nu-

cléaires des espèces. Le transfert d'électron s'effectue lorsque le système se trouve au point d'intersection des courbes (Figure 4).

H_{DA} reflète la communication électronique existant entre les deux unités **A** et **D** (Équation 3).

λ est l'énergie totale de réorganisation du système D-A et se subdivise en deux termes (Équation 10):

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_s$$

Équation 10

λ_i est l'énergie de réorganisation interne, correspondant à l'énergie mise en jeu lors de la modification structurale de la molécule (longueur et angles de liaison) durant le processus de séparation des charges : $D^*-A \rightarrow D^+-A^-$.

λ_s est l'énergie de réorganisation externe, correspondant à l'énergie nécessaire à la modification de la couche externe des molécules de solvant autour de **D** et **A** suite au transfert d'électron (réorientation des molécules de solvant considérées comme des dipôles). λ_s peut être déterminée à partir du modèle du « continuum diélectrique » pour un solvant (Équation 11). Ce modèle suppose que le donneur et l'accepteur sont des sphères de rayons R_A et R_D situées à une distance R_{AD} l'une de l'autre (de centre à centre). En considérant donc que ϵ_{op} et ϵ_s sont respectivement les constantes optique et diélectrique statique du solvant considéré, Marcus a démontré que λ_s pouvait s'exprimer ainsi :

$$\lambda_s = (\Delta e)^2 \left(\frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \left(\frac{1}{2R_D} + \frac{1}{2R_A} - \frac{1}{R_{AD}} \right)$$

Équation 11

La théorie de Marcus permet également de corrélérer l'énergie d'activation (ΔG^\ddagger) à l'enthalpie libre de la réaction (ΔG^0) et à l'énergie de réorganisation totale (λ) du système (Équation 12) :

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda}$$

Équation 12

Cette dernière équation prédit que, pour une série de transferts électroniques au sein de plusieurs dyades **D-A** possédant le même H_{DA} et la même λ , le tracé de $\log(k_{t.él})$ en fonction de ΔG^0 arbore une forme parabolique permettant la distinction de deux régions :

- Une « **région normale** » de Marcus où la vitesse du transfert électronique croît avec l'augmentation de la force motrice ΔG^0 (lorsque $|\Delta G^0| < \lambda$, Figure 5).
- Une « **région inverse** » de Marcus où la cinétique du transfert électronique diminue avec l'augmentation de l'enthalpie libre de la réaction de transfert d'électron (lorsque $|\Delta G^0| > \lambda$, Figure 5). L'existence de cette région inverse a été prouvée expérimentalement²⁹ et permet d'obtenir des cinétiques de recombinaison des charges plus lentes que celles de séparation photoinduite, en maximisant l'enthalpie libre pour le processus de retour à l'état fondamental. L'exemple ty-

pique de l'utilisation de cette région inverse est rencontré au niveau de la photosynthèse lors des cascades rédox employées par les **PS** suite aux séparations photoinduites des charges réalisées au niveau des centres réactionnels³ (Figure 2).

Lorsque $\Delta G^0 = -\lambda$, l'énergie d'activation nécessaire à la réaction de transfert d'électron est nulle et la courbe d'énergie potentielle du produit D^+-A^- croise celle du réactif D^*-A en son minimum (Figure 5). Le système est dans une configuration idéale pour réaliser un transfert d'électron qui devient indépendant de la température.

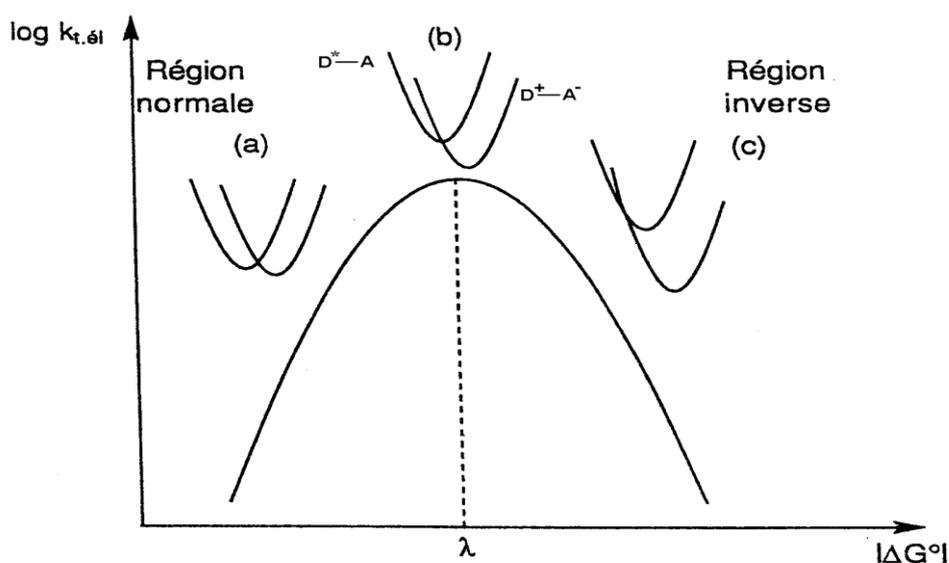


Figure 5 : Représentation de la courbe parabolique du logarithme de la constante de vitesse associée au transfert d'électron : $D^*-A \rightarrow D^+-A^-$ en fonction de l'enthalpie libre de la réaction^{19,23}.

c) Traitement cinétique : théorie quantique

Du point de vue de la mécanique quantique, les processus de séparation photoinduite des charges et de recombinaison correspondant sont vus comme des transitions non radiatives entre deux états électroniques, assimilés à D^*-A et D^+-A^- et interagissant très peu l'un avec l'autre (limite non adiabatique^{18,19}). La constante de vitesse peut être alors déterminée par l'équation suivante (Équation 13) :

$$k_{ET} = \left(\frac{4\pi^2}{h} \right) H_D^2 \times FC$$

Équation 13

h est la constante de Planck et FC est le terme de Franck-Condon, égal à la somme des produits des intégrales de recouvrement des fonctions d'onde de vibration et de solvation des réactifs avec celles des produits, pondérée par les facteurs de Boltzmann¹⁸.

Deux mécanismes peuvent alors être considérés en fonction de la distance entre **D** et **A** et du rôle du connecteur :

- Pour des courtes distances entre **D** et **A**, les orbitales du donneur et de l'accepteur interagissent faiblement ($S_{DA} \neq 0$) et l'électron peut-être directement transféré de l'état excité D^* à **A**. Il s'agit du transfert d'électron par saut, appelé « hopping » en

anglais^{19,23,28}, où la constante de vitesse (k_{ET}) du transfert d'électron décroît exponentiellement avec l'enthalpie libre de la réaction (ΔG_{ET}) (Équation 14).

$$k_{ET} \propto \exp\left(-\frac{\Delta G_{ET}}{kT}\right)$$

Équation 14

- Pour des systèmes **D-L-A** où les orbitales du donneur et de l'accepteur n'interagissent pas ($S_{DA} = 0$), il peut subsister un recouvrement non nul entre les orbitales du connecteur (L) et du donneur ($S_{DL} \neq 0$) ainsi qu'entre celles du connecteur et de l'accepteur ($S_{LA} \neq 0$), conduisant indirectement à une communication électronique entre le donneur et l'accepteur. Le transfert d'électron se fait en une seule étape de **D** vers **A** selon un mécanisme appelé « superéchange » sans création de l'état intermédiaire **D⁺-L⁻-A**. Il est important de noter que lors de ce processus, l'électron ne saute pas de **D** vers L, puis de L vers **A** comme dans le mécanisme de hopping. La constante de vitesse du transfert électronique (k_{ET}) est inversement proportionnelle au carré de l'écart énergétique (ΔE_{DL}) entre les différents états énergétiques du donneur et du connecteur de la dyade (Équation 15)³⁰.

$$k_{ET} \propto \frac{1}{\Delta E_{ET}^2}$$

Équation 15

III. La photosynthèse artificielle

1. La Nature comme source d'inspiration

La façon la plus judicieuse de construire des systèmes photosynthétiques artificiels efficaces en vue de produire des combustibles solaires consiste à s'inspirer des concepts développés par la Nature :

- Une absorption efficace de l'énergie lumineuse sur une large gamme de longueur d'ondes et un transfert quantitatif de celle-ci vers un accepteur final unique.
- Une conversion de cette énergie en potentiel électrochimique suivie d'une série de transferts d'électron menant à la formation d'un fort oxydant et d'un fort réducteur séparés par une grande distance et présentant un temps de vie important.
- Une accumulation des équivalents rédox au sein de réservoir de « trous » et d'électrons.
- Une catalyse efficace des réactions d'oxydation de l'eau et de réduction du NADP^+ .

La mise en place de ces principes dans un système artificiel peut être illustrée à l'aide de la figure 6 où les étapes clés du fonctionnement voulu sont récapitulées.

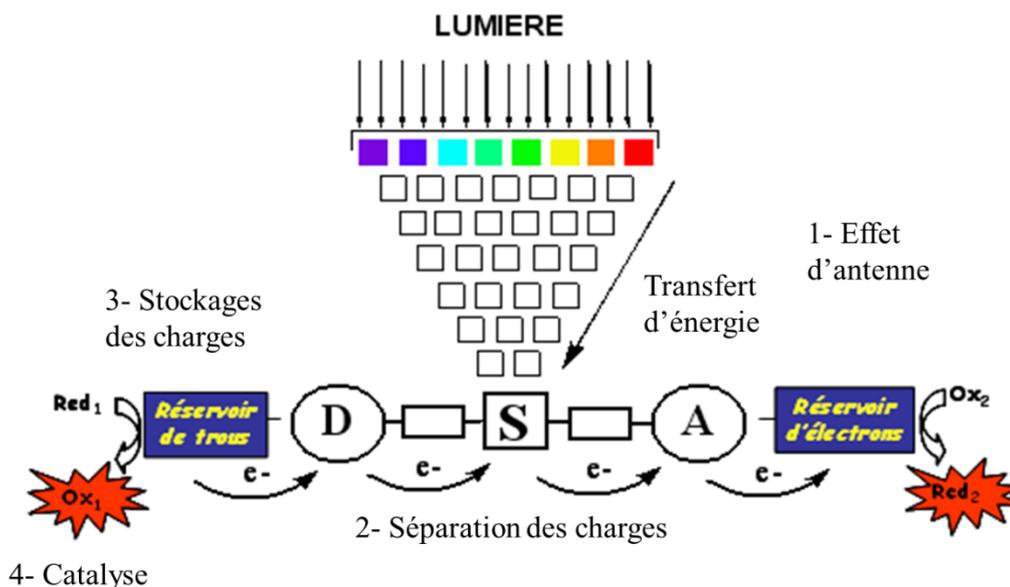


Figure 6 : Représentation schématique d'un système photosynthétique artificiel.

Comme nous l'avons préalablement souligné, l'appareil photosynthétique naturel est un système bien trop complexe pour envisager sa synthèse à l'identique et certainement trop fragile pour être utilisé dans des dispositifs ayant une durée de vie importante (dizaine d'années). L'important défi, auquel est confrontée la communauté scientifique, est de réaliser des modèles simples et performants de chaque tâche énumérée ci-avant et de les inclure dans un même système moléculaire et/ou supramoléculaire capable de produire un vecteur énergétique tel que l'hydrogène, uniquement à l'aide de l'énergie solaire comme source d'activation.

Aujourd'hui, de nombreuses architectures moléculaires se sont révélées performantes pour mimer le système d'antennes naturelles^{3,31,32}. Il en va de même pour la conversion de l'énergie solaire sous la forme d'un état à charges séparées de longue durée de vie^{19,33-37}. L'accumulation d'équivalents rédox a récemment été démontrée au sein de systèmes dits hybrides avec la chimisorption d'un sensibilisateur organique à la surface d'un semi-conducteur^{6,38}. Le développement de catalyseurs moléculaires et inorganiques, réalisant l'oxydation de l'eau en oxygène ou sa réduction en hydrogène, est aussi un domaine de recherche intensif^{1,7,39-50}. Cependant, l'emploi d'agents sacrificiels pour régénérer l'état initial des catalyseurs tels que la triéthanolamine, l'EDTA (acide éthylène diamine tétraacétique) comme donneurs d'électron^{6,49}, ou le complexe de cobalt pentaamine comme accepteur d'électron⁵¹, est l'un des facteurs limitants à la fabrication de systèmes photosynthétiques performants. Leur utilisation reflète clairement la difficulté de générer à la fois un fort oxydant et un fort réducteur au sein de la même entité pour réaliser simultanément l'oxydation et la réduction de l'eau.

2. Approche fondée sur une unique séparation photoinduite de charges

La photo-production d'hydrogène et d'oxygène, sans agent sacrificiel et à partir d'une solution aqueuse, a été démontrée pour la première fois en 1972 par Fujishima et Honda⁵². Le système utilisé incorpore deux électrodes reliées entre elles : une de dioxyde de titane (TiO_2) et une de platine. Sous irradiation UV ($E_{\text{gap}}(\text{TiO}_2) = 3,0 \text{ eV}$), des paires « électron-trou » sont générées au niveau du dioxyde de titane : les lacunes électroniques, dans la bande de valence du TiO_2 , possèdent un potentiel suffisant pour réaliser l'oxydation de l'eau en O_2 tandis que les élec-

trons circulent dans le circuit extérieur et atteignent la cathode de platine où se produit la réduction catalytique de l'eau en hydrogène (Figure 7).

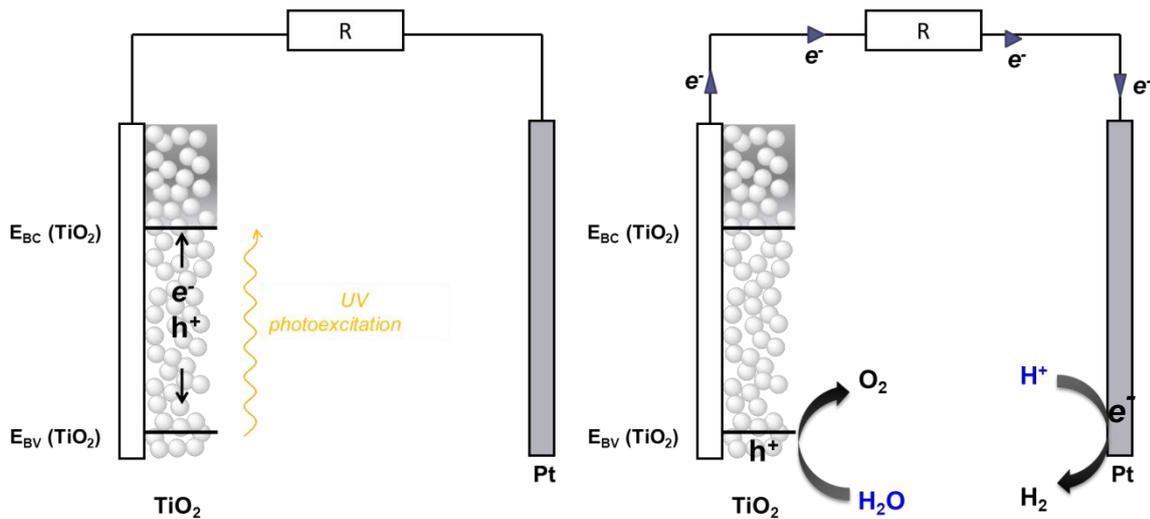


Figure 7 : Représentation schématique du système photo-catalytique développé par Fujishima et Honda⁵².

Cette preuve de concept a créé un véritable engouement pour la recherche de semi-conducteurs ou de sensibilisateurs moléculaires capables de satisfaire les conditions thermodynamiques nécessaires pour réaliser la photo-décomposition complète de l'eau (oxydation et réduction). Pour mener à bien cet objectif, l'adéquation de plusieurs critères est nécessaire :

- La photo-activation du système par la lumière du visible est une condition importante pour réaliser une architecture performante. En effet, les photons compris entre 400 et 800 nm représentent environ 50 % de l'énergie incidente sur Terre contre seulement 4 % pour la lumière UV.
- L'unité responsable de l'absorption lumineuse doit combiner un fort pouvoir oxydant à l'état fondamental et un fort caractère réducteur à l'état excité pour activer simultanément les catalyseurs donneurs et accepteurs d'électron situés à sa proximité (Figure 8). Au vu de la valeur des potentiels d'oxydation et de réduction de l'eau (Figure 8) et en supposant que les deux transferts d'électrons impliqués entre chaque catalyseur et l'unité photo-active nécessitent une enthalpie libre (ΔG) minimale de 0,3 eV, l'énergie d'excitation de l'espèce photo-active doit être supérieur à 1,83 eV, limitant la fraction utile d'énergie solaire aux photons possédant une longueur d'onde inférieure à 677 nm³⁹. De plus, il faut également tenir compte des sur-potentiels pour les réactions d'oxydation et de réduction de l'eau ($\Delta sp \sim 0,2$ eV) qui augmentent finalement l'énergie du photon utile à 2,2 eV, soit une longueur d'onde de 560 nm (Figure 8).

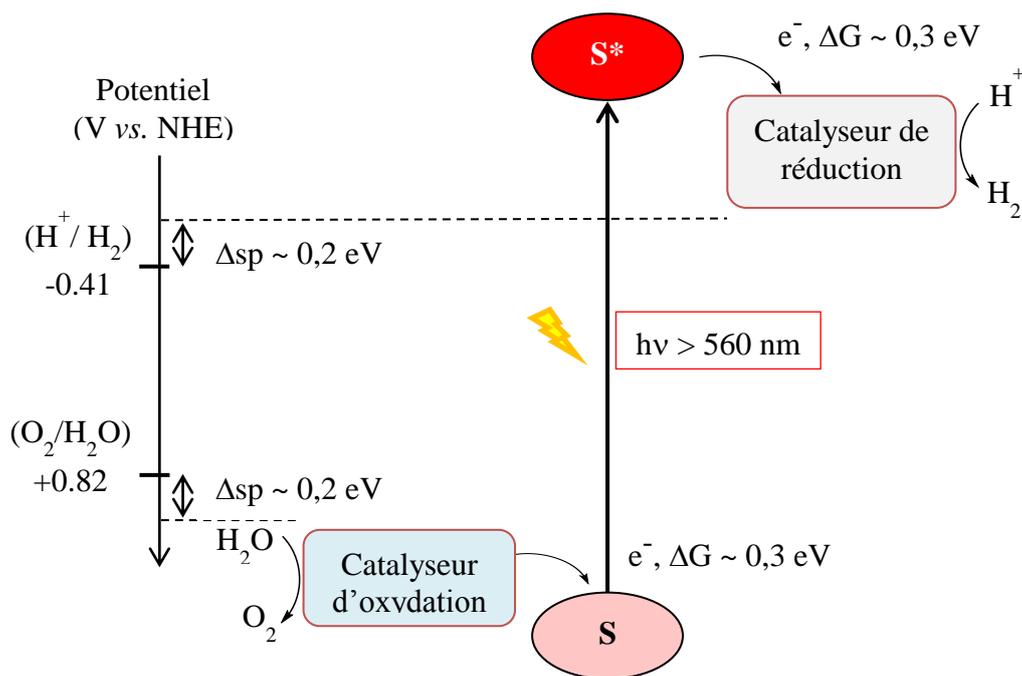


Figure 8 : Représentation des critères thermodynamiques requis pour la photolyse de l'eau en hydrogène et oxygène fondée sur une seule séparation photoinduite des charges (S : Sensibilisateur moléculaire ou semi-conducteur inorganique). ΔG représente l'enthalpie libre nécessaire à l'activation des catalyseurs et Δsp , les surpotentiels des réactions d'oxydo-réduction de l'eau.

Bien que les systèmes fondés sur une unique séparation photoinduite des charges présentent une grande simplicité de mise en œuvre en vue de réaliser la photosynthèse artificielle, les contraintes thermodynamiques que cela représente impactent directement sur la possibilité d'utiliser une grande partie de l'énergie du spectre visible. De plus, il est ardu de trouver des unités photo-actives possédant les potentiels d'oxydation et de réduction requis. En réponse aux difficultés imputables à l'utilisation d'une seule séparation photoinduite de charges, la Nature a développé le schéma en Z, concept que nous avons présenté plutôt (Figure 2). Grâce à cette stratégie, un photon est utilisé pour générer un fort oxydant (P_{680}^+) et un autre pour générer un réducteur significatif (FNR^-), tout en assurant une longue durée de vie de l'état à charges séparées final obtenu OEC^+-FNR^- , permettant la photo-accumulation de plusieurs équivalents rédox. En somme, plutôt que d'employer l'énergie d'un unique photon relativement énergétique pour réaliser la photolyse de l'eau, le schéma en Z laisse entrevoir la possibilité séduisante d'utiliser les énergies combinées de deux photons moins énergétiques. Il semble donc pertinent d'explorer cette stratégie fondée sur la coopération électronique de deux unités photo-actives pour développer des architectures photosynthétiques artificielles.

3. Approche fondée sur deux séparations photoinduites des charges

De façon analogue à l'approche fondée sur une unique séparation photoinduite de charges, celle s'inspirant du schéma en Z doit également aboutir à un fort oxydant et un fort réducteur. Cependant, les exigences thermodynamiques sont beaucoup moins contraignantes car elles sont réparties sur deux sensibilisateurs différents, S_1 et S_2 diminuant de ce fait l'énergie nécessaire pour activer les cycles catalytiques (Figure 9). Dans tout ce qui suit, nous choisissons de différencier les photosystèmes par les chiffres 1 et 2, respectivement pour les systèmes où S_1 est le siège d'un piégeage oxydant et où S_2 est le siège d'un piégeage réducteur. Cette convention respecte les notations **PSI** et **PSII** du photosystème naturel.

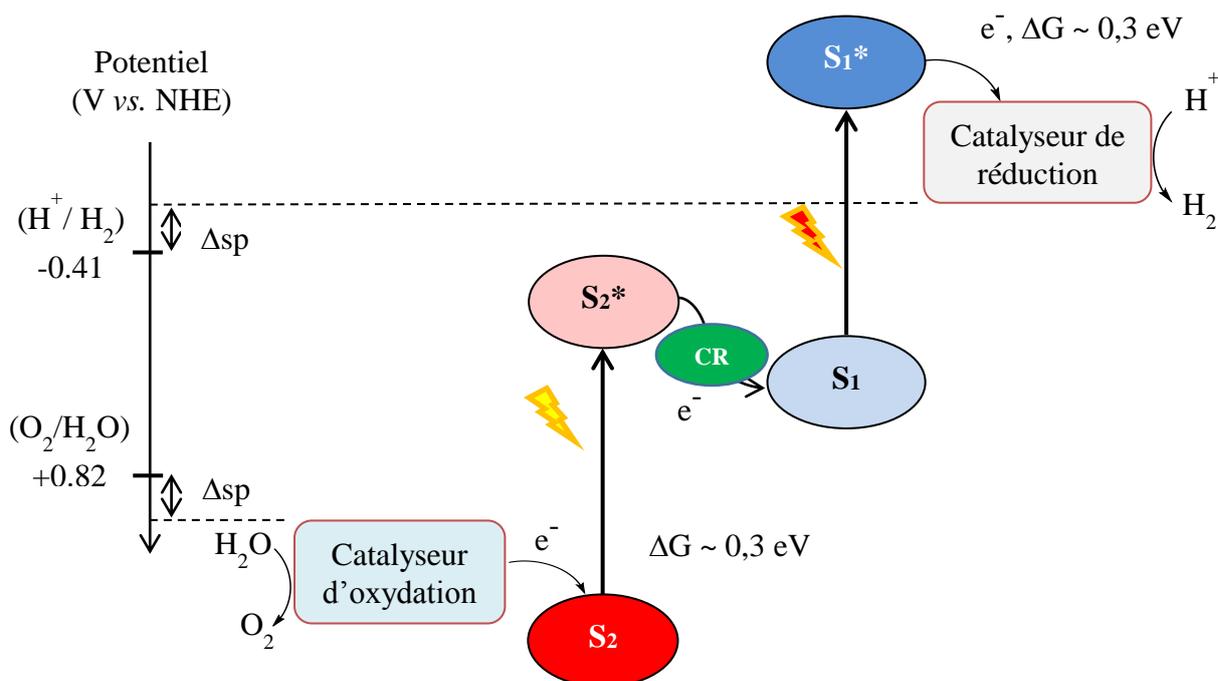


Figure 9 : Représentation des critères thermodynamiques requis pour la photolyse de l'eau en hydrogène et oxygène fondée sur deux séparations photoinduites des charges (S_i : Sensibilisateur moléculaire ou semi-conducteur inorganique). ΔG représente l'enthalpie libre nécessaire à l'activation des catalyseurs et Δsp , les sur-potentiels des réactions d'oxydo-réduction de l'eau.

Sur le système présenté en figure 9, l'activation des deux catalyseurs va pouvoir s'effectuer à l'aide de deux transferts d'électron photoinduits distincts. Un premier processus aura lieu entre l'état excité du sensibilisateur S_2 , ou oxydé *via* la chaîne rédox (**CR**), et le catalyseur d'oxydation. Le deuxième transfert concernera quant à lui, l'état excité du sensibilisateur S_1 , ou réduit *via* la chaîne rédox (**CR**), et le catalyseur de réduction. La régénération des états fondamentaux des deux sensibilisateurs est rendue possible par la communication électronique entre les deux photosystèmes grâce à la chaîne rédox (médiateur ou contact ohmique). Cette stratégie permet au système de recommencer un nouveau cycle sans consommation d'agent sacrificiel. Il est aisé de remarquer que l'activation des catalyseurs par les sensibilisateurs demandent une énergie absorbée plus faible que dans l'approche à une unique séparation photoinduite des charges, ce qui augmente considérablement le choix des espèces pour remplir le rôle de S_1 et S_2 et autorise l'optimisation individuelle de chaque réaction catalytique. De plus, la séparation des espèces produites au niveau des catalyseurs devient plus facilement envisageable. Toutefois, il est évident que la réalisation conceptuelle d'un schéma en Z artificiel impose une grande complexité au niveau de l'adéquation des différentes cinétiques électroniques. Ce facteur est essentiel pour limiter les pertes énergétiques par recombinaison des charges photo-générées à chaque interface. Nous allons maintenant présenter brièvement les différents mimés artificiels du schéma en Z retrouvés dans la littérature en explicitant les différentes approches utilisées : inorganiques, hybrides et organiques.

a) *Systèmes inorganiques*

La stratégie de photolyse de l'eau fondée sur l'utilisation de deux séparations photoinduites des charges, à l'instar du schéma en Z photosynthétique, a été proposée pour la première fois en 1979 par Bard⁵³. Dès lors, de nombreuses recherches ont été effectuées en vue de combiner deux semi-conducteurs photo-sensibles, communiquant électroniquement au moyen d'un médiateur rédox en solution⁵⁴⁻⁶². Jusque dans les années 2000, ces systèmes développés souffraient énormément des réactions secondaires engendrées par la présence de médiateurs rédox

en solutions. En effet, ces espèces, indispensables pour assurer la communication électronique entre les deux semi-conducteurs photo-actifs, réagissent également au niveau des catalyseurs et provoquent des recombinaisons de charges contre-productives au fonctionnement du système global⁶³⁻⁶⁵. De plus, l'excitation lumineuse des matériaux était seulement possible sous lumière UV, peu abondante à la surface de la terre comme nous l'avons déjà évoqué. Enfin, la production d'oxygène et d'hydrogène n'était pas stœchiométrique due aux réactions délétères des espèces rédox mises en jeu (catalyseurs et médiateurs). La première vraie photoproduction stœchiométrique de ces deux éléments selon un concept fondé sur le schéma en Z a été réalisée par Sayama *et al* en 1997⁵⁵, cependant ce système utilisait encore une activation lumineuse UV. Le premier schéma en Z artificiel fonctionnant sous lumière visible a été mis au point en 2001 par Abe *et al.*^{66,67} (Figure 10).

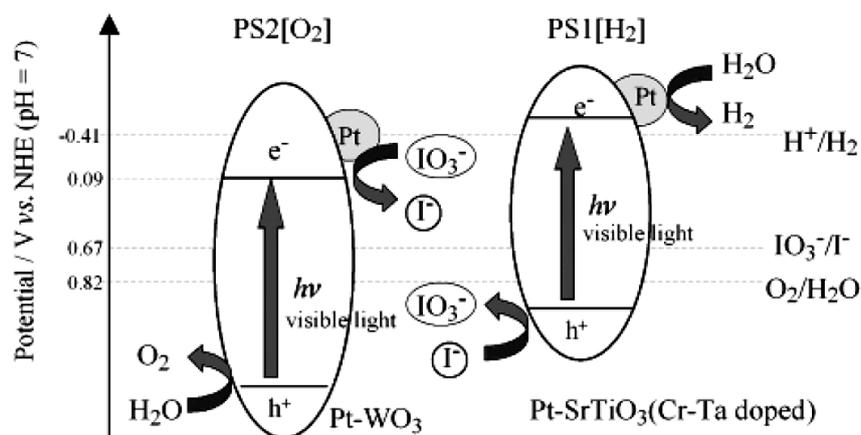


Figure 10 : Représentation du mécanisme proposé pour la photolyse de l'eau à l'aide d'un mélange Pt-WO₃, Pt-SrTiO₃ (dopé au chrome et au tantale) et d'une solution de NaI, développé par Abe *et al.*⁶⁶.

Dans ce système, le rôle du **PS₂** est attribué au semi-conducteur d'oxyde de tungstène recouvert de particules de platine et le **PS₁** est assuré par le titanate de strontium dopé au chrome et au tantale et également recouvert de platine. Un médiateur rédox (couple IO₃⁻/I⁻) est présent en solution et assure l'échange des charges entre les deux **PSs**. Sous excitation lumineuse, une paire « électron-trou » est générée au sein de chaque semi-conducteur :

- La lacune électronique située dans la bande de valence du **PS₂** est thermodynamiquement capable d'oxyder l'eau en oxygène.
- L'électron promu dans la bande de conduction du **PS₁** réduit l'eau en hydrogène en association avec le catalyseur de platine.
- L'ion iodure vient s'oxyder au niveau de la bande de conduction du semi-conducteur de titanate de strontium et l'ion iodate se réduit avec l'électron excédentaire de la bande de conduction de l'oxyde de tungstène.

Le rendement quantique de ce système est de 0,1% à 420 nm. Son succès relatif provient de la forte adsorption de l'ion IO₃⁻, comparée à l'ion I⁻, à la surface du **PS₂**, ce qui réduit de façon importante sa concentration locale autour du **PS₁** limitant ainsi les réactions contre-productives de recombinaison⁶⁸ (Figure 10). Cette avancée a alors entraîné de nombreuses investigations sur les différents médiateurs rédox capables d'offrir une sélectivité identique à celle du couple I⁻/IO₃⁻⁶⁹⁻⁷¹, ainsi que la recherche de nouveaux semi-conducteurs plus sen-

sibles à la lumière du visible⁷¹⁻⁷⁷, puisque l'oxyde de tungstène n'absorbe quasiment plus au-delà de 500 nm. À ce jour, le plus haut rendement quantique fondé sur ce type de montage (**PS**₂ + médiateur + **PS**₁) atteint les 6% à 420,5 nm avec un mélange de Pt-WO₃ comme électrode de type p (**PS**₂), ZrO₂/TaON comme photo-électrode de type n (**PS**₁) et le couple I/IO₃⁻ comme médiateur rédox⁷⁷.

Bien que des résultats prometteurs aient été obtenus avec le médiateur I/IO₃⁻ en solution, les réactions parasites qu'il peut provoquer (oxydation de l'ion iodure (I⁻) avec la lacune électronique dans la bande de valence du **PS**₂; réduction de l'ion iodate (IO₃⁻) avec l'électron dans la bande de conduction du **PS**₁) ne permettent pas d'envisager de très haut rendements de photo-conversion. De plus, la recombinaison des charges intra-photosystème, c'est-à-dire de la paire « électron-trou » photo-générée, est un problème récurrent lors de l'utilisation d'un médiateur rédox en solution⁶⁵. En réponse à ceci, des systèmes alternatifs « tout-solide » ont été étudiés avec une jonction ohmique (JC) pour s'affranchir d'un médiateur rédox⁷⁸⁻⁹² (Figure 11).

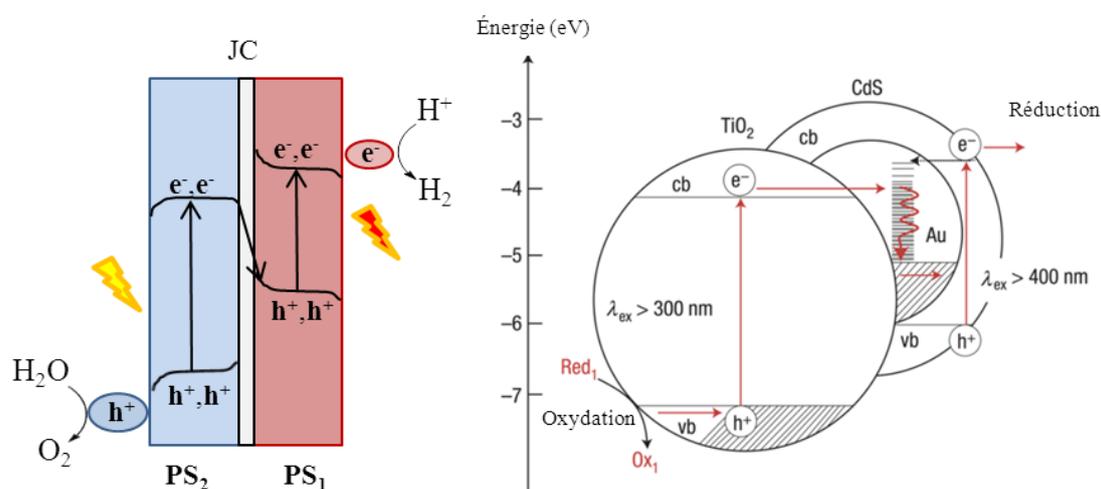


Figure 11 : Représentation schématique du système « tout-solide » pour mimer le schéma en Z⁶⁵ (à gauche) et du système développé par Tanaka *et al.*⁷⁸ (à droite).

Cette stratégie repose sur un contact physique entre le **PS**₂ et le **PS**₁ au moyen d'une interface solide conductrice d'électron qui peut-être par exemple, de l'or (Figure 11 où le **TiO**₂ correspond au **PS**₂, le CdS au **PS**₁)⁷⁸ ou du graphène⁹⁰. L'avantage d'une telle proximité entre les deux photosystèmes permet une communication électronique directe entre les électrons de la bande de conduction du **PS**₂ et les lacunes de la bande de valence du **PS**₁. De plus, les recombinaisons de charges contre-productives du médiateur rédox sont absentes et offrent une meilleure disponibilité des charges photo-générées pour les réactions catalytiques. Présentant des résultats encourageants (1,6% à 420,5 nm⁸⁰), ce type de systèmes en est à ses balbutiements et de nombreuses améliorations restent à envisager, notamment en terme de couverture spectrale et de la qualité du contact ohmique⁶⁵.

b) Systèmes hybrides

La facilité de modification des niveaux électroniques des sensibilisateurs moléculaires (HOMO et LUMO) utilisés dans les cellules hybrides à colorants (DSSC)⁹³⁻⁹⁹, a poussé la communauté scientifique à explorer leur potentiel dans des systèmes fonctionnant sur le principe du schéma en Z naturel. La stratégie repose sur l'utilisation d'une électrode hybride (sensibilisateur chimisorbé à la surface d'un semi-conducteur à large gap) comme **PS** en combinaison

avec un second **PS** formé d'un semi-conducteur absorbant dans le visible^{100,101,103}. Un exemple de ce type de système est illustré en figure 12, constitué d'une cellule hybride à colorant (DSSC^{104,105}) comme **PS**₁ (**Dye-TiO**₂) et d'un semi-conducteur de trioxyde de tungstène (**WO**₃) comme **PS**₂^{101,106}. Pris individuellement, les deux **PS** ne peuvent réaliser simultanément l'oxydation et la réduction de l'eau : le potentiel d'oxydation du colorant (Y123¹⁰⁷) à la surface du **TiO**₂ est trop peu anodique pour oxyder l'eau ($E_{Ox}(S^+/S) \sim 1,0$ V vs. ENH) et le potentiel de la bande de conduction du **WO**₃ est moins cathodique que le potentiel thermodynamique de réduction des protons ($E_{BC}(\text{WO}_3) \sim 0,1$ V vs. ENH⁷²). Les photons énergétiques ($\lambda > 477$ nm) sont absorbés par le trioxyde de tungstène et génèrent des paires « électron-trou ». Les lacunes vont spontanément oxyder l'eau en oxygène et les électrons dans la bande de conduction vont être injectés dans la cellule à colorant placée derrière la photoanode de **WO**₃. Par l'intermédiaire du médiateur rédox, ils servent à régénérer le colorant organique oxydé suite à l'injection d'électrons dans le **TiO**₂, initiée par une absorption photonique moins énergétique ($\lambda < 477$ nm). La réduction de l'eau est réalisée par un catalyseur au platine grâce aux électrons produits par le colorant, immobilisé à la surface du **TiO**₂. Au moyen de ce type de montage, les travaux de Sivula *et al.* ont donné lieu à des performances très intéressantes, avec un rendement quantique de conversion de l'énergie solaire en oxygène et hydrogène à hauteur de 4,5%¹⁰³.

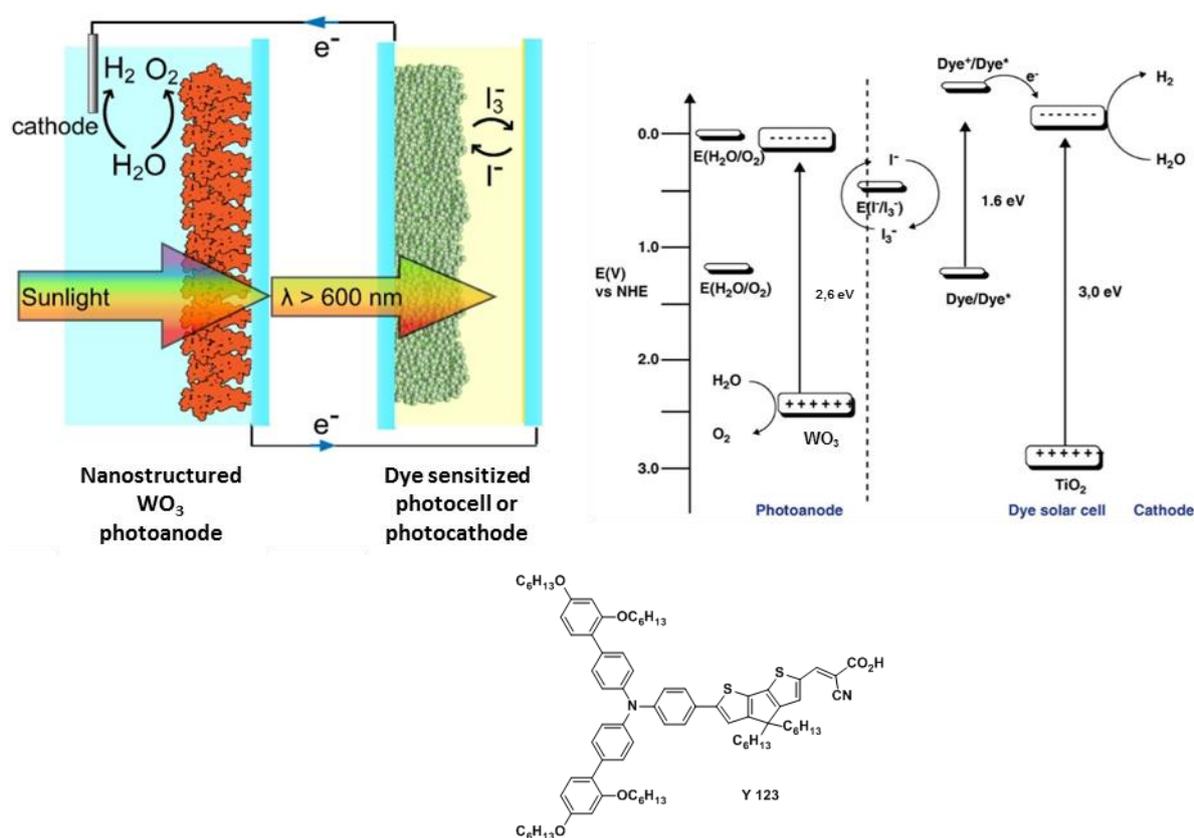


Figure 12 : Représentation schématique de la cellule photoélectrochimique composé d'un sensibilisateur (Dye) chimisorbé à la surface du **TiO**₂ (vert), coopérant électriquement avec un semi-conducteur d'oxyde de tungstène (orange) et diagramme énergétique associé à celle-ci¹⁰⁶. Structure chimique du colorant Y123¹⁰⁷.

Sur la même approche, Sekizawa *et al.* ont directement chimisorbé une dyade moléculaire sur un semi-conducteur photo-actif dans le visible. Le matériau inorganique investigué est l'oxynitride de tantale (TaON) possédant un gap optique de 2,5 eV¹⁰⁸ et forme l'équivalent **PS**₂. La dyade moléculaire, jouant le rôle du **PS**₁, est constituée d'un complexe trisbipyridine de ru-

thénium comme unité photo-active, lié à un second complexe de ruthénium catalysant la réduction de dioxyde de carbone en acide formique (Figure 13)¹⁰².

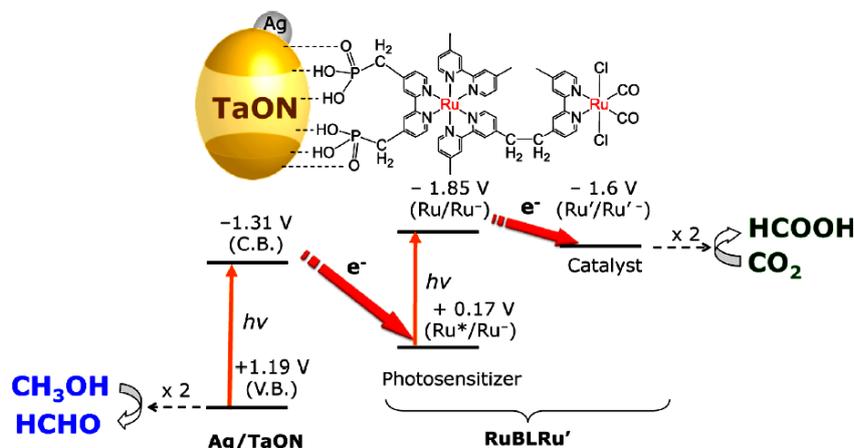


Figure 13 : Représentation schématique du schéma en Z artificiel développé par Sekizawa *et al.*¹⁰⁹.

Une première absorption photonique crée une paire « électron-trou » au sein du semi-conducteur de TaON. La lacune électronique formée dans la bande de valence va pouvoir oxyder le méthanol en formaldéhyde, par l'intermédiaire de particules d'argent déposées à sa surface. Simultanément, l'absorption d'un deuxième photon au niveau du sensibilisateur organique, va générer l'état excité de ce dernier. L'électron dans la bande de conduction du TaON, pourra donc thermodynamiquement réduire le sensibilisateur organique à l'état excité ou déjà oxydé, suite au transfert d'électron de celui-ci vers le catalyseur de réduction du CO₂. Dans les deux cas, le catalyseur se trouvera à l'état réduit afin de pouvoir produire l'acide formique. Cette élégante stratégie réalise finalement une conversion énergétique de 83 kJ/mol suite à la production d'acide formique à partir du CO₂ et de formaldéhyde à partir du méthanol. Un nombre de cycles catalytiques égal à 41 a été mesuré par rapport à la formation d'acide formique, ce qui est largement supérieur au nombre de cycles mesuré pour la dyade moléculaire seule (NC = 1,5). Ce résultat met en avant les avantages indéniables des concepts du schéma en Z puisqu'aucun agent sacrificiel n'est utilisé dans la réaction de catalyse et le système coopératif des deux photosystèmes présente des performances supérieures aux deux photosystèmes isolés ($n(\text{H}_2) = 678 \text{ nmol}$ pour l'architecture **PS₂-PS₁** et $n(\text{H}_2) = 480 \text{ nmol}$ pour le semi-conducteur inorganique TaON seul).

c) Systèmes organiques

À notre connaissance, très peu d'architectures purement moléculaires ont pu reproduire les concepts clés du schéma en Z à ce jour. Les seuls travaux reportant une photo-production d'hydrogène fondée sur une double absorption photonique ($\lambda_{\text{irradiation}} > 400 \text{ nm}$) sont ceux développés par Sakai *et al.*¹¹⁰⁻¹¹². Ces auteurs ont synthétisé un complexe de coordination de platine dénommé PV²⁺, reposant sur une structure de type terpyridine, préalablement fonctionnalisée par un fragment pyridinium¹¹² (Figure 14).

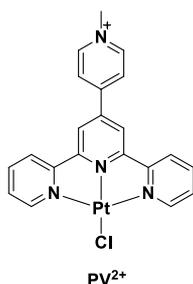


Figure 14 : Structure chimique du composé PV^{2+} synthétisé par Sakai *et al.*.

Ce composé présente la particularité de combiner un photo-sensibilisateur et un catalyseur de production d'hydrogène au sein de la même entité, similairement aux précédents de la littérature¹¹³⁻¹¹⁹. Suite aux études électrochimiques, spectroscopiques et cinétiques, le mécanisme de production d'hydrogène a pu être expliqué et il s'est avéré que le complexe PV^{2+} subit deux réductions photoinduites successives en présence de l'agent sacrificiel EDTA avant de produire de l'hydrogène, en présence d'un co-catalyseur au platine¹¹⁰ (Figure 15).

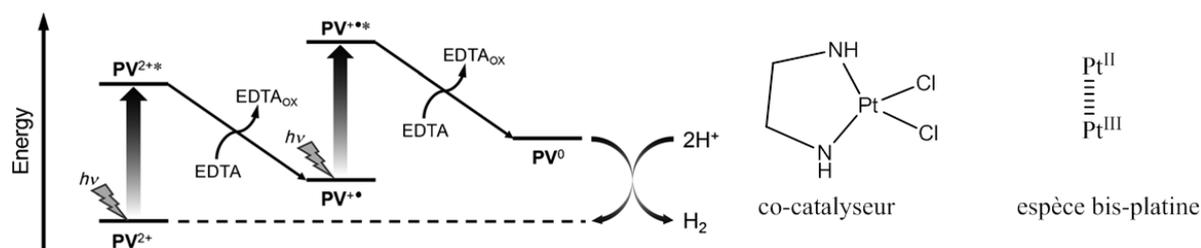


Figure 15 : Mécanisme proposé pour la photo-production d'hydrogène par le complexe PV^{2+} en présence du co-catalyseur optimal par l'espèce intermédiaire bisplatine proposée¹¹⁰.

Une première absorption lumineuse forme l'état excité PV^{2+*} qui subit un piégeage réducteur en présence d'EDTA. L'espèce PV^{+*} générée présente une forte absorption dans le visible (bande large centrée à 892 nm) avec une durée de vie significative. Ces deux propriétés lui procurent la capacité d'absorber un second photon de plus faible énergie pour former l'espèce doublement réduite PV^0 , selon un deuxième piégeage électronique par l'EDTA. L'espèce PV^0 possède une réactivité accrue pour la production d'hydrogène car elle démontre une plus grande tendance à la formation de l'intermédiaire bisplatine proposé : Pt-Pt (II, III), plus réactive pour la génération d'hydrogène¹¹². Un aspect intéressant de ce travail est donc la production d'une espèce mono-réduite colorée (PV^{+*}) présentant une forte absorption dans le visible, lui permettant de réaliser un second transfert d'électron photoinduit pour augmenter son potentiel réducteur.

Suite à ces résultats obtenus, les auteurs ont synthétisés une série de photo-catalyseurs, PV^{2+} -A fondés sur le même principe de fonctionnement avec A, un accepteur d'électron secondaire pour faciliter la régénération de l'espèce photo-active lors de l'accumulation de deux équivalents réducteurs¹¹¹ (Figure 16).

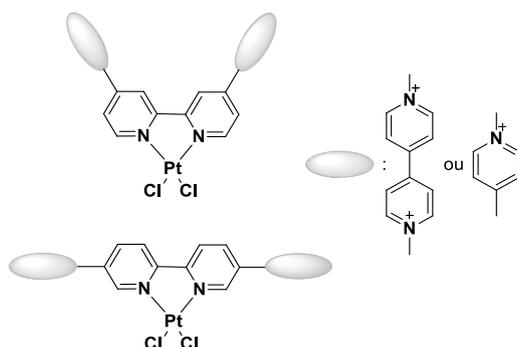


Figure 16 : Représentation schématique des photo-catalyseurs accepteurs électronique synthétisés par Sakai et al.¹¹¹.

Une augmentation du TON (*turn over number* où nombre de cycles catalytiques) d'un facteur 7 a pu être obtenue pour cette deuxième génération de photo-catalyseurs en présence de l'unité 4,4'-diméthylbipyridinium.

Le fonctionnement de ces dérivés de complexes de platine reste cependant différent des stratégies inorganiques et hybrides présentées ci-avant puisque ces systèmes nécessitent la présence d'un agent sacrificiel (EDTA) pour fonctionner. Bien qu'ils reposent sur une double activation photonique, ces édifices semblent plus s'apparenter à une photo-accumulation d'électrons permettant finalement la production d'hydrogène^{6,38,120}.

IV. Problématiques du travail de thèse

À travers cette brève introduction, la pertinence du concept du schéma en Z a pu être mise en avant pour développer des systèmes photosynthétiques artificiels efficaces. Il est évident que la mise en œuvre de telles architectures en est encore à ses balbutiements et l'intérêt d'explorer des modèles simplifiés du schéma en Z (sans réactions catalytiques associées) prend alors tout son sens pour mettre en place les principes de base nécessaires au développement de ce concept. C'est dans cette dynamique que s'inscrivent les travaux réalisés dans les deux premiers chapitres de ce manuscrit avec la conception d'architectures moléculaires et hybrides originales capables thermodynamiquement de reproduire les fonctions clés du schéma en Z.

Le premier chapitre porte sur la réalisation d'un édifice purement moléculaire et le second sur la synthèse de sensibilisateurs pouvant se greffer à la surface du **TiO₂**. La stratégie commune de ces deux approches est fondée sur la connexion en série de deux processus photoinduite de séparation des charges à l'instar du schéma en Z naturel. Les cinétiques de transfert électroniques seront sujettes à des études approfondies par mesures d'absorption transitoire grâce à la collaboration développée avec l'équipe du Professeur Hammarström de l'Université d'Uppsala en Suède.

V. Références

- (1) Barber, J.; Tran, P. D. *Journal of the Royal Society, Interface / the Royal Society* **2013**, *10*, 20120984.
- (2) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1890.
- (3) Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 26.
- (4) Faunce, T.; Styring, S.; Wasielewski, M. R.; Brudvig, G. W.; Rutherford, A. W.; Messinger, J.; Lee, A. F.; Hill, C. L.; deGroot, H.; Fontecave, M.; MacFarlane, D. R.; Hankamer, B.; Nocera, D. G.; Tiede, D. M.; Dau, H.; Hillier, W.; Wang, L.; Amal, R. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1074.
- (5) Barber, J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 185.
- (6) Pellegrin, Y.; Odobel, F. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2578.
- (7) Berardi, S.; Drouet, S.; Francas, L.; Gimbert-Surinach, C.; Guttentag, M.; Richmond, C.; Stoll, T.; Llobet, A. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 10.1039/c3cs60405e.
- (8) Scholes, G. D.; Fleming, G. R.; Olaya-Castro, A.; van Grondelle, R. *Nat Chem* **2011**, *3*, 763.
- (9) Croce, R.; van Amerongen, H. *Nat. Chem. Biol.* **2014**, *10*, 492.
- (10) Fleming, G. R.; Schlau-Cohen, G. S.; Amarnath, K.; Zaks, J. *Faraday Discuss.* **2012**, *155*, 27.
- (11) Shinkarev, V. P.; Zybilov, B.; Vassiliev, I. R.; Golbeck, J. H. *Biophys. J.* **2002**, *83*, 2885.
- (12) Govindjee Web site, <http://www.life.illinois.edu/govindjee/>.
- (13) Kato, M.; Zhang, J. Z.; Paul, N.; Reisner, E. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 10.1039/c4cs00031e.
- (14) Barber, J. *Biochemistry Moscow* **2014**, *79*, 185.
- (15) Tachibana, Y.; Vayssieres, L.; Durrant, J. R. *Nat. Photon.* **2012**, *6*, 511.
- (16) Zhu, X.-G.; Long, S. P.; Ort, D. R. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2008**, *19*, 153.
- (17) Blankenship, R. E.; Tiede, D. M.; Barber, J.; Brudvig, G. W.; Fleming, G.; Ghirardi, M.; Gunner, M. R.; Junge, W.; Kramer, D. M.; Melis, A.; Moore, T. A.; Moser, C. C.; Nocera, D. G.; Nozik, A. J.; Ort, D. R.; Parson, W. W.; Prince, R. C.; Sayre, R. T. *Science* **2011**, *332*, 805.
- (18) Marcus, R. A.; Sutin, N. *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, *811*, 265.
- (19) Balzani, V. *Electron Transfer in Chemistry* **2008**, WILEY.
- (20) Forster, T. *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, *27*, 7.
- (21) Dexter, D. L. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836.
- (22) Ceroni, P. e. *The Exploration of Supramolecular Systems and Nanostructures by Photochemical Techniques* **2012**, *Chapt. 2*, Springer.
- (23) Balzani, V.; Bergamini, G.; Campagna, S.; Puntoriero, F. In *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds : Overview and General Concepts*; Balzani, V., Campagna, S., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: 2007; Vol. 280, p 1.
- (24) Chiorboli, C.; Indelli, M. T.; Scandola, F. In *Molecular Wires and Electronics*; Springer Berlin Heidelberg: 2005; Vol. 257, p 63.
- (25) Pullerits, T.; Sundström, V. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 381.
- (26) Balzani, V.; Bolletta, F.; Gandolfi, M.; Maestri, M. In *Organic Chemistry and Theory*; Springer Berlin Heidelberg: Topics in Current Chemistry, 1978; Vol. 75, p 1.
- (27) Rehm, D.; Weller, A. *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259.
- (28) Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966.
- (29) Miller, J. R.; Calcaterra, L. T.; Closs, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3047.
- (30) Pettersson, K.; Wiberg, J.; Ljungdahl, T.; Mårtensson, J.; Albinsson, B. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *110*, 319.
- (31) Kodis, G.; Terazono, Y.; Liddell, P. A.; Andréasson, J.; Garg, V.; Hambourger, M.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1818.
- (32) Terazono, Y.; Kodis, G.; Liddell, P. A.; Garg, V.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 7147.
- (33) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Lee, S.-J.; Bittersmann, E.; Luttrull, D. K.; Rehms, A. A.; DeGraziano, J. M.; Ma, X. C.; Gao, F.; Belford, R. E.; Trier, T. T. *Science* **1990**, *248*, 199.
- (34) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 198.
- (35) Imahori, H.; Tamaki, K.; Araki, Y.; Sekiguchi, Y.; Ito, O.; Sakata, Y.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5165.
- (36) Guldi, D. M.; Imahori, H.; Tamaki, K.; Kashiwagi, Y.; Yamada, H.; Sakata, Y.; Fukuzumi, S. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 541.
- (37) Imahori, H.; Sekiguchi, Y.; Kashiwagi, Y.; Sato, T.; Araki, Y.; Ito, O.; Yamada, H.; Fukuzumi, S. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3184.

- (38) Karlsson, S.; Boixel, J.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Becker, H.-C.; Odobel, F.; Hammarström, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17977.
- (39) Cowan, A. J.; Durrant, J. R. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2281.
- (40) Walter, M. G.; Warren, E. L.; McKone, J. R.; Boettcher, S. W.; Mi, Q.; Santori, E. A.; Lewis, N. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6446.
- (41) Sun, L.; Berglund, H.; Davydov, R.; Norrby, T.; Hammarström, L.; Korall, P.; Börje, A.; Philouze, C.; Berg, K.; Tran, A.; Andersson, M.; Stenhagen, G.; Mårtensson, J.; Almgren, M.; Styring, S.; Åkermark, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6996.
- (42) Karkas, M. D.; Johnston, E. V.; Verho, O.; Åkermark, B. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 100.
- (43) Magnuson, A.; Anderlund, M.; Johansson, O.; Lindblad, P.; Lomoth, R.; Polivka, T.; Ott, S.; Stensjö, K.; Styring, S.; Sundström, V.; Hammarström, L. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1899.
- (44) Nocera, D. G. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 767.
- (45) Youngblood, W. J.; Lee, S.-H. A.; Maeda, K.; Mallouk, T. E. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1966.
- (46) Joya, K. S.; Joya, Y. F.; Ocakoglu, K.; van de Krol, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 10426.
- (47) Concepcion, J. J.; Jurss, J. W.; Brennaman, M. K.; Hoertz, P. G.; Patrocinio, A. O. v. T.; Murakami Iha, N. Y.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1954.
- (48) Duan, L.; Bozoglian, F.; Mandal, S.; Stewart, B.; Privalov, T.; Llobet, A.; Sun, L. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 418.
- (49) Han, Z.; Qiu, F.; Eisenberg, R.; Holland, P. L.; Krauss, T. D. *Science* **2012**, *338*, 1321.
- (50) Ji, Z.; He, M.; Huang, Z.; Ozkan, U.; Wu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11696.
- (51) Soo, H. S.; Agiral, A.; Bachmeier, A.; Frei, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17104.
- (52) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *238*, 37.
- (53) Bard, A. J. *J. Photochem.* **1979**, *10*, 59.
- (54) Tennakone, K.; Pushpa, S. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1985**, 1435.
- (55) Sayama, K.; Yoshida, R.; Kusama, H.; Okabe, K.; Abe, Y.; Arakawa, H. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *277*, 387.
- (56) Tennakone, K.; Wickramanayake, S. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1986**, *82*, 1475.
- (57) Ohno, T.; Saito, S.; Fujihara, K.; Matsumura, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 3059.
- (58) Ohno, T.; Fujihara, K.; Saito, S.; Matsumura, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1997**, *45*, 169.
- (59) Ohno, T.; Haga, D.; Fujihara, K.; Kaizaki, K.; Matsumura, M. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6415.
- (60) Fujihara, K.; Ohno, T.; Matsumura, M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 3705.
- (61) Ohno, T.; Nakabeya, K.; Fujihara, K.; Matsumura, M. *J. Photochem. Photobiol. A* **1998**, *117*, 143.
- (62) Bamwenda, G. R.; Sayama, K.; Arakawa, H. *J. Photochem. Photobiol. A* **1999**, *122*, 175.
- (63) Maeda, K.; Lu, D.; Domen, K. *Chemistry* **2013**, *19*, 4986.
- (64) Abe, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 1000.
- (65) Zhou, P.; Yu, J.; Jaroniec, M. *Adv. Mater.* **2014**, DOI: 10.1002/adma.201400288.
- (66) Sayama, K.; Mukasa, K.; Abe, R.; Abe, Y.; Arakawa, H. *Chem. Commun.* **2001**, 2416.
- (67) Sayama, K.; Mukasa, K.; Abe, R.; Abe, Y.; Arakawa, H. *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, *148*, 71.
- (68) Abe, R.; Sayama, K.; Sugihara, H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16052.
- (69) Sayama, K.; Abe, R.; Arakawa, H.; Sugihara, H. *Catal. Commun.* **2006**, *7*, 96.
- (70) Sasaki, Y.; Kato, H.; Kudo, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5441.
- (71) Kato, H.; Hori, M.; Konda, R.; Shimodaira, Y.; Kudo, A. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1348.
- (72) Abe, R.; Takata, T.; Sugihara, H.; Domen, K. *Chem. Commun.* **2005**, 3829.
- (73) Higashi, M.; Abe, R.; Ishikawa, A.; Takata, T.; Ohtani, B.; Domen, K. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 138.
- (74) Tabata, M.; Maeda, K.; Higashi, M.; Lu, D.; Takata, T.; Abe, R.; Domen, K. *Langmuir* **2010**, *26*, 9161.
- (75) Abe, R.; Higashi, M.; Domen, K. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 228.
- (76) Maeda, K.; Abe, R.; Domen, K. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3057.
- (77) Maeda, K.; Higashi, M.; Lu, D.; Abe, R.; Domen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5858.
- (78) Tada, H.; Mitsui, T.; Kiyonaga, T.; Akita, T.; Tanaka, K. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 782.
- (79) Liu, S.; Yang, M.-Q.; Tang, Z.-R.; Xu, Y.-J. *Nanoscale* **2014**, *6*, 7193.
- (80) Jia, Q.; Iwase, A.; Kudo, A. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1513.
- (81) Yu, Z. B.; Xie, Y. P.; Liu, G.; Lu, G. Q.; Ma, X. L.; Cheng, H.-M. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2773.

- (82) Tanaka, A.; Hashimoto, K.; Kominami, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 586.
- (83) Shifu, C.; Lei, J.; Wenming, T.; Xianliang, F. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10759.
- (84) Miyauchi, M.; Nukui, Y.; Atarashi, D.; Sakai, E. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 9770.
- (85) Ma, S. S.; Maeda, K.; Hisatomi, T.; Tabata, M.; Kudo, A.; Domen, K. *Chemistry* **2013**, *19*, 7480.
- (86) Hou, J.; Wang, Z.; Yang, C.; Zhou, W.; Jiao, S.; Zhu, H. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 5132.
- (87) Chen, Z.; Wang, W.; Zhang, Z.; Fang, X. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 19346.
- (88) Qian, Z.; Pathak, B.; Nisar, J.; Ahuja, R. *J. Nanopart Res* **2012**, *14*, 1.
- (89) Yun, H. J.; Lee, H.; Kim, N. D.; Lee, D. M.; Yu, S.; Yi, J. *ACS Nano* **2011**, *5*, 4084.
- (90) Iwase, A.; Ng, Y. H.; Ishiguro, Y.; Kudo, A.; Amal, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11054.
- (91) Fu, N.; Jin, Z.; Wu, Y.; Lu, G.; Li, D. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 8586.
- (92) Wang, X.; Liu, G.; Chen, Z.-G.; Li, F.; Wang, L.; Lu, G. Q.; Cheng, H.-M. *Chem. Commun.* **2009**, 3452.
- (93) Hagberg, D. P.; Marinado, T.; Karlsson, K. M.; Nonomura, K.; Qin, P.; Boschloo, G.; Brinck, T.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9550.
- (94) Hara, K.; Sayama, K.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Suga, S.; Arakawa, H. *Chem. Commun.* **2001**, 569.
- (95) Ito, S.; Miura, H.; Uchida, S.; Takata, M.; Sumioka, K.; Liska, P.; Comte, P.; Pechy, P.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **2008**, 5194.
- (96) Hwang, S.; Lee, J. H.; Park, C.; Lee, H.; Kim, C.; Park, C.; Lee, M.-H.; Lee, W.; Park, J.; Kim, K.; Park, N.-G.; Kim, C. *Chem. Commun.* **2007**, 4887.
- (97) Kim, S.; Lee, J. K.; Kang, S. O.; Ko, J.; Yum, J. H.; Fantacci, S.; De Angelis, F.; Di Censo, D.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16701.
- (98) Hara, K.; Wang, Z.-S.; Sato, T.; Furube, A.; Katoh, R.; Sugihara, H.; Dan-oh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Suga, S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15476.
- (99) 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.
- (100) Abe, R.; Shinmei, K.; Koumura, N.; Hara, K.; Ohtani, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16872.
- (101) Brillat, J.; Yum, J.-H.; Cornuz, M.; Hisatomi, T.; Solaraska, R.; Augustynski, J.; Grätzel, M.; Sivula, K. *Nat. Photon.* **2012**, *6*, 824.
- (102) Sekizawa, K.; Maeda, K.; Domen, K.; Koike, K.; Ishitani, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4596.
- (103) Grätzel, M. *CaTTech (Amsterdam)* **1999**, *3*, 4.
- (104) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- (105) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595.
- (106) Prévot, M. S.; Sivula, K. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 17879.
- (107) Tsao, H. N.; Yi, C.; Moehl, T.; Yum, J.-H.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 591.
- (108) Chun, W.-J.; Ishikawa, A.; Fujisawa, H.; Takata, T.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Kawai, M.; Matsumoto, Y.; Domen, K. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1798.
- (109) Maeda, K. *ACS Catal.* **2013**, 1486.
- (110) Kobayashi, M.; Masaoka, S.; Sakai, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7431.
- (111) Kitamoto, K.; Sakai, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 4618.
- (112) Kobayashi, M.; Masaoka, S.; Sakai, K. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4903.
- (113) Ozawa, H.; Sakai, K. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2227.
- (114) Ajayakumar, G.; Kobayashi, M.; Masaoka, S.; Sakai, K. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3955.
- (115) Ozawa, H.; Kobayashi, M.; Balan, B.; Masaoka, S.; Sakai, K. *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1860.
- (116) Masaoka, S.; Mukawa, Y.; Sakai, K. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5868.
- (117) Okazaki, R.; Masaoka, S.; Sakai, K. *Dalton Trans.* **2009**, 6127.
- (118) Ozawa, H.; Sakai, K. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 920.
- (119) Ozawa, H.; Haga, M.-a.; Sakai, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4926.
- (120) Karlsson, S.; Boixel, J.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Becker, H.-C.; Odobel, F.; Hammarstrom, L. *Faraday Discuss.* **2012**, *155*, 233.

Chapitre II : L'approche homogène pour mimer le schéma en Z de la photosynthèse

I. Introduction : Principe et stratégie

L'objectif de ce chapitre est de développer une architecture exclusivement moléculaire capable de reproduire la fonction du schéma en Z de la photosynthèse^{1,2}. Pour cela, nous nous sommes largement inspirés des concepts fondamentaux mis au point par la Nature dans le but de réaliser un modèle simplifié de la coopération électronique entre les Photosystèmes I et II naturels. Plus précisément, l'approche étudiée est fondée sur la synthèse d'une tétrade comportant deux photosystèmes moléculaires distincts : **PS₁** et **PS₂**, reliés ensemble de façon covalente (Figure 1). Les deux photosystèmes seront eux-mêmes constitués de deux unités, comprenant un sensibilisateur (**S₁** ou **S₂**) associé à une entité donneuse d'électron (**D**) dans le cas du **PS₁** et acceptrice d'électron (**A**) dans le cas du **PS₂**.

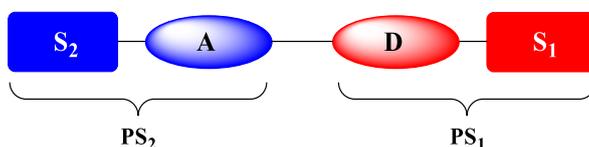


Figure 1 : Représentation schématique de la tétrade envisagée pour mimer le schéma en Z de la photosynthèse. L'architecture est composée de deux photosystèmes moléculaires **PS₁** et **PS₂**.

En analogie avec la photosynthèse des plantes vertes, les **PS₁** et **PS₂** reproduiront la propriété clé de leur modèle naturel correspondant, à savoir la génération respective d'un fort réducteur et d'un fort oxydant par transfert d'électron photoinduit. Les unités **A** et **D** assureront quant à elles, le rôle de la chaîne rédox responsable de la communication électronique entre les deux photosystèmes.

1. Principe de fonctionnement

Conceptuellement, le principe de fonctionnement du système envisagé ici, repose sur les mêmes processus électroniques que ceux rencontrés au niveau du schéma en Z naturel, à savoir deux séparations photoinduites de charges connectées en série.

D'un point de vue mécanistique, l'excitation lumineuse, simultanée ou successive des sensibilisateurs **S₂** et **S₁** au sein de la tétrade, induit par transfert d'électron la formation respective d'états à charges séparées : **S₂⁺-A⁻** et **D⁺-S₁⁻** au niveau du **PS₂** et du **PS₁** (états 2 et 3, Figure 2). Suite aux séparations des charges (**SC**) intra-photosystèmes, l'électron excédentaire localisé sur **A⁻** et la lacune électronique située sur **D⁺** recombinent ensuite en une réaction thermodynamiquement très favorable que nous appellerons « annihilation des charges » (**AC**, état 4, Figure 2). Il en résulte un état final **S₂⁺-A-D-S₁⁻**, contenant un fort oxydant **S₂⁺** et un fort réducteur **S₁⁻**, ayant converti l'énergie de deux photons lumineux sous la forme d'un potentiel électrochimique $\Delta E (= E_{Ox}(S_2^+/S_2) - E_{Red}(S_1/S_1^-))$ à l'instar du schéma en Z naturel (état 5, Figure 2).

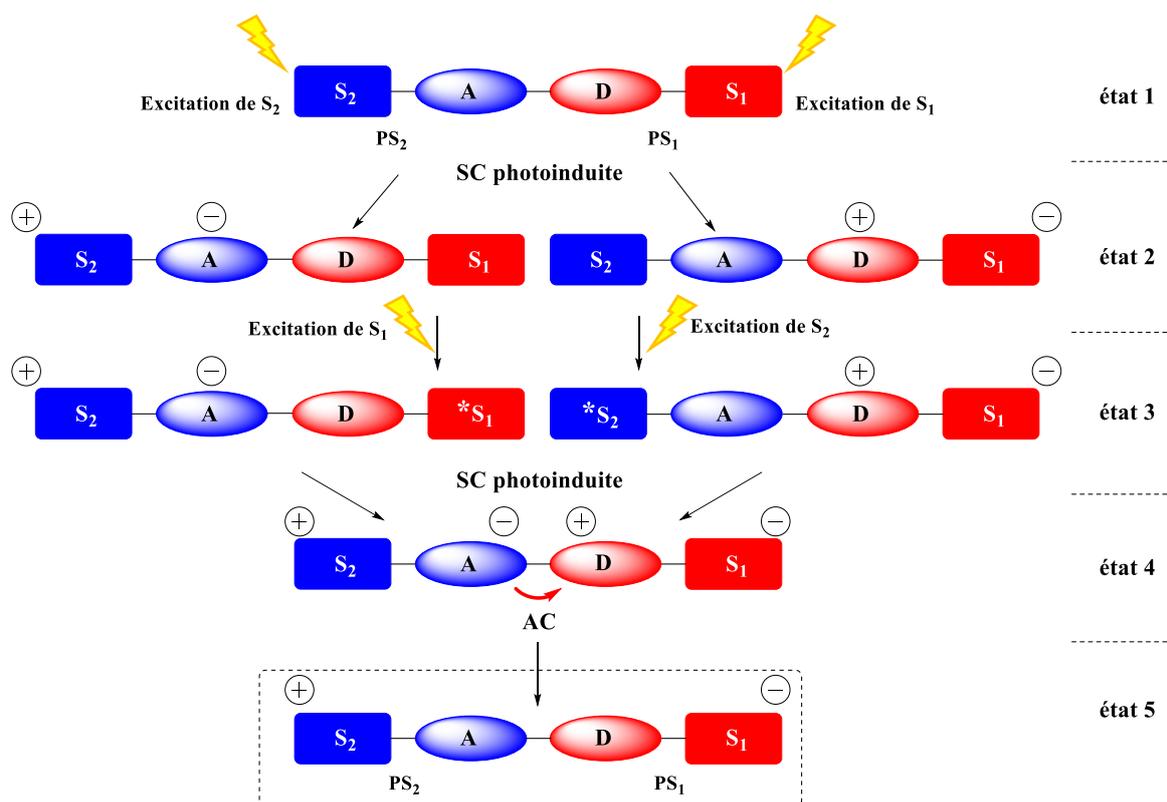


Figure 2 : Principe de fonctionnement de l'architecture moléculaire modèle du schéma en Z naturel.

Il est important de préciser que le fonctionnement de ce système n'est viable que si la cinétique de la réaction d'annihilation des charges (passage de l'état 4 à 5) est largement supérieure aux deux processus de recombinaison des charges intra-photosystèmes : $S_2^+-A^- \rightarrow S_2-A$ et $D^+-S_1^- \rightarrow D-S_1$.

L'obtention d'un tel édifice moléculaire nécessite une réflexion importante tant au niveau du choix des constituants que sur l'organisation des quatre unités entre elles (S_2 , S_1 , D et A). Pour ce faire, nous nous sommes appuyés sur l'expérience acquise par le groupe du Docteur F. Odobel dans le domaine des transferts d'électron photoinduit³⁻⁶ ainsi que sur la collaboration développée avec l'équipe du Professeur Hammarström, photophysicien à l'université d'Uppsala en Suède. Différents projets menés conjointement⁷⁻¹⁰ avec ce partenaire ont permis l'élaboration d'un cahier des charges précis pour la réalisation d'une architecture supramoléculaire capable de mimer le schéma en Z de la photosynthèse naturelle. De plus, l'équipe du Professeur Hammarström a développé une technologie innovante pour l'étude de tels systèmes. En effet, lors de précédents travaux concernant la réalisation d'édifices moléculaires capables de réaliser une photo-accumulation de charges^{8,11}, un nouveau montage de type pompe/sonde a été élaboré de façon à délivrer deux impulsions laser successives à des intervalles de temps variables, afin de réaliser la double excitation d'une même molécule. Cette expérience de photophysique rare est tout à fait adaptée pour la caractérisation des édifices synthétisés dans ce manuscrit car ils nécessitent l'excitation de deux sensibilisateurs différents au sein de la même entité moléculaire pour la formation des deux états à charges séparées déjà évoqués (Figure 2).

Comme nous avons pu le constater lors du principe de fonctionnement, la stratégie envisagée requiert le contrôle de trois transferts électroniques distincts au sein de la même molécule pour reproduire les fonctions principales du schéma en Z (Figure 2). Pour parvenir à la maî-

trise de ces trois processus, nous nous proposons d'exposer ci-après les critères thermodynamiques et cinétiques indispensables qu'ils devront satisfaire.

2. Cahier des charges

a) *Les Photosystèmes moléculaires PS₁ et PS₂*

Les deux photosystèmes individuels devront, chacun, faire l'objet d'un transfert d'électron photoinduit afin de générer deux états à charges séparées distincts : **S₂⁺-A⁻** pour le **PS₂** et **D⁺-S₁⁻** pour le **PS₁** (Figure 3). Nous utiliserons les critères thermodynamiques classiques pour anticiper la faisabilité de cette réaction au sein de dyades de type **S₂-A** et **D-S₁** ($\Delta G^{\circ}_{SC} [= E_{Ox}(S_2^+/S_2) - E_{00}(S_2^*) + E_{Red}(A/A^-)] < 0$ pour le **PS₂** et $\Delta G^{\circ}_{SC} [= E_{Ox}(D^+/D) - (E_{Red}(S_1/S_1^-) + E_{00}(S_1^*))] < 0$ pour le **PS₁**)¹²⁻¹⁵.

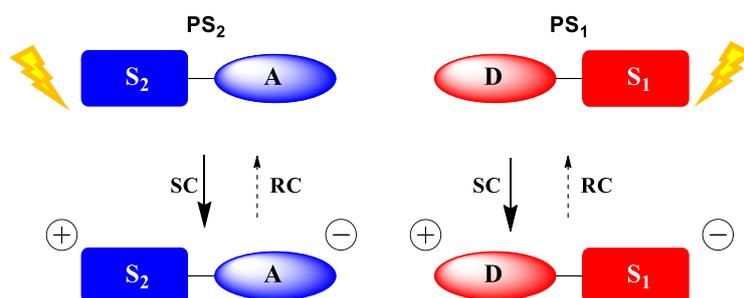


Figure 3 : Etats à charges séparées formés lors de l'excitation lumineuse de **S₂** et de **S₁** au sein de chaque photosystème.

La stratégie mise en place pour mimer le schéma en Z, requiert l'utilisation des charges photo-produites au sein de chaque **PS** afin de générer un unique état à charges séparées final de plus grand contenu énergétique (état 5, Figure 2). Aussi, la vitesse de séparation des charges au sein de chaque **PS** devra être supérieure à celle de recombinaison des charges pour garantir une concentration stationnaire significative des états transitoires **S₂⁺-A⁻** pour le **PS₂** et **D⁺-S₁⁻** pour le **PS₁**.

L'application des concepts du schéma en Z devrait nous permettre de stocker une quantité d'énergie conséquente dans l'état final **S₂⁺-A⁻-D⁺-S₁⁻** (état 5, Figure 2), supérieure à celle emmagasinée au sein de chaque photosystème ($\Delta E (= E_{Ox}(S_2^+/S_2) - E_{Red}(S_1/S_1^-)) > \Delta E (PS_1)$ et $\Delta E (PS_2)$). En ce sens, nous utiliserons un sensibilisateur **S₂** très oxydant ($E_{Ox}(S_2^+/S_2) > 1$ V *vs.* ECS) et un sensibilisateur **S₁** très réducteur ($E_{Red}(S_1/S_1^-) < -1$ V *vs.* ECS). Ce critère implique donc que ***S₂** soit un mauvais donneur d'électron et ***S₁** un mauvais accepteur d'électron ; contrairement aux approches couramment utilisées dans le domaine de la photosynthèse artificielle¹⁶⁻¹⁸. Il faudra donc leur associer, respectivement, un fort accepteur d'électron **A** ($-0,6 < E_{Red}(A/A^-) < 0$ V *vs.* ECS) et un fort donneur d'électron **D** ($0 < E_{Ox}(D^+/D) < 0,6$ V *vs.* ECS) pour fournir une enthalpie libre (ΔG°_{SC}) substantielle pour la séparation photoinduite des charges au sein de chaque **PS** (Figure 3).

La technologie permettant d'effectuer l'absorption transitoire à deux photons des architectures synthétisées dans ce chapitre, nous impose une contrainte temporelle de 100 picosecondes au niveau du délai entre les deux excitations laser successives. Pour satisfaire à cette exigence, nous avons fixé à 1 nanoseconde le temps de vie minimal des états à charges séparées pour chaque **PS** afin d'assurer un délai nécessaire pour l'excitation du sensibilisateur du second photosystème et la séparation de charges résultante.

Dans un premier temps, nous nous attacherons à étudier séparément chaque photosystème de manière à sélectionner la meilleure combinaison de dyades **S₂-A** et **D-S₁** pour aboutir aux propriétés nécessaires à la conception d'un système artificiel reproduisant le schéma en Z.

b) La chaîne Redox A-D

Comme nous l'avons évoqué plus haut, le choix des potentiels rédox de l'accepteur **A** et du donneur **D** doit remplir les conditions thermodynamiques requises pour que le transfert d'électron photoinduit soit spontané au sein de chaque **PS**. Nous chercherons donc des unités **A** et **D** possédant respectivement, un potentiel électrochimique faiblement cathodique et anodique dans le but de contrôler :

- L'enthalpie libre de séparation des charges intra-photosystème de façon à ce qu'elle soit thermodynamiquement favorable ($\Delta G^{\circ}_{SC} < -0,3 \text{ eV}$)¹²⁻¹⁵.
- La valeur d'enthalpie libre d'annihilation des charges aux alentours de 0,5 eV ($\Delta G^{\circ}_{AC} = E_{Ox}(D^+/D) - E_{Red}(A/A^-)$). entre l'accepteur réduit **A⁻** et le donneur oxydé **D⁺**. Ainsi cette réaction devrait se situer dans la région normale de Marcus (ΔG°_{AC} modeste) à la différence des réactions de recombinaison des charges intra-photosystèmes qui se situent généralement dans la région inverse de Marcus (grand ΔG°_{RC})^{19,20}.

c) L'organisation structurelle des unités les unes par rapport aux autres

L'organisation de chaque unité (**S₁**, **S₂**, **A** et **D**) au sein de la tétrade moléculaire doit s'effectuer selon des règles précises, conceptualisant l'organisation structurelle complexe des constituants de l'appareil photosynthétique, responsable en partie de l'efficacité des transferts électroniques de ce processus²¹.

Premièrement, les deux sensibilisateurs ne devront pas se situer côte à côte afin d'éviter de possibles réactions délétères entre eux. En effet, **S₁** et **S₂** étant des composés différents, ils auront des niveaux d'énergie distincts et l'un pourra piéger l'état excité de l'autre par transfert d'énergie et/ou d'électron^{14,22,23}. En réponse à ceci, **S₁** et **S₂** seront donc placés à l'opposé l'un de l'autre dans la tétrade (Figure 4). De plus, le sensibilisateur à l'état excité (***S₁** ou ***S₂**) d'un photosystème ne devra pas se trouver à côté du radical anion **A⁻** ou cation **D⁺**, déjà formé suite à la séparation photoinduite des charges de l'autre photosystème. Une fois formés, **A⁻** et **D⁺** deviennent respectivement de fort donneur et accepteur d'électron pouvant piéger l'état excité du sensibilisateur voisin par transfert d'électron.

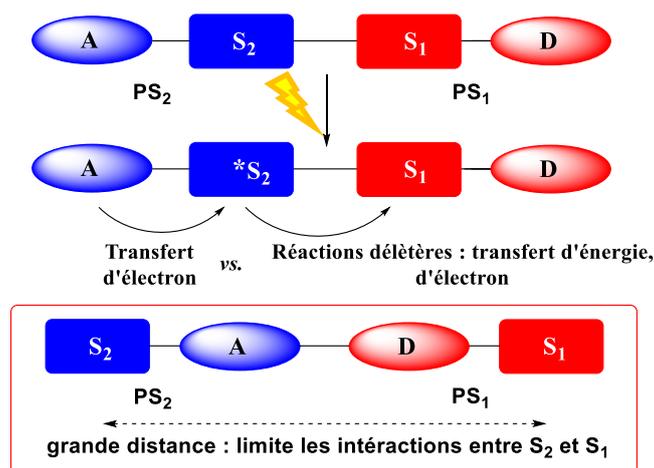


Figure 4 : Représentation de l'architecture optimale de la tétrade.

Afin de se prémunir d'un repliement de la tétrade sur elle-même, nous porterons également une attention particulière à la rigidité structurale de cette dernière. Un tel repliement contribuerait à diminuer l'efficacité du système par un éventuel transfert d'énergie entre les deux sensibilisateurs ou par des interactions coulombiennes entre S_2^+ et S_1^- , favorisant ainsi la recombinaison des charges de l'état final (Figure 5).

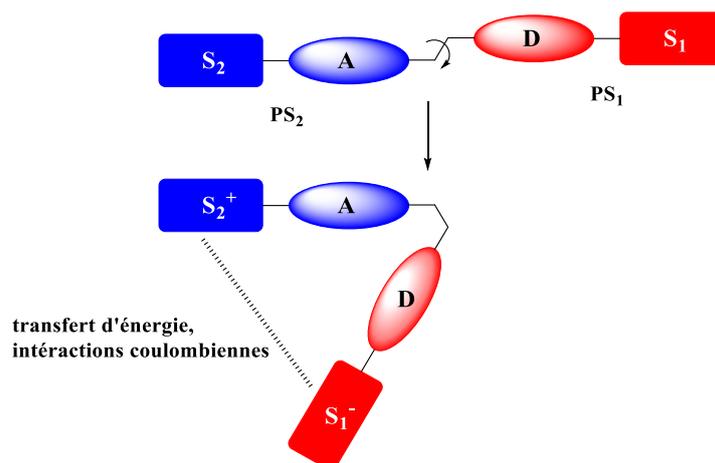


Figure 5 : Représentation d'interactions inter-sensibilisateur non souhaitées au sein de la tétrade finale.

Nous veillerons également à inclure une grande proximité spatiale entre **A** et **D** au sein de la tétrade pour obtenir une cinétique d'annihilation des charges entre A^- et D^+ très rapide, tout en limitant la communication électronique à l'état fondamental entre ces deux unités afin de garder les propriétés intrinsèques de chaque **PS**, c'est-à-dire leur capacité à photo-produire un fort oxydant et un fort réducteur.

d) Caractérisations photophysiques

Les mesures d'absorption transitoire devront, dans un premier temps, confirmer la formation d'états à charges séparées au sein de chaque **PS**, puis, dans un second temps, la formation de l'état final $S_2^+-A-D-S_1^-$. Nous sélectionnerons des unités S_1 , S_2 , **A** et **D** possédant des signatures spectroscopiques distinctes lorsqu'elles sont à l'état réduit (S_1^- et A^-), à l'état oxydé (S_2^+ et D^+) et à l'état excité ($*S_1$ et $*S_2$). L'accent sera notamment mis sur la différence de contribution spectrale de ces unités avant et après l'annihilation des charges entre A^- et D^+ (Figure

2). L'état final devra donc être identifiable uniquement par les signatures spectroscopiques de S_2^+ et S_1^- .

3. Choix des unités

Dans la partie introductive, nous avons mis en avant les critères thermodynamiques, structuraux et photophysiques à respecter pour un fonctionnement satisfaisant du système artificiel modèle du schéma en Z.

Il est clair que cet objectif nécessite la prise en compte de nombreux paramètres liés les uns aux autres. Le choix des constituants s'est donc fait en fonction de tous ces critères, en privilégiant des unités connues de la littérature pour simplifier la réalisation de l'édifice visé, tant au niveau de la synthèse que de la caractérisation photophysique. Dans la mesure du possible, nous sélectionnerons des sensibilisateurs ayant une absorption complémentaire dans le visible, de manière à étudier la tétrade finale par excitation simultanée ou successive des sensibilisateurs, pour une compréhension complète du système. Concernant l'accepteur **A** et le donneur d'électron **D**, le choix se portera sur des unités possédant des niveaux excités singulet et triplet d'énergie élevés (> 2 eV) dans le but de se prémunir du piégeage des états excités des sensibilisateurs par un éventuel transfert d'énergie (enthalpie libre de transfert d'énergie, $\Delta G^\circ_{\text{Ent}} > 0$ eV)^{22,23}.

a) Le Photosystème PS_I

Parmi le nombre important de sensibilisateurs reportés dans la littérature^{3,4,24-30}, les complexes de ruthénium trisbipyridine **Ru(bpy)₃²⁺** présentent les propriétés requises pour l'application développée ici. Elles sont largement détaillées dans la littérature^{31,32} au vu du nombre important d'études reportées sur les transferts d'électrons photoinduits incluant un complexe de ruthénium trisbipyridine^{15,31}. Il sera donc brièvement énoncé celles en adéquation avec le cahier des charges établi précédemment :

- Une absorption caractéristique dans le domaine du visible due à une transition MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer) aux alentours de 450 nm, possédant un coefficient d'extinction molaire significatif ($14000 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Cette transition résulte de la promotion d'un électron situé sur une orbitale $d(\pi)$ du métal vers une orbitale π^* d'un ligand bipyridine et engendre, *in fine*, la formation d'un état triplet de longue durée de vie ($\tau \sim 1$ microseconde à 298 K).
- Des potentiels d'oxydation et de réduction situés respectivement autour de +1,3 V et -1,3 V vs. ECS, formant un complexe fortement oxydant et/ou réducteur suite au transfert d'électron.
- Des potentiels d'états excités significativement oxydant ($E_{\text{Red}}(\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}/\text{Ru}(\text{bpy})_3^+) = +0,8 \text{ V vs. ECS}$) et réducteur ($E_{\text{Ox}}(\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}/\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}) = -0,8 \text{ V vs. ECS}$), compatibles à de nombreux donneurs et accepteurs d'électron.
- Des voies de synthèse très modulables et bien documentées pour la formation de complexes homoleptiques, bis et trishétéroleptiques.

- Des signatures spectroscopiques caractéristiques de l'état excité, oxydé et réduit (Figure 6)³³.

Le complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ remplit donc les critères nécessaires pour jouer les rôles des sensibilisateurs S_1 et S_2 . Cependant, utiliser cette unité à la fois comme S_1 et S_2 laisse entrevoir des difficultés de caractérisation photophysique de l'état final à charges séparées, qui contiendrait à la fois un complexe de ruthénium à l'état oxydé $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ et un à l'état réduit $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$. Au vu de la figure 6, il est clair que la combinaison des deux signatures spectrales correspondantes ressemblerait étroitement au spectre de l'état excité MLCT $^*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Nous avons alors trouvé plus pertinent d'utiliser le complexe de ruthénium uniquement comme sensibilisateur S_1 puisqu'il possède une signature spectrale à l'état réduit plus marquée (pics à 375 et 525 nm) qu'à l'état oxydé, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ (pic caractéristique à 310 nm).

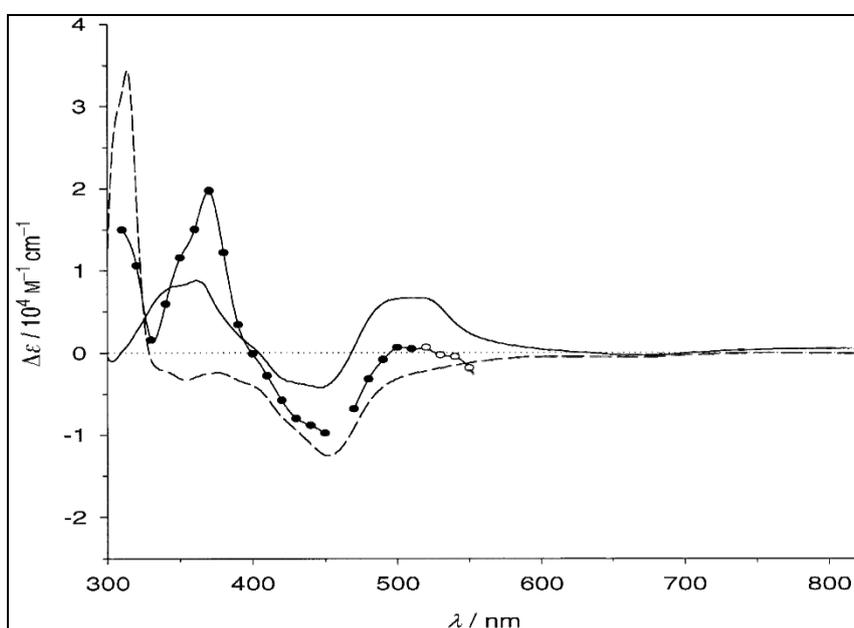


Figure 6 : Représentation des spectres d'absorption différentiels du complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ à l'état : excité (•), oxydé (--) et réduit (—) dans l'acétonitrile à 298 K³³.

Le rôle de l'unité donneuse d'électron au sein du PS_1 a été attribué au N,N,N',N' -tetraméthyle benzène-1,4-diamine (ou **TAPD** pour N,N,N',N' -tetraalkyles-p-phenylène diamine) au vu de ses propriétés intrinsèques conformes à celles du cahier des charges :

- Un potentiel d'oxydation faiblement anodique, $E_{\text{Ox}}(\text{TMPD}^+/0) = +0,3 \text{ V vs. ECS}$ ^{30,34,35}, assurant à la fois, une enthalpie libre conséquente de séparation des charges avec le complexe de ruthénium : $\Delta G^{\circ}_{\text{SC}} = -0,5 \text{ eV}$ mais aussi, une enthalpie libre d'annihilation des charges, $\Delta G^{\circ}_{\text{AC}}$, aux alentours de $-1,0 \text{ eV}$ avec l'accepteur électronique **A**.
- Des niveaux d'énergie des états singulet ($^1\text{TMPD} = 3,40 \text{ eV}$) et triplet ($^3\text{TMPD} = 2,64 \text{ eV}$) élevés³⁵⁻³⁷, excluant thermodynamiquement, un piégeage de la luminescence du complexe de ruthénium par transfert d'énergie.

- Spectroscopiquement, le radical cation **TMPD**⁺ est stable et possède des maxima d'absorption bien caractéristiques à 570 et 630 nm^{30,35,36}, différents du **Ru(bpy)**₃²⁺, facilitant la caractérisation par absorption transitoire de l'état à charges séparées **TMPD**⁺-**Ru**^I.

Enfin, la synthèse de ce type de dérivés est largement décrite dans la littérature^{36,38-40}, ce qui nous a confortés dans le choix d'utiliser le **TMPD** comme donneur électronique. De plus, De Cola *et al.* ont déjà reporté la synthèse d'une dyade supramoléculaire entre un complexe de **Ru(bpy)**₃²⁺ et un **TMPD** (Figure 7)³⁰. Les auteurs ont assemblé ces deux unités en utilisant un complexe de coordination de scandium comme espaceur afin de ne pas induire de communication électronique à l'état fondamental entre ces deux constituants. L'excitation lumineuse dans la bande MLCT du complexe de ruthénium engendre un transfert d'électron du **TMPD** vers les bipyridines du complexe formant ainsi un état à charges séparées **TMPD**⁺-**Ru**^I possédant une durée de vie de 40 nanosecondes.

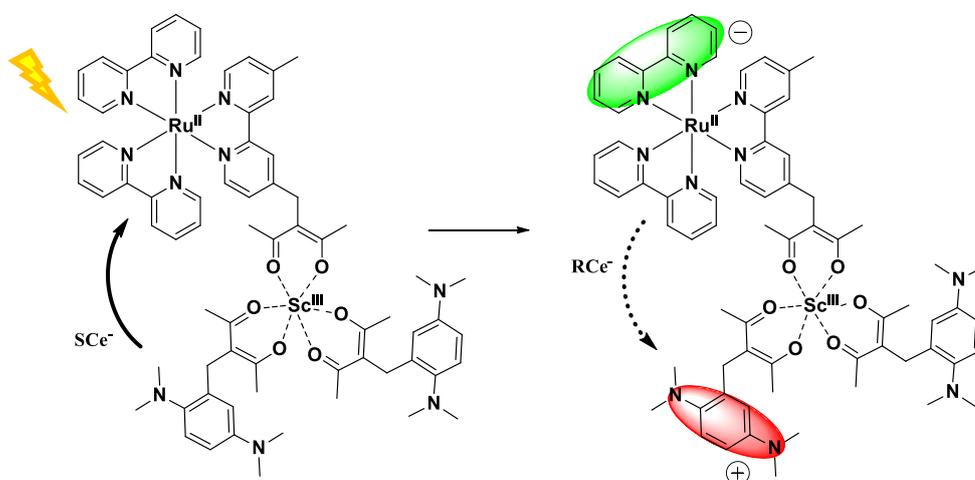


Figure 7 : Représentation de la dyade **TMPD-Ru** de De Cola *et al.*.

Les travaux de De Cola *et al.* soutiennent clairement l'idée que le couple **TMPD/Ru(bpy)**₃²⁺ puisse remplir le rôle du **PS**₁ dans la tétrade envisagée.

b) Le Photosystème PS₂

Le choix du sensibilisateur **S**₂ s'est tourné vers un chromophore possédant une absorption complémentaire à celle du **Ru(bpy)**₃²⁺ et combinant les propriétés nécessaires en termes de potentiel d'oxydation et de caractérisation photophysique.

Le Bodipy, formellement le 4,4'-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène, a semblé être un choix approprié de par ses propriétés spectroscopiques, électrochimiques et synthétiques^{26,41-43}(Figure 8):

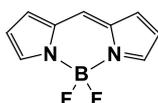


Figure 8 : Structure chimique du motif Bodipy.

- Une absorption intense dans le visible entre 480 et 550 nm envisageant la possibilité d'une excitation sélective à 440 nm sur le complexe de ruthénium et d'une seconde à

540 nm, exclusivement sur le Bodipy si les deux chromophores étaient utilisés au sein de la tétrade (Figure 9).

- Un potentiel d'oxydation égal à 1 V vs. ECS à l'état fondamental et -1,4 V vs. ECS pour l'état excité^{26,42,43}, intéressants pour générer un fort oxydant tout en assurant une enthalpie libre de séparation des charges significative avec un accepteur électronique possédant un potentiel de réduction entre -0,4 et -0,7 V vs. ECS, tel qu'il en existe de nombreux dans la littérature^{44,45}.
- De nombreuses voies de synthèse étudiées du à leur application dans des domaines variés (OLED, marquage fluorescent de protéine, DSSCs)^{26,43,46}.
- Un radical cation Bodipy⁺ stable possédant une bande d'absorption caractéristique à 410 nm⁴², complémentaire de l'absorption du complexe de ruthénium à l'état réduit **Ru(bpy)₃⁺** (pics à 375 et 525 nm).

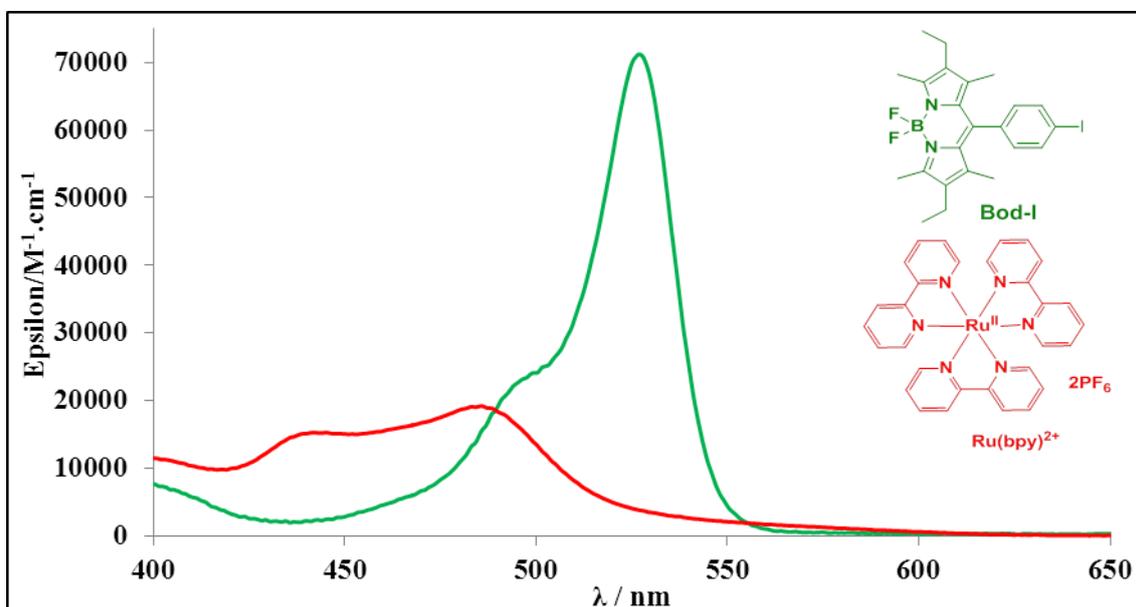


Figure 9 : Superposition des spectres d'absorption du complexe **Ru(bpy)₃²⁺** en rouge et du Bodipy, **Bod-I** en vert.

Au vu de ses propriétés intrinsèques, le Bodipy a naturellement fait l'objet de nombreux travaux dans le domaine de la photosynthèse artificielle^{26,42,43,47,48}. L'étude de transfert d'électron photoinduit utilisant le Bodipy comme donneur d'électron a mis en avant la possibilité de générer un état à charges séparées au sein de dyades de type Bodipy-**A**⁴⁷⁻⁴⁹ (**A** : accepteur électronique), possédant pour l'une d'elle, une durée de vie d'environ 700 picosecondes⁴⁹, semblable à celle recherchée pour le **PS₂**.

Le naphthalène bisimide, **NBI**, est apparu comme un candidat idéal au vu de ses propriétés électroniques et optiques pour remplir le rôle d'accepteur électronique au sein du **PS₂** (Figure 10)^{44,50,51} :

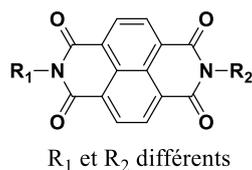


Figure 10 : Structure chimique du naphthalène bisimide, **NBI**.

- Un potentiel de réduction de -0,6 V vs. ECS, assurant à la fois, une enthalpie libre de séparation des charges conséquente avec le Bodipy : $\Delta G^{\circ}_{sc} = -0,7$ eV ; mais aussi, une enthalpie libre d'annihilation des charges avec le **TMPD** inférieure à -1 eV, $\Delta G^{\circ}_{ac} = 0,9$ eV.
- Des niveaux d'énergie des états singulet ($^1\text{NBI} = 3,20$ eV) et triplet ($^3\text{NBI} = 2,03$ eV) élevés, réduisant ainsi les risques de piégeage de la fluorescence du Bodipy par transfert d'énergie (niveau singulet, $^1\text{Bod} = 2,3$ eV^{44,50}).
- l'accepteur **NBI** forme un anion stable, possédant une absorption spécifique à 480, 610 et 720 nm, différents du cation Bodipy⁺ (410 nm), complémentaires des signaux du **TMPD**⁺ (570 et 630 nm)^{44,50} et du complexe de ruthénium à l'état réduit **Ru(bpy)₃⁺** (375 et 525 nm).

L'expérience de l'équipe tant au point de vue synthétique que spectroscopique pour ce type de composé a confirmé le choix de son utilisation comme accepteur électronique au sein du **PS₂**^{9,52-55}.

4. Cible envisagée pour la tétrade

L'assemblage des quatre constituants retenus a permis de mettre en avant une tétrade cible incluant les critères thermodynamiques et structuraux énoncés (Figure 11).

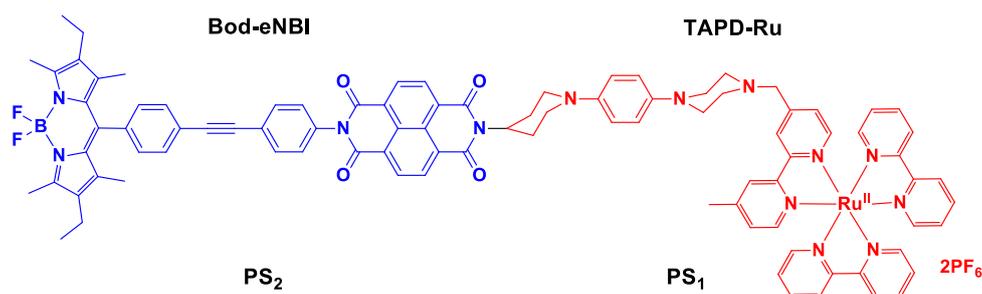


Figure 11 : Tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru** envisagée pour mimer le schéma en Z naturel.

Le **PS₂** sera formé par la dyade **Bod-eNBI** et le **PS₁** par la dyade **TAPD-Ru** (**TAPD** : tétraalkyles paraphénylène diamine). Le connecteur phényle-acétylène-phényle entre le Bodipy et le **NBI** ainsi que le choix des amines cycliques, pipéridine et pipérazine, sur le **TAPD** devraient nous assurer la rigidité structurale formulée lors de l'élaboration du cahier des charges. De plus, la présence d'un nœud orbitaire^{52,56,57} sur les azotes des lactames du **NBI** garantira une faible communication électronique entre cette unité et le Bodipy, ainsi qu'avec le donneur **TAPD**. Enfin, le pont méthylène entre ce dernier et le complexe de ruthénium induira également un faible recouvrement orbitaire entre ces deux constituants.

Avant d'entreprendre la synthèse de cette tétrade, il nous est apparu indispensable de synthétiser les dyades références : **Bod-eNBI**, **TAPD-Ru** et **eNBI-TAPD** afin de connaître les propriétés photophysiques de chacune et de verrouiller les points importants du cahier des charges en termes de transfert d'électron et de caractérisation spectroscopique. Les prochaines parties abordées vont donc concerner la synthèse et l'étude des photosystèmes pris séparément : **PS₁** et **PS₂**, ainsi que de la chaîne rédox **eNBI-TAPD**.

II. La chaîne rédox A-D

1. Introduction

Un des points centraux du schéma en Z, qu'il soit naturel ou artificiel, est la communication électronique entre les deux photosystèmes^{58,59}. L'efficacité de celle-ci va conditionner le rendement global de formation de l'état à charges séparées final contenant le fort oxydant (**S₂⁺**) et le fort réducteur (**S₁⁻**).

La réaction d'annihilation des charges (**AC**) entre le **NBI⁻** et le **TAPD⁺** formés suite à l'absorption de deux photons au niveau de chaque **PS** (Figure 2), permettra de former un état final à charges séparées (**Bod⁺-NBI-TAPD-Ru⁻**) plus énergétique que celui pris séparément dans chaque photosystème (**PS₁** et **PS₂**). La reproduction de cette propriété clé du schéma en Z avec un rendement de formation élevé va fortement dépendre de la vitesse de transfert électronique entre le **NBI⁻** et le **TAPD⁺** au niveau de la chaîne rédox par rapport à la cinétique de recombinaison des charges au sein de chaque photosystème (Figure 12).

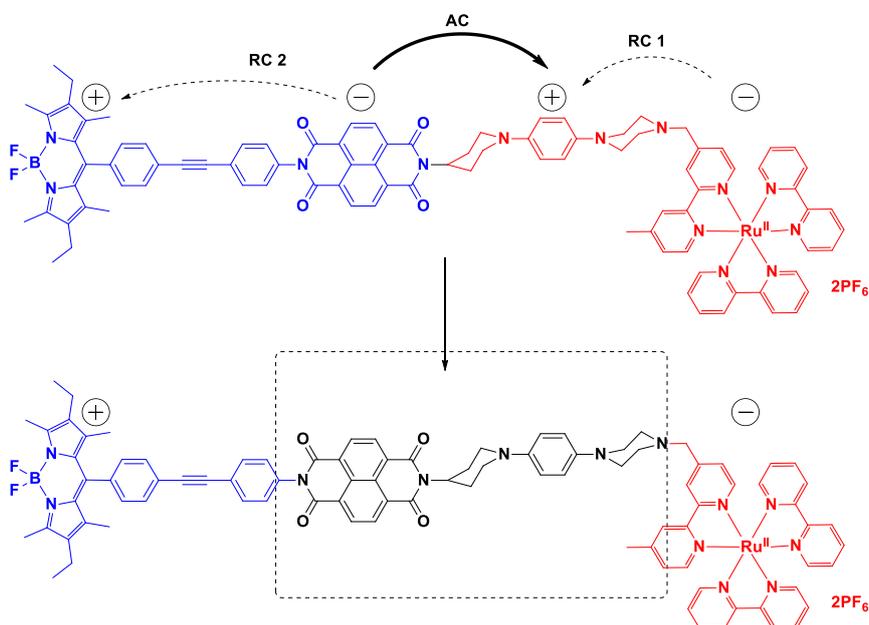


Figure 12 : Stratégie mise en place pour aboutir à la réalisation du schéma en Z.

Avec l'objectif de déterminer la vitesse d'annihilation de charges entre le **NBI⁻** et le **TAPD⁺**, nous nous sommes attachés à synthétiser la triade **NBI-TAPD-NBI** (Figure 13). L'étude photophysique de cette triade devrait nous donner accès à la cinétique de recombinaison des charges de l'état **NBI-TAPD⁺-NBI**. La génération cet état à charges séparés sera rendu possible par une excitation lumineuse dans l'UV du **NBI** ou du **TAPD**. Sur la base de la valeur de cette cinétique, nous pourrions conclure sur la capacité de la structure **NBI-TAPD** à mimer la

chaîne rédox au sein de la tétrade finale. Notons que la présence de deux **NBI** est sans influence sur les cinétiques à étudier et que cette triade a été préparée en raison de sa facilité de synthèse.

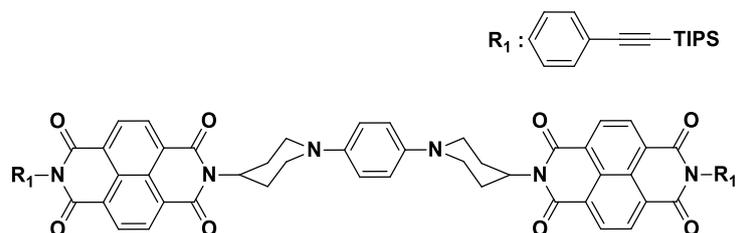


Figure 13 : Structure de la triade **NBI-TAPD-NBI**, modèle de la chaîne rédox du schéma en Z artificiel.

2. Synthèse de la triade **NBI-TAPD-NBI**

La synthèse de la triade a été envisagée de façon convergente avec en parallèle, la formation du donneur symétrique **TAPDsy** et de l'accepteur **NAI** (naphtalène monoimide monoanhydride, Schéma 1). La dernière étape résulte de la condensation de ces deux unités pour aboutir à la formation de la triade **NBI-TAPD-NBI**

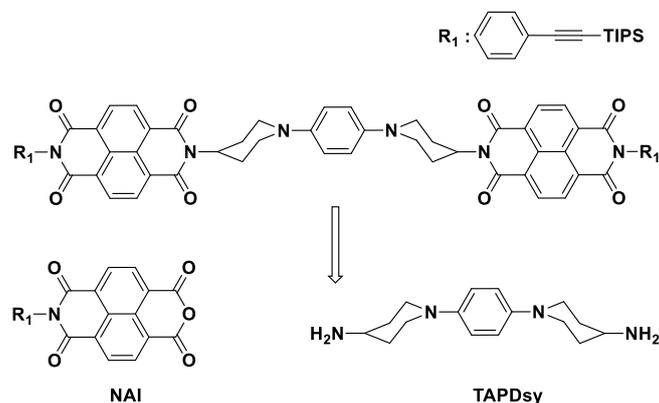


Schéma 1 : Rétro-synthèse de la triade **NBI-TAPD-NBI**.

Parmi les nombreuses voies de synthèse des dérivés *N,N,N',N'*-tétraalkyles-*p*-phénylène diamine reportées dans la littérature⁶⁰⁻⁶⁴, nous nous sommes largement inspirés des travaux développés par Pearson³⁸⁻⁴⁰. En effet, son groupe a mis au point une stratégie fondée sur la formation de liaisons $C_{Ar}-N$ par substitution nucléophile aromatique. Le principe repose sur l'activation du cycle aromatique par la coordination d'un métal, afin de diminuer l'énergie de l'orbitale la plus basse vacante du cycle. Il devient alors possible de réaliser des substitutions nucléophiles aromatiques d'halogènes présents sur le cycle dans des conditions relativement douces. Cette stratégie a notamment permis l'obtention de dérivés **TAPD** dissymétriques suite à l'activation du *para*-dichlorobenzène³⁹ (Schéma 2).

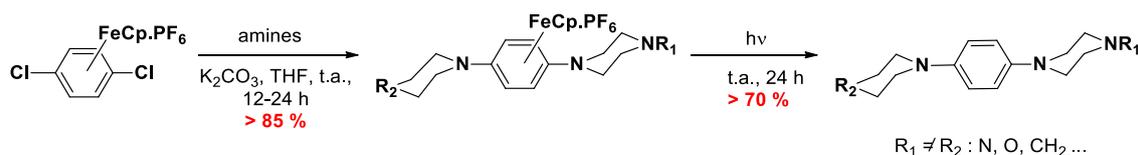


Schéma 2 : Voie de synthèse développée par Pearson pour l'obtention de dérivés **TAPD** dissymétriques.

La première étape de synthèse a donc consisté à former le complexe d'hexafluorophosphate de fer [(cyclopentadiényl)(1,4-dichlorobenzène)] résultant de la substitution d'un ligand cyclopentadiène du ferrocène par le *para*-dichlorobenzène (Schéma 3). Comme décrit dans la littérature³⁸, le complexe obtenu a été isolé avec un faible rendement, dû notamment à la déhalogénéation du cycle dans les conditions réactionnelles⁶⁵. Cependant le bas coût des réactifs ainsi que la possibilité de préparer ce composé à l'échelle de la dizaine de grammes contrebalance la faible efficacité de cette première étape.

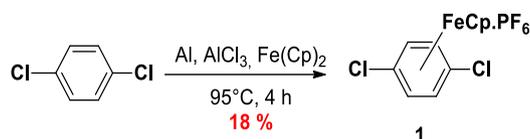


Schéma 3 : Synthèse du complexe d'hexafluorophosphate de fer [(cyclopentadiényl)(1,4-dichlorobenzène)].

L'introduction de la *tert*-butylpipéridin-4-ylcarbamate s'est effectuée dans les conditions décrites par Pearson³⁹ et le composé symétrique **2** a alors été obtenu avec un très bon rendement de 95 % (Schéma 4).

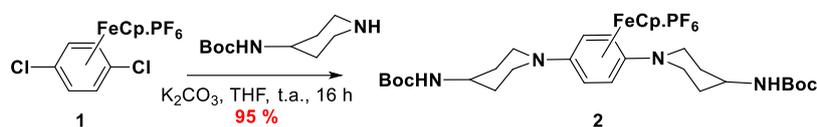


Schéma 4 : Synthèse du composé symétrique **2**.

Le choix de cette pipéridine fonctionnalisée a permis de disposer d'une fonction amine protégée qui formera la liaison avec le **NBI**. De plus, la rigidité du cycle pipéridine limitera le degré de liberté structurale de la tétrade finale, comme expliqué cela a été préalablement expliqué. La symétrie voulue du composé **2** nous a également permis une prise en main rapide de cette méthodologie de synthèse.

Les conditions de démétallation mises au point dans la littérature^{38,66} reposent sur une substitution photoinduite du ligand benzénique par l'acétonitrile. Appliquées au composé **2**, celles-ci ont permis d'obtenir le dérivé **TAPD 3** (Schéma 5).

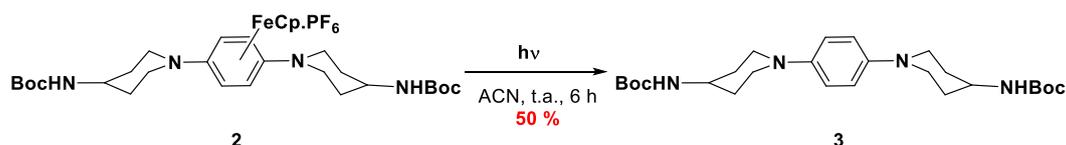


Schéma 5 : Synthèse du **TAPD 3**.

Le rendement obtenu de 50 % est bien inférieur à ceux reportés dans la littérature (> 70%)^{38,39}. Ce constat s'explique par la dégradation oxydative du dérivé **TAPD** lors de la concentration du brut réactionnel, caractérisée lors de la purification de ce composé par l'apparition d'un dépôt bleu, typique de ce type de dérivés^{67,68}. Lors des démétallations suivantes, de meilleurs rendements ont été obtenus en réalisant la purification du brut réactionnel directement après l'arrêt de la réaction (voir partie **PS1**).

L'étape finale de la formation de la triade **NBI-TAPD-NBI** a alors pu être effectuée par une réaction de double condensation du composé **3** sur le naphthalène monoimide monoanhydride suite à l'hydrolyse des groupements Boc des amines primaires^{69,70} (Schéma 6). Le dérivé **NAI**

a pu préalablement être préparé par chauffage dans le DMF de la 4-triisopropylacétylène aniline en présence d'un excès de naphthalène bisanhydride⁷¹.

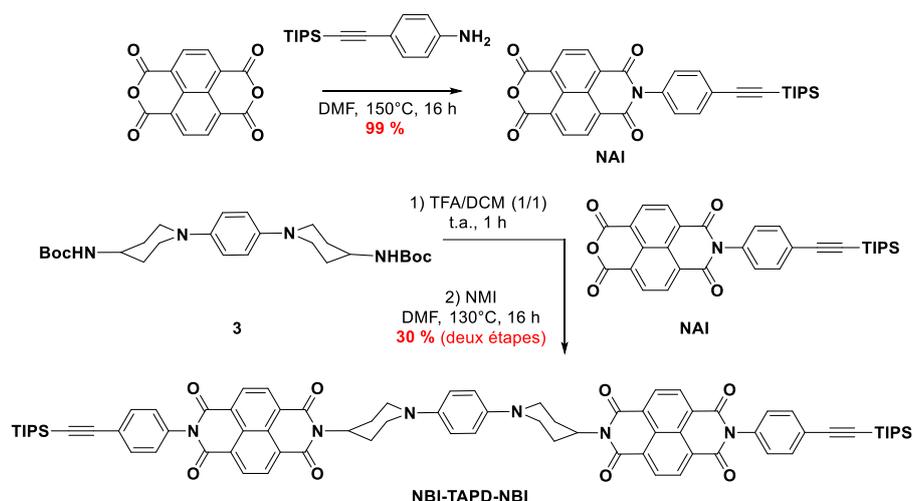


Schéma 6 : Synthèse de la triade NBI-TAPD-NBI.

3. Caractérisation de la triade NBI-TAPD-NBI

a) *Spectroscopie d'absorption*

Les spectres d'absorption de la triade NBI-TAPD-NBI et des références TAPDref et NBI(Oct)₂ (Figure 14) ont été enregistrés à 298 K, en solution dans le dichlorométhane (Figure 15).

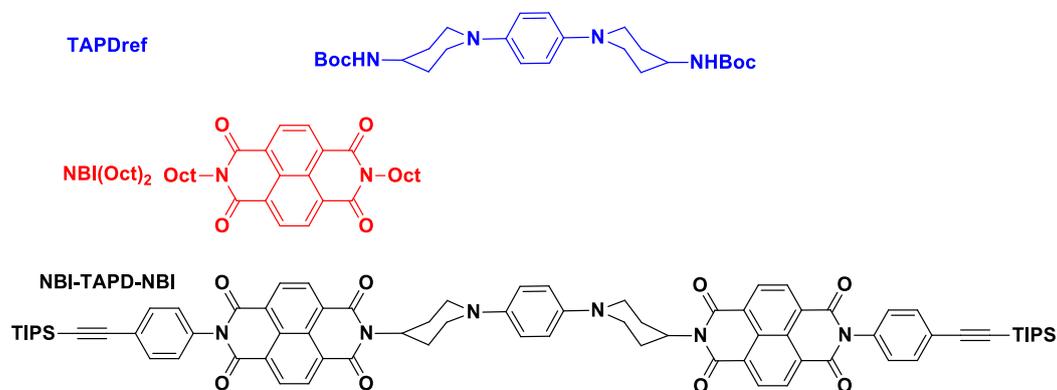


Figure 14 : Représentation de la triade NBI-TAPD-NBI et des références utilisées pour les études spectroscopiques.

Les valeurs des maxima d'absorption, λ_{abs} et les coefficients d'extinction molaires, ϵ , des différents composés sont réunis dans le tableau 1.

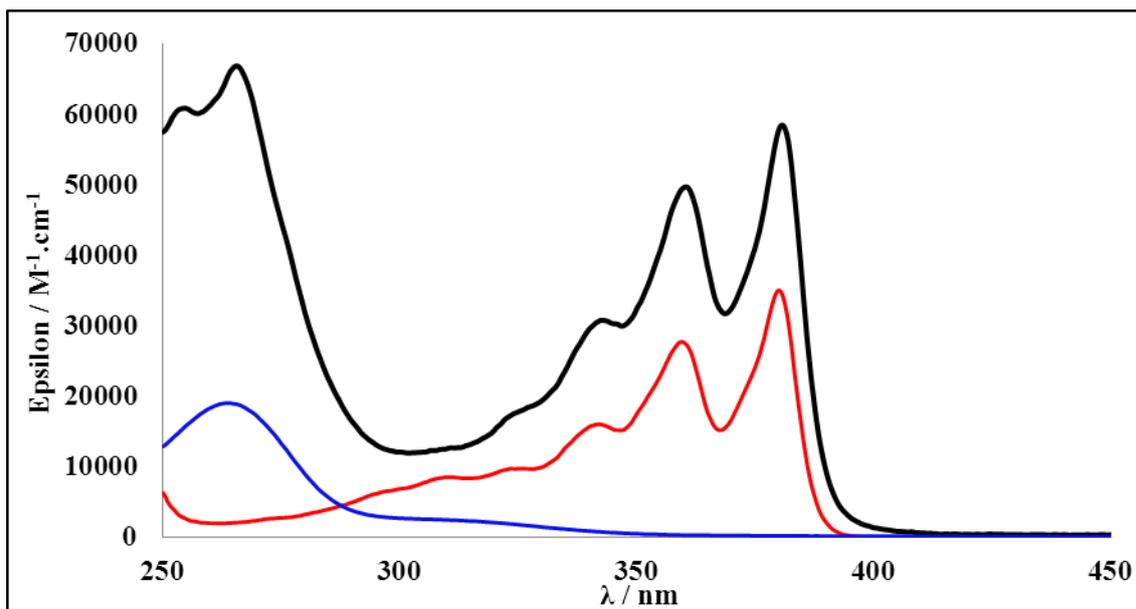


Figure 15 : Spectres d'absorption de la triade **NBI-TAPD-NBI** en noir, de la référence **NBI(Oct)₂** en rouge et de la référence **TAPDref** en bleu enregistrés dans le dichlorométhane à 298 K.

composé	NBI-TAPD-NBI	NBI(Oct)₂	TAPDref
$\lambda_{\text{abs}} / \varepsilon$ (nm / M ⁻¹ .cm ⁻¹)	266 / 6,6 .10 ⁴ 362 / 5,0 .10 ⁴ 381 / 5,8 .10 ⁴	361 / 2,7 .10 ⁴ 381 / 3,4 .10 ⁴	264 / 1,9 .10 ⁴

Tableau 1 : Données spectroscopiques des composés **NBI-TAPD-NBI**, **NBI(Oct)₂** et de **TAPDref**.

Le spectre d'absorption de la triade **NBI-TAPD-NBI** présente les bandes d'absorption vibrationnelles caractéristiques du **NBI** à 360 et 380 nm^{44,50}. La bande d'absorption à 260 nm est attribuée au donneur **TAPD**^{35,37} ainsi qu'au système phényl-éthylène des deux **NBI**^{52,54}. Le spectre d'absorption de la triade **NBI-TAPD-NBI** est parfaitement superposable à ceux de ses références indiquant une faible communication électronique entre les différentes unités à l'état fondamental, justifiée par la présence du nœud orbitaire au niveau des azotes du **NBI**^{50,56}.

L'intersection des courbes, associées aux spectres d'absorption et de fluorescence normalisés de la triade **NBI-TAPD-NBI** nous permet de calculer le gap optique relatif au **NBI**, $E_{00} = 3,2$ eV.

b) Electrochimie

Le comportement électrochimique de la triade **NBI-TAPD-NBI** a été évalué par voltampérométrie cyclique dans les conditions suivantes :

- électrode de référence : électrode au calomel saturée (ECS)
- électrode de travail : électrode de carbone vitreux
- contre électrode : fil en platine
- électrolyte support : Bu₄NPF₆ à 0,10 M dans le dichlorométhane

Le voltampérogramme cyclique est présenté sur la figure 16 et les potentiels d'oxydoréduction mesurés sont résumés dans le tableau 2.

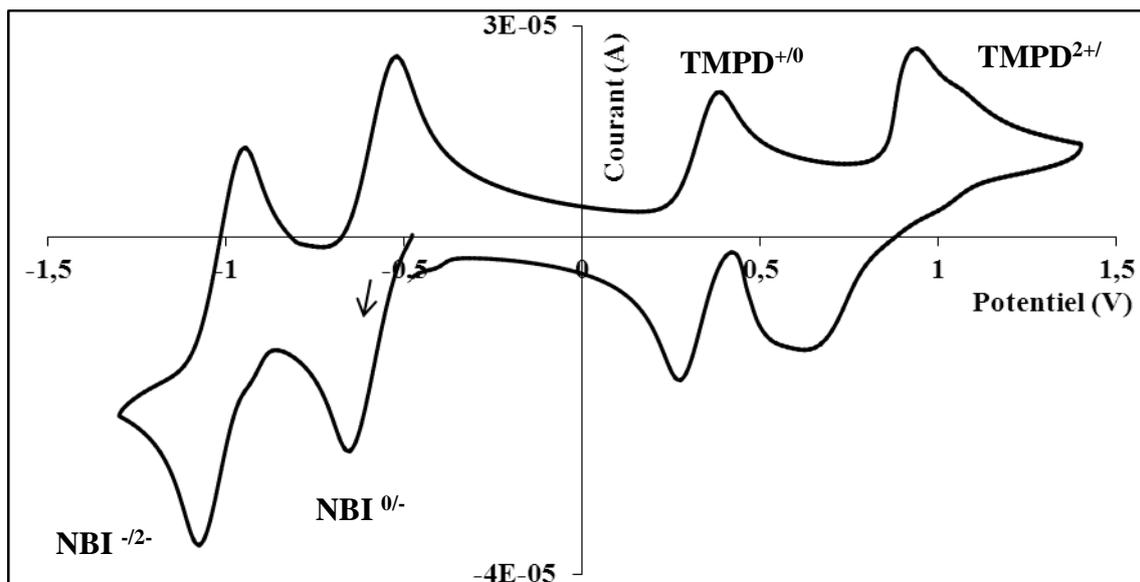


Figure 16 : Voltampérogramme de la triade **NBI-TAPD-NBI** enregistré dans le dichlorométhane (v. balayage = 100 mV/s).

Composé	E_{Ox1} TAPD^{+/0}	E_{Ox2} TAPD^{2+/+}	E_{Red1} NBI^{0/-}	E_{Red2} NBI^{-2/-}
NBI-TAPD-NBI	0,34	0,95 ^a	-0,58	-1,00
TAPDref	0,30	0,90	/	/
NBI(Oct)₂	/	/	-0,60	-1,01

^apotentiel de pic cathodique

Tableau 2 : Données électrochimiques des composés **NBI-TAPD-NBI**, **NBI(Oct)₂** et **TAPDref** où les potentiels standards sont reportés par rapport à l'ECS.

Les processus électrochimiques de la triade **NBI-TAPD-NBI** sont facilement attribuables à la vue des potentiels déterminés suite à l'étude des composés de référence **NBI(Oct)₂** et **TAPDref**. Les deux vagues d'oxydations à 0,34 puis 0,95 V vs. ECS sont ainsi attribuées aux oxydations successives du donneur : $TAPD \rightarrow TAPD^+ \rightarrow TAPD^{2+}$ et les deux réductions réversibles^{44,50} du **NBI** sont observées à -0,58 et -1,00 vs. ECS. Conformément à la littérature³⁵, la première oxydation du **TAPD** forme un radical cation stable, au contraire de la seconde oxydation qui fournit un pic large indiquant une décomposition à la surface de l'électrode par polymérisation du composé $TAPD^{2+}$. La similitude observée entre les potentiels mesurés pour les références et ceux de la triade confirme la faible communication électronique à l'état fondamental entre le **TAPD** et le **NBI** au niveau de la triade **NBI-TAPD-NBI**.

Les enthalpies libres de séparation (ΔG°_{SC}) et de recombinaison (ΔG°_{RC}) des charges au sein de la triade **NBI-TAPD-NBI** ont pu être calculées à l'aide de l'équation de Rehm & Weller simplifiée^{12,72}, des valeurs des potentiels rédox et des niveaux d'énergie des états excités mesurés.

$$\Delta G_{SC}^{\circ} = E_{Ox}(\text{TAPD}^{+/0}) - [E_{Red}(\text{NBI}^{0/-}) + E_{00}(\text{NBI}^*)] = -2,28 \text{ eV}$$

$$\Delta G_{RC}^{\circ} = E_{Red}(\text{NBI}^{0/-}) - E_{Ox}(\text{TAPD}^{+/0}) = -0,92 \text{ eV}$$

La valeur de ces enthalpies libres et celles des niveaux triplets du **NBI** et du **TAPD** issues de la littérature^{35,36,50,73}, nous donne la possibilité de tracer le diagramme énergétique de la triade **NBI-TAPD-NBI** résumant les processus photoinduits possibles entre le **TAPD** et le **NBI** (Tableau 3).

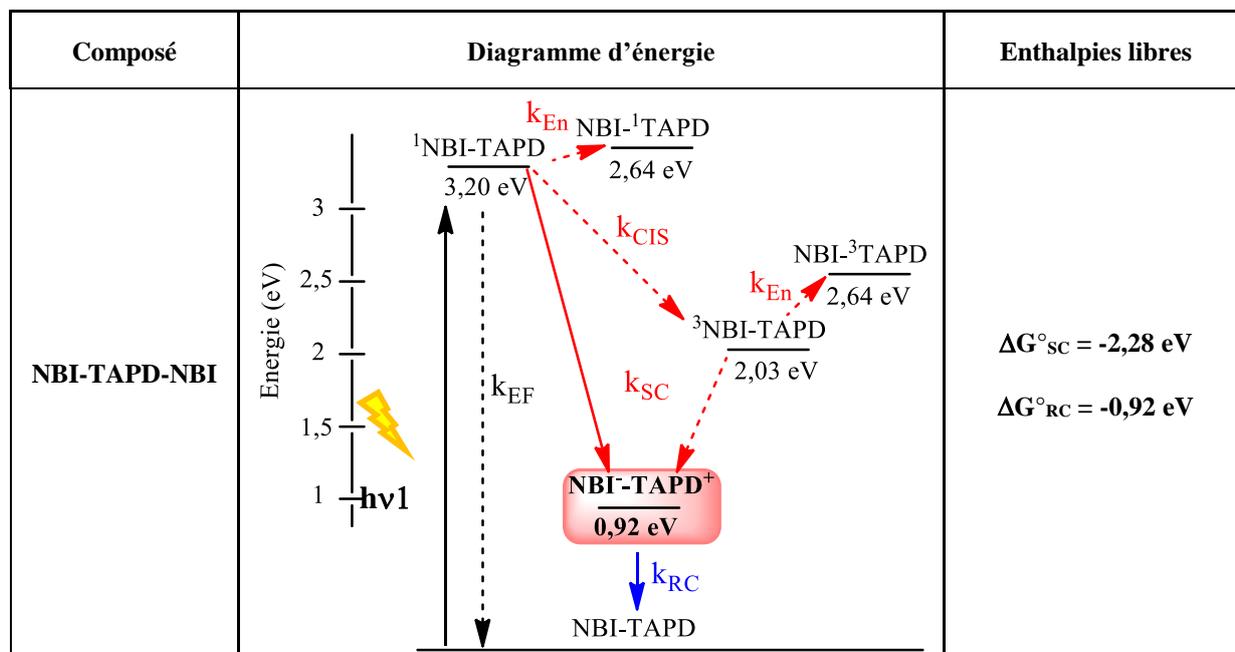


Tableau 3 : Diagramme énergétique des processus photoinduits de la triade **NBI-TAPD-NBI** (CS : séparation de charges, CIS : croisement inter système, EF : retour à l'état fondamental, En : transfert d'énergie et RC : recombinaison des charges).

Suite à l'excitation photonique du **NBI**, le diagramme des niveaux d'énergie de la triade **NBI-TAPD-NBI** montre que la réaction conduisant à l'état à charges séparées **NBI-TAPD⁺** est la plus exergonique ($\Delta G_{SC}^{\circ} = -2,28 \text{ eV}$, k_{EF} non pris en compte). L'enthalpie libre caractérisant la formation de l'état triplet du **NBI** par croisement inter système, est, elle aussi, importante ($\Delta G_{SC}^{\circ} = -1,17 \text{ eV}$). Cependant, cet état peut aussi conduire à l'état à charges séparées **NBI-TAPD⁺**. L'étude par absorption transitoire permettra donc de caractériser l'évolution du système de manière précise, suite à l'excitation du **NBI**, puisque l'espèce ^3NBI est caractérisée par des maxima d'absorption à 440 et 475 nm, différent du radical anion **NBI**^{44,50,74}. Notons également que le transfert d'énergie du **NBI** vers l'unité **TAPD** est thermodynamiquement interdit que ce soit par un transfert singulet-singulet ou triplet-triplet au vu des niveaux d'énergie impliqués : $^1\text{NBI} = 3,20 \text{ eV}$ vs. $^1\text{TAPD} = 3,40 \text{ eV}$ et $^3\text{NBI} = 2,03 \text{ eV}$ vs. $^3\text{TAPD} = 2,64 \text{ eV}$.

c) Spectroscopie d'émission

Dans un premier temps, le piégeage de la fluorescence du **NBI**, au sein de la triade **NBI-TAPD-NBI**, a pu être évalué en comparant les spectres de fluorescence de solutions iso-absorbantes (D.O. = 0,1) de cette dernière et de la référence **NBI(Oct)₂** dans le dichlorométhane à 298 K (Figure 17).

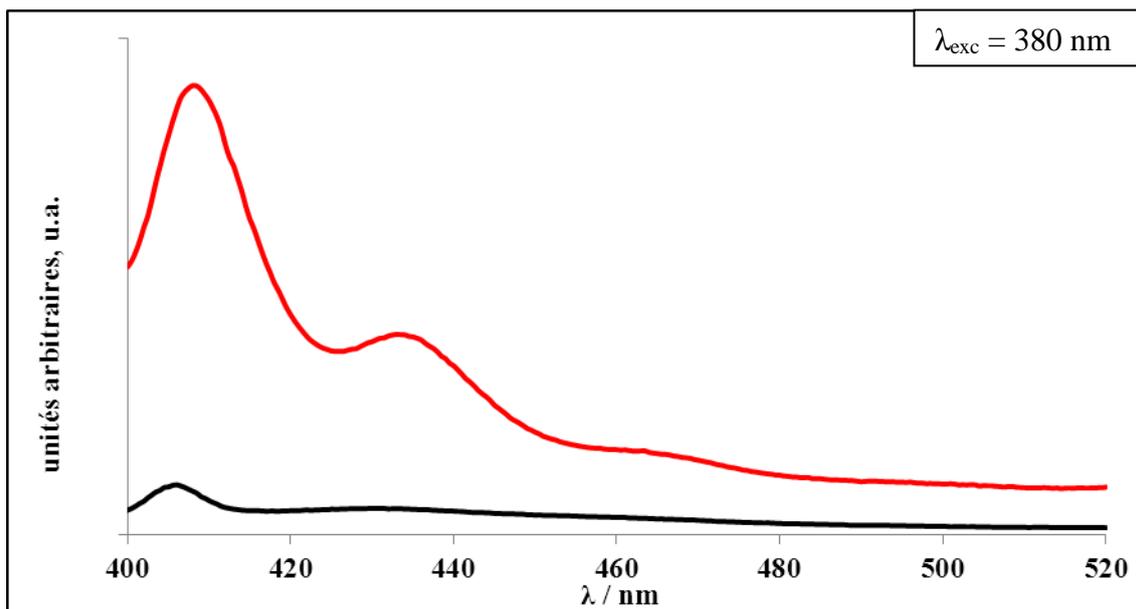


Figure 17 : Spectres d'émission de la triade **NBI-TAPD-NBI** en noir et de la référence **NBI(Oct)₂** en rouge enregistrés dans le dichlorométhane à 298 K avec une excitation lumineuse à 380 nm.

Le piégeage de la luminescence de l'état excité du **NBI** s'opère de façon quantitative au sein de la triade. Il est raisonnable de penser que ce processus se produit selon un transfert d'électron entre le **TAPD** et le **NBI**, en concordance avec la répartition énergétique des différents états excités du composé (Tableau 3). Pour confirmer cette hypothèse, une étude photophysique de la triade **NBI-TAPD-NBI** a été réalisée par absorption transitoire résolue dans le temps.

d) Etude Photophysique

L'étude photophysique a été réalisée à l'Université d'Uppsala (Suède) par le Dr. Erik Göransson dans l'équipe du Prof. Leif Hammarström, afin de déterminer le type de processus impliqué dans le piégeage de la fluorescence du **NBI** au sein de la triade **NBI-TAPD-NBI**. Notons que toutes les études photophysiques résumées dans ce manuscrit ont été mises en œuvre dans l'équipe du Prof. Leif Hammarström.

Des mesures d'absorption transitoire ont pu être effectuées à 298 K dans deux solvants de polarités différentes : un mélange polaire acétonitrile-toluène et un solvant peu polaire, le dichlorométhane, afin d'étudier une possible influence de ce paramètre sur les processus photoinduits^{14,15}.

L'excitation sélective à 380 nm de l'unité **NBI** de la triade **NBI-TAPD-NBI**, engendre un transfert d'électron photoinduit du donneur **TAPD** vers l'accepteur **NBI**. Cette séparation de charges intervient en 40 picosecondes dans le mélange acétonitrile-toluène et en 60 picosecondes dans le dichlorométhane (Figure 18). Les signaux caractéristiques du cation **TAPD⁺** (570 et 630 nm³⁴⁻³⁶) et de l'anion **NBI⁻** (480, 610 et 720 nm^{44,50,74}) ne sont cependant pas observés, indiquant une cinétique de recombinaison des charges de l'état **NBI-TAPD⁺** plus rapide que le processus de séparation photoinduit. La recombinaison des charges s'effectue donc en moins de 40 picosecondes dans l'acétonitrile et en moins de 60 picosecondes dans le dichlorométhane (k_{AC} (annihilation des charges), Figure 18). Contenu des valeurs d'enthalpies libre calculées pour les réactions de séparation photoinduite des charges et de recombinaison reportées dans le tableau 3, il est hautement probable que la cinétique de formation de l'état à

charges séparées NBI-TAPD^+ soit incluse dans la région inverse de Marcus contrairement à celle du retour à l'état fondamental (NDI-TAPD), caractérisée par une force motrice nettement plus faible ($\Delta G^\circ_{\text{SC}} = -2,28 \text{ eV}$ contre $\Delta G^\circ_{\text{RC}} = -0,92 \text{ eV}$).

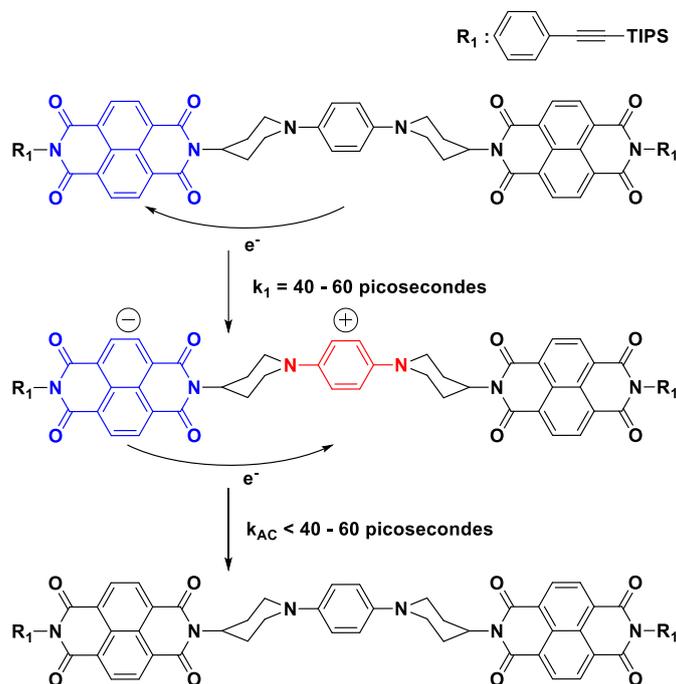


Figure 18 : Représentation des cinétiques des transferts d'électron au sein de la triade **NBI-TAPD-NBI**.

Ce résultat est donc positif pour la conception du schéma en Z artificiel puisque l'annihilation des charges entre le TAPD^+ et le NBI^- est très rapide par rapport aux recombinaisons des charges que nous souhaitons obtenir au sein de chaque photosystème (~ 1 nanoseconde). Si nous parvenons à synthétiser des **PS** affichant ce temps de vie d'état à charges séparées, il est raisonnable de penser que la tétrade puisse fonctionner selon la manière illustrée au début de ce chapitre (Figure 2).

4. Conclusions

La triade **NBI-TAPD-NBI** a été synthétisée et caractérisée spectroscopiquement et électrochimiquement en vue d'étudier la réaction d'annihilation des charges entre le **NBI** réduit et le **TAPD** oxydé, modèle de la chaîne rédox au sein de la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru**.

D'un point de vue synthétique, la méthodologie développée par Pearson s'est avérée efficace pour obtenir le dérivé **TAPD**. Suite à l'obtention de la triade voulue, l'étude par absorption transitoire de celle-ci a montré que le transfert électronique de l'espèce réduite **NBI** vers l'unité oxydé TAPD^+ s'effectue très rapidement, en moins de 40 picosecondes dans l'acétonitrile et en moins de 60 picosecondes dans le dichlorométhane. Ce résultat est tout à fait satisfaisant puisque il confirme la capacité de la dyade **NBI-TAPD** à assurer une communication électronique efficace entre les deux photosystèmes. De plus, l'interaction électronique faible, à l'état fondamental, déterminée entre les deux unités **NBI** et **TAPD** permet d'escompter les mêmes cinétiques de transfert d'électron photoinduit au sein des **PS** inclus dans la tétrade, qu'au niveau des **PS** étudiés séparément.

Il est maintenant indispensable d'étudier les cinétiques des transferts d'électron au niveau du **PS₁** et du **PS₂** pour confirmer la structure de la tétrade envisagée **Bod-eNBI-TAPD-Ru** et réaliser sa synthèse.

III. Le PS₁

1. Introduction

L'objectif de cette partie est de synthétiser une dyade de type **D-S₁**, capable de produire un fort réducteur par séparation photoinduite de charges à l'instar du Photosystème **I** naturel. Nous sélectionnerons cette dyade en fonction du potentiel de réduction de **S₁**, égal ou inférieur à ~ -1 V vs. ECS, et de la durée de vie de l'état à charges séparées photo-produit qui doit être d'environ une nanoseconde pour satisfaire la contrainte temporelle de l'absorption transitoire à deux photons.

Ainsi, nous avons projeté de préparer la dyade **TAPD-Ru** (Figure 19) pour étudier le transfert d'électron photoinduit au sein de celle-ci. Nous pourrions ainsi conclure sur les compétences de cette dyade comme mime possible du photosystème **I** naturel pour la conception de la tétrade finale.

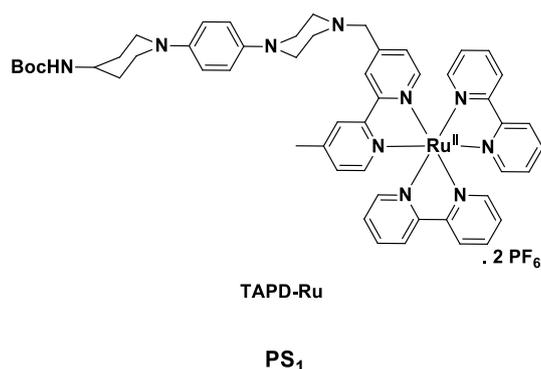


Figure 19 : Représentation de la dyade **TAPD-Ru** envisagée pour mimer le Photosystème **I** naturel.

2. Synthèse de la dyade TAPD-Ru

La synthèse de cette dyade a été envisagée avec, dans un premier temps, la préparation du donneur dissymétrique **TAPD_{bpy}** fonctionnalisé par une bipyridine pour ensuite, réaliser la formation du complexe de ruthénium trisbipyridine en dernière étape de synthèse (Schéma 7).

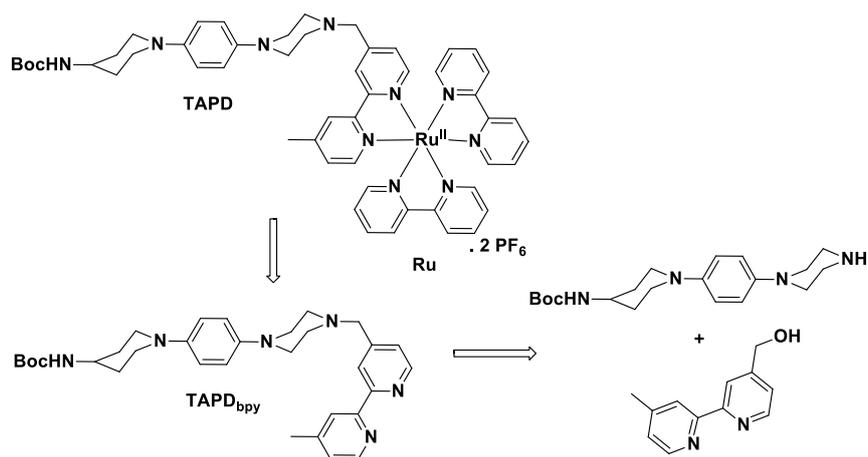


Schéma 7 : Rétro-synthèse de la dyade TAPD-Ru.

La synthèse du composé **TAPD_{bpy}** a été pensée selon le même mode opératoire que celui développé par Pearson pour réaliser des motifs **TAPD** dissymétriques^{38,39}.

Le composé **1** est mis en présence d'un léger excès de *tert*-butylpipéridin-4-ylcarbamate de façon à obtenir sélectivement le produit de monosubstitution **4** avec un rendement quasi-quantitatif (Schéma 8). Cette réaction s'est révélée très sélective pour la formation du composé monosubstitué puisque un rapport de 98/2 avec le composé **2** (produit de bis-substitution, partie précédente, Schéma 4) en faveur du composé **4** a pu être déterminé par RMN.

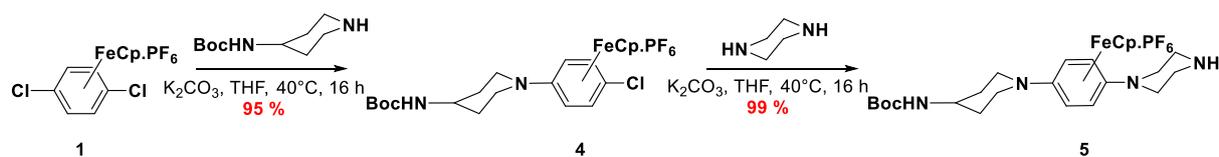


Schéma 8 : Synthèse du complexe organométallique **5**.

Par la suite, un fort excès de pipérazine a été utilisé pour obtenir quantitativement le composé **5**. La mise en réaction de 4 équivalents de pipérazine est apparue suffisante pour éviter la formation éventuelle du produit secondaire résultant d'une nouvelle substitution par la deuxième fonction amine de la pipérazine du produit **5**.

Il a été reporté que la présence de groupements chélatants sur le ligand benzénique entraînait, dans les conditions « classique » de démétallation (ACN + hv)³⁸, des diminutions importantes de rendements³⁹. Aussi, avant de réaliser cette étape de synthèse, nous avons fait le choix de protéger l'amine libre de la pipérazine par le groupement Benzyloxycarbonyl (Cbz) dans le but de désactiver son pouvoir coordinant. Le composé **5** a alors été traité avec un excès de chloroformiate de benzyle pour aboutir au composé **6** avec un rendement de 99% (Schéma 9). Le Cbz a été choisi pour sa facilité d'introduction et d'élimination dans des conditions où le groupement Boc n'est pas hydrolysable⁷⁵. Le complexe de fer **6** a finalement pu subir une démétallation photo-activée dans l'acétonitrile pour obtenir le **TAPD 7** avec un rendement satisfaisant de 87 % (Schéma 9).

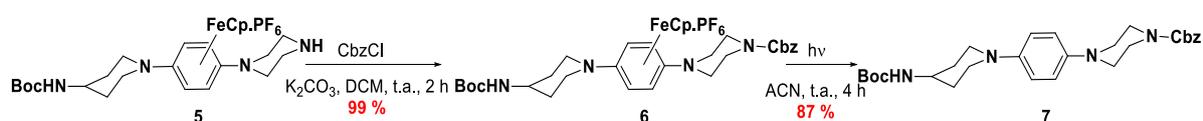


Schéma 9 : Synthèse du composé **TAPD 7**.

Par la suite, l'hydrogénolyse du groupement protecteur Cbz en présence de palladium sur charbon, a fourni quantitativement le composé **8**, précurseur du dérivé **TAPD_{bpy}** (Schéma 10).



Schéma 10 : Synthèse du composé **8**.

L'étape suivante de synthèse a consisté à former la bipyridine bromée **bpyBr**. Pour cela, des conditions connues de la littérature ont été employées⁷⁶⁻⁷⁸, en plaçant le précurseur hydroxy correspondant dans un mélange acide bromhydrique/acide sulfurique (Schéma 11).

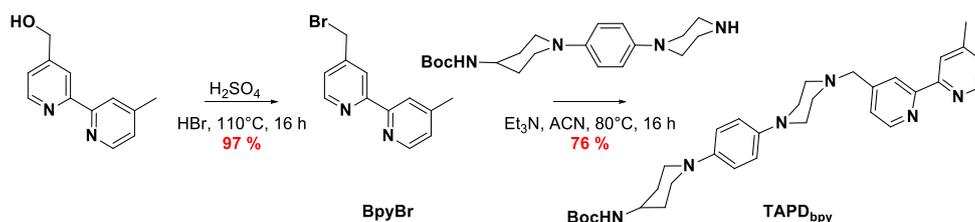


Schéma 11 : Formation du donneur fonctionnalisé, **TAPD_{bpy}**.

La **BpyBr**, formée quantitativement, a alors rapidement été mise en présence du composé **8** afin d'obtenir le composé **TAPD_{bpy}** par une réaction classique de substitution nucléophile⁷⁶, avec un rendement satisfaisant de 76 %.

Ce ligand a finalement pu être engagé dans une réaction de complexation, en présence de **Ru(bpy)₂(Cl)₂**, abondamment décrite dans la littérature^{79,80}. La dyade **TAPD-Ru** a ainsi pu être isolée sous forme d'un sel d'hexafluorophosphate avec un rendement de 64 % (Schéma 12).

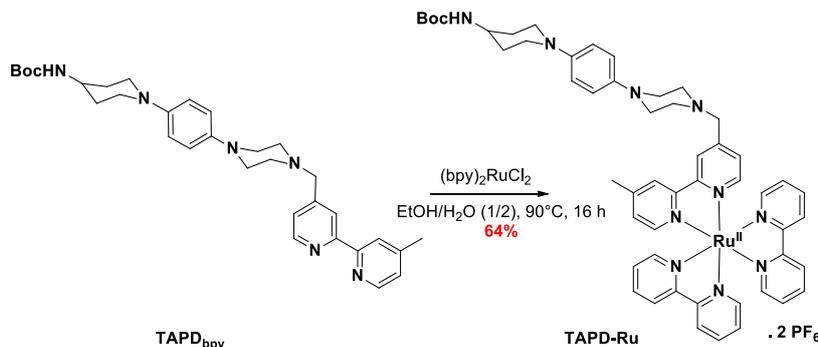


Schéma 12 : Synthèse de la dyade **TAPD-Ru**.

3. Caractérisation de la dyade **TAPD-Ru**

a) *Spectroscopie d'absorption*

Les spectres d'absorption de la dyade **TAPD-Ru** et des composés de références **TAPDref** et **Ru(bpy)₃²⁺** (Figure 20) ont été enregistrés en solution dans l'acétonitrile à 298 K (Figure 21).

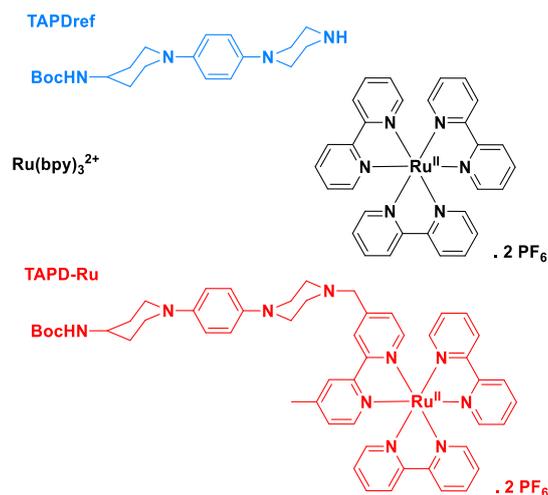


Figure 20 : Représentation de la dyade **TAPD-Ru** et des composés de référence utilisés pour les études spectroscopiques.

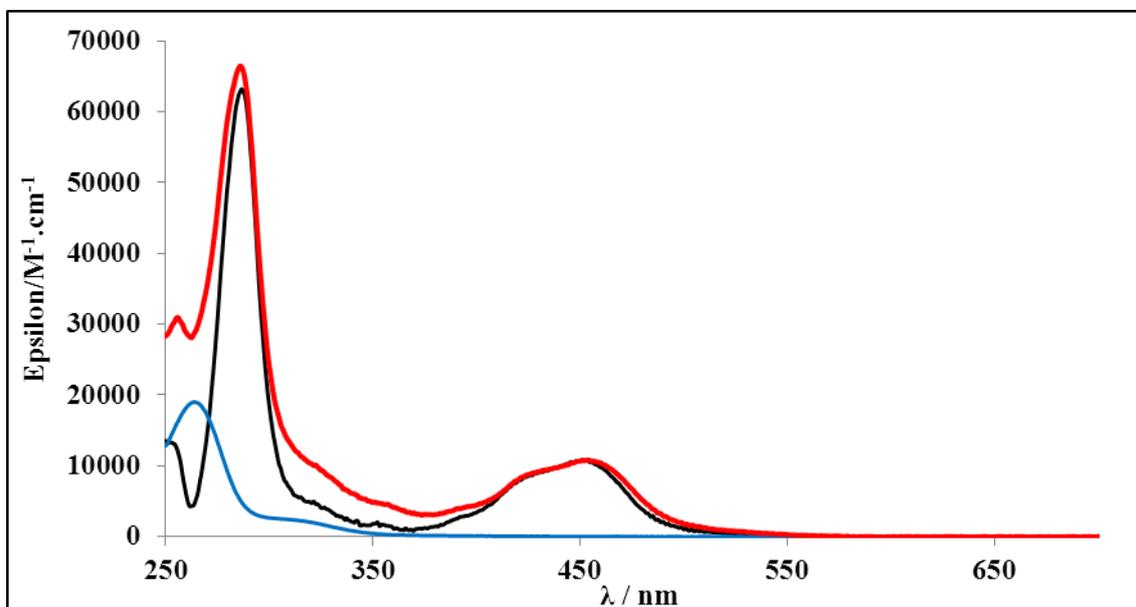


Figure 21 : Spectres d'absorption de la dyade **TAPD-Ru** en rouge, du complexe de référence **Ru(bpy)₃²⁺** en noir et du composé **TAPDref** en bleu enregistrés dans l'acétonitrile à 298 K.

Les valeurs des maxima d'absorption, λ_{abs} et les coefficients d'extinction molaires, ϵ , des différents composés sont réunies dans le tableau 4.

composé	TAPD-Ru	Ru(bpy)₃²⁺	TAPDref
$\lambda_{\text{abs}} / \epsilon$ (nm / M ⁻¹ .cm ⁻¹)	258 / 3,0 .10 ⁴ 288 / 6,5 .10 ⁴ 430 / 0,9 .10 ⁴ 458 / 1,2 .10 ⁴	289 / 6,3 .10 ⁴ 451 / 1,2 .10 ⁴	264 / 1,9 .10 ⁴

Tableau 4 : Données spectroscopiques des composés **TAPD-Ru**, **Ru(bpy)₃²⁺** et de **TAPDref**.

Le spectre d'absorption UV-visible de la dyade **TAPD-Ru** est principalement caractérisé par les bandes d'absorption de l'unité **Ru(bpy)₃²⁺** à 288 nm et entre 400 et 485 nm. Les bandes à 288 nm, classiquement retrouvées sur ce type de complexe^{31,76}, correspondent à la transition électronique π - π^* centrée sur les ligands bipyridines alors que celle autour de 450 nm est at-

tribuée à la transition MLCT de l'orbitale d du ruthénium vers les niveaux π^* des bipyridines. L'absorption du **TAPD**, retrouvée à 260 nm^{35,37}, est partiellement recouverte par la contribution des bipyridines. La forte similarité du spectre d'absorption de la dyade **TAPD-Ru** avec ceux de ses références indique une faible communication électronique entre ses différentes unités à l'état fondamental, ce qui s'explique par le groupe saturé méthyle, placé entre la pipérazine et la bipyridine du complexe de ruthénium.

b) Electrochimie

Le comportement électrochimique de la dyade **TAPD-Ru** a été évalué par voltampérométrie cyclique dans les conditions suivantes :

- électrode de référence : électrode au calomel saturée (ECS)
- électrode de travail : électrode de carbone vitreux
- contre électrode : fil en platine
- électrolyte support : Bu₄NPF₆ à 0,10 M dans l'acétonitrile

Le voltampérogramme cyclique est présenté sur la figure 22 et les potentiels d'oxydoréduction mesurés sont résumés dans le tableau 5.

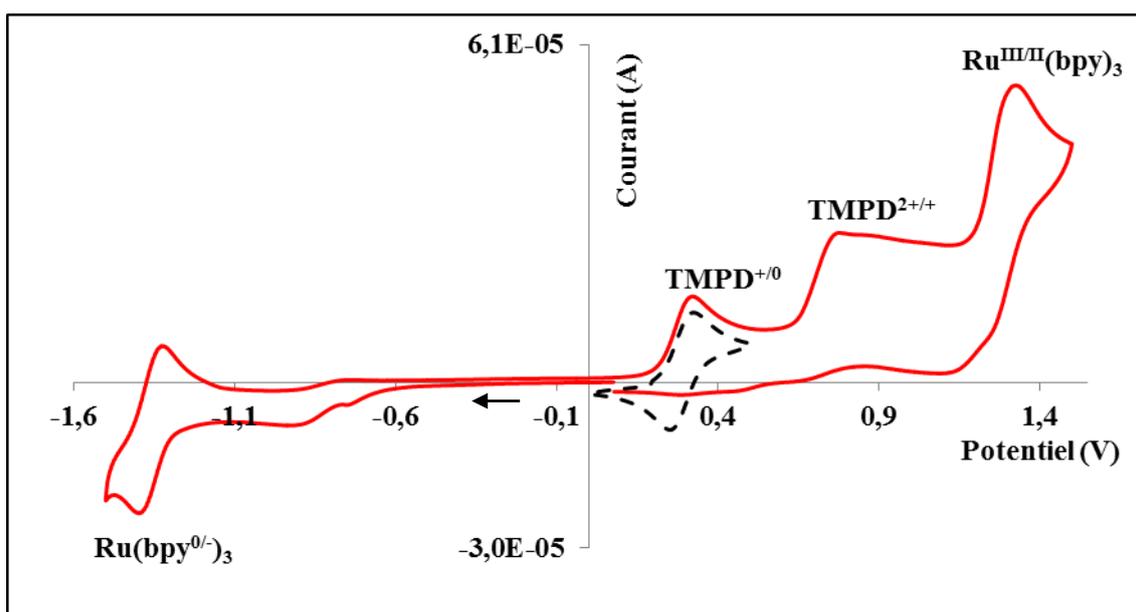


Figure 22: Voltampérogramme de la dyade **TAPD-Ru** enregistré dans l'acétonitrile (v. balayage = 100 mV/s).

Composé	E _{Ox1} TAPD ⁺⁰	E _{Ox2} TAPD ^{2+/+}	E _{Ox3} Ru ^{III/II} (bpy ^{0/-}) ₃	E _{Red1} Ru(bpy ^{0/-}) ₃	E _{Red2} Ru(bpy ⁻²⁻) ₃
TAPD-Ru	0,29	0,73 ^a	1,30 ^a	-1,36	-1,57 ^b
TAPDref	0,30	0,90	/	/	/
Ru(bpy)₃²⁺	/	/	1,32	-1,29	-1,48

^apotentiel de pic cathodique, ^bdéterminé par voltampérométrie à impulsions différentielles

Tableau 5 : Données électrochimiques des composés **TAPD-Ru**, **Ru(bpy)₃²⁺**^{33,76} et **TAPDref** où les potentiels standards sont déterminés par rapport à l'ECS.

Le voltampérogramme cyclique de la dyade **TAPD-Ru** montre un comportement électrochimique classique de complexe **Ru(bpy)₃²⁺**,^{33,76} additionné aux deux oxydations successives du donneur à 0,29 et 0,73 V *vs.* ECS. L'oxydation du complexe de ruthénium, centré sur le métal, est ainsi déterminée à 1,30 V *vs.* ECS. Les processus de réduction, centrés sur les ligands bipyridines, sont observés à -1,36 et -1,57 V *vs.* ECS.

Les potentiels déterminés sont en accord avec ceux des composés analogues décrits dans la littérature^{33,35,76}, confirmant ainsi une faible communication électronique entre le **TAPD** et le complexe de ruthénium, à l'état fondamental au sein de la dyade.

Les enthalpies libres de séparation (ΔG°_{SC}) et de recombinaison (ΔG°_{RC}) des charges au sein de la dyade **TAPD-Ru** peuvent être calculées à l'aide de l'équation de Rehm & Weller simplifiée^{12,72} avec les valeurs des potentiels rédox et les niveaux d'énergie des états excités mesurés.

$$\Delta G^{\circ}_{SC} = E_{Ox}(\text{TAPD}^{+/0}) - [E_{Red}(\text{Ru}(\text{bpy})^{0/-}_3) + E(\text{Ru}^*)] = -0,45 \text{ eV}$$

$$\Delta G^{\circ}_{RC} = E_{Red}(\text{Ru}(\text{bpy})^{0/-}_3) - E_{Ox}(\text{TAPD}^{+/0}) = -1,65 \text{ eV}$$

L'énergie du niveau ³MLCT du complexe de ruthénium a pu être déterminée ($E(^3\text{MLCT}) = 2,10 \text{ eV}$) à partir du spectre d'émission du complexe, enregistré dans une matrice méthanol/éthanol à 77 K pour s'affranchir du réarrangement de la sphère de solvatation stabilisant l'état excité à 298 K³¹.

La valeur de ces enthalpies libres et celle du niveau triplet du **TAPD** issue de la littérature^{35,36}, nous donne la possibilité de tracer le diagramme énergétique de la dyade **TAPD-Ru** résumant les processus photoinduits possibles entre le **TAPD** et le complexe de ruthénium (Tableau 6).

Composé	Diagramme d'énergie	Enthalpies libres
TAPD-Ru		$\Delta G^{\circ}_{SC} = -0,45 \text{ eV}$ $\Delta G^{\circ}_{RC} = -1,65 \text{ eV}$

Tableau 6 : Diagramme énergétique des processus photoinduits de la dyade **TAPD-Ru** (CS : séparation de charges, EF : retour à l'état fondamental, En : transfert d'énergie et RC : recombinaison des charges).

Le diagramme des niveaux d'énergie du tableau 6, nous montre que la réaction de transfert de charges conduisant à l'état à charges séparées **TAPD⁺-Ru^I** semble être le seul processus thermodynamiquement possible (en ne prenant pas compte k_{EF}). L'enthalpie de recombinaison des charges de cet état présente une valeur assez élevée^{20,81}, ce qui laisse présager une cinétique associée à sa formation placée dans la région inverse de Marcus. Le transfert d'énergie vers

l'état triplet du **TAPD** est thermodynamiquement impossible car l'enthalpie libre calculée pour ce processus présente une valeur endergonique de 0,44 eV.

c) *Spectroscopie d'émission*

Dans un premier temps, le piégeage de la luminescence du complexe de ruthénium, au sein de la dyade **TAPD-Ru**, a pu être évalué en comparant les spectres de luminescence de solutions iso-absorbantes (D.O. = 0,1) de cette dernière et du complexe de référence **Ru(bpy)₃²⁺** dans l'acétonitrile dégazé à 298 K (Figure 23).

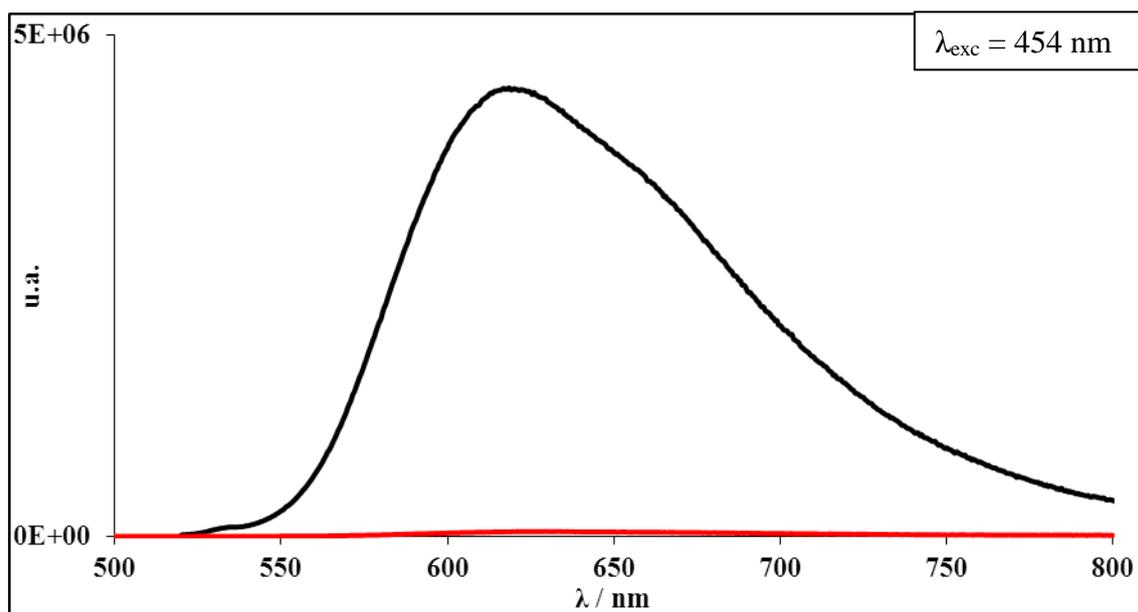


Figure 23 : Spectres d'émission de la dyade **TAPD-Ru** en rouge et de la référence **Ru(bpy)₃** en noir enregistrés dans l'acétonitrile dégazé à 298 K.

Le piégeage de la luminescence de l'état MLCT du complexe de ruthénium s'opère de façon quantitative au sein de la dyade **TAPD-Ru**. Au vu des valeurs de l'état excité singulet (¹TAPD = 3,40 eV) et triplet (³TAPD = 2,64 eV) du **TAPD**, il est raisonnable de penser que le piégeage observé se produit par un transfert d'électron du **TAPD** vers le complexe de ruthénium, processus en accord avec la répartition énergétique des différents états excités de ce composé décrite sur le diagramme précédent (Tableau 6). Pour confirmer cette hypothèse, une étude photophysique de la dyade **TAPD-Ru** a été entreprise par absorption transitoire résolue dans le temps.

d) *Etude Photophysique*

L'étude photophysique réalisée par le Dr. Erik Göransson, a été mise en oeuvre afin de déterminer le type de processus impliqué dans le piégeage de la luminescence du complexe de ruthénium au sein de la dyade **TAPD-Ru**.

Des mesures d'absorption transitoire ont été effectuées à 298 K dans trois solvants de polarité décroissante : l'acétonitrile, le 2-méthyltetrahydrofurane (MeTHF) et le dichlorométhane, afin d'étudier une possible influence de ce paramètre sur les cinétiques des processus photoinduits^{15,19}.

L'excitation sélective de la MLCT du complexe de ruthénium conduit à un transfert électronique photoinduit de l'unité **TAPD** vers une bipyridine du complexe de ruthénium. Cette sé-

paration des charges s'effectue en moins de 5 nanosecondes dans l'acétonitrile et entre 10 et 17 nanosecondes dans le MeTHF et le dichlorométhane, démontrant un effet de la polarité sur la cinétique de ce transfert électronique. L'état à charges séparées $\text{TAPD}^+-\text{Ru}^{\text{I}}$ n'est cependant pas observé pour les trois solvants, ce qui indique une vitesse de recombinaison des charges plus rapide que celle de séparation des charges. Le retour à l'état fondamental se fait en moins de 0,5 nanoseconde dans l'acétonitrile et entre 2 à 5 nanosecondes pour les deux autres solvants (Tableau 7). Nous sommes donc dans le cas d'une cinétique inversée, comme pour la triade **NBI-TAPD-NBI**, avec un temps de vie de l'état à charges séparées estimé à seulement 40 picosecondes dans l'acétonitrile.

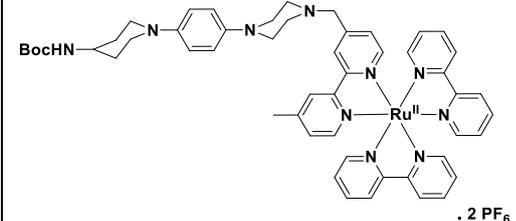
Composé	Processus électronique	ACN	MeTHF	DCM
	Séparation de charges (ns)	5	10-17	10-17
	Recombinaison de charges (ns)	< 0,5	2-5	2-5

Tableau 7 : Valeurs des cinétiques de séparation et de recombinaison des charges obtenues dans différents solvants lors des mesures d'absorption transitoire de la dyade **TAPD-Ru**.

Ces résultats rejettent clairement l'utilisation de cette dyade pour l'application souhaitée dans ce chapitre puisque la disponibilité des charges photo-produites est quasiment nulle. Il est donc nécessaire de repenser la structure du **PS₁** de façon à obtenir les qualités nécessaires, évoquées plus haut dans ce chapitre, pour la réalisation d'un mime artificiel du schéma en Z.

4. Perspectives

La plus grande vitesse de recombinaison des charges au sein de la dyade **TAPD-Ru**, comparée à celle de séparation photoinduite, peut vraisemblablement s'expliquer par une proximité trop forte des charges situées sur le cœur phénylène (TAPD^+) d'une part et sur une bipyridine du complexe de ruthénium d'autre part. En effet, il est connu que l'électron, d'un complexe de ruthénium trisbipyridine promu au niveau MLCT, n'est pas strictement localisé sur une bipyridine mais « saute » de ligand en ligand en moins de quelques picosecondes lorsque celles-ci sont équivalentes⁸². Il est tout à fait raisonnable de penser que cette équivalence de ligand est retrouvée dans le cas de la dyade **TAPD-Ru** (faible différence d'énergie entre les orbitales LUMO des bipyridines nues et celle substituée par les méthyles) et que la réaction de recombinaison est favorisée lorsque l'électron se retrouve sur la bipyridine liée au **TAPD** (Figure 24).

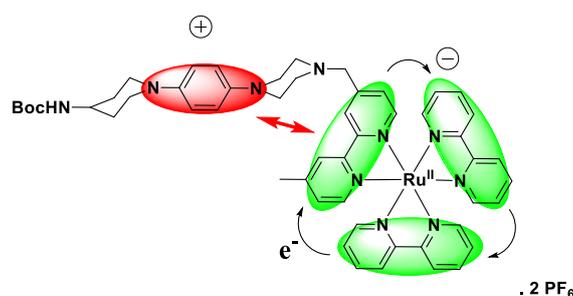


Figure 24 : Représentation de la probabilité de présence de l'électron (régions vertes) au niveau des orbitales π^* des ligands électroniquement semblables du complexe de ruthénium et de la charge positive sur l'unité TAPD (région rouge).

Deux opportunités s'offrent à nous pour ralentir le processus de recombinaison des charges :

- Réaliser une triade **TAPD-Ru-As** en introduisant un accepteur secondaire et donc un second transfert d'électron vers cette nouvelle unité (Figure 25).

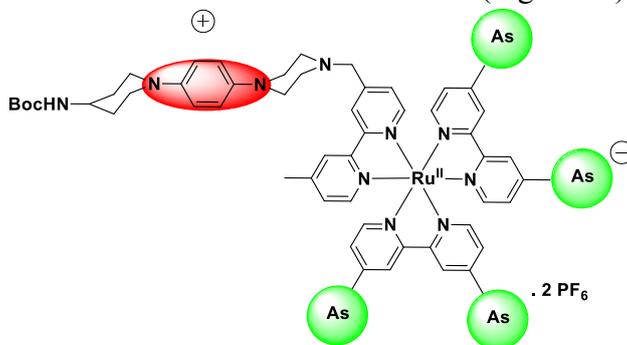


Figure 25 : Représentation de la triade **TAPD-Ru-As** envisagée pour retarder la recombinaison de l'état à charges séparées.

- Accentuer la différence d'énergie entre les orbitales π^* des bipyridines ancillaires et celle de la bipyridine portant le **TAPD**, à l'aide de groupements électro-attracteurs pour localiser l'électron photo-injecté sur ces deux ligands.

Malheureusement, ces deux stratégies impliquent un compromis concernant l'énergie finale stockée au sein du **PS₁** puisque dans les deux cas, le potentiel de l'espèce finale réduite sera inférieur à -1,3 V vs. ECS. La fonctionnalisation des bipyridines ancillaires par des groupements attracteurs a déjà été employée, avec succès, par nos collaborateurs suédois⁸¹. De plus, cette stratégie présente l'avantage certain de ne pas remettre en cause la voie de synthèse employée pour la dyade **TAPD-Ru**. Il a donc été envisagé de fonctionnaliser les positions 4,4' des bipyridines opposées au ligand **TAPD** par des groupements ester pour former une nouvelle dyade **TAPD-Ru(CO₂Et)** (Schéma 14).

5. Synthèse de la dyade **TAPD-Ru(CO₂Et)**

D'un point de vue synthétique, l'introduction de groupements ester au niveau des positions 4,4' des bipyridines est largement décrite dans la littérature. Brièvement, les groupements méthyles de la 4,4 diméthylbipyridine sont d'abord oxydés en acide carboxylique par le dichromate de potassium, avant d'être estérifiés dans l'éthanol en présence d'acide sulfurique⁷⁸ (Schéma 13).

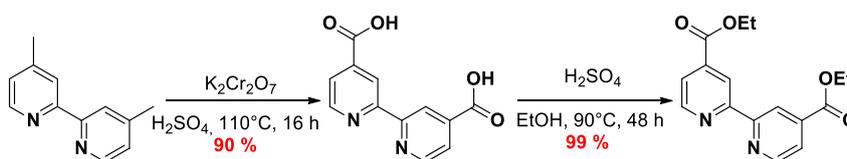


Schéma 13 : Synthèse de la bipyridine **bpyCO₂Et**.

Le précurseur **Ru(bpyCO₂Et)₂(Cl)₂** est alors facilement préparé à partir du polymère de dichlororuthénium-1,5-cyclooctadiène, selon les conditions répertoriées dans la littérature⁸³ (Schéma 14). Puis, le ligand **TAPD_{bpy}** a pu de nouveau être engagé dans une réaction de complexation en présence du précurseur **Ru(bpyCO₂Et)₂(Cl)₂** au reflux de l'éthanol anhydre. La

dyade **TAPD-Ru(CO₂Et)** a alors été isolée sous forme d'un sel d'hexafluorophosphate avec un rendement faible de 23 %, expliqué en partie par l'hydrolyse partielle des esters pendant la réaction de complexation. (Schéma 14).

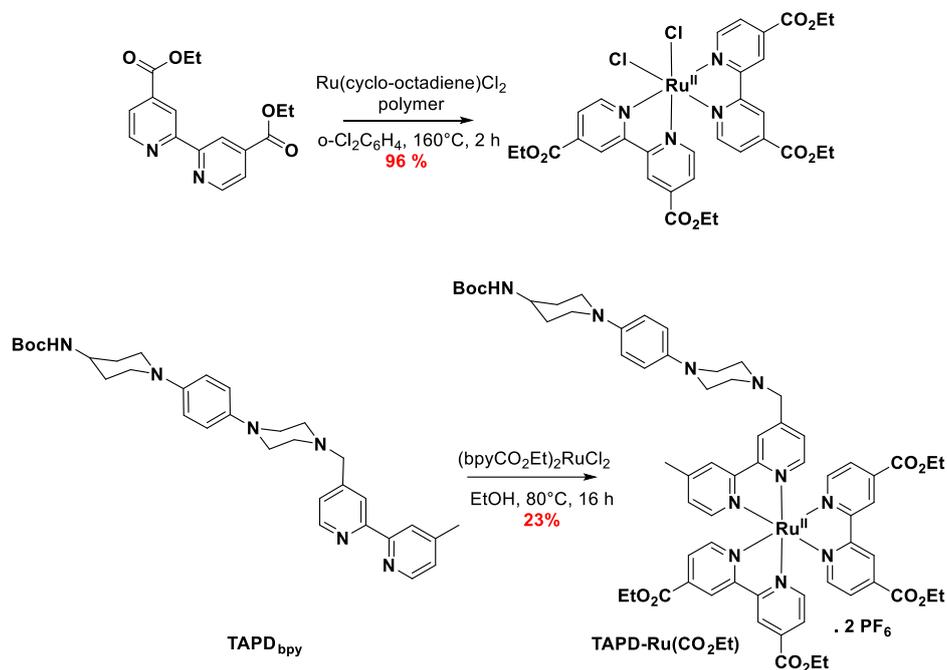


Schéma 14 : Synthèse de la dyade **TAPD-Ru(CO₂Et)**.

6. Caractérisation de la dyade **TAPD-Ru(CO₂Et)**

a) *Spectroscopie d'absorption*

Les spectres d'absorption de la dyade **TAPD-Ru(CO₂Et)** et des composés de référence **TAPDref** et **Ru(bpy(CO₂Et))₂(bpy)²⁺** (Figure 26) ont été enregistrés à 298 K, en solution dans l'acétonitrile (Figure 27).

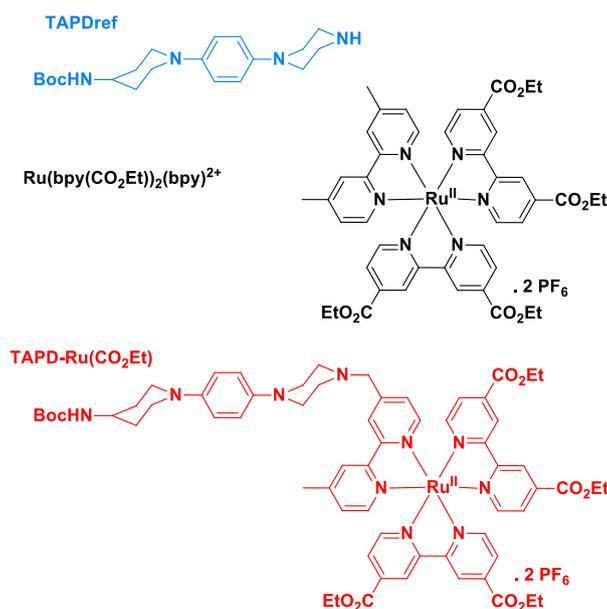


Figure 26 : Représentation de la dyade **TAPD-Ru(CO₂Et)** et des références utilisées pour les études spectroscopiques.

Les valeurs des maxima d'absorption, λ_{abs} et les coefficients d'extinction molaires, ϵ , des différents composés sont réunies dans le tableau 8.

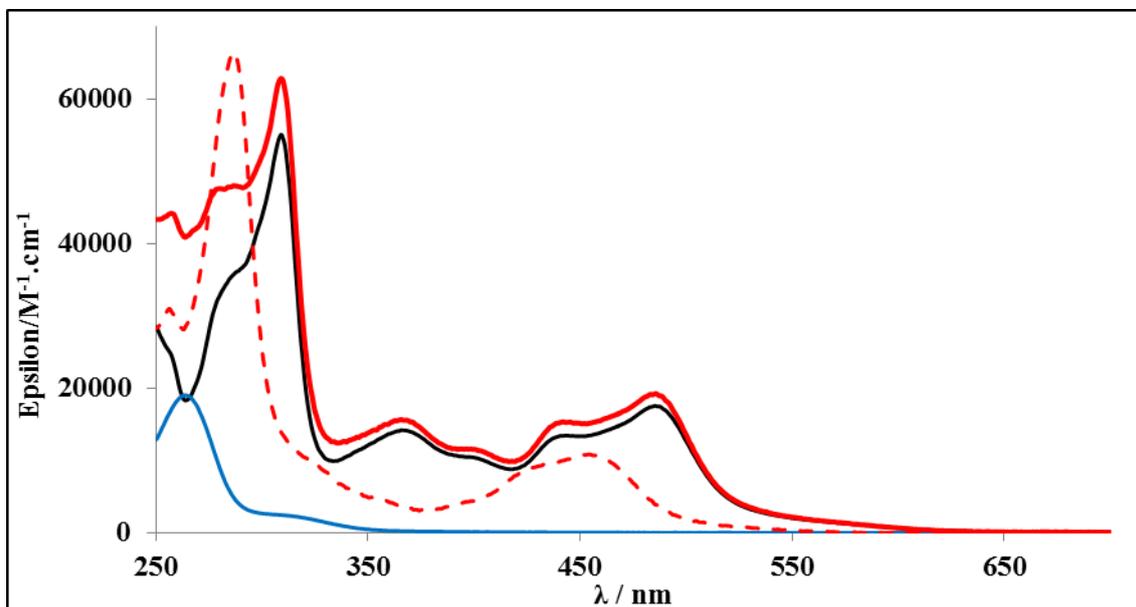


Figure 27 : Spectres d'absorption de la dyade **TAPD-Ru(CO₂Et)** en rouge (trait plein), de la dyade **TAPD-Ru** en rouge (points tillés), du composé de référence **Ru(bpy(CO₂Et))₂(bpy)²⁺** en noir et de la référence **TAPDref** en bleu, enregistrés dans l'acétonitrile à 298 K.

composé	TAPD-Ru(CO₂Et)	Ru(bpy(CO₂Et))₂(bpy)²⁺	TAPDref
$\lambda_{\text{abs}} / \epsilon$ (nm / M ⁻¹ .cm ⁻¹)	260 / 4,3 .10 ⁴ 310 / 6,2 .10 ⁴ 366 / 1,6 .10 ⁴ 440 / 1,5 .10 ⁴ 487 / 1,9 .10 ⁴	310 / 5,7 .10 ⁴ 487 / 1,7 .10 ⁴	264 / 1,9 .10 ⁴

Tableau 8 : Données spectroscopiques des composés **TAPD-Ru(CO₂Et)**, **Ru(bpy(CO₂Et))₂(bpy)²⁺** et **TAPDref**.

Le spectre UV-visible de la dyade **TAPD-Ru(CO₂Et)** est très semblable à celui de la dyade **TAPD-Ru**. La principale différence observée est le déplacement bathochrome de la bande MLCT d'environ 30 nm dû à la présence des groupements ester qui diminuent l'énergie des orbitales π^* des bipyridines ancillaires⁸¹. La faible communication électronique entre les unités au sein de cette dyade est confirmée par l'analogie entre le spectre d'absorption de cette dernière et celui de ses constituants (Figure 27).

b) Électrochimie

Le comportement électrochimique de la dyade **TAPD-Ru(CO₂Et)** a été évalué par voltampérométrie cyclique dans les conditions suivantes :

- électrode de référence : électrode au calomel saturée (ECS)
- électrode de travail : électrode de carbone vitreux
- contre électrode : fil en platine

- électrolyte support : Bu_4NPF_6 à 0,10 M dans l'acétonitrile

Le voltampérogramme cyclique est présenté sur la figure 28 et les potentiels d'oxydoréduction mesurés sont résumés dans le tableau 9.

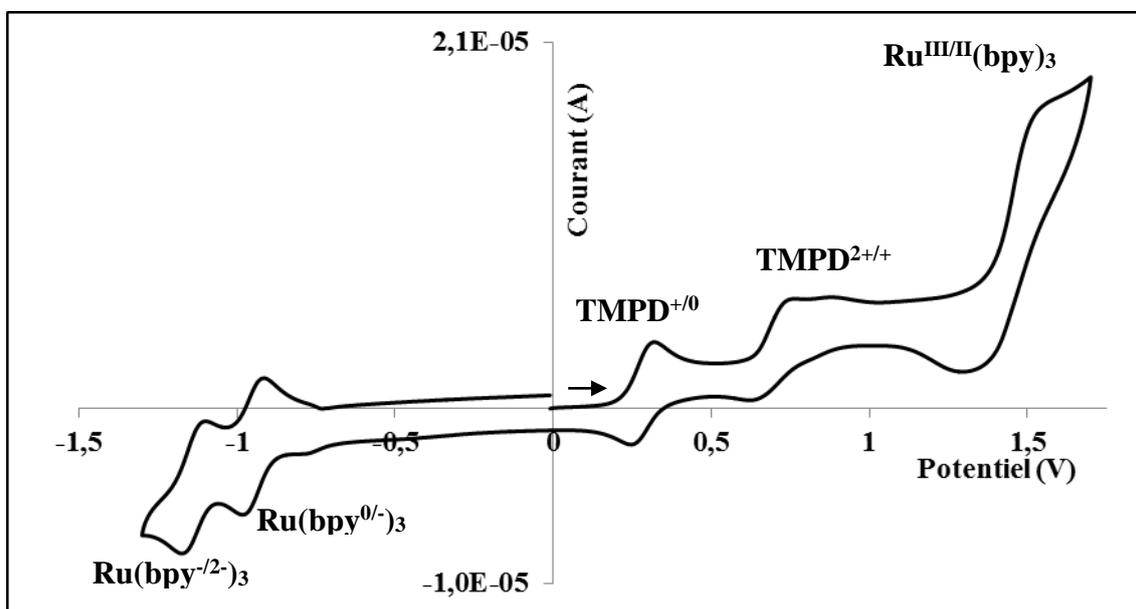


Figure 28 : Voltampérogramme de la dyade **TAPD-Ru(CO₂Et)** enregistré dans l'acétonitrile (v. balayage = 100 mV/s).

Composé	E_{Ox1} TAPD ^{+/-0}	E_{Ox2} TAPD ^{2+/+}	E_{Ox3} Ru ^{III/II} (bpy) ₃	E_{Red1} Ru(bpy ^{0/-}) ₃	E_{Red2} Ru(bpy ⁻²⁻) ₃	E_{Red3} Ru(bpy ^{2-/3-}) ₃
TAPD-Ru(CO₂Et)	0,28	0,72 ^a	1,47 ^a	-0,95	-1,13	-1,61 ^b
TAPDref	0,30	0,90	/	/	/	
Ru(bpy(CO₂Et))₂(bpy)²⁺	/	/	1,49	-0,92	/	

^apotentiel de pic cathodique, ^bdéterminé par voltampérométrie à impulsions différentielles

Tableau 9 : Données électrochimiques des composés : **TAPD-Ru(CO₂Et)**, **Ru(bpy(CO₂Et))₂(bpy)²⁺** et **TAPDref** où les potentiels standards sont déterminés par rapport à l'ECS.

Le voltampérogramme cyclique de la dyade **TAPD-Ru(CO₂Et)** montre un comportement électrochimique similaire à celui de la dyade **TAPD-Ru** au niveau des processus d'oxydations centrés sur le motif **TAPD**. Pour ceux attribués au complexe de ruthénium, il y a une augmentation du potentiel d'oxydation d'environ 170 mV et une diminution des potentiels de réduction d'environ 400 mV, en accord avec l'effet attracteur des groupements ester sur les bipyridines ancillaires⁸¹. L'augmentation du potentiel de réduction du complexe de ruthénium représente donc le coût énergétique imputable à une meilleure localisation de l'électron promu au niveau de sa MLCT.

Au moyen des valeurs des potentiels rédox et des niveaux d'énergie des états excités mesurés, les enthalpies libres de séparation ($\Delta G^{\circ}_{\text{SC}}$) et de recombinaison ($\Delta G^{\circ}_{\text{RC}}$) des charges au sein de la dyade **TAPD-Ru(CO₂Et)** peuvent être calculées à l'aide de l'équation de Rehm & Weller simplifiée^{12,72}.

$$\Delta G_{SC}^0 = E_{Ox}(TAPD^{+/0}) - [E_{Red}(Ru(CO_2Et)^{II/I}) + E(Ru(CO_2Et)^*)] = -0,74 \text{ eV}$$

$$\Delta G_{RC}^0 = E_{Red}(Ru(CO_2Et)^{II/I}) - E_{Ox}(TAPD^{+/0}) = -1,23 \text{ eV}$$

L'énergie du niveau 3MLCT du complexe de ruthénium **Ru(bpy(CO₂Et))₂(bpy)²⁺** a été déterminée ($E(^3MLCT) = 1,97 \text{ eV}$) à partir du spectre d'émission du complexe, enregistré dans une matrice méthanol/éthanol à 77 K³¹. Nous retrouvons, là encore, la stabilisation de l'état MLCT par les groupements esters ($E_{stab} = 130 \text{ meV}$) puisque une énergie de 2,10 eV a été précédemment mesurée pour le complexe **Ru(bpy)²⁺**.

La valeur de ces enthalpies libres et celle du niveau triplet du **TAPD** issue de la littérature^{35,36}, donnent la possibilité de tracer le diagramme énergétique de la dyade **TAPD-Ru(CO₂Et)** résumant les processus photoinduits possibles entre le **TAPD** et le complexe de ruthénium (Tableau 10).

Composé	Diagramme d'énergie	Enthalpies libres
TAPD-Ru(CO₂Et)		$\Delta G_{SC}^0 = -0,74 \text{ eV}$ $\Delta G_{RC}^0 = -1,23 \text{ eV}$

Tableau 10 : Diagramme énergétique des processus photoinduits de la dyade **TAPD-Ru(CO₂Et)** (CS : séparation de charges, EF : retour à l'état fondamental et RC : recombinaison des charges).

La réaction de transfert de charges conduisant à l'état à charges séparées **TAPD⁺-Ru(CO₂Et)^I** reste le processus évoluant vers un état transitoire thermodynamiquement exclusif dans cette dyade. Comme il a été remarqué lors de l'étude électrochimique, l'état à charges séparées **TAPD⁺-Ru(CO₂Et)^I** stocke moins d'énergie que celui de la précédente dyade **TAPD⁺-Ru^I** (1,23 eV contre 1,65 eV). Cependant, l'enthalpie libre de séparation des charges a significativement augmenté ce qui nous laisse espérer une cinétique plus rapide pour la formation de l'état **TAPD⁺-Ru(CO₂Et)^I**. L'étude photophysique de cette nouvelle dyade devrait permettre de déterminer l'efficacité de la stratégie utilisée pour inverser les cinétiques de transfert électronique observées dans la dyade **TAPD-Ru**.

c) Spectroscopie d'émission

La comparaison d'intensité de fluorescence entre la dyade **TAPD-Ru(CO₂Et)** et la référence **Ru(Me₂bpy)(bpyCO₂Et)₂** a été réalisée au laboratoire CEISAM en utilisant des solutions iso-absorbantes (D.O. = 0,1) dans l'acétonitrile à 298 K (Figure 29).

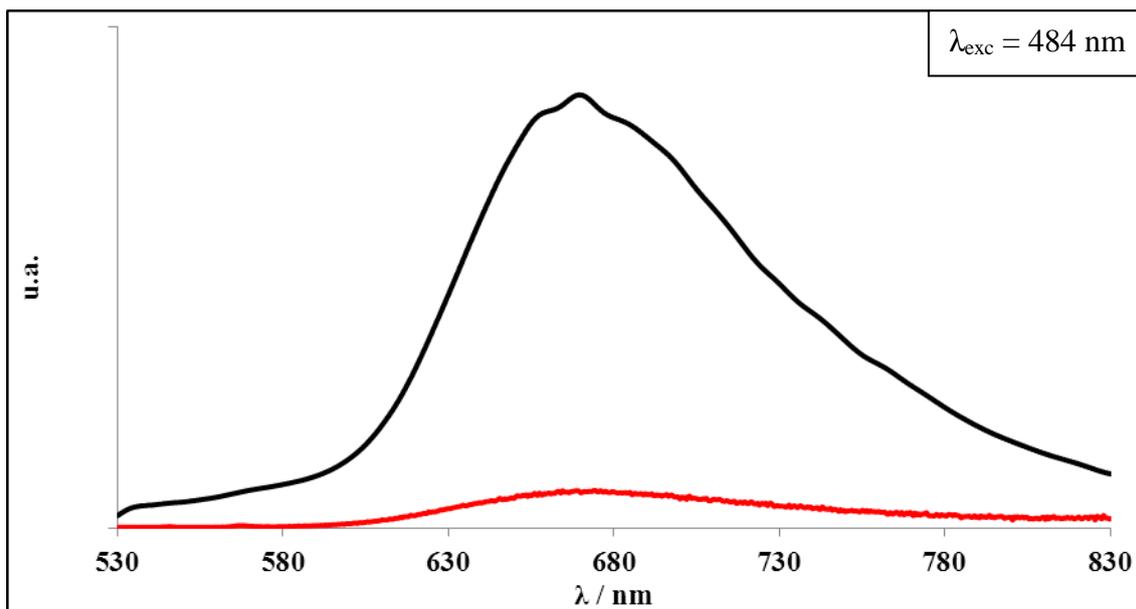


Figure 29 : Spectres d'émission de la dyade **TAPD-Ru(CO₂Et)** en rouge et de la référence **Ru(Me₂bpy)(bpyCO₂Et)₂²⁺** en noir enregistrés dans l'acétonitrile dégazée à 298 K.

Au vu de la figure 29, il apparaît clair que le piégeage de l'état excité MLCT, au sein de la dyade **TAPD-Ru(CO₂Et)** est toujours aussi efficace puisque la luminescence de l'état MLCT du complexe de ruthénium est pratiquement nulle comparé à celle du complexe de référence. Même si le processus de transfert d'électron entre le **TAPD** et le complexe de ruthénium reste à confirmer, il semble évident que ce processus soit responsable du piégeage observé.

d) Etude Photophysique

L'étude photophysique a été réalisée par le Dr. Erik Göransson, afin de déterminer les cinétiques de transfert d'électron impliquées au sein de la dyade **TAPD-Ru(CO₂Et)**.

Des mesures d'absorption transitoire ont pu être effectuées à 298 K dans l'acétonitrile et le dichlorométhane. À titre d'exemple, nous allons détailler le spectre d'absorption transitoire de la dyade **TAPD-Ru(CO₂Et)** réalisé dans l'acétonitrile (Figure 30), tout en sachant que les cinétiques mesurées dans le dichlorométhane sont sensiblement les mêmes.

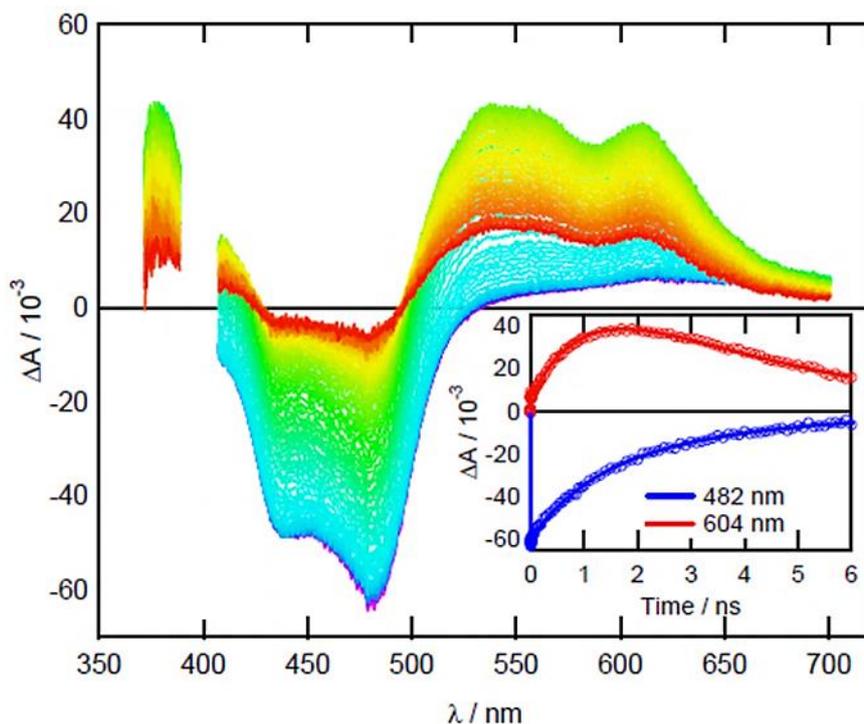


Figure 30 : Spectre d'absorption transitoire de la dyade **TAPD-Ru(CO₂Et)** ($\lambda_{exc} = 400$ nm) dans l'acétonitrile dégazé où le spectre bleu marque le début du suivi de l'évolution dans le temps de l'absorption des espèces photo-produites et le spectre rouge la fin du suivi, 6 nanosecondes après l'excitation. L'augmentation de l'absorption à 482 nm et le déclin de l'absorption à 604 nm sont présentés en médaillon.

Suite à l'excitation sélective du complexe de ruthénium à 400 nm, la signature spectroscopique de l'état excité ³MLCT du complexe est observée en 12 picosecondes avec le blanchiment dû à la déplétion caractéristique de l'état fondamental entre 420 et 480 nm (spectres violet-bleu)^{33,81,82}. Puis cette contribution spectrale diminue au profit de celle propre à l'état à charges séparées (spectres verts) : TAPD⁺-Ru(CO₂Et)^I formé en ~1 nanoseconde et identifiable avec les signaux à 375 nm et 525 nm correspondant au Ru(CO₂Et)^I et ceux à 570 et 630 nm appartenant au TAPD⁺³⁴⁻³⁶. Finalement, le déclin du signal transitoire correspond au retour à l'état fondamental de l'état à charges séparées (spectres orange à rouges) et permet de déterminer une cinétique de recombinaison des charges égale à 3,5 nanosecondes.

La stabilisation des orbitales LUMO des bipyridines ancillaires par les groupements ester s'est donc avérée être une stratégie payante pour inverser les cinétiques de transfert électronique au sein de la dyade **TAPD-Ru(CO₂Et)**. Une augmentation de l'enthalpie libre de séparation des charges ($\Delta G^0_{SC} = -0,74$ eV) a permis d'accélérer le processus de séparation de charges et la localisation de l'électron à l'opposé du **TAPD**, a fortement ralenti la recombinaison des charges de l'état TAPD⁺-Ru(CO₂Et)^I (3,5 nanosecondes contre 0,5 nanosecondes pour la dyade **TAPD-Ru**). Enfin, un rendement quantique de formation de l'état à charges séparées de 100 % a pu être déterminé.

7. Conclusions

La dyade **TAPD-Ru(CO₂Et)** a donc été synthétisée et caractérisée de manière exhaustive dans le but d'aboutir à un nouveau mime du Photosystème **I** naturel. L'introduction des groupements ester a permis de générer quantitativement un état à charges séparées : TAPD⁺-Ru(CO₂Et)^I possédant une durée de vie de ~3 nanosecondes en gardant un potentiel de réduction du ruthénium (-1 V vs. ECS) satisfaisant le cahier des charges initialement prévu.

La vitesse de recombinaison de l'état $\text{TAPD}^+-\text{Ru}(\text{CO}_2\text{Et})^{\text{I}}$, déterminée par l'étude photophysique, est 58 fois inférieure à la vitesse d'annihilation des charges entre le NBI^- et le TAPD^+ . Ce résultat indique formellement l'utilisation de cette dyade comme **PS₁** dans le schéma en Z moléculaire que nous envisageons et rend le système **NBI-TAPD-Ru(CO₂Et)** pertinent pour la synthèse de la tétrade. De plus, la caractérisation spectroscopique de l'état formé $\text{TAPD}^+-\text{Ru}(\text{CO}_2\text{Et})^{\text{I}}$ est assez aisée au vu des signatures caractéristiques du TAPD^+ (pics à 565 et 610 nm) et du $\text{Ru}(\text{CO}_2\text{Et})^{\text{I}}$ (pics à 370 et 530 nm)^{33-36,81}.

Il est maintenant important de réaliser un mime du **PS II** pour envisager ensuite la synthèse de la tétrade complète.

IV. LE PS₂

1. Introduction

L'objectif de cette partie est de synthétiser un système capable de mimer, cette fois-ci, la propriété clef du **PS II**, à savoir la génération d'un fort oxydant par transfert d'électron photoinduit. Nous sélectionnerons donc une dyade de type **S₂-A** qui, sous excitation lumineuse, génèrera un état à charges séparées possédant une durée de vie d'au moins une nanoseconde avec un potentiel d'oxydation pour le sensibilisateur **S₂** égal ou supérieur à ~ 1 V vs. ECS.

Nous avons envisagé de préparer la dyade **Bod-eNBI** (Bodipy-éthynyle naphthalène bisimide, Figure 31) pour étudier le transfert d'électron photoinduit au sein de celle-ci. Nous pourrions ainsi conclure sur les compétences de cette dyade pour remplir le rôle du **PS₂** au sein de la tétrade finale.

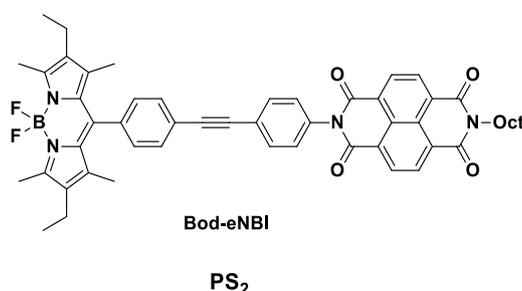


Figure 31 : Représentation de la dyade **Bod-eNBI** envisagée pour remplir le rôle du **PS₂**.

2. Synthèse de la dyade Bod-eNBI

La synthèse de cette dyade a été envisagée de façon convergente avec dans un premier temps, la formation du Bodipy iodé, **Bod-I**, et du **NBI** éthynyle, **eNBI**. Finalement, un couplage pallado-catalysé de type Sonogashira entre ces deux unités permettra l'obtention la dyade **Bod-eNBI** (Schéma 15).

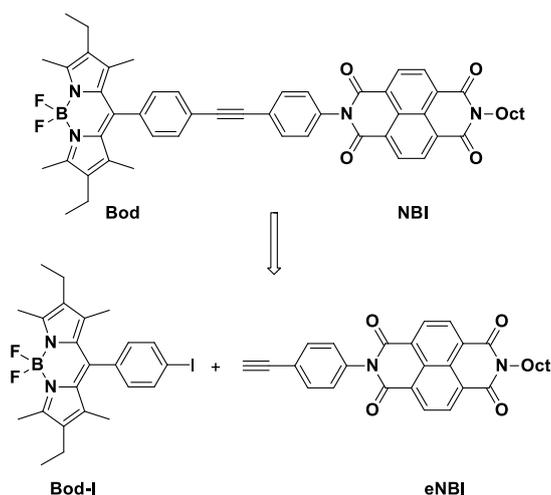


Schéma 15 : Rétro-synthèse de la dyade **Bod-eNBI**.

L'accepteur éthyne naphthalène bisimide, **eNBI**, est synthétisé à partir de naphthalène bisanhydride commercial (Schéma 16). La N-octylamine est sélectivement et quantitativement introduite sur une seule fonction anhydride par chauffage dans le DMF en présence d'un excès de naphthalène bisanhydride⁷¹. Puis, la 4-éthynylaniline est ensuite condensée sur la deuxième fonction anhydride, dans les mêmes conditions de réactions, pour former le composé **eNBI** avec un rendement de 58%.

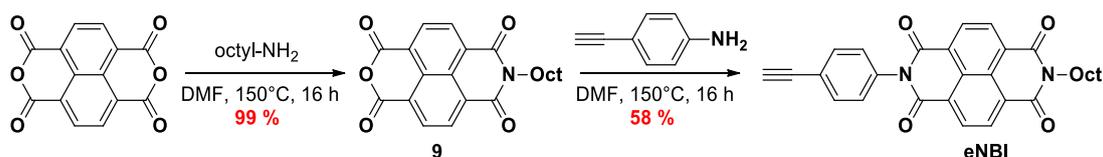


Schéma 16 : Préparation de l'accepteur **eNBI**.

La synthèse du sensibilisateur **Bod-I** a pu être réalisée selon les conditions décrites par Burgess^{41,84}, selon une condensation de deux équivalents de kryptopyrrole sur le chlorure de 4-iodobenzoyl suivie de l'addition de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ pour former le **Bod-I** avec un rendement de 20% (Schéma 17). Ce faible rendement, classiquement observé pour ce type de réaction, se justifie par les nombreux produits de polymérisation formés lors de l'étape de condensation des pyrroles.



Schéma 17 : Synthèse du sensibilisateur **Bod-I**.

La dyade **Bod-eNBI** est finalement obtenue de manière quantitative, au moyen d'un couplage palladié de type Sonogashira entre le **eNBI** et le **Bod-I**⁸⁵ (Schéma 18).

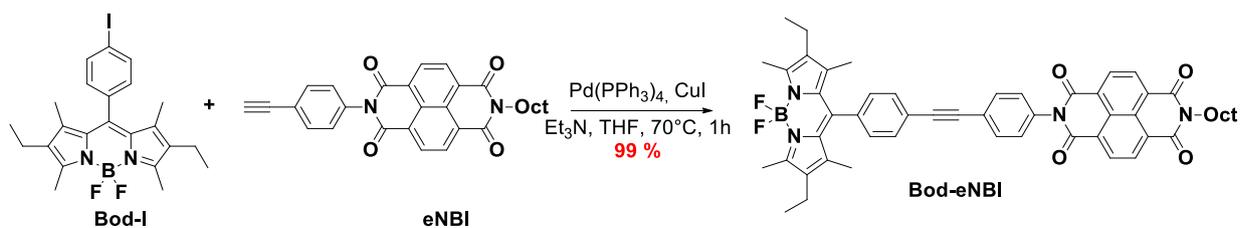


Schéma 18 : Synthèse de la dyade **Bod-eNBI** par couplage de Sonogashira.

3. Synthèse de la dyade **Bod-NBI**

L'importance du connecteur entre l'unité donneuse et acceptrice d'électron au sein d'une réaction de transfert d'électron photoinduit, est très étudiée dans la littérature^{15,86}. En effet, en plus d'imposer une certaine géométrie structurale, le connecteur influe également sur le degré de communication électronique entre les deux entités avec plus ou moins d'intensité. Dans les projets de recherche menés au sein de l'équipe du Dr. F. Odobel et antérieurs à mon doctorat, l'incidence directe d'un connecteur sur les cinétiques électroniques a été étudiée au sein de deux dyades **Ru(Mebpy)₃-NBI**⁸⁷ (Figure 32). Le lien entre les deux unités était soit un système π -conjugué phényle-acétylène-phényle, soit un enchaînement saturé phényle-éthyle-phényle afin que seule la communication électronique varie entre les deux unités. L'étude photophysique par absorption transitoire de ces deux dyades a permis de mettre en avant des comportements très différents au niveau des cinétiques de transfert d'électron. En effet, suite à l'excitation lumineuse sélective de la MLCT du complexe de ruthénium, la dyade **Ru(Mebpy)₃-eNBI** affiche une séparation des charges plus lente que la recombinaison des charges au contraire de la dyade **Ru(Mebpy)₃-NBI**, où la séparation des charges est 8 fois plus rapide que le processus de recombinaison (les mesures ont été réalisées dans l'acétonitrile à 298 K).

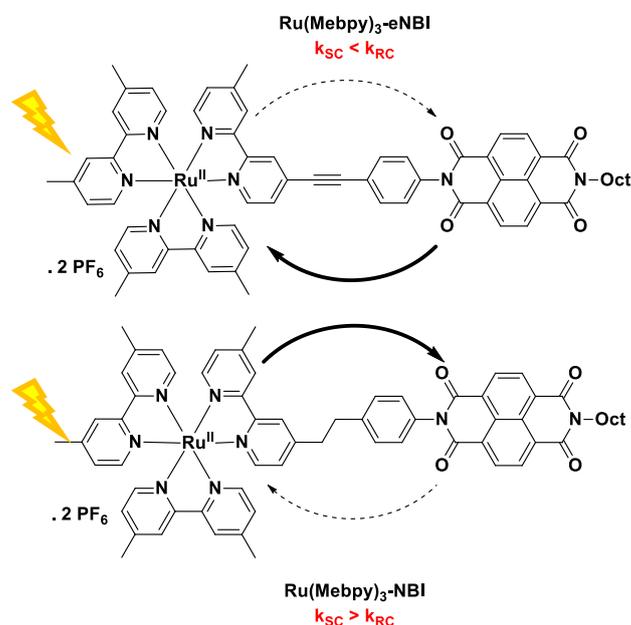


Figure 32 : Représentation des dyades **Ru(Mebpy)₃-eNBI** et **Ru(Mebpy)₃-NBI**.

Au vu de ce résultat, nous avons donc décidé de synthétiser la dyade **Bod-NBI** à partir de la dyade **Bod-eNBI** par simple réduction de la triple liaison en présence de palladium sur charbon sous atmosphère d'hydrogène (Schéma 19). L'obtention de cette nouvelle dyade, nous

donne alors la possibilité d'envisager deux cibles possibles comme mimes du Photosystème II naturel.

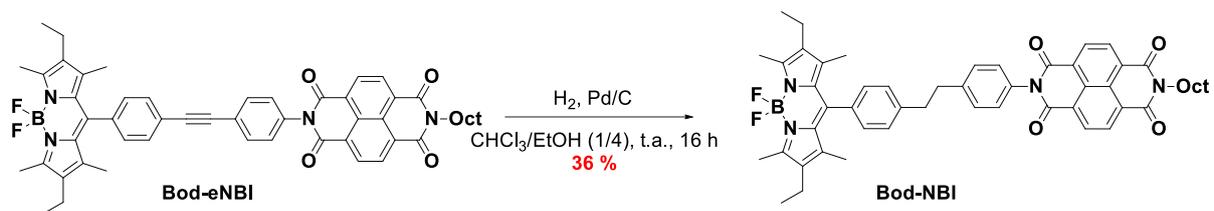


Schéma 19 : Synthèse de la dyade **Bod-NBI**.

4. Caractérisation des dyades **Bod-NBI** et **Bod-eNBI**

a) *Spectroscopie d'absorption*

Les spectres d'absorption des dyades **Bod-NBI** et **Bod-eNBI** et des composés de référence **Bod-I** et **NBI(Oct)₂** (Figure 33) ont été enregistrés en solution dans le dichlorométhane à 298 K (Figure 34).

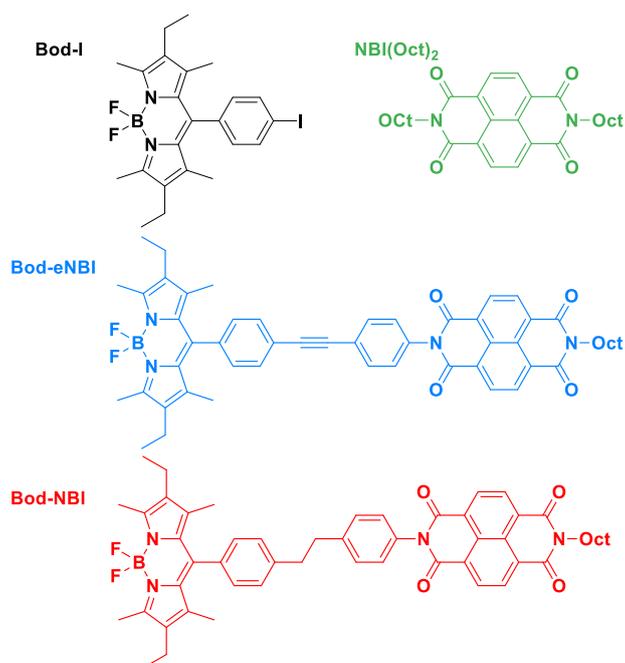


Figure 33: Représentation des dyades **Bod-NBI** et **Bod-eNBI** et des références utilisées pour les études spectroscopiques.

Les valeurs des maxima d'absorption, λ_{abs} et les coefficients d'extinction molaires, ϵ , des différents composés sont réunies dans le tableau 11.

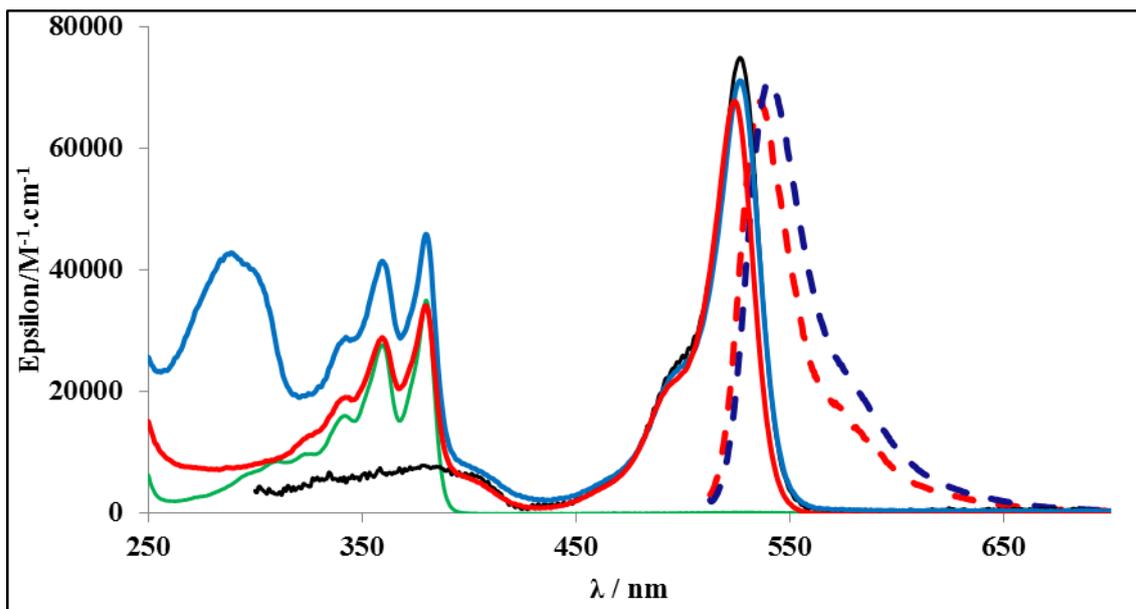


Figure 34 : Spectres d'absorption de la dyade **Bod-NBI** en rouge, de la dyade **Bod-eNBI** en bleu, des composés de références **Bod-I** en noir et **NDI(Oct)₂** en vert enregistrés dans le dichlorométhane à 298 K.

composés	Bod-eNDI	Bod-NDI	NBI(Oct)₂	Bod-I
$\lambda_{\text{abs}} / \epsilon$ (nm / M ⁻¹ .cm ⁻¹)	287 / 4,3 .10 ⁴ 359 / 4,1 .10 ⁴ 383 / 4,5 .10 ⁴ 526 / 7,1 .10 ⁴	358 / 2,9 .10 ⁴ 381 / 3,3 .10 ⁴ 523 / 6,7 .10 ⁴	361 / 2,7 .10 ⁴ 381 / 3,4 .10 ⁴	526 / 7,5 .10 ⁴

Tableau 11 : Données spectroscopiques des dyades **Bod-eNBI**, **Bod-NBI** et des références **NBI(Oct)₂** et **Bod-I**.

Les spectres d'absorption des deux dyades sont la somme des contributions de la transition $\pi-\pi^*$ du Bodipy centrée à 523 nm^{26,43} et de l'absorption vibrationnelle caractéristique du **NBI** à 359 et 383 nm^{44,50}. Une différence est cependant à mettre en avant, pour la dyade **Bod-eNBI**, avec la présence d'une bande d'absorption observée à 290 nm résultant de la transition $\pi-\pi^*$ du système phényle-acétylène-phényle^{52,54}.

La communication électronique à l'état fondamental entre les unités **Bod** et **NBI** au sein des deux dyades est de très faible intensité avec une similitude parfaite entre les spectres d'absorption des composés de référence et ceux des dyades **Bod-NBI** et **Bod-eNBI**. A première vue, la présence ou l'absence de triple liaison ne semble pas influencer de manière directe sur ce paramètre puisque le nœud orbitalaire sur les azotes des lactames du **NBI**^{52,56} et l'orientation orthogonale du phényle par rapport au motif Bodipy auquel il est lié, limitent le recouvrement orbitalaire de ce dernier avec le **NBI**.

L'intersection des courbes, associées aux spectres d'absorption et de fluorescence normalisés des dyades **Bod-NBI** et **Bod-eNBI** nous permet de calculer le gap optique relatif au Bodipy, $E_{00} = 2,34$ eV pour la dyade **Bod-NBI** et 2,29 eV pour la dyade **Bod-eNBI**.

b) Electrochimie

Le comportement électrochimique des dyades **Bod-NBI** et **Bod-eNBI** a été évalué par voltampérométrie cyclique dans les conditions suivantes :

- électrode de référence : électrode au calomel saturée (ECS)

- électrode de travail : électrode de carbone vitreux
- contre électrode : fil en platine
- électrolyte support : Bu₄NPF₆ à 0,10 M dans le dichlorométhane

Le voltampérogramme cyclique est présenté sur la figure 35 et les potentiels d'oxydoréduction mesurés sont résumés dans le tableau 12.

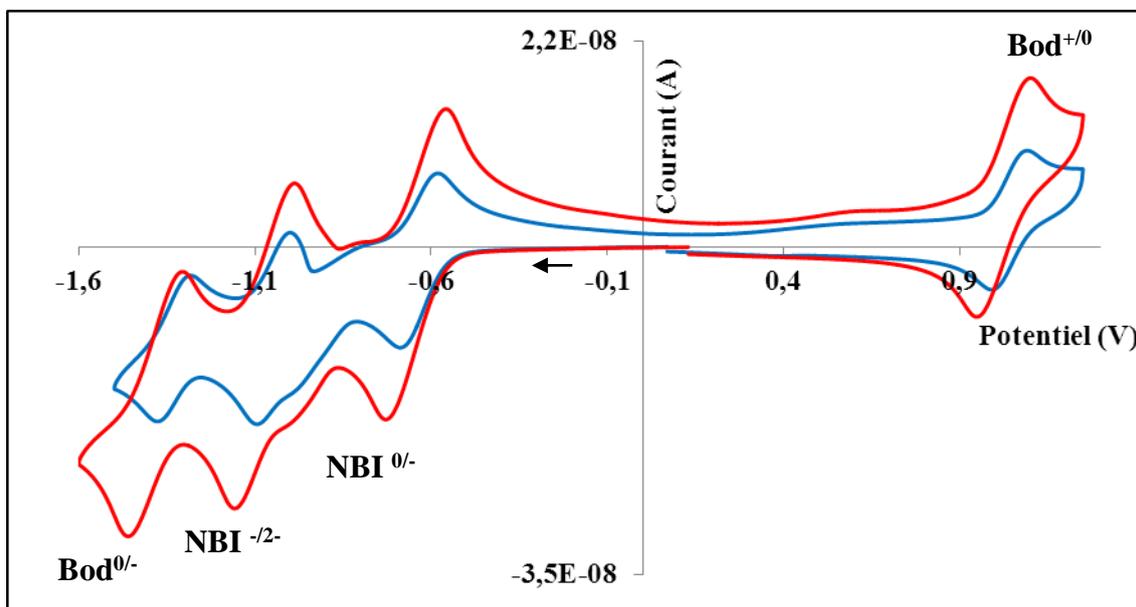


Figure 35 : Voltampérogrammes des dyades **Bod-NBI** et **Bod-eNBI** enregistrés dans le dichlorométhane (v. balayage = 100 mV/s).

Composés	E _{Ox1} Bod ⁺⁰	E _{Red1} NBI ^{0/-}	E _{Red2} NBI ^{-2/-}	E _{Red3} Bod ^{0/-}
Bod-eNBI	1,03	-0,62	-1,05	-1,33
Bod-NBI	1,02	-0,64	-1,06	-1,39
NBI(Oct)₂	/	-0,60	-1,01	/
Bod-I	1,01	/	/	-1,33

Tableau 12 : Données électrochimiques de **Bod-NBI**, **Bod-eNBI**, **NBI(Oct)₂** et de **Bod-I** où les potentiels standards sont déterminés par rapport à l'ECS.

Les voltampérogrammes cycliques des dyades **Bod-NBI** et **Bod-eNBI** présentent également une forte ressemblance à l'instar des spectres d'absorption. L'oxydation du Bodipy est présente à ~1,00 V vs. ECS et la réduction de cette unité à ~-1,35 V vs. ECS^{26,85}. Les deux processus de réduction réversibles du **NBI** sont observés à -0,58 et -1,00 vs. ECS. Les valeurs déterminées plaident donc en faveur d'une faible communication électronique, à l'état fondamental, entre les unités **NBI** et **Bod** des deux dyades.

Les enthalpies libres de séparation (ΔG°_{SC}) et de recombinaison (ΔG°_{RC}) des charges au sein de la dyade **Bod-eNBI** peuvent être alors calculées à l'aide de l'équation de Rehm & Weller simplifiée^{12,72}, des valeurs des potentiels rédox et des niveaux d'énergie des états excités mesurés.

$$\Delta G_{SC}^0 = E_{Ox}(\text{Bod}^{+/0}) - E_{00}(\text{Bod}^*) - E_{Red}(\text{NDI}^{0/-}) = -0,64 \text{ eV}$$

$$\Delta G_{RC}^0 = E_{Red}(\text{NDI}^{0/-}) - E_{Ox}(\text{Bod}^{+/0}) = -1,66 \text{ eV}$$

La valeur de ces enthalpies libres et celles du niveau triplet du composé **NBI** issue de la littérature^{50,73,84} et du niveau singulet mesuré du Bodipy, nous donne la possibilité de tracer le diagramme énergétique de la dyade **Bod-eNBI** résumant les processus photoinduits possibles entre le Bodipy et le **NBI** (Tableau 13).

Dans un souci de clarté et puisque les valeurs des dyades **Bod-NBI** et **Bod-eNBI** sont très proches, nous avons fait le choix de représenter uniquement le diagramme énergétique de la dyade **Bod-eNBI**.

Composé	Diagramme d'énergie	Enthalpies libres
Bod-eNBI		$\Delta G_{SC}^0 = -0,68 \text{ eV}$ $\Delta G_{RC}^0 = -1,66 \text{ eV}$

Tableau 13 : Diagramme énergétique des processus photoinduits de la dyade **Bod-eNBI** (CS : séparation de charges, EF : retour à l'état fondamental et RC : recombinaison des charges ; valable aussi pour la dyade **Bod-NBI**).

Suite à l'excitation du Bodipy, le diagramme des niveaux d'énergie de la dyade **Bod-eNBI** montre que la réaction de transfert de charges et la formation de l'état triplet du Bodipy sont les deux processus photoinduits thermodynamiquement possibles avec des valeurs d'enthalpie libre proches, $\sim -0,7 \text{ eV}$ (en omettant le retour à l'état fondamental). L'étude par absorption transitoire permettra de caractériser l'évolution du système de manière précise puisque l'espèce ^3Bod est caractérisée par des maxima d'absorption à 450 et 710 nm, différents du radical cation Bodipy^+ (410 nm)⁴². Il est intéressant de remarquer que l'enthalpie de recombinaison possède une valeur assez élevée ($> 1,6 \text{ eV}$), ce qui peut laisser envisager une cinétique incluse dans la région inverse de Marcus pour ce processus. Notons aussi que le transfert d'énergie du Bodipy vers l'unité **NBI** est thermodynamiquement interdit que ce soit pour un transfert de type singulet-singulet ou triplet-triplet au vu des niveaux d'énergie impliqués : $^1\text{Bod} = 2,29 \text{ eV}$ vs. $^1\text{NBI} = 3,20 \text{ eV}$ et $^3\text{Bod} = 1,60 \text{ eV}$ vs. $^3\text{NBI} = 2,03 \text{ eV}$.

Les mêmes conclusions peuvent être faites pour la dyade **Bod-NBI**.

c) Spectroscopie d'émission

Dans un premier temps, les spectres de fluorescence de solutions iso-absorbantes (D.O. = 0,1) des dyades **Bod-NBI** et **Bod-eNBI** et du composé de référence **Bod-I** ont été comparés, enregistrés dans le dichlorométhane à 298 K (Figure 36).

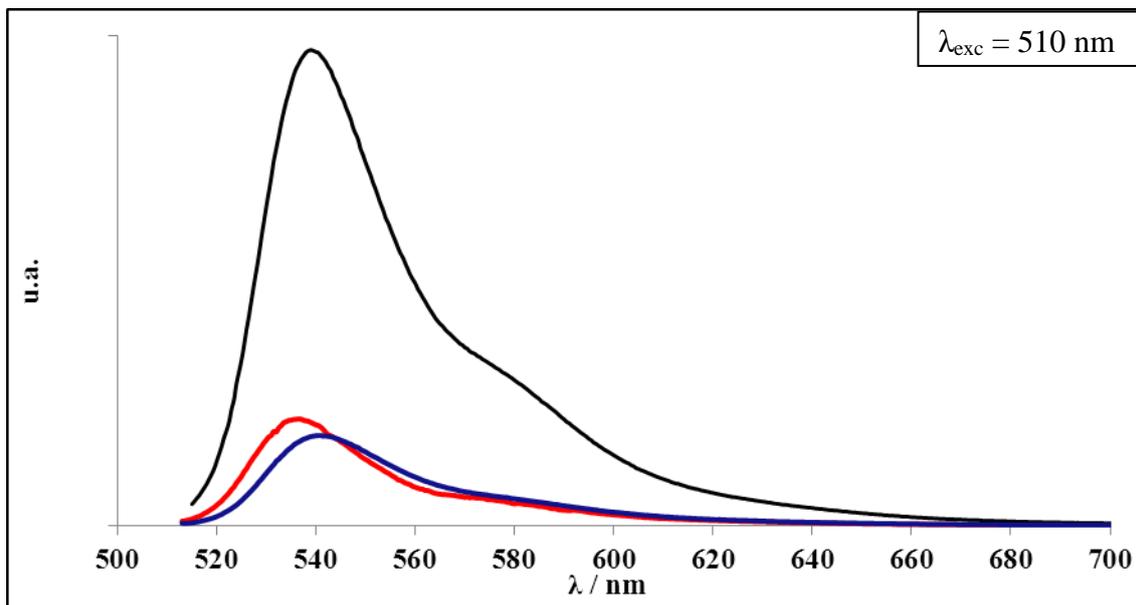


Figure 36 : Spectres d'émission des dyades **Bod-NBI** en rouge, **Bod-eNBI** en bleu et du composé de référence **Bod-I** en noir enregistrés dans le dichlorométhane à 298 K.

L'intensité de la fluorescence est sensiblement la même pour les deux dyades où le piégeage de ce processus s'opère avec une grande efficacité : l'intégration des aires de chaque courbe nous permet d'obtenir un taux de piégeage de la fluorescence du Bodipy légèrement supérieur à 80 % pour les deux dyades **Bod-NBI** et **Bod-eNBI**. Au vu des valeurs des niveaux singulet (2,33 eV) et triplet (1,61 eV) du Bodipy et celles des niveaux du **NBI** ($^1\text{NBI} = 3,20$ eV et $^3\text{NBI} = 2,03$ eV), il est raisonnable d'envisager un transfert électron du Bodipy vers le **NBI** comme processus de piégeage de la fluorescence. Pour confirmer cette hypothèse, une étude photophysique de ces deux dyades a été réalisée par absorption transitoire résolue dans le temps.

d) *Etude Photophysique*

L'étude photophysique a été réalisée par le Dr. Erik Göransson au moyen de mesures d'absorption transitoire à 298 K dans le dichlorométhane. L'objectif de cette étude est de déterminer le type de processus impliqué dans le piégeage de la fluorescence du Bodipy au sein des dyades **Bod-NBI** et **Bod-eNBI**. À titre d'exemple, nous allons détailler le spectre d'absorption transitoire de la dyade **Bod-eNBI** dans le dichlorométhane (Figure 37).

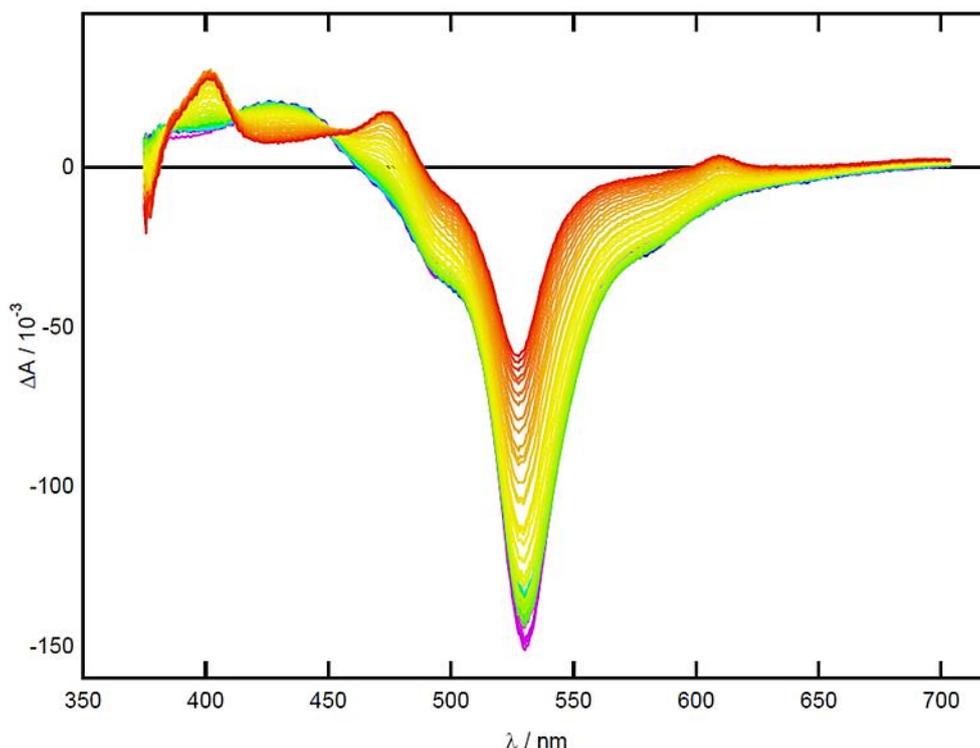


Figure 37: Spectre d'absorption transitoire de la dyade **Bod-eNBI** ($\lambda_{exc} = 510$ nm) dans le dichlorométhane dégazé où le spectre violet marque le début du suivi de l'évolution dans le temps (0,2 picoseconde après l'excitation) et le spectre rouge, la fin du suivi, 2 nanosecondes après l'excitation.

L'excitation sélective de l'unité bodipy à 510 nm conduit, en 15 picosecondes, à l'apparition de la signature spectroscopique de l'état excité singulet du Bodipy avec le blanchiment caractéristique de ce composé à 530 nm dû à la déplétion de l'état fondamental (spectres violet-bleu). Puis, cette contribution spectroscopique disparaît au profit de l'apparition de l'état à charges séparées: Bod⁺-eNBI (spectres rouges) en ~1 nanoseconde. L'identification de cet état se fait avec le pic à 405 nm correspondant au Bod⁺ et les pics à 480 et 610 nm appartenant au radical NBI^{-44,50}. Le processus de recombinaison des charges s'effectue en 3,0 nanosecondes. Le rendement quantique de formation de l'état à charges séparées a pu être déterminé à environ 70 % suite aux mesures de fluorescence résolues dans le temps du Bodipy de référence.

Pour la dyade **Bod-NBI**, l'état à charges séparées n'est pas observé suite à la formation de l'état singulet du Bodipy indiquant un processus de recombinaison des charges pour cette dyade plus rapide que la séparation des charges. L'hypothèse la plus probable, pour expliquer la différence de comportement entre les deux dyades, est le repliement partiel de la dyade **Bod-NBI** favorisant l'interaction coulombienne des charges séparées. Ce degré de liberté n'est pas autorisé au sein de la dyade **Bod-eNBI** avec la présence de la triple liaison qui empêche cet éventuel repliement (Figure 38).

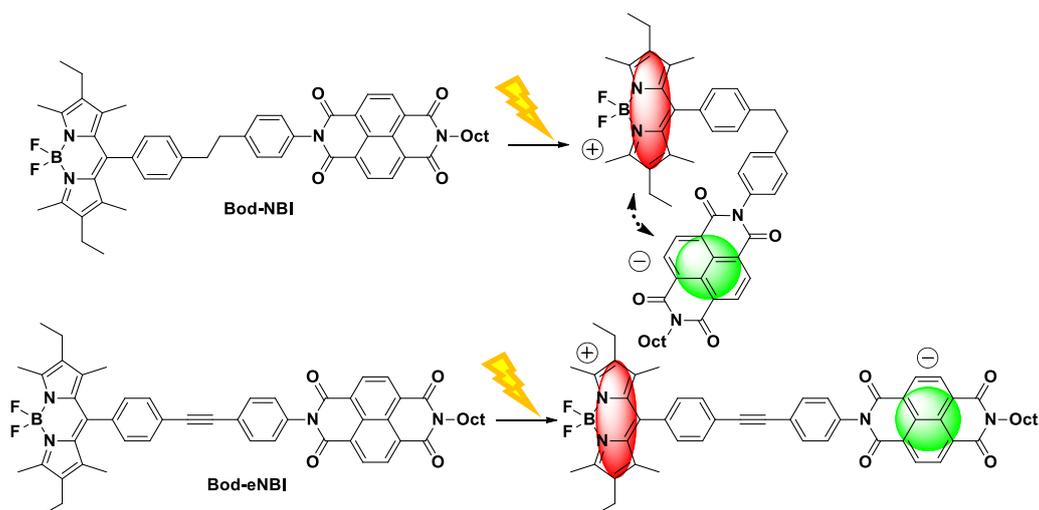


Figure 38 : Représentation de la différence de degré de liberté au sein des états à charges séparées des deux dyades **Bod-NBI** et **Bod-eNBI**.

5. Conclusions

Deux dyades **Bod-NBI** et **Bod-eNBI** ont été synthétisées et caractérisées de manière spectroscopique et électrochimique, en vue d'étudier la réaction de séparation photoinduite des charges entre le Bodipy et le **NBI** comme modèle du Photosystème **II** naturel.

L'étude par absorption transitoire de la dyade **Bod-NBI** a mis en avant la cinétique inversée du processus photoinduit, c'est-à-dire une séparation des charges moins rapide que la réaction de recombinaison des charges. Pour la dyade **Bod-eNBI**, où le connecteur entre les deux unités est une triple liaison, l'état à charges séparées Bod⁺-NBI⁻ a pu être observé et un temps de vie de 3,0 nanosecondes a pu être déterminé pour cet état transitoire.

La vitesse de recombinaison de charges au sein de cette dyade est donc 50 fois supérieure à la vitesse d'annihilation des charges entre le NBI⁻ et le TAPD⁺ indiquant explicitement que l'utilisation de cette dyade comme **PS₂** pour l'application investiguée dans ce chapitre est pertinente, contrairement à la dyade **Bod-NBI**.

Ce résultat, s'ajoutant à ceux déjà accumulés, permet d'entrevoir un fonctionnement satisfaisant pour mimer le schéma en Z à l'aide de la tétrade cible. De plus, les signatures de l'état Bod⁺-NBI⁻ : pic à 405 nm pour le Bod⁺ et à 480 et 610 nm pour le NBI⁻ ne se superposent pas à ceux de l'état TAPD⁺-Ru(CO₂Et)^I : pics à 565 et 610 nm pour le TAPD⁺ et pics à 370 et 530 nm pour le Ru(CO₂Et)^I. Enfin, les cinétiques de séparations des charges sont semblables (~1 nanosecondes) au sein des deux **PS**, donc la concentration maximale de chaque état à charges séparées sera atteinte après le même laps de temps lors d'une excitation simultanée des deux sensibilisateurs. Ceci aura pour effet de maximiser la concentration de l'état final : **Bod⁺-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)^I**, le rendant ainsi plus facilement détectable. La synthèse de la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)** est donc totalement justifiée et va être décrite dans la dernière partie de ce chapitre.

V. La tétrade Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)

1. Introduction

Les résultats des parties précédentes nous permettent d'aborder la synthèse de la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)** avec des garanties importantes de fonctionnement :

- La séparation photoinduite des charges au sein de chaque **PS** est plus rapide que le processus de recombinaison des charges correspondant.
- L'annihilation des charges entre le **NBI⁻** et le **TAPD⁺** est la réaction de recombinaison des charges la plus rapide comparée aux réactions de recombinaison des charges intra-photosystèmes, d'un facteur au moins égal à 50.
- Les signatures spectroscopiques de chaque état à charges séparées (**Bod⁺-eNBI⁻** ; **eNBI⁻-TAPD⁺** et **TAPD⁺-Ru(CO₂Et)^I**) sont bien définies et distinctes les unes des autres.

L'objectif de cette partie est donc de synthétiser la tétrade cible **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)** en connectant les deux **PS** précédemment étudiés (Figure 39).

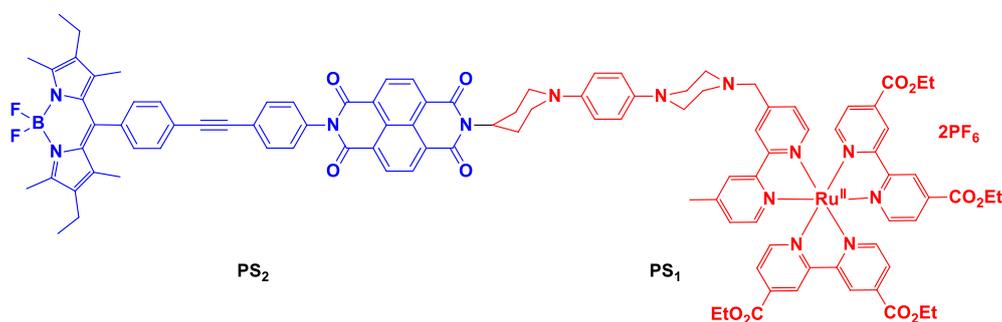


Figure 39 : Représentation de la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)** théoriquement capable de reproduire le schéma en Z naturel.

Après la synthèse de cet édifice, une étude photophysique par absorption transitoire à double photons permettra de déterminer si cette architecture moléculaire possède la capacité de mimer le processus du schéma en Z naturel.

2. Synthèse de la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)**

La réalisation de la tétrade a été fondée sur les voies de synthèse mises en place lors des préparations de chaque photosystème (**PS₁** et **PS₂**). La formation du complexe de ruthénium **Ru(CO₂Et)** a semblé être l'étape la plus sensible du fait de la présence des fonctions ester, facilement hydrolysables. Il a alors été envisagé de garder cette étape de complexation comme étape finale en fonctionnalisant au préalable, le ligand **TAPD_{bpy}** par le **PS₂ Bod-eNBI**. La synthèse de cette triade s'effectuera par condensations successives du Bodipy-aniline, **Bod-N** et du donneur **TAPD_{bpy}** sur le naphthalène bisanhydride commercial (Schéma 20).

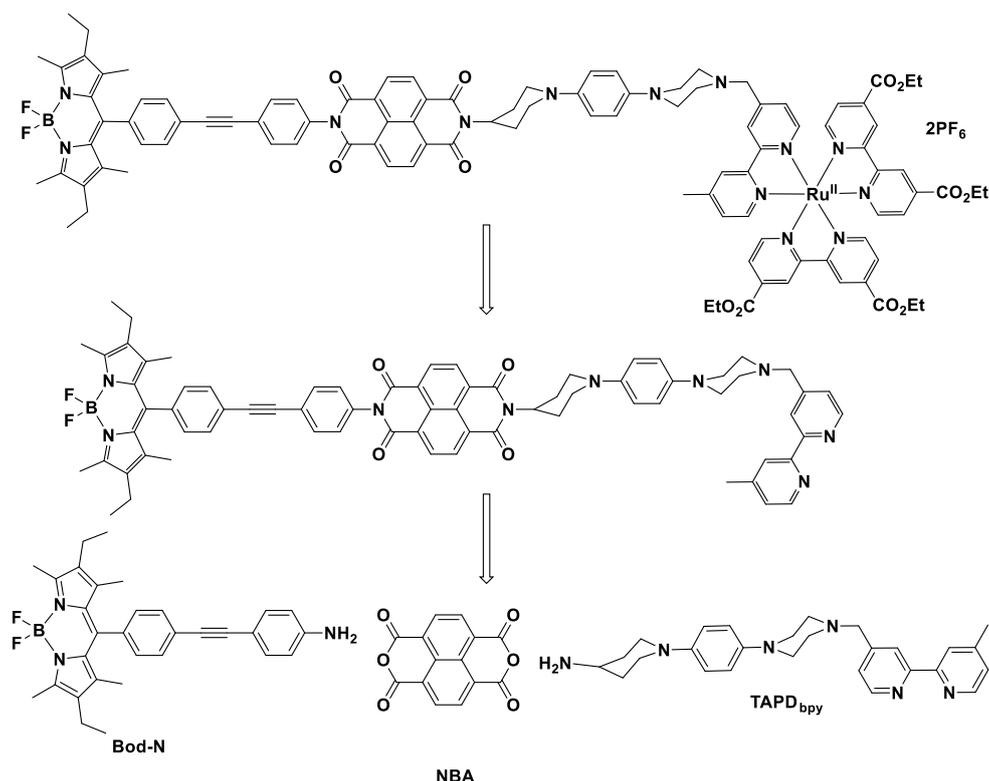


Schéma 20 : Rétrosynthèse de la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)**.

Les premières étapes de synthèse de la tétrade ont consisté à former l'intermédiaire **Bod-eNAI** (Naphtalène monoanhydride monoimide, Schéma 21). Le Bodipy, **Bod-I**, a tout d'abord été fonctionnalisé par la 4-éthynylaniline au moyen d'un couplage palladié de type Sonogashira, réalisé dans les mêmes conditions que celles préalablement utilisées, pour aboutir quantitativement au composé **17**. La synthèse de la dyade **Bod-eNAI** a alors pu être mise en œuvre par chauffage dans le DMF du Bodipy **17**, en présence d'un fort excès de naphtalène bisanhydride pour former quantitativement le composé souhaité de mono condensation⁷¹.

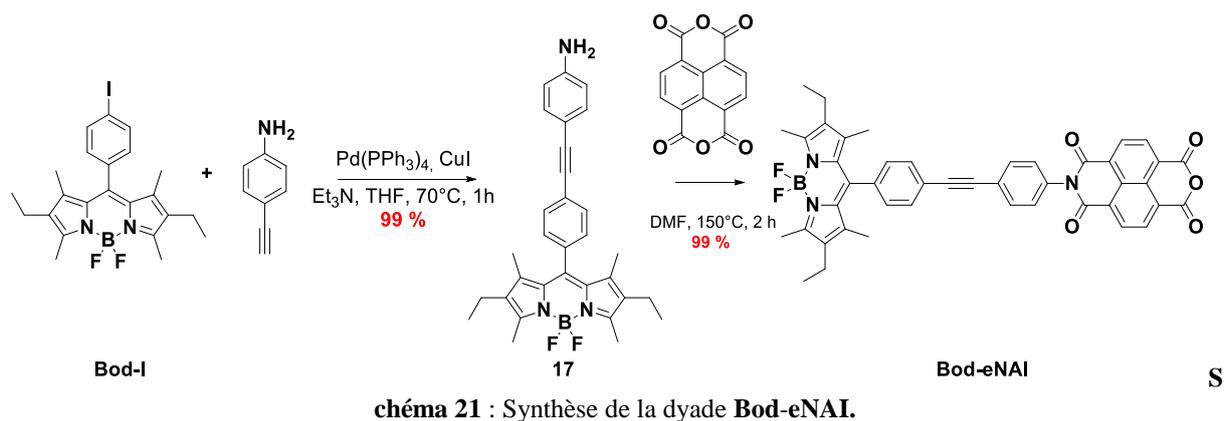


schéma 21 : Synthèse de la dyade **Bod-eNAI**.

L'unité TAPD_{bpy} a alors pu réagir sur la fonction anhydride de la dyade **Bod-eNAI**, également par chauffage dans le DMF, pour former la triade **Bod-eNBI-TAPD_{bpy}** (Schéma 22).

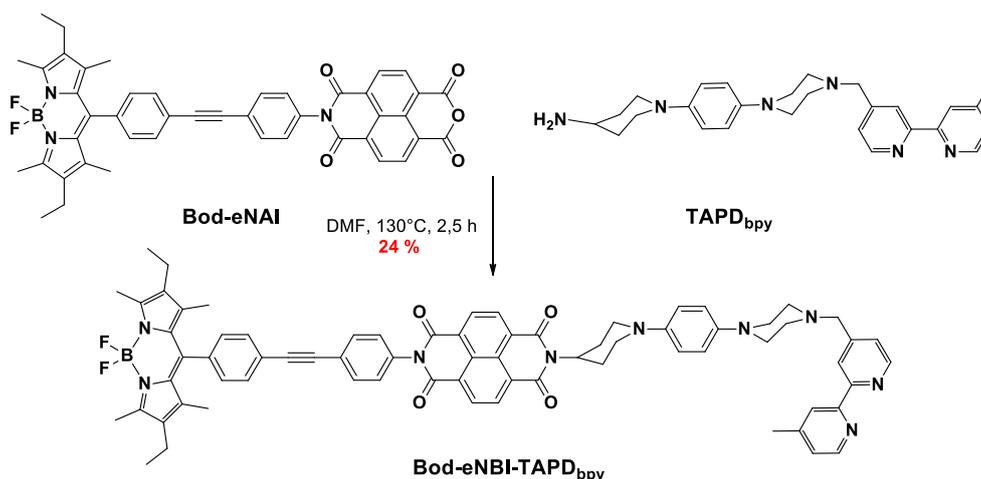


Schéma 22 : Préparation de la triade **Bod-eNBI-TAPD_{bpy}**.

L'hypothèse avancée pour expliquer le faible rendement observé, est la fragilité de la liaison entre la pipérazine et la bipyridine. En effet, pour des temps de réaction plus importants, le produit majoritaire isolé fut la triade **Bod-eNBI-TAPD-CH₃** avec une perte de l'unité bipyridine, confirmée par RMN et spectrométrie de masse. La formation de ce produit secondaire semble résulter d'une réaction de réduction favorisée par la dégradation du DMF. Le temps de réaction de 2,5 heures est apparu comme étant le meilleur compromis pour obtenir un rendement optimal de formation de la triade **Bod-eNBI-TAPD_{bpy}**.

La dernière étape de synthèse de la tétrade a finalement été envisagée dans les conditions utilisées pour former la dyade **TAPD-Ru(CO₂Et)**. Après 24 heures au reflux de l'éthanol et deux nouveaux équivalents de **Ru(bpyCO₂Et)₂(Cl)₂** ajoutés, aucune formation de la tétrade n'a été observée et la triade **Bod-eNBI-TAPD_{bpy}** a pu être récupérée en mélange avec le produit **Bod-eNBI-TAPD-CH₃** déjà évoqué précédemment (schéma 23).

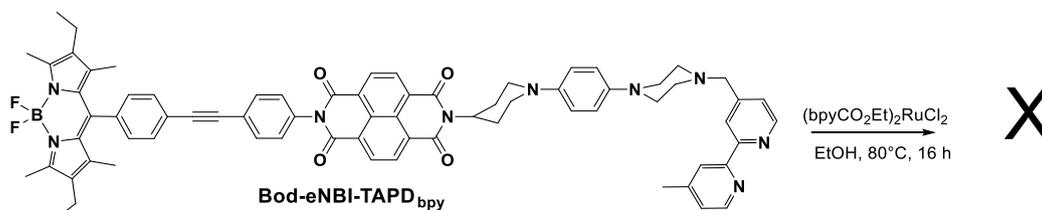


Schéma 23 : Premier essai de synthèse de la tétrade finale **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)**.

Une méthode connue de la littérature, pour faciliter les réactions de complexation au ruthénium, consiste à substituer les ligands chlorures par des ions moins coordinants sur le précurseur **Ru(bpyCO₂Et)₂(Cl)₂** afin de faciliter la coordination de la troisième bipyridine^{76,81,88,89}. Cette stratégie a donc été employée avec, dans un premier temps, la formation du dérivé **Ru(bpyCO₂Et)₂(NO₃)₂** par réaction du nitrate d'argent sur le composé **Ru(bpyCO₂Et)₂(Cl)₂**^{90,91}. Puis, deux équivalents de ce précurseur activé de complexe de ruthénium ont été mis en réaction avec la triade **Bod-eNBI-TAPD_{bpy}** (Schéma 24).

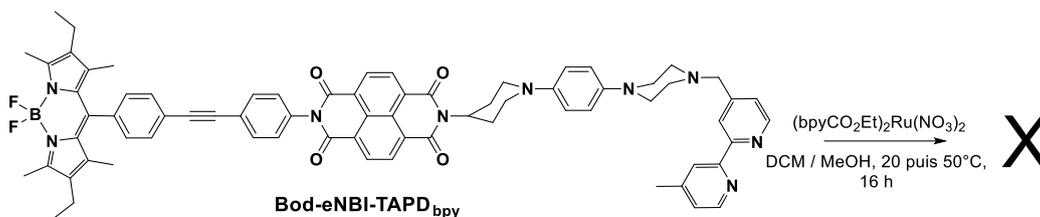


Schéma 24 : Deuxième tentative de synthèse de la tétrade finale **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)**.

Si la disparition du précurseur de ruthénium est clairement observée par chromatographie sur couche mince, la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)** n'a pu être formée qu'à l'état de traces. La stabilité dans le temps du complexe **Ru(bpyCO₂Et)₂(NO₃)₂** semble trop faible pour que la complexation de la triade **Bod-eNBI-TAPD_{bpy}** soit efficace. Suite à ces résultats, une réaction en tube scellé a été envisagée afin d'apporter une énergie d'activation suffisante pour que la coordination de la triade **Bod-eNBI-TAPD_{bpy}** ait lieu efficacement. Deux températures de chauffage ont été testées avec l'utilisation de deux mélanges de solvants différents (Schéma 25) :

- Un mélange dichlorométhane/éthanol en fixant la température à 80°C.
- Un mélange toluène/éthanol pour atteindre une température de 170°C.

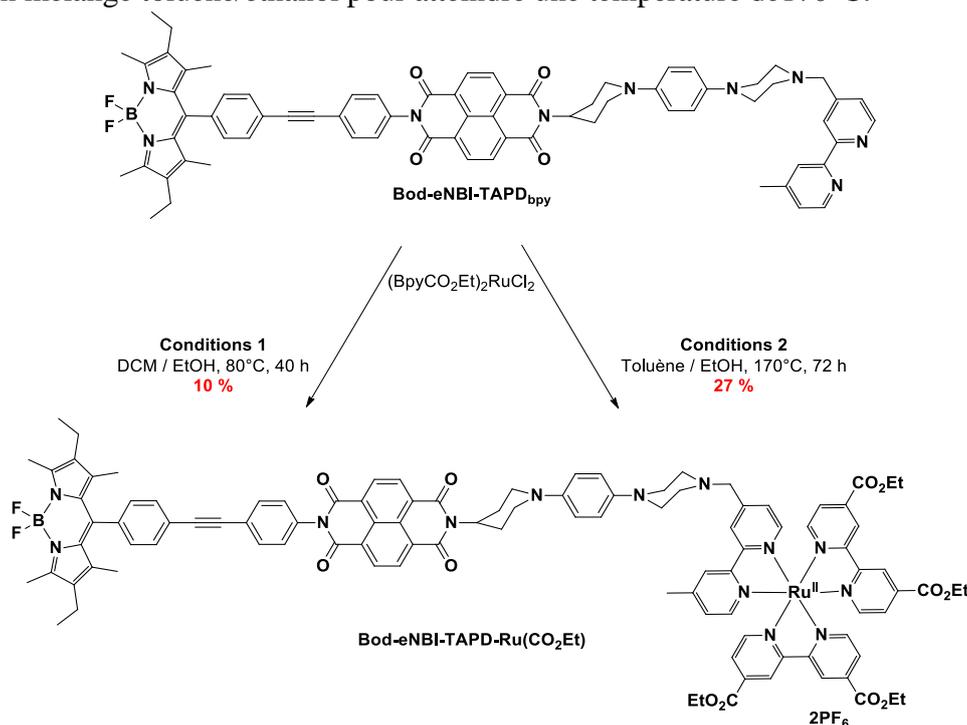


Schéma 25 : Synthèse de la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)**.

Après 40 heures de réaction effectuées dans le mélange dichlorométhane/éthanol, la tétrade a finalement pu être isolée à hauteur de 10 %. Ce résultat encourageant a confirmé le besoin de température et pression élevées pour cette réaction. La réalisation de cette dernière étape de synthèse dans le mélange toluène/éthanol à 170 °C pendant 3 jours, a alors permis d'obtenir un rendement de formation optimisé de 27 %.

L'enregistrement du spectre RMN ¹H de la tétrade finale a apporté une première réponse concernant la présence d'éventuelles interactions électroniques entre les deux **PS** (Figure 40).

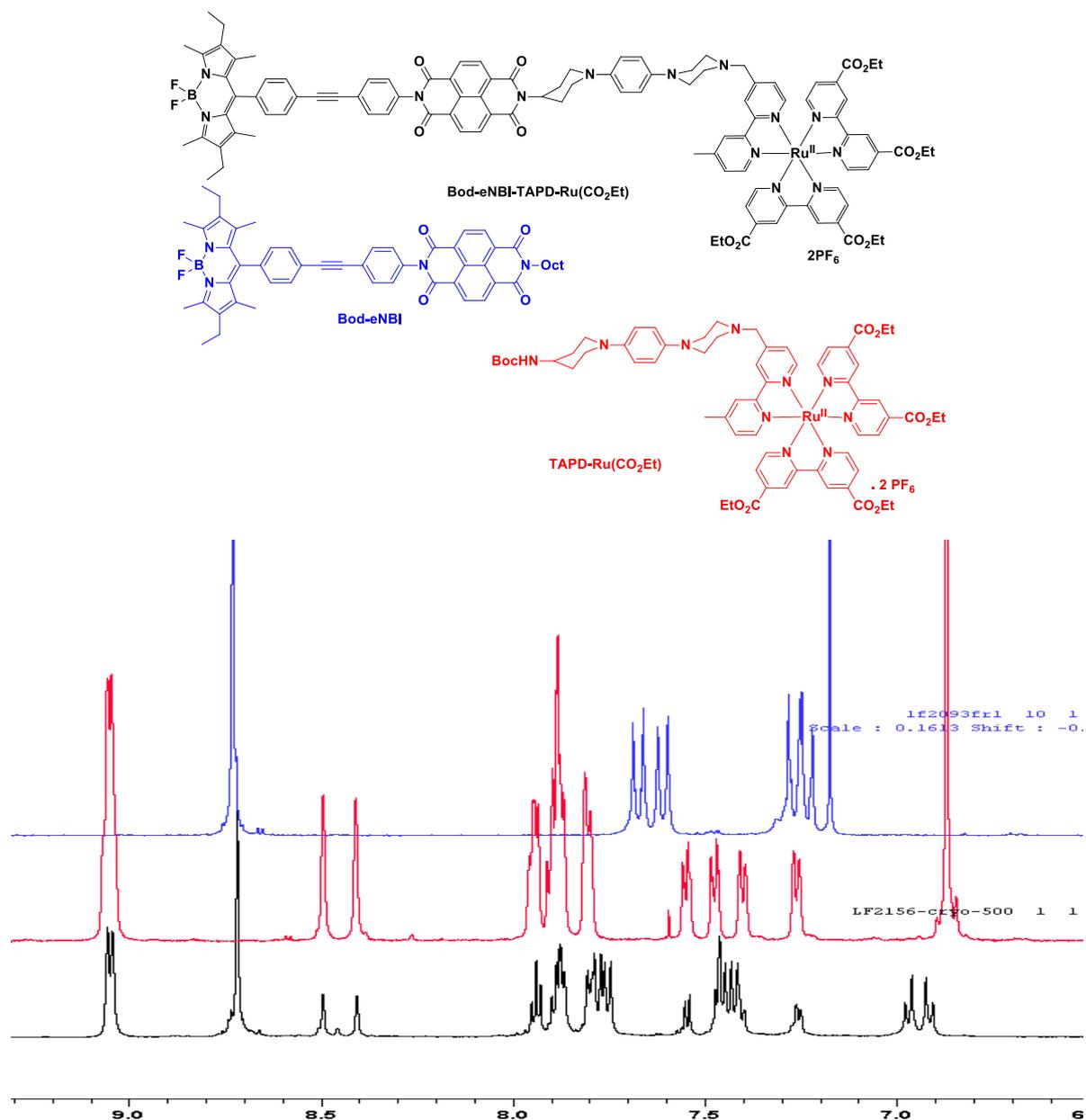


Figure 40 : Spectre RMN ^1H (partie aromatique) de la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)** réalisé dans l'acétonitrile deutéré à 298K. À titre de comparaison, les spectres RMN ^1H des dyades **Bod-eNBI** (CDCl_3) et **TAPD-Ru(CO₂Et)** (CD_3CN) sont également reportés.

Le spectre RMN ^1H de la tétrade est facilement attribuable puisqu'il résulte de la combinaison des spectres ^1H de chaque photosystème : **Bod-eNBI** et **TAPD-Ru(CO₂Et)** (Figure 40, par soucis de clarté, uniquement la partie aromatique du spectre est reportée). Le large doublet de 4 protons du complexe de ruthénium à 9,07 ppm, le singulet des 4 protons aromatiques du **NBI** à 8,7 ppm, les deux singulets des bipyridines du complexe de ruthénium à 8,4 et 8,5 ppm, les deux massifs de doublets des cycles aromatiques entre le Bodipy et le **NBI** à 7,4 et 7,8 ppm (décalage par rapport à la dyade dû au changement de solvant deutéré) et les doublets avec effet de toit des 4 protons du cycle aromatique du donneur **TAPD** à 6,9 ppm sont des exemples de signaux caractéristiques de chaque photosystème que nous pouvons aisément attribuer sur le spectre ^1H de la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)**. Ceci met en avant la similarité des environnements chimiques entre les protons de la tétrade et ceux de chaque photosystème isolé. Une analyse similaire peut être faite au niveau des spectres ^{13}C , ce qui in-

dique que les propriétés électroniques du **PS₁** et du **PS₂** ne sont quasiment pas perturbées lorsque ceux-ci sont liés au sein de la tétrade. La vérification de ces propos sera tout d'abord effectuée lors des caractérisations spectroscopiques et électrochimiques classiques puis par absorption transitoire.

3. Caractérisation de la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)**

a) *Spectroscopie d'absorption*

Le spectre d'absorption de la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)**, enregistré à 298 K, en solution dans l'acétonitrile, ainsi que ceux des dyades **TAPD-Ru(CO₂Et)** et **Bod-eNBI**, sont présentés sur la Figure 41.

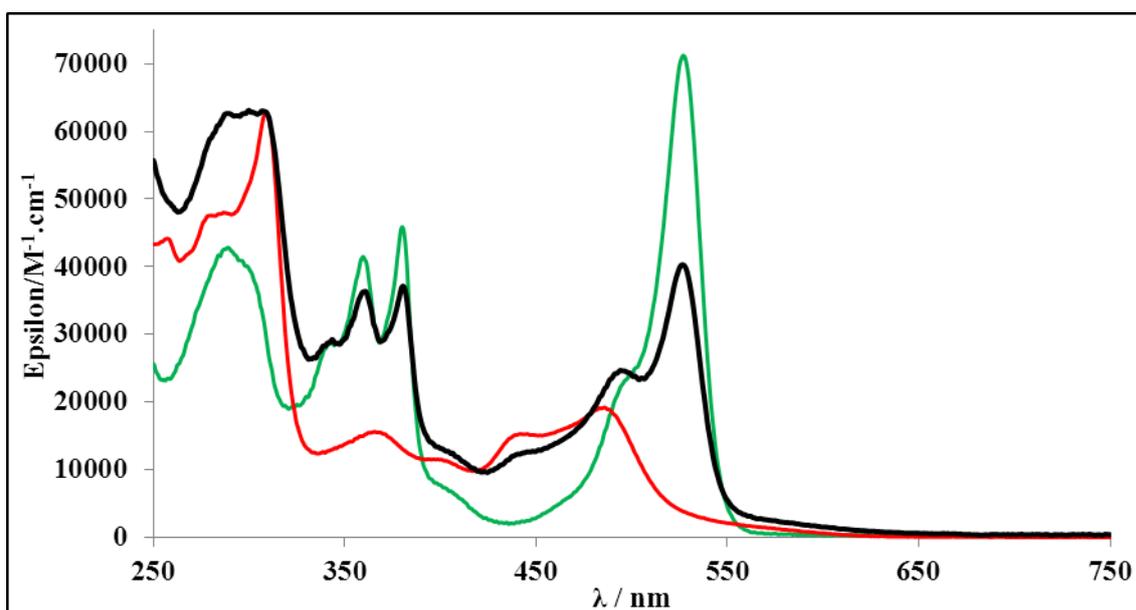


Figure 41 : Spectres d'absorption de la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)** en noir, de la dyade **TAPD-Ru(CO₂Et)** en rouge enregistré dans l'acétonitrile et de la dyade **Bod-eNBI** en vert enregistré dans le dichlorométhane à 298 K.

Les valeurs des maxima d'absorption, λ_{abs} et les coefficients d'extinction molaires, ϵ , des différents composés sont réunies dans le tableau 14.

composés	Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)	TAPD-Ru(CO₂Et)	Bod-eNBI
$\lambda_{\text{abs}} / \epsilon$ (nm / M ⁻¹ .cm ⁻¹)	304 / 6,4 .10 ⁴		
	362 / 3,6 .10 ⁴	310 / 6,2 .10 ⁴	287 / 4,3 .10 ⁴
	380 / 3,7 .10 ⁴	366 / 1,6 .10 ⁴	359 / 4,1 .10 ⁴
	447 / 1,3 .10 ⁴	440 / 1,5 .10 ⁴	383 / 4,5 .10 ⁴
	496 / 2,5 .10 ⁴	487 / 1,9 .10 ⁴	526 / 7,1 .10 ⁴
	528 / 4,0 .10 ⁴		

Tableau 14 : Données spectroscopiques de la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)** et des composés de références **TAPD-Ru(CO₂Et)** et **Bod-eNBI**.

Le spectre d'absorption de la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)** est la somme des signatures spectroscopiques des dyades **TAPD-Ru(CO₂Et)** et **Bod-eNBI**. Les transitions $\pi\text{-}\pi^*$ des bipyridines du complexe de ruthénium^{31,81} et du système phényle-acétylène-phényle^{52,80} se chevauchent pour donner une large bande d'absorption entre 264 et 316 nm. Les transitions

vibroniques de l'unité **NBI** sont retrouvées aux mêmes longueurs d'ondes que pour la dyade **Bod-eNBI** : 362 et 380 nm^{24,50}. La transition MLCT du complexe de ruthénium est ensuite reconnaissable entre 420 et 500 nm^{31,81}, recouverte en partie par la transition π - π^* de l'unité bodipy centrée à 528 nm^{26,41,84}. La similitude entre le spectre de la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)** et ceux des dyades **TAPD-Ru(CO₂Et)** et **Bod-eNBI** indique une communication électronique, à l'état fondamental, faible entre les deux photosystèmes au sein de la tétrade.

D'un point de vue général, la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)** possède une absorption conséquente dans le visible grâce à la complémentarité des deux sensibilisateurs utilisés. Il est intéressant de noter qu'une excitation sélective du sensibilisateur **S₁**, **Ru(CO₂Et)**, peut être faite aux environs de 440 nm tout comme une excitation à 540 nm devrait majoritairement conduire à une absorption du sensibilisateur **S₂**, Bodipy. Il sera donc possible de vérifier l'évolution des cinétiques de transfert d'électron photoinduit de chaque **PS** lorsque ceux-ci sont inclus dans la tétrade. De plus, une excitation commune des deux sensibilisateurs pourra aussi être effectuée à 490 nm de manière à utiliser qu'une seule excitation laser, facilitant ainsi l'expérience d'absorption transitoire.

b) Electrochimie

Le comportement électrochimique de la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)** a été évalué par voltampérométrie cyclique dans les conditions suivantes :

- électrode de référence : électrode au calomel saturée (ECS)
- électrode de travail : électrode de carbone
- contre électrode : fil en platine
- électrolyte support : Bu₄NPF₆ à 0,10 M dans le dichlorométhane

Le voltampérogramme cyclique est présenté sur la figure 42 et les potentiels d'oxydo-réduction mesurés sont résumés dans le tableau 15.

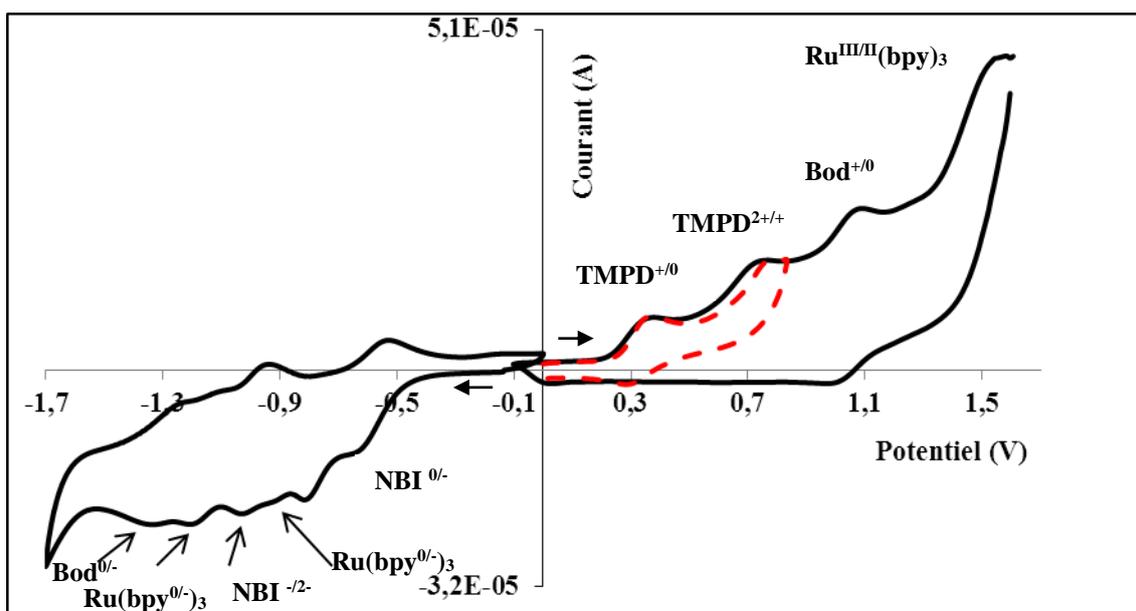


Figure 42 : Voltampérogramme de la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)** enregistré dans le dichlorométhane (v. balayage = 100 mV/s).

Composé	E _{Ox1} TAPD ^{+/0}	E _{Ox2} TAPD ^{2+/+}	E _{Ox3} Bod ^{+/0}	E _{Ox4} Ru ^{III/II}	E _{Red1} NBI ^{0/-}	E _{Red2} Ru ^{II/I}	E _{Red3} NBI ^{-2/-}	E _{Red4} Ru ^{I/0}	E _{Red5} Bod ^{0/-}
Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)	0,31	0,73 ^a	1,05	1,51 ^a	-0,59	-0,97 ^b	-1,00 ^b	-1,16	-1,29
Bod-eNBI	/	/	1,03	/	-0,62	/	-1,05	/	-1,33
TAPD-Ru(CO₂Et)	0,28	0,72 ^a	/	1,47 ^a	/	-0,95	/	-1,13	/

^apotentiel de pic cathodique, ^bpotentiel de pic anodique

Tableau 15 : Données électrochimiques de la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)** et des composés de référence **TAPD-Ru(CO₂Et)** et **Bod-eNBI** où les potentiels standards sont déterminés par rapport à l'ECS.

À l'instar du spectre d'absorption de la tétrade, la caractérisation électrochimique de la molécule **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)** résulte de l'association des processus d'oxydation et de réduction rencontrés lors de l'étude électrochimique de chaque **PS**. Dans la partie anodique, nous retrouvons bien les quatre vagues attendues, attribuées successivement aux deux oxydations de l'unité **TAPD** : 0,31 et 0,73 V vs. ECS^{35,39}, puis l'oxydation du Bodipy à 1,05 V vs. ECS^{26,42,43} et finalement l'oxydation du complexe de ruthénium à 1,51 V vs. ECS⁸¹. Ces valeurs sont très proches de celles relevées pour les deux dyades **TAPD-Ru(CO₂Et)** et **Bod-eNBI** confirmant la faible communication électronique à l'état fondamental de nos quatre unités. Il est cependant important de noter le manque de réversibilité des processus d'oxydation, vraisemblablement du au manque de stabilité de la tétrade suite aux quatre oxydations successives. Les vagues de réduction à -0,59 V et -1,00 vs. ECS sont attribuées aux première et deuxième réductions réversibles du **NBI**. Puis, les processus à -0,97 V et -1,16 V vs. ECS sont le résultat des première et deuxième réductions des bipyridines ancillaires du complexe de ruthénium. Finalement, la réduction du Bodipy s'effectue à -1,29 V vs. ECS, valeur proche de celle du **PS₂** de référence. Il faut cependant noter que la présence du pic à -0,80 V vs. ECS n'appartient pas à un processus électrochimique de notre molécule et peut vraisemblablement être imputable à une impureté présente lors de la mesure électrochimique.

Les enthalpies libres de séparation (ΔG_{SC}°) et de recombinaison (ΔG_{RC}°) des charges au sein de la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)** peuvent être alors calculées à l'aide de l'équation de Rehm & Weller simplifiée^{12,72}, des valeurs des potentiels rédox et des niveaux d'énergie des états excités mesurés.

$$\text{Pour le PS}_1, \Delta G_{SC}^{\circ} = E_{Ox}(\text{TAPD}^{+/0}) - [E_{Red}(\text{Ru}(\text{CO}_2\text{Et})^{\text{II/I}}) + E(\text{Ru}(\text{CO}_2\text{Et})^*)] = -0,69 \text{ eV}$$

$$\Delta G_{RC}^{\circ} = E_{Red}(\text{Ru}(\text{CO}_2\text{Et})^{\text{II/I}}) - E_{Ox}(\text{TAPD}^{+/0}) = -1,28 \text{ eV}$$

$$\text{Pour le PS}_2, \Delta G_{SC}^{\circ} = E_{Ox}(\text{Bod}^{+/0}) - E_{00}(\text{Bod}^*) - E_{Red}(\text{NDI}^{0/-}) = -0,65 \text{ eV}$$

$$\Delta G_{RC}^{\circ} = E_{Red}(\text{NDI}^{0/-}) - E_{Ox}(\text{Bod}^{+/0}) = -1,64 \text{ eV}$$

La valeur de ces enthalpies libres, très semblables à celles calculées pour chaque **PS**, conduit au diagramme énergétique de la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)** résumant les processus photoinduits thermodynamiquement possibles au sein de cette molécule (Tableau 16).

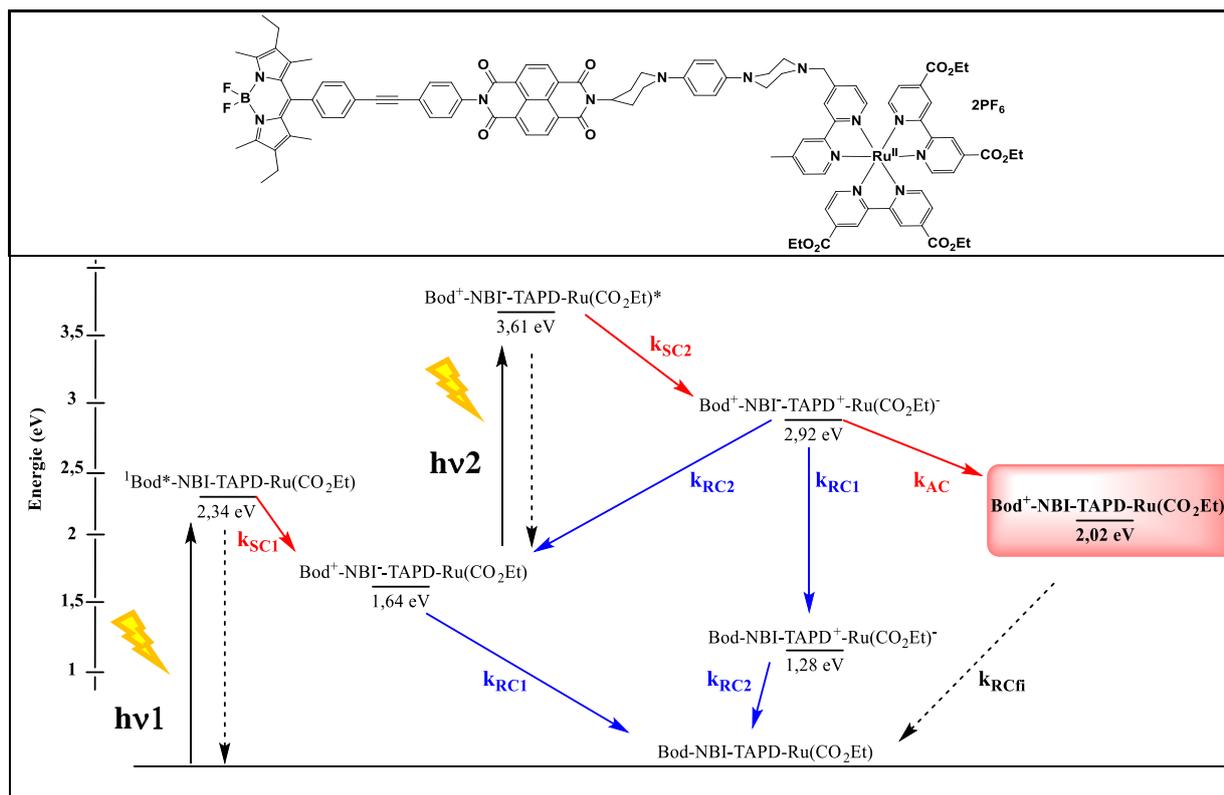


Tableau 16 : Diagramme énergétique des processus photoinduits de la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)**.

Dans un souci de clarté, nous avons fait le choix de ne représenter que les processus menant à la formation d'état à charges séparées au sein de chaque **PS** en omettant les autres phénomènes photoinduits possibles (transfert d'énergie et conversion inter-système). Cela se justifie par les études spectroscopiques et électrochimiques réalisées ci-avant sur la tétrade, indiquant une faible interaction électronique entre les deux **PS**, qui gardent donc leur faculté à former une séparation des charges photoinduite avec un haut rendement quantique.

Les flèches représentées en rouges indiquent les processus recherchés pour que la tétrade puisse mimer le schéma en Z. Celles en bleues sont attribués aux processus de recombinaisons des charges contre-productives au fonctionnement de la tétrade (Tableau 16). La constante k_{RCfi} marque la recombinaison finale des charges entre le Bodipy oxydé et le complexe de ruthénium réduit. La réaction de séparation des charges est thermodynamiquement autorisée au sein de chaque photosystème. En faisant l'hypothèse que les cinétiques électroniques au niveau de chaque processus soient les mêmes que celles déterminées par absorption transitoire pour les composés de références **PS₁**, **PS₂** et la chaîne rédox **NBI-TAPD-NBI**, c'est-à-dire $k_{SC1} > k_{RC1}$, $k_{SC2} > k_{RC2}$ et $k_{AC} > k_{RC1}$ et k_{RC2} , la tétrade est thermodynamiquement capable de reproduire conceptuellement la fonction du schéma en Z.

c) Spectroscopie d'émission

Dans un premier temps, nous avons vérifié que le piégeage de la luminescence des sensibilisateurs **S₁** et **S₂** était toujours effectif au sein de la tétrade. Pour cela, les spectres de fluorescence de solutions iso-absorbantes (D.O. = 0,1) de la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)** et de la dyade de référence **Bod-eNBI** ont été enregistrés dans le dichlorométhane à 298 K et comparés (Figure 43).

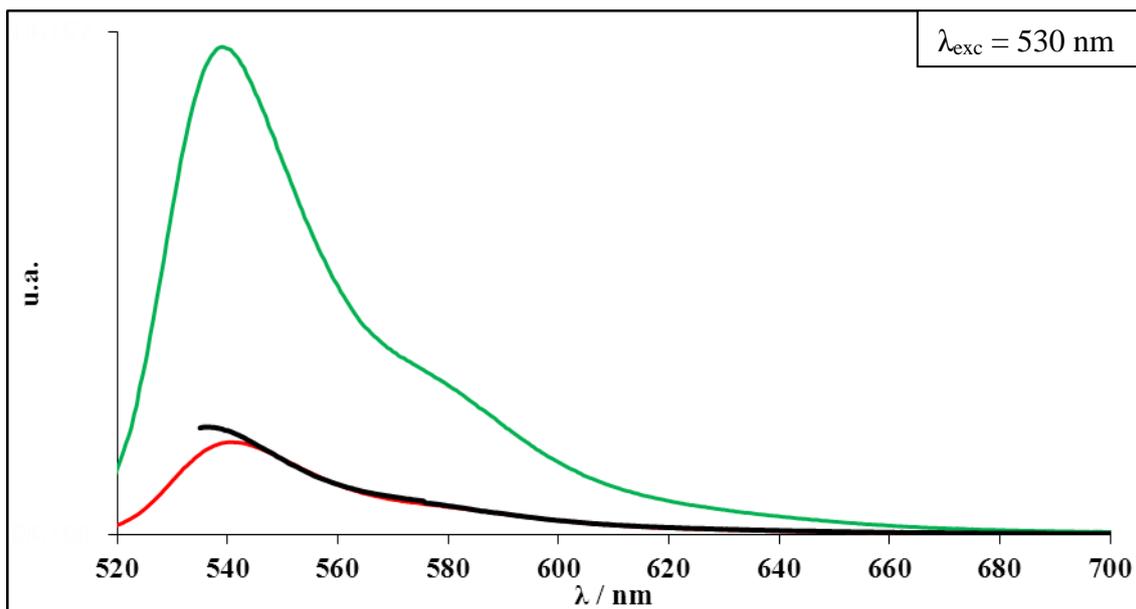


Figure 43 : Spectres d'émission de la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)** en noir enregistré dans l'acétonitrile, de la dyade **Bod-eNBI** en rouge et de la référence **Bod-I** en vert enregistré dans le dichlorométhane à 298 K.

L'excitation sélective du Bodipy à 530 nm au sein de la tétrade permet l'obtention d'un spectre de fluorescence fortement identique à celui correspondant à l'émission du Bodipy au sein de la dyade **Bod-eNBI**. Le piégeage de la fluorescence du chromophore Bodipy y est tout aussi efficace, à hauteur de 76 %. Cette mesure confirme un peu plus l'influence très faible du **PS₁** (**TAPD-Ru(CO₂Et)**) sur le **PS₂**, incorporé dans la tétrade. Il est donc raisonnable de penser que le transfert d'électron photoinduit entre le Bodipy et le **NBI** dans la molécule **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)** possède les mêmes cinétiques que celles déterminées pour la dyade **Bod-eNBI**.

Au moyen d'une excitation à 440 nm, majoritairement centrée au niveau de la MLCT du complexe de ruthénium, il nous a été possible de vérifier que le piégeage de la luminescence de ce dernier, au sein de la tétrade, s'effectuait avec la même efficacité qu'au sein de la dyade **TAPD- Ru(CO₂Et)** (Figure 44).

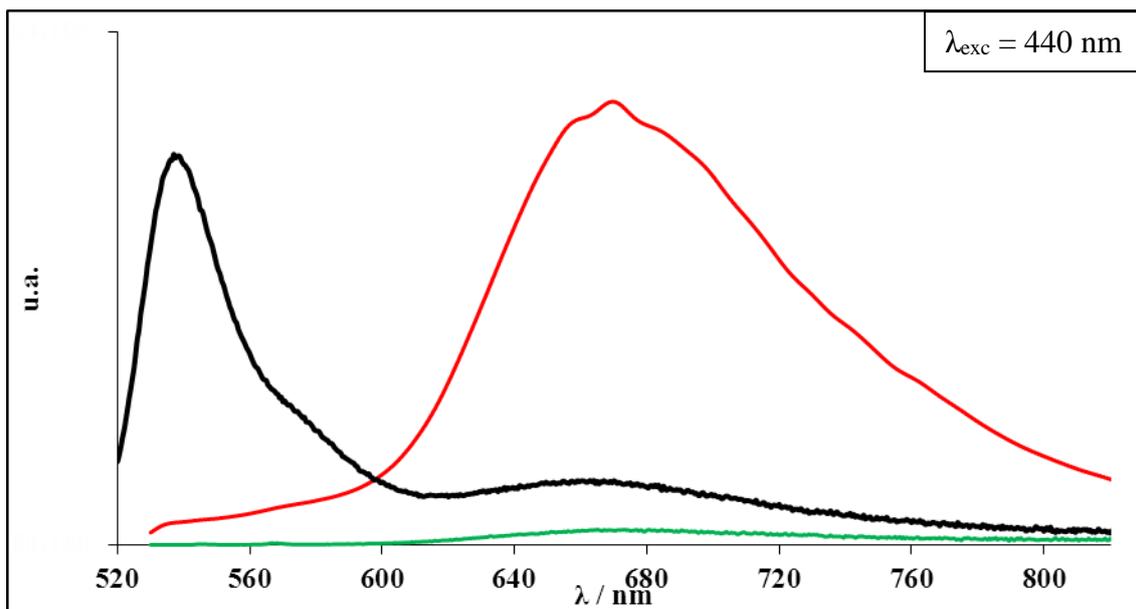


Figure 44 : Spectres d'émission de la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)** en noir, de la dyade **TAPD-Ru(CO₂Et)** vert et de la référence **Ru(bpy(CO₂Et))₂(bpy)²⁺** en rouge enregistrés à 298 K dans l'acétonitrile.

La luminescence résultante observée au sein de la tétrade, est semblable à celle obtenue pour la dyade **TAPD-Ru(CO₂Et)**. L'efficacité du piégeage de la luminescence du complexe de ruthénium reste donc très importante et il est vraisemblable d'anticiper que, comme dans le cas du **PS₂**, les cinétiques de transfert d'électron au sein de ce photosystème seront les mêmes que celles mesurées pour la dyade **TAPD-Ru(CO₂Et)**.

d) Etude Photophysique

L'étude photophysique, réalisée par le Dr. Makhal, post-doctorant dans l'équipe du Prof. Leif Hammarström, est actuellement en cours. Elle repose sur des mesures d'absorption et d'émission transitoires des espèces synthétisées à 298 K dans le dichlorométhane, en l'absence d'oxygène.

Les premières mesures réalisées sur la tétrade ont consisté à vérifier la similitude des cinétiques électroniques des processus photoinduits de chaque photosystème (**PS₁** et **PS₂**) avec ceux des dyades modèles déjà étudiées : **TAPD-Ru(CO₂Et)** et **Bod-eNBI**. La tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)** a donc été soumise à deux expériences distinctes : une où l'excitation laser a été majoritairement centrée sur l'unité bodipy (535 nm, Figure 41) et l'autre où l'excitation laser a été principalement absorbée par le complexe de ruthénium (440 nm, Figure 41). Les spectres d'absorption transitoire de ces deux expériences sont reportés dans les figures 45 et 46 avec pour comparaison, les spectres d'absorption transitoire de chaque dyade isolée (**TAPD-Ru(CO₂Et)** et **Bod-eNBI**). Au niveau de chaque photosystème de la tétrade, les mesures effectuées montrent sans équivoque, la formation de l'état à charges séparées correspondant : **Bod-eNBI-TAPD⁺-Ru^I(CO₂Et)** (signaux à 525 nm correspondant au **Ru^I(CO₂Et)** et ceux à 570 et 630 nm appartenant au **TAPD⁺³⁴⁻³⁶**) dans le cas du **PS₁** et **Bod⁺-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)** (signaux à 410 nm correspondant au **Bod⁺** et les pics à 490 et 620 nm appartenant au **NBI^{44,50}**) pour le **PS₂**. De plus, les cinétiques mesurées pour les processus de séparation et recombinaison des charges sont identiques à celles de chaque dyade modèle : environ une nanoseconde pour la formation des états à charges séparées et trois nanosecondes pour le retour à l'état fondamental. Ces mesures confirment ainsi la faible interaction électro-

nique entre chaque photosystème au sein de la tétrade, comme l'avaient laissé entendre les caractérisations spectroscopiques et électrochimiques.

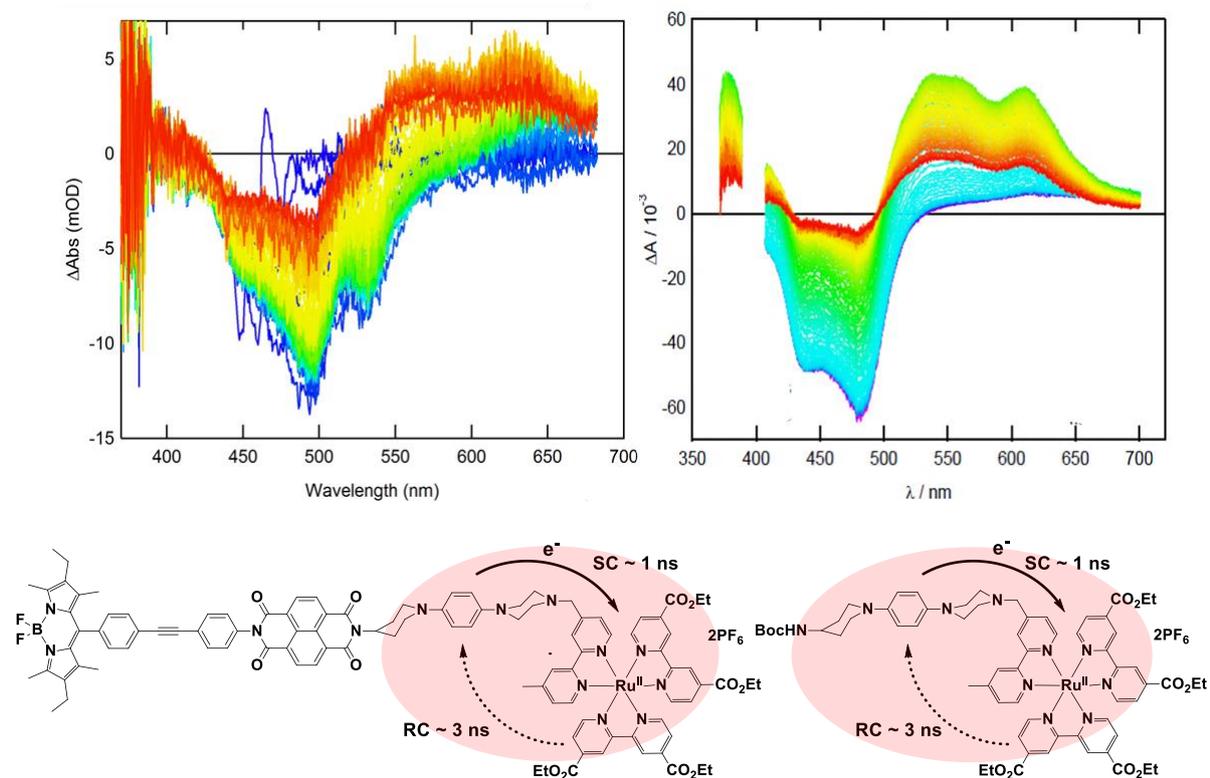
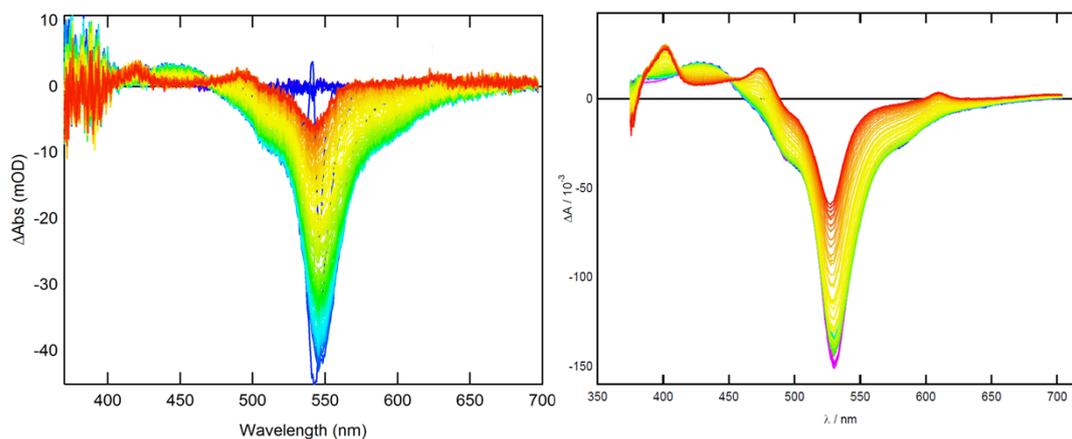


Figure 45 : Spectres d'absorption transitoire de la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)** (à gauche) et de la dyade **TAPD-Ru(CO₂Et)** (à droite) où l'excitation laser est centrée sur le complexe de ruthénium ($\lambda_{\text{exc}} = 440 \text{ nm}$ pour la tétrade et 400 nm pour la dyade). Le spectre bleu marque le début du suivi de l'évolution dans le temps de l'absorption des espèces photoproduites et le spectre rouge, la fin du suivi 6 nanosecondes après l'excitation.



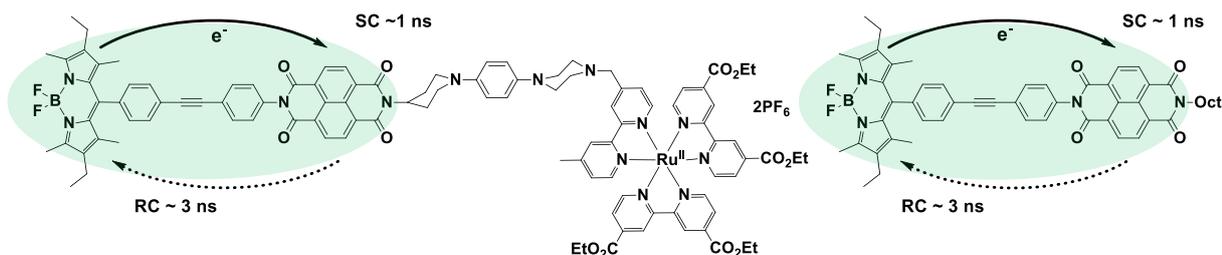


Figure 46 : Spectres d'absorption transitoire de la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)** (à gauche) et de la dyade **Bod-eNBI** (à droite) où l'excitation laser est centrée sur le chromophore Bodipy ($\lambda_{exc} = 535$ nm pour la tétrade et 510 nm pour la dyade). Le spectre bleu (violet pour la dyade) marque le début du suivi de l'évolution dans le temps de l'absorption des espèces photoproduites et le spectre rouge, la fin du suivi ; 2 nanosecondes après l'excitation.

Les expériences mises en œuvre pour déterminer la reproduction conceptuelle du schéma en Z avec la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)** sont actuellement en cours. Les premières mesures se sont pour le moment, concentrées sur une seule excitation laser nanoseconde à 490 nm. À cette longueur d'onde, les deux chromophores sont dits iso-absorbants, c'est-à-dire que les deux sensibilisateurs (Bodipy et complexe de ruthénium) sont excités par le même pulse laser (cf Figure 41). Les conclusions préliminaires sont encourageantes puisque des signaux à 370 et 420 nm sont observés avec un temps de vie de 3 à 4 microsecondes, respectivement caractéristiques du complexe de ruthénium à l'état réduit et du radical cation Bodipy⁺. Il faut noter que les spectres d'absorption n'ont été enregistrés qu'à partir de 10 nanosecondes après l'excitation, il est donc tout à fait logique de ne pas retrouver les signaux du radical cation du **TAPD** et ceux de l'unité réduite du **NBI** puisque l'annihilation des charges intervient en moins de 60 picosecondes après la formation des états à charges séparés (1 nanoseconde) au sein de chaque dyade (Figure 47).

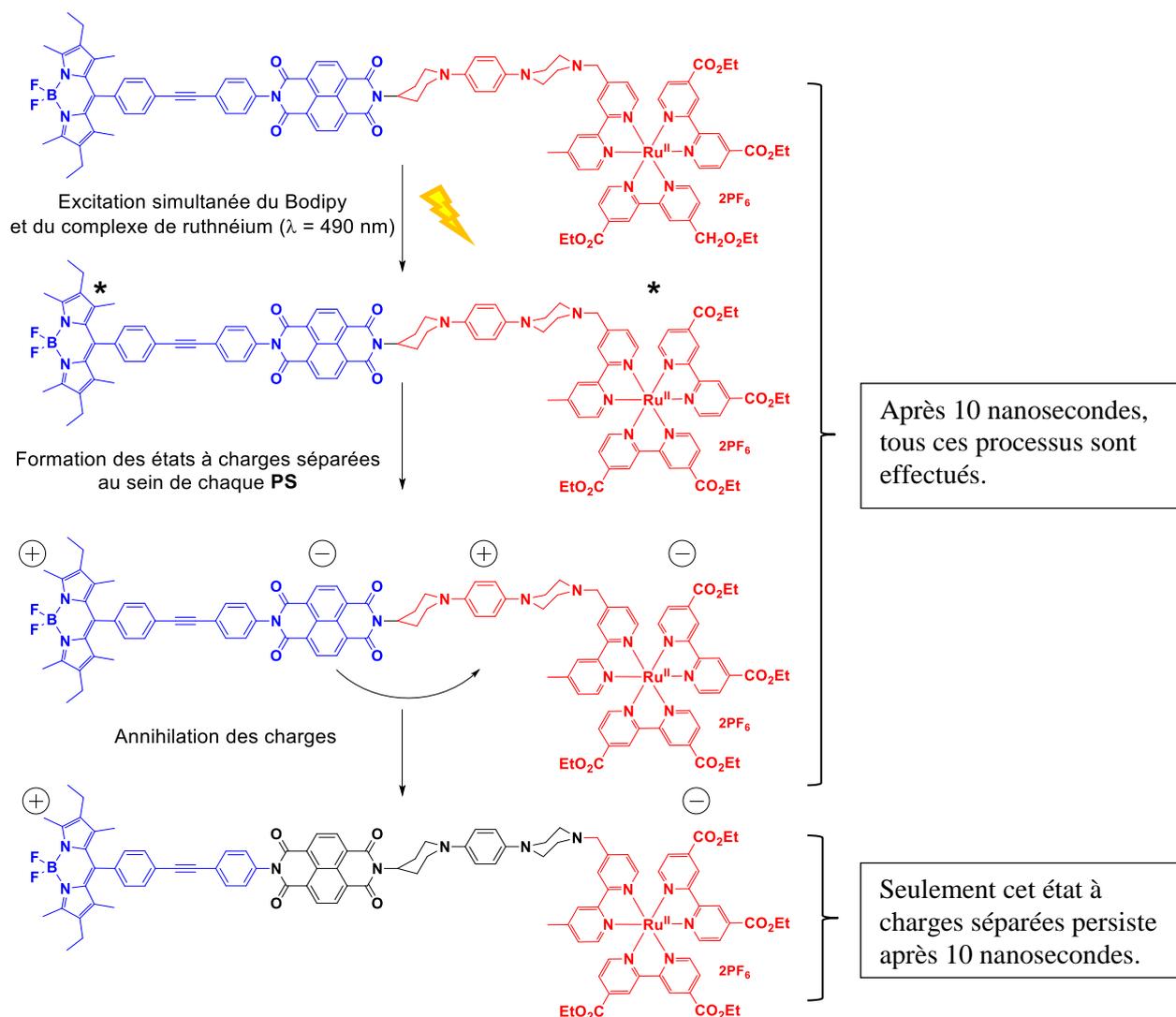


Figure 47 : Représentation du déroulement des processus photoinduits au sein de la tétrade.

Les conclusions préliminaires de ces mesures montrent donc que l'état à charges séparées final $\text{Bod}^+ \text{-eNBI-TAPD-Ru}^{\text{I}}(\text{CO}_2\text{Et})$ se forme suite à une double absorption photonique. D'une part les signaux caractéristiques du radical Bodipy^+ et du complexe de ruthénium réduit $\text{Ru}^{\text{I}}(\text{CO}_2\text{Et})$ sont clairement observés ; d'autre part, la durée de vie de l'état à charges séparées est fortement plus grande que celles mesurées pour les dyades isolées. Enfin, l'énergie stockée dans la tétrade est largement supérieure à celle que l'on peut trouver dans chaque dyade prise séparément. L'objectif du schéma en Z est donc ici totalement rempli, du point de vue cinétique et du point de vue thermodynamique.

Si l'approche moléculaire que nous proposons semble validée par ces mesures photophysiques, elle sera d'autant plus justifiée par les expériences à double excitation laser qui devraient être effectuées avec deux longueurs d'onde différentes : 440 nm pour exciter majoritairement le complexe de ruthénium et 530 nm pour être sélectif du chromophore Bodipy. Cette expérience délicate nécessite tout le savoir-faire de l'équipe de Leif Hammarström, et est actuellement en cours à Uppsala.

VI. Conclusions

Dans ce chapitre, l'objectif visé était de synthétiser une tétrade moléculaire capable de reproduire conceptuellement le schéma en Z. Pour mener à bien ce projet, une stratégie semblable à celle de la Nature a été mise en œuvre, à savoir la connexion en série de deux photosystèmes renfermant un fort oxydant pour l'un (**PS**₂) et un fort réducteur pour l'autre (**PS**₁).

Les premières étapes de ce travail ont consisté en la mise au point des dyades réalisant chacune un transfert électronique durant les étapes clés du schéma en Z (Figure 2). En ce sens, une première molécule **NBI-TAPD-NBI** permettant d'appréhender la communication électronique entre les deux photosystèmes a été synthétisée et caractérisée par absorption transitoire. Les mesures ont permis de déterminer un transfert électronique du **NBI** réduit vers le **TAPD** oxydé (**NBI-TAPD⁺-NBI** → **NBI-TAPD-NBI**) très rapide, de l'ordre d'une cinquantaine de picosecondes, confirmant de ce fait l'utilisation de cet assemblage comme chaîne rédox au sein de la tétrade cible.

Dans un second temps, des dyades moléculaires de type **TAPD-S**₁ et **S**₂-**NBI**, mimes des photosystèmes **I** et **II** naturels, ont également été synthétisées et caractérisées par absorption transitoire. Des candidats remplissant notre cahier des charges ont pu être sélectionnés. Ils sont formés pour **S**₁ d'un complexe de ruthénium-polypyridine type Ru(NN)₃ où NN désigne un ligand bidente de nature bipyridine, cette dernière étant fonctionnalisée par un groupe ester et pour **S**₂ d'un Bodipy. **S**₁ et **S**₂ possèdent respectivement un fort caractère réducteur (**Ru^I(CO₂Et)**, E_{Red} ~ -1 V vs. ECS) et un fort potentiel oxydant (**Bod⁺**, E_{Ox} ~ 1 V vs. ECS). Les mesures d'absorption transitoire réalisées sur les deux dyades ont pu déterminer des cinétiques électroniques similaires : une vitesse de séparation photoinduite des charges d'environ 1 nanoseconde et un processus de recombinaison des charges égal à 3 nanosecondes pour les deux **PS**.

Dans la partie finale de ce chapitre, une tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)** incorporant les deux **PS** préalablement étudiés, a été synthétisée et caractérisée de manière spectroscopique et électrochimique. L'étude photophysique par absorption transitoire de cette molécule est actuellement en cours. Les premiers résultats ont été présentés précédemment et rapportent la formation de l'état à charges séparées final **Bod⁺-eNBI-TAPD-Ru^I(CO₂Et)** suivant le fonctionnement décrit en figure 2. Cet état possède une durée de vie d'environ 3-4 microsecondes, ce qui est approximativement 1000 fois plus grand que celle des états à charges séparées photo-produits au sein des dyades **Bod-eNBI** et **TAPD-Ru(CO₂Et)** isolées. De plus, l'énergie électrochimique stockée au niveau de la tétrade est également supérieure à celle de chaque dyades prises séparément (E_{tétrade} = 2,02 eV contre 1,64 eV pour la dyade **Bod-eNBI** et 1,28 eV pour **TAPD-Ru(CO₂Et)**). Ces deux faits montrent clairement les avantages apportés par les concepts du schéma en Z. Une fois la caractérisation photophysique achevée, il sera alors possible de dresser un bilan complet en termes de cinétique électronique et de rendement quantique de formation de l'état à charges séparées final. Ceci permettra de mettre en avant les principes fondamentaux pour évoluer vers un système stockant encore plus d'énergie sur une plus longue durée en vue d'une association avec des catalyseurs d'oxydation et de réduction de l'eau par exemple.

VII. Références

- (1) Barber, J.; Tran, P. D. *Journal of the Royal Society, Interface / the Royal Society* **2013**, *10*, 20120984.
- (2) Tachibana, Y.; Vayssieres, L.; Durrant, J. R. *Nat. Photon.* **2012**, *6*, 511.
- (3) Fortage, J.; Boixel, J.; Blart, E.; Becker, H. C.; Odobel, F. *Inorg. Chem.* **2008**, *48*, 518.
- (4) Boixel, J.; Blart, E.; Pellegrin, Y.; Odobel, F.; Perin, N.; Chiorboli, C.; Fracasso, S.; Ravaglia, M.; Scandola, F. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9140.
- (5) Le Pleux, L. c.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Odobel, F.; Harriman, A. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 5069.
- (6) Natali, M.; Ravaglia, M.; Scandola, F.; Boixel, J.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Odobel, F. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 19334.
- (7) Göransson, E.; Boixel, J.; Monnereau, C.; Blart, E.; Pellegrin, Y.; Becker, H.-C.; Hammarström, L.; Odobel, F. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9823.
- (8) Karlsson, S.; Boixel, J.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Becker, H.-C.; Odobel, F.; Hammarström, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17977.
- (9) Wallin, S.; Monnereau, C.; Blart, E.; Gankou, J.-R.; Odobel, F.; Hammarström, L. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 1709.
- (10) Göransson, E.; Boixel, J.; Fortage, J.; Jacquemin, D.; Becker, H.-C.; Blart, E.; Hammarström, L.; Odobel, F. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11500.
- (11) Karlsson, S.; Boixel, J.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Becker, H.-C.; Odobel, F.; Hammarstrom, L. *Faraday Discuss.* **2012**, *155*, 233.
- (12) Rehm, D.; Weller, A. *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259.
- (13) Balzani, V.; Bolletta, F.; Gandolfi, M.; Maestri, M. In *Organic Chemistry and Theory*; Springer Berlin Heidelberg: Topics in Current Chemistry, 1978; Vol. 75, p 1.
- (14) Balzani, V.; Bergamini, G.; Campagna, S.; Puntoriero, F. In *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds : Overview and General Concepts*; Balzani, V., Campagna, S., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: 2007; Vol. 280, p 1.
- (15) Balzani, V. *Electron Transfer in Chemistry* **2008**, WILEY.
- (16) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 198.
- (17) Flamigni, L.; Baranoff, E.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6592.
- (18) Kelley, R. F.; Tauber, M. J.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4779.
- (19) Marcus, D. L. *Electron transfert in reactions in chemistry: Theory and experiment* **1992**, Nobel Lecture.
- (20) Marcus, R. A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, *15*, 155.
- (21) Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 26.
- (22) Forster, T. *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, *27*, 7.
- (23) Dexter, D. L. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836.
- (24) Lee, S. K.; Zu, Y.; Herrmann, A.; Geerts, Y.; Müllen, K.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3513.
- (25) Bonardi, L.; Ulrich, G.; Ziessel, R. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2183.
- (26) Ulrich, G.; Ziessel, R.; Harriman, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1184.
- (27) Whittle, V. L.; Williams, J. A. *Dalton Trans* **2009**, 3929.
- (28) Ueno, T.; Urano, Y.; Kojima, H.; Nagano, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10640.
- (29) Furue, M.; Maruyama, K.; Oguni, T.; Naiki, M.; Kamachi, M. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3792.
- (30) Kercher, M.; König, B.; Zieg, H.; De Cola, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11541.
- (31) Campagna, S.; Puntoriero, F.; Nastasi, F.; Bergamini, G.; Balzani, V. In *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Ruthenium*; Balzani, V., Campagna, S., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: 2007; Vol. 280, p 117.
- (32) Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; von Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85.
- (33) Lomoth, R.; Häupl, T.; Johansson, O.; Hammarström, L. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 102.
- (34) Hirata, Y.; Mataga, N. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1680.
- (35) Chung, Y.-C.; Su, Y. O. *Jnl. Chinese Chemical Soc.* **2009**, *56*, 493.
- (36) Fossum, R. D.; Fox, M. A.; Gelormini, A. M.; Pearson, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2526.
- (37) Pearson, A. J.; Xiao, W. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5361.
- (38) Pearson, A. J.; Gelormini, A. M. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4561.
- (39) Pearson, A. J.; Gelormini, A. M.; Fox, M. A.; Watkins, D. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1297.

- (40) Pearson, A. J.; Hwang, J.-J. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3466.
- (41) Burghart, A.; Kim, H.; Welch, M. B.; Thoresen, L. H.; Reibenspies, J.; Burgess, K.; Bergström, F.; Johansson, L. B. Å. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7813.
- (42) Jones, G.; Kumar, S.; Klueva, O.; Pacheco, D. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8429.
- (43) Loudet, A.; Burgess, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891.
- (44) Gosztola, D.; Niemczyk, M. P.; Svec, W.; Lukas, A. S.; Wasielewski, M. R. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6545.
- (45) Ballardini, R.; Credi, A.; Gandolfi, M. T.; Giansante, C.; Marconi, G.; Silvi, S.; Venturi, M. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1072.
- (46) Suzuki, S.; Kozaki, M.; Nozaki, K.; Okada, K. *J. Photochem. Photobiol. C. Photochem Rev.* **2011**, *12*, 269.
- (47) Ziessel, R.; Allen, B. D.; Rewinska, D. B.; Harriman, A. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7382.
- (48) Frath, D.; Yarnell, J. E.; Ulrich, G.; Castellano, F. N.; Ziessel, R. *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 3348.
- (49) Liu, J.-Y.; El-Khouly, M. E.; Fukuzumi, S.; Ng, D. K.; P. *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 174.
- (50) Bhosale, S. V.; Jani, C. H.; Langford, S. J. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 331.
- (51) Suraru, S. L.; Wurthner, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *10.1002/anie.201309746*.
- (52) Chaignon, F.; Falkenstrom, M.; Karlsson, S.; Blart, E.; Odobel, F.; Hammarstrom, L. *Chem. Commun.* **2007**, *0*, 64.
- (53) Chopin, S.; Chaignon, F.; Blart, E.; Odobel, F. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4139.
- (54) Chaignon, F.; Buchet, F.; Blart, E.; Falkenstrom, M.; Hammarstrom, L.; Odobel, F. *New J. Chem.* **2009**, *33*, 408.
- (55) Favereau, L.; Warnan, J.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Boujtita, M.; Jacquemin, D.; Odobel, F. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8018.
- (56) Würthner, F.; Ahmed, S.; Thalacker, C.; Debaerdemaeker, T. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4742.
- (57) 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.
- (58) Iwase, A.; Ng, Y. H.; Ishiguro, Y.; Kudo, A.; Amal, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11054.
- (59) Sasaki, Y.; Kato, H.; Kudo, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5441.
- (60) Zhang, H.; Cai, Q.; Ma, D. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5164.
- (61) Fors, B. P.; Davis, N. R.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5766.
- (62) Monnier, F.; Taillefer, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6954.
- (63) Maiti, D.; Fors, B. P.; Henderson, J. L.; Nakamura, Y.; Buchwald, S. L. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 57.
- (64) Surry, D. S.; Buchwald, S. L. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 27.
- (65) Pearson, A. J.; Xiao, W. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2161.
- (66) Pearson, A. J.; Park, J. G.; Zhu, P. Y. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3583.
- (67) Wurster, C.; Schobig, E. *Ber. Deut. Chem.* **1879**, *12*, 1807.
- (68) Michaelis, L.; Schubert, M. P.; Granick, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 1981.
- (69) Kim, N.; Meyers, K. M.; Mendez-Andino, J. L.; Warshakoon, N. C.; Ji, W.; Wos, J. A.; Colson, A.; Mitchell, M. C.; Davis, J. R.; Pinney, B. B.; Reizes, O.; Hu, X. E. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 5445.
- (70) Tang, G.; Kertesz, D. J.; Yang, M.; Lin, X.; Wang, Z.; Li, W.; Qiu, Z.; Chen, J.; Mei, J.; Chen, L.; Mirzadegan, T.; Harris, S. F.; Villaseñor, A. G.; Fretland, J.; Fitch, W. L.; Hang, J. Q.; Heilek, G.; Klumpp, K. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, *20*, 6020.
- (71) Fuller, M. J.; Wasielewski, M. R. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7216.
- (72) Ceroni, P. e. *The Exploration of Supramolecular Systems and Nanostructures by Photochemical Techniques* **2012**, Chapt. 2, Springer.
- (73) Rogers, J. E.; Kelly, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3854.
- (74) Aveline, B. M.; Matsugo, S.; Redmond, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11785.
- (75) Wuts, P. G.; Greene, T. W. *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis- 4th edition* **2006**, Wiley.
- (76) Berg, Katja E.; Tran, A.; Raymond, Mary K.; Abrahamsson, M.; Wolny, J.; Redon, S.; Andersson, M.; Sun, L.; Styring, S.; Hammarström, L.; Toftlund, H.; Åkermark, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 1019.
- (77) Li, J.; Guo, L. R.; Gao, W.; Xia, X. H.; Zheng, L. M. *Chem Commun* **2009**, *28*, 7545.
- (78) Klein, C.; Baranoff, E.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 6161.
- (79) Vos, J. G.; Kelly, J. M. *Dalton Trans* **2006**, 4869.
- (80) Chaignon, F.; Torroba, J.; Blart, E.; Borgstrom, M.; Hammarstrom, L.; Odobel, F. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1272.

- (81) Abrahamsson, M. L. A.; Baudin, H. B.; Tran, A.; Philouze, C.; Berg, K. E.; Raymond-Johansson, M. K.; Sun, L.; Åkermark, B.; Styring, S.; Hammarström, L. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1534.
- (82) Wallin, S.; Davidsson, J.; Modin, J.; Hammarström, L. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4697.
- (83) Kent, C. A.; Liu, D.; Ma, L.; Papanikolas, J. M.; Meyer, T. J.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12940.
- (84) Singh-Rachford, T. N.; Haefele, A.; Ziessel, R.; Castellano, F. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16164.
- (85) Ziessel, R.; Goze, C.; Ulrich, G.; Césarío, M.; Retailleau, P.; Harriman, A.; Rostron, J. P. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 7366.
- (86) Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M. In *Molecular Devices and Machines – A Journey into the Nano World*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2004, p 33.
- (87) Chaingnon, F. *Synthèse et étude de systèmes moléculaires sensibilisateur-connecteur-accepteur pour la séparation photoinduite de charges en vue de la photosynthèse artificielle* **2006**, CEISAM -Nantes.
- (88) Kim, M.; Kang, C. H.; Hong, S.; Lee, W.-Y.; Kim, B. H. *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *395*, 145.
- (89) Menzel, R.; Kupfer, S.; Mede, R.; Weiß, D.; Görls, H.; González, L.; Beckert, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 5231.
- (90) McCall, K. L.; Jennings, J. R.; Wang, H.; Morandeira, A.; Peter, L. M.; Durrant, J. R.; Yellowlees, L. J.; Robertson, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 589.
- (91) White, V. A.; Johnstone, R. D. L.; McCall, K. L.; Long, N. J.; Slawin, A. M. Z.; Robertson, N. *Dalton Trans.* **2007**, 2942.

Chapitre III : L'approche hybride pour mimer le schéma en Z de la photosynthèse

I. Introduction : Principe et stratégie

À travers ce chapitre, la réplique de la fonction du schéma en Z sera étudiée selon une approche dite hybride, reposant sur l'immobilisation d'une architecture moléculaire à la surface d'un semi-conducteur inorganique (Figure 1).

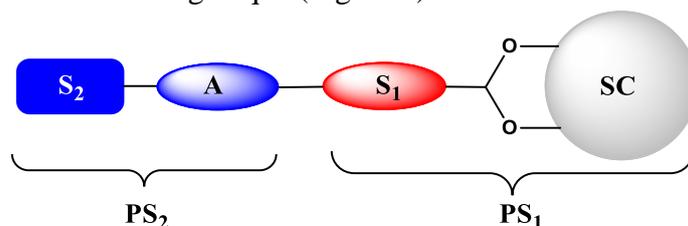


Figure 1 : Représentation schématique de la tétrade hybride envisagée pour mimer le schéma en Z de la photosynthèse, constituée des deux photosystèmes moléculaires **PS₁** et **PS₂**.

A l'instar de la stratégie établie dans le chapitre II, la réalisation de ce schéma en Z hétérogène reposera sur l'association de deux photosystèmes distincts :

- Une dyade organique **PS₂** de type **S₂-A**, générant un fort oxydant, suite à un transfert d'électron photoinduit du sensibilisateur **S₂** vers l'accepteur électronique **A**.
- Une dyade hybride **PS₁** de type **S₁-SC**, formant un état à charges séparées **S₁⁺-SC⁻** suite à l'excitation lumineuse de **S₁** et l'injection d'un électron dans le matériau semi-conducteur.

L'essor des cellules photovoltaïques hybrides à colorants (DSSC pour *Dye-Sensitized Solar Cells*) constitue une source d'informations très importante sur les transferts électroniques à l'interface « molécule organique-semi-conducteur » et nous offre un vaste choix de matériaux inorganiques utilisables¹⁻⁴. Les dispositifs fondés sur l'utilisation d'un semi-conducteur de type n comme le dioxyde de titane (**TiO₂**) semblent être une inspiration particulièrement pertinente pour générer une séparation photoinduite de charges adaptée à celle recherchée pour cette étude. En effet, il est maintenant établi que l'excitation d'un sensibilisateur, organique ou complexe de coordination, chimisorbé à la surface du **TiO₂**, engendre par transfert électronique quantitatif et ultra rapide ($k_{inj} > 10^{12} \text{ s}^{-1}$) la formation d'un état à charges séparées **S⁺-TiO₂⁻** de longue durée de vie (supérieur à la dizaine de nanosecondes)⁵⁻⁸.

L'utilisation du **TiO₂** se justifie également par son faible coût, sa facilité à être mis en œuvre et sa capacité à former des liaisons robustes avec des composés présentant une fonction dite d'ancrage (acide carboxylique par exemple)^{6,7}. Cette dernière particularité offre donc une économie significative d'étapes de synthèse moléculaire puisque l'assemblage final des unités consistera simplement à l'auto-assemblage spontané de l'architecture moléculaire à la surface du semi-conducteur⁶. De façon similaire à son utilisation dans les DSSC^{1,6,7}, des nanoparticules de ce semi-conducteur seront déposées sur une plaque de verre conductrice (FTO : Fluor Tin Oxide) par sérigraphie. La stratégie mise en œuvre dans ce chapitre, consistera alors à utiliser le **TiO₂** comme accepteur final d'électron au sein d'édifices hybrides.

1. Principe de fonctionnement

Par analogie avec le schéma en Z naturel⁹⁻¹² et celui moléculaire synthétisé dans le chapitre précédent, le principe de fonctionnement de cette approche implique successivement deux séparations photoinduites de charges au sein de chaque photosystème et une réaction d'annihilation des charges entre une espèce à l'état réduit et une autre à l'état oxydée (Figure 2). Précisons que la première excitation laser sera préférentiellement réalisée en premier lieu sur le sensibilisateur chimisorbé à la surface du semi-conducteur en raison de la durée de vie plus importante de l'état à charges séparé $S_1^+-TiO_2^-$ par rapport à l'état $S_2^+-A^-$ ⁵⁻⁸.

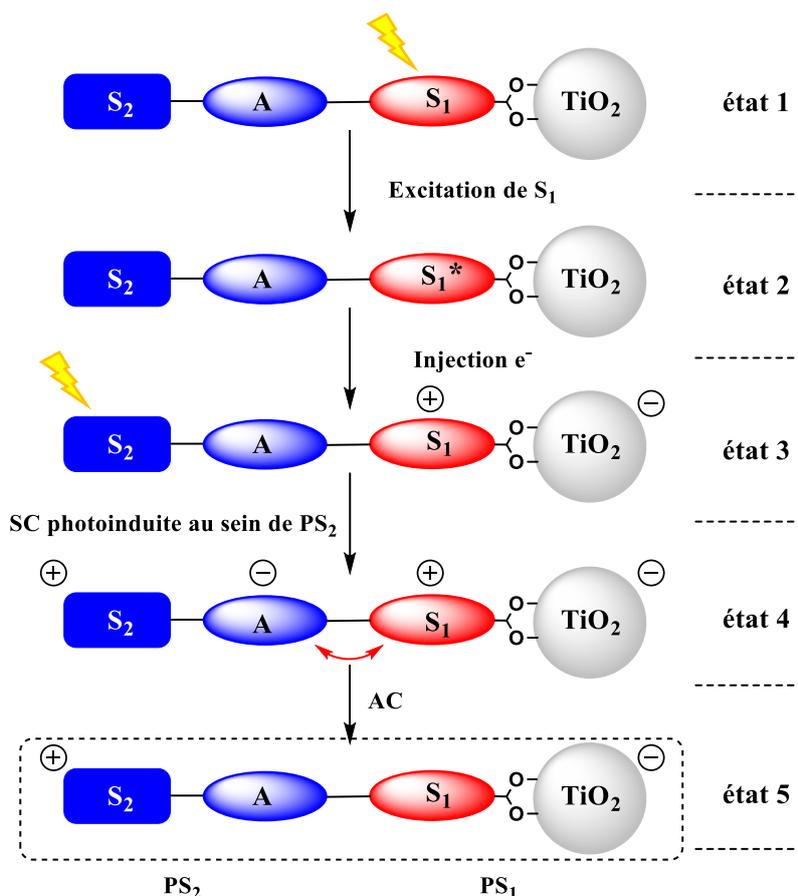


Figure 2 : Principe du fonctionnement de l'architecture hybride pour mimer le schéma en Z naturel.

Suite à la chimisorption de la triade S_2-A-S_1 à la surface du TiO_2 (état 1, Figure 2), l'excitation successive ou simultanée (non représentée ici) des sensibilisateurs S_1 et S_2 engendre un transfert d'électron photoinduit au sein de chaque PS, formant les états à charges séparées correspondants : $S_1^+-TiO_2^-$ et $S_2^+-A^-$ (états 2, 3 et 4, Figure 2). Consécutivement aux processus de séparations des charges (SC) intra-photosystèmes et sur le principe décrit pour la tétrade **Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO₂Et)**, l'électron localisé sur A^- va recombiner avec la lacune électronique située sur S_1^+ en une réaction thermodynamiquement très favorable d'« annihilation des charges » (AC, état 4, Figure 2). En résulte alors un état final $S_2^+-A^-S_1-TiO_2^-$, incluant un fort oxydant (S_2^+) et un réducteur significatif (TiO_2^- , $E_{BC}(TiO_2) = -0,7$ V vs. ECS)) produits suite à l'absorption de deux photons lumineux. Similairement au système mis au point dans le chapitre précédent, la génération de ce potentiel électrochimique final ($\Delta E = E_{Ox}(S_2^+/S_2) - E_{BC}(TiO_2)$) n'est rendue possible qu'à la condition où la cinétique de la

réaction d'annihilation des charges est plus rapide que les deux réactions de recombinaison des charges intra-photosystèmes : $S_2^+-A^- \rightarrow S_2-A$ et $S_1^+-TiO_2^- \rightarrow S_1-TiO_2$. Rappelons ici que, l'état à charges séparées $S_1^+-TiO_2^-$ possède un temps de vie supérieur à la dizaine de nanosecondes. Il en résulte une probabilité de succès importante du système hybride car la recombinaison des charges au sein du PS_1 sera plus lente que le processus d'annihilation des charges. L'efficacité de formation de l'état final $S_2^+-A-S_1-TiO_2^-$ reposera alors sur la vitesse de recombinaison des charges au sein du PS_2 .

La présence de nombreux points communs entre le fonctionnement présenté pour le système hybride et celui décrit pour le système moléculaire permet de reprendre une partie importante du cahier des charges énoncé dans le chapitre précédent en ce qui concerne le choix des unités et leur organisation. De plus, la caractérisation photophysique des édifices s'effectuera également avec des expériences de type pompe/sonde à deux impulsions laser successives, déjà mise au point pour des systèmes similaires chimisorbés à la surface du TiO_2 et portant sur la photo-accumulation des charges^{13,14}.

Aussi, nous allons brièvement rappeler les points importants concernant les critères thermodynamiques et cinétiques des trois dyades impliquées : S_2-A , S_1-TiO_2 et $A-S_1$ en gardant à l'esprit les différences notables apportées par l'utilisation du TiO_2 comme accepteur final d'électron.

2. Cahier des charges

a) Les Photosystèmes PS_2 et PS_1

En analogie avec les PS développés dans le chapitre II, les deux PS inclus dans l'architecture hybride devront aussi générer, chacun, un état à charges séparées par transfert d'électron photoinduit: $S_2^+-A^-$ pour le PS_2 et $S_1^+-TiO_2^-$ pour le PS_1 (Figure 3). Nous utiliserons les mêmes paramètres thermodynamiques appliqués précédemment pour s'assurer de la faisabilité de cette réaction ($\Delta G^\circ_{SC} < 0$)¹⁵⁻¹⁸.

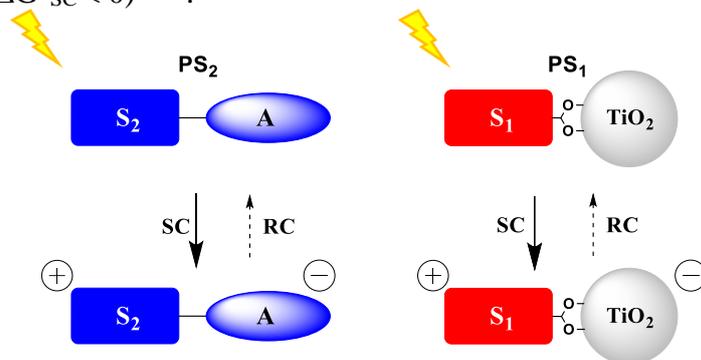


Figure 3 : Etats à charges séparées formés lors de l'excitation lumineuse de S_2 et de S_1 au sein de chaque photosystème.

De plus, il sera également nécessaire que la vitesse de séparation photoinduite des charges (SC) au sein de la dyade S_2-A soit plus rapide que celle de recombinaison des charges (RC). Ce critère rendra alors possible la réaction d'annihilation des charges entre le radical cation S_1^+ et l'accepteur réduit A^- photo-produits au sein de chaque PS pour produire l'état final $S_2^+-A-S_1-TiO_2^-$ (AC, Figure 2).

L'utilisation du TiO_2 comme accepteur électronique nous permet de disposer d'un PS_1 facilement accessible d'un point de vue synthétique, remplissant également les critères cinétiques liés au transfert d'électron photoinduit^{5-7,19}. Cependant, l'utilisation de ce semi-conducteur impose une limite de pouvoir réducteur de l'état final à charges séparées puisque

Toutefois, il sera nécessaire de vérifier ce fait par l'étude de la triade **A-S₁-TiO₂** afin de valider l'organisation structurale hybride établie pour mimer le schéma en Z. Nous porterons aussi une attention particulière à la proximité spatiale entre **A** et **S₁** pour avantager la cinétique d'annihilation des charges entre les radicaux **A⁻** et **S₁⁺**, par rapport à la vitesse de recombinaison des charges intra-photosystème entre **A⁻** et **S₂⁺**.

De façon similaire à la tétrade moléculaire du chapitre précédent, la rigidité structurale de l'édifice pour limiter le repliement de l'architecture organique sur la surface du **TiO₂** sera un critère important lors du choix des unités moléculaires.

d) Caractérisation photophysique

Concernant la caractérisation photophysique des édifices hybrides, l'important temps de vie de l'état à charges séparées attendu pour **S₁⁺-TiO₂⁻** allègera fortement la contrainte temporelle au niveau de la durée de vie de l'état à charges séparées du **PS₂** imposée à une nanoseconde dans le chapitre précédent. En effet, lors de l'expérience d'absorption transitoire à deux photons, la première excitation laser formera sélectivement l'état transitoire **S₁⁺-TiO₂⁻**, affichant une cinétique de recombinaison des charges largement supérieure à la nanoseconde⁵⁻⁸. Ce temps de vie conséquent, bien supérieur au délai minimal entre les deux excitations laser (100 picosecondes) ainsi qu'au temps de séparation des charges suite à l'absorption photonique au sein du **PS₂**, permettra donc de sélectionner des dyades **S₂-A** présentant simplement une vitesse de séparation des charges supérieure à celle de recombinaison des charges. Ce dernier processus devra néanmoins affiché une cinétique de retour à l'état fondamental plus lente que la réaction d'annihilation des charges entre **A⁻** et **S₁⁺**. Une certaine facilité de synthèse pour les dyades **S₂-A** sera également un critère de sélection important.

Dans un premier temps, les mesures photophysiques nous aideront à confirmer la formation d'états à charges séparées au sein de chaque **PS**, puis, la formation de l'état final **S₂⁺-A-S₁-TiO₂⁻**. Similairement au chapitre précédent, l'accent sera mis sur la différence de contribution spectroscopique des unités avant et après le processus d'annihilation des charges entre **A⁻** et **S₁⁺**. L'identification de l'état final sera alors faite de façon univoque au moyen des signatures spectroscopiques distinctes de **S₂⁺** et **TiO₂⁻**.

3. Approches proposées

L'utilisation du **TiO₂** pour réaliser un schéma en Z hybride va finalement nous permettre de simplifier grandement le contrôle des trois transferts électroniques impliqués dans le fonctionnement des systèmes qui seront développés.

Nous avons alors envisagé deux approches hybrides différentes pour mimer les concepts majeurs du schéma en Z (Figure 5) :

- La première, constituée par deux triades moléculaires **S₂-A-S₁-CO₂H** chimisorbées à la surface du **TiO₂**.
- La seconde, constituée par deux dyades **S₂-S₁** où le sensibilisateur **S₁** sera à la fois, un accepteur d'électron et un donneur d'électron (Figure 5). Le développement de tels motifs sera décrit de manière concise dans la deuxième partie de chapitre.

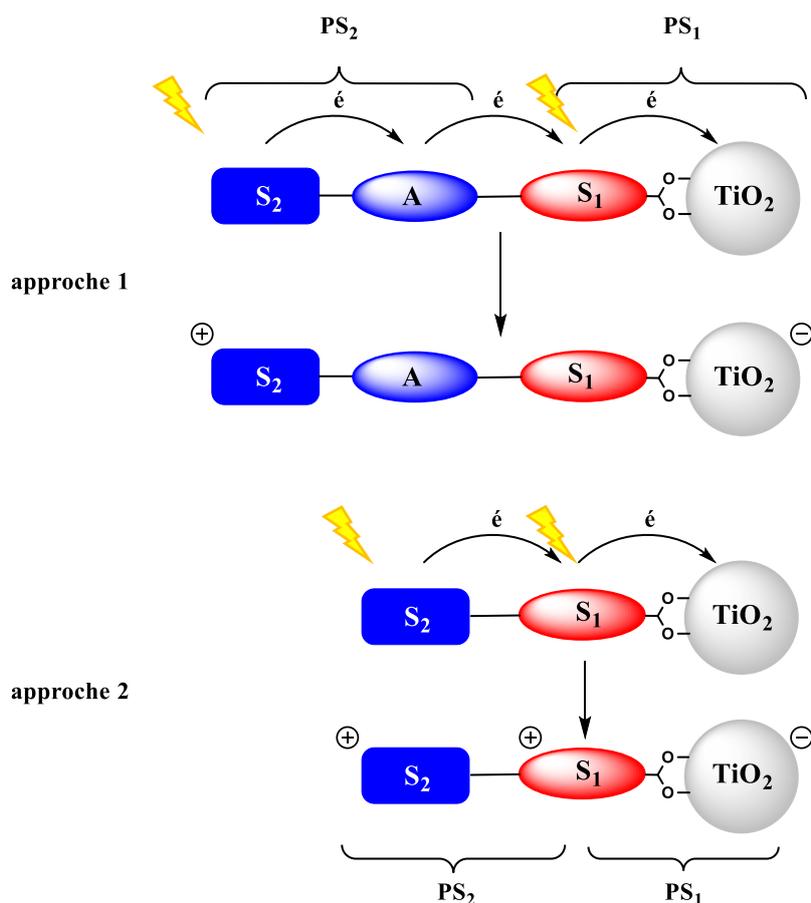


Figure 5 : Principe de fonctionnement des deux approches envisagées pour la réalisation du schéma en Z hybride.

II. Un schéma en Z hybride S₂-A-S₁-TiO₂

Pour cette approche, la première étape de notre travail a porté sur la sélection des constituants de la triade selon les critères mis en avant dans le cahier des charges. Puis, nous avons réalisé la synthèse de deux triades moléculaires **S₂-A-S₁** ainsi que des composés de références **S₁** et **A-S₁-TiO₂** nécessaires pour caractériser de manière exhaustive l'architecture hybride.

1. Choix des constituants

a) Le Photosystème PS₁

La sélection du sensibilisateur **S₁** a pu s'appuyer sur le nombre important de colorants synthétisés dans le domaine des cellules hybrides à colorants de type n (*n-Dye-Sensitized Solar Cells* en anglais, nDSSC). Ce type de dispositif photovoltaïque repose sur les mêmes critères que ceux recherchés pour le **PS₁** que nous souhaitons développer. En effet, l'efficacité des DSSCs est liée en partie à l'injection rapide et quantitative d'électron dans la bande de conduction du semi-conducteur combinée à une durée de vie importante de l'état à charges séparées qui en résulte^{2,6,7,22}. Il est donc tout à fait justifié de mettre en parallèle la synthèse d'un mime du Photosystème I naturel et le choix d'un colorant adapté aux nDSSC. Ces dernières années, les porphyrines de zinc ont connu un fort développement comme

sensibilisateurs dans ce domaine^{2-4,23-28}, parvenant à des records d'efficacité atteignant jusqu'à 13 % de rendement photovoltaïque²⁷ (Figure 6).

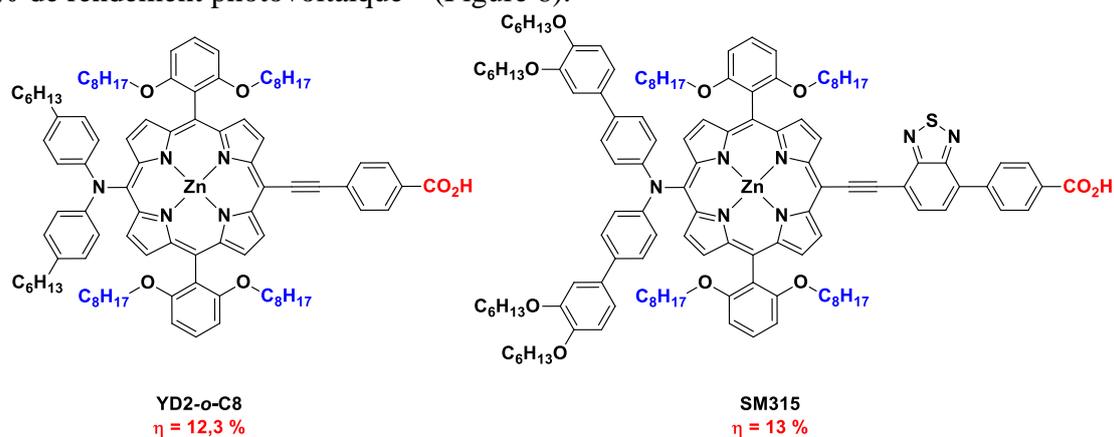


Figure 6 : Structures chimiques des porphyrines **YD2-o-C8** et **SM315**, utilisées au sein de DSSC atteignant des rendements de photoconversion supérieurs à 12 %^{25,27}.

Ces performances ont notamment pu être obtenues grâce aux propriétés intrinsèques de ces molécules :

- forte absorption lumineuse dans le visible : bande de Soret à 430 nm ($\epsilon > 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et bandes Q à 550 nm et 650 nm ($\epsilon > 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)^{3,29},
- des potentiels d'oxydation d'environ 0,8 V vs. ECS à l'état fondamental et -1,2 V vs. ECS à l'état excité (*S_1)³,

ainsi qu'un travail important de synthèse et d'optimisation structurale dont nous allons pouvoir nous inspirer pour réaliser un sensibilisateur **S₁** performant :

- La présence de chaînes alkoxyles $-\text{OC}_8\text{H}_{17}$ pour limiter l'agrégation des colorants à la surface du **TiO₂** et la chélation de l'ion triiodure sur l'atome de zinc de la porphyrine²³. Il est important de préciser ici que l'agrégation des colorants est un phénomène important de pertes de rendement d'injection électronique par auto-piégeage de l'état excité.
- La fonction d'ancrage acide carboxylique pour favoriser une communication électronique entre l'état excité du colorant et la BC du **TiO₂**, permettant un processus d'injection des charges ultra rapide^{26,30-34}.

La porphyrine **PZn**, représentée en figure 7 ; a donc été envisagée pour être le sensibilisateur **S₁**. Suite à la chimisorption de **PZn** sur le semi-conducteur, l'assemblage supramoléculaire obtenu devrait nous permettre de reproduire les fonctions principales du Photosystème **I** naturel en adéquation avec les critères énoncés dans le cahier des charges.

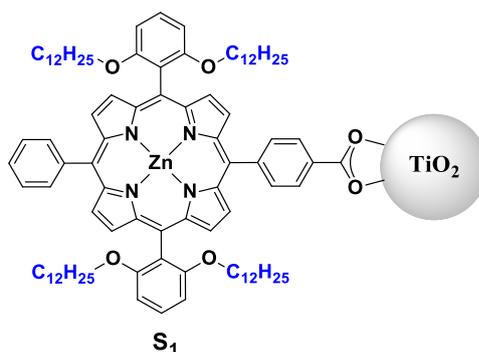


Figure 7 : Structure du sensibilisateur S_1 , PZn.

b) Le Photosystème PS_2

Nous avons précédemment mis en exergue l'analogie entre les PS_2 du schéma en Z moléculaire et celui développé dans ce chapitre. Rappelons succinctement que le temps de vie de l'état à charges séparées $S_1^+-TiO_2^-$ au sein du PS_1 hybride devrait être au moins supérieur à une dizaine de nanosecondes et que d'un point de vue cinétique, les processus déterminants pour la réussite du projet envisagé dans ce chapitre sont l'annihilation des charges : $^-A-S_1^+ \rightarrow A-S_1$ et la recombinaison des charges intra-photosystème : $S_2^+-A^- \rightarrow S_2-A$. La sélection d'un PS_2 performant, c'est-à-dire d'une dyade produisant un fort oxydant suite à une séparation photoinduite de charges possédant une cinétique plus rapide que le processus de recombinaison des charges, sera faite parmi les structures de type S_2-A reportées dans la littérature. Afin de pouvoir réaliser une étude du schéma en Z hybride par excitation simultanée et successive des photosystèmes, nous privilégierons un sensibilisateur S_2 possédant une absorption complémentaire à celle de S_1 .

Le choix du sensibilisateur S_2 s'est arrêté sur un complexe de ruthénium trisbipyridine, $Ru(bpy)_3^{2+}$. En effet, lors de la sélection des constituants de la tétrade **Bod-NBI-TAPD-Ru(CO₂Et)** dans le chapitre II, il avait été mis en lumière la correspondance des propriétés de ces complexes avec celles nécessaires pour le rôle du sensibilisateur S_2 (absorption forte dans le visible, potentiel d'oxydation égal à 1,3 vs. ECS, synthèse très versatile et documenté)^{18,35,36}. L'utilisation du $Ru(bpy)_3^{2+}$ comme sensibilisateur S_2 est, de plus, justifiée par le nombre important de dyades $Ru(bpy)_3^{2+}-A$ synthétisées dans la littérature pour l'étude de transfert d'électron photoinduit^{18,36}. Parmi elles, deux systèmes incluant une unité acceptrice d'électron de type 4,4'bipyridinium ont semblé présenter les caractéristiques adéquates pour mimer la fonction du Photosystème II naturel^{37,38} (Figure 8) :

- Une vitesse de séparation photoinduite des charges supérieure à celle de recombinaison des charges ($k_{sc} > k_{rc}$).
- Un potentiel d'oxydation pour les complexes utilisés compris entre 1,2 et 1,3 V vs. ECS.
- Un potentiel de réduction aux alentours de -0,4 V vs. ECS pour l'accepteur de type 4,4'bipyridinium.

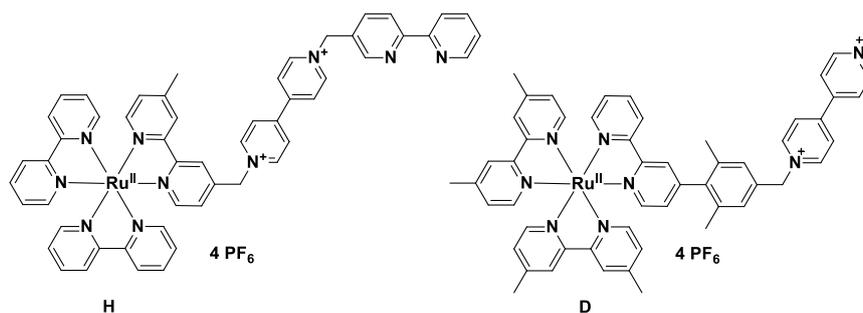


Figure 8 : Représentation des dyades $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}\text{-BV}^{2+}$ **H** et **D**, étudiées respectivement par Hammarström *et al.*³⁷ et Damrauer *et al.*³⁸.

Pour notre application, le système étudié par Damrauer *et al.* semble cependant être le plus idéal au vu du temps de vie de l'état à charges séparées de l'espèce $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{\text{III}}\text{-BV}^+$, égal à 789 picosecondes contre 30 picosecondes pour la dyade étudiée par Hammarström *et al.*. Bien que le processus de recombinaison des charges soit plutôt rapide dans la dyade **H**, aucune donnée cinétique sur les transferts d'électron au sein de dyades PZn-BV^{2+} n'a pu être trouvée dans la littérature pouvant rejeter cette dyade pour l'étude menée ici. De plus, l'accessibilité de la dyade **1** par une voie de synthèse commune avec le système de Damrauer a laissé entrevoir la possibilité de synthétiser deux triades fondées sur les PS_2 représentés sur la figure 8. Ceci permettra d'obtenir une étude comparative des deux systèmes, afin de mieux comprendre les principes fondamentaux nécessaires au fonctionnement d'architectures moléculaires cherchant à reproduire les concepts du schéma en Z naturel.

2. Triades cibles : $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}\text{-BV}^{2+}\text{-PZn}$ et $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}\phi)^{2+}\text{-BV}^{2+}\text{-PZn}$

La structure des deux triades envisagées pour mimer le schéma en Z de façon hybride tient compte de tous les critères thermodynamiques et structuraux énoncés dans le cahier des charges (Figure 9).

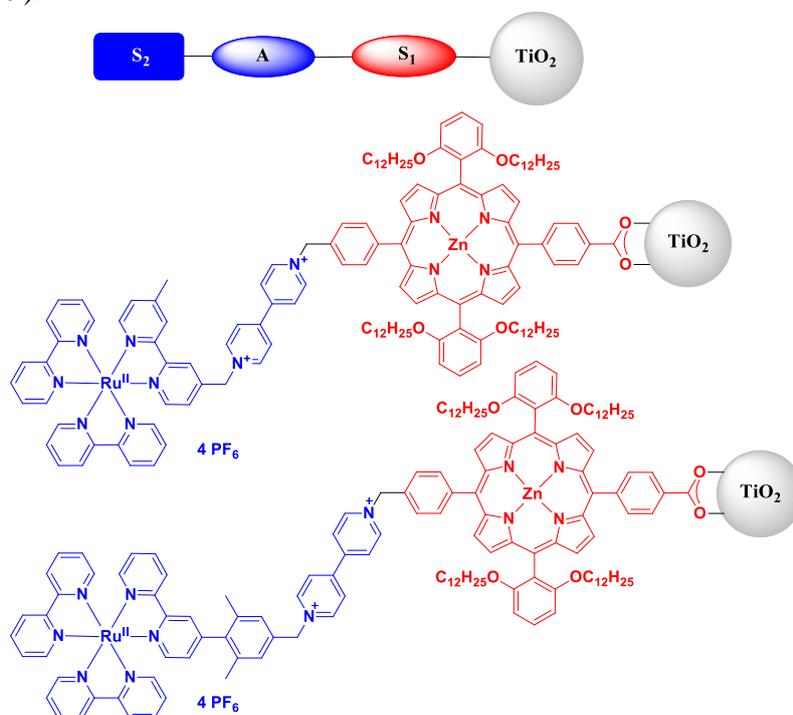


Figure 9 : Structures des tétrades hybrides $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}\text{-BV}^{2+}\text{-PZn-TiO}_2$ et $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}\phi)^{2+}\text{-BV}^{2+}\text{-PZn-TiO}_2$ développées dans ce chapitre.

La liaison des deux PS sera assurée par un pont méthylène, entre la porphyrine **PZn** et l'accepteur **BV²⁺**, limitant de manière significative la communication électronique entre ces deux unités tout en conservant une proximité nécessaire pour favoriser le processus d'annihilation des charges entre l'accepteur réduit **BV^{•+}** et la porphyrine oxydée **PZn^{•+}** (Figure 2).

a) Rétrosynthèse

La synthèse de ces deux triades repose sur un intermédiaire commun **BV⁺-PZn** constitué par la porphyrine **PZn** fonctionnalisée par le 1-benzyl-4,4'-bipyridinium. Cette dernière unité pourra alors subir une deuxième alkylation sur le fragment pyridine libre par les deux complexes de ruthénium préformés **Ru(bpy)₂(bpyBr)²⁺** et **Ru(bpy)₂(bpyφBr)²⁺** comme étape finale de synthèse (Schéma 1). La formation du composé **BV⁺-PZn** a été envisagée à partir de la porphyrine **1** monobromée, successivement fonctionnalisée par l'acide benzoïque puis par le 1-benzyl-4,4'-bipyridinium **BV⁺** selon deux couplages pallado-catalysés de type Suzuki-Miyaura. Les deux complexes de ruthénium seront synthétisés selon une réaction de complexation connue entre le réactif commun **Ru(bpy)₂(Cl)₂** et la 4-(bromométhyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridine correspondante, avec la présence du groupement mésityle dans le cas du complexe **Ru(bpy)₂(bpyφBr)²⁺**.

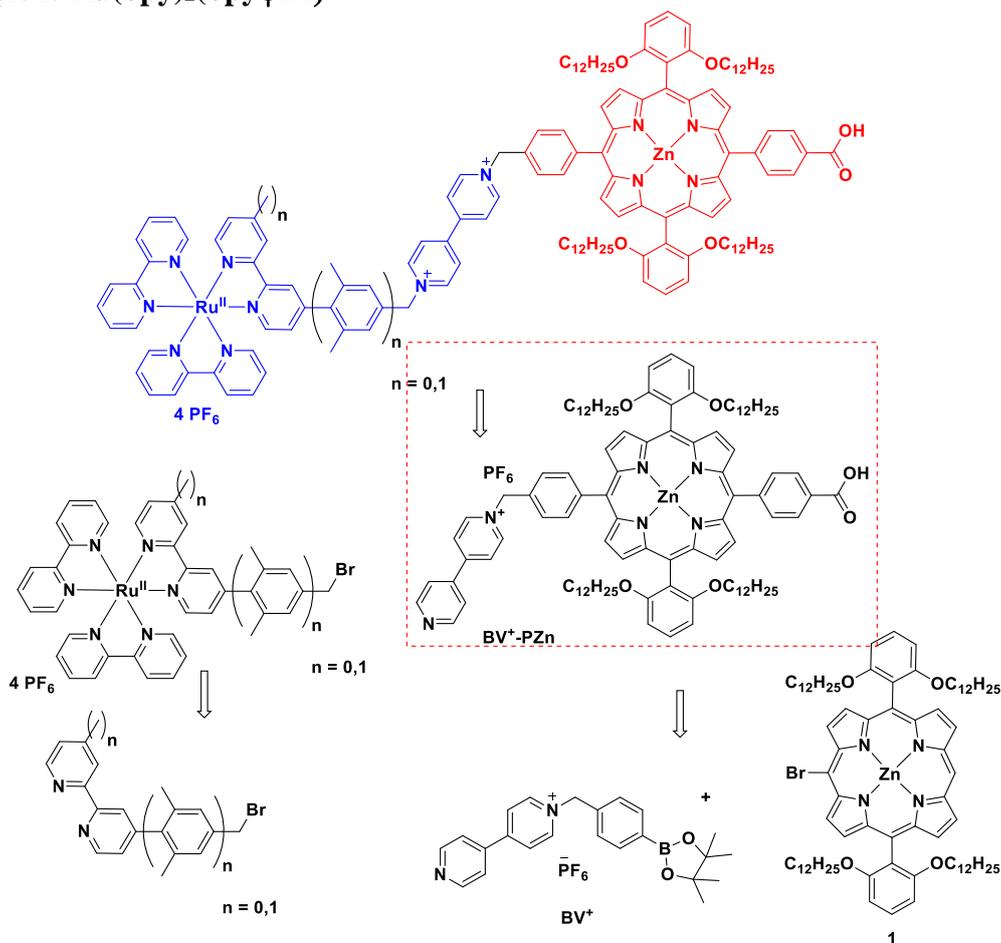


Schéma 1 : Rétrosynthèse des triades **Ru(bpy)₃²⁺-BV²⁺-PZn** et **Ru(bpy)₂(bpyφ)²⁺-BV²⁺-PZn**.

3. Synthèse des triades $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ - BV^{2+} - PZn et $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}\phi)^{2+}$ - BV^{2+} - PZn

La porphyrine **3** a pu être synthétisée à partir de la porphyrine **1** monobromée par une réaction de couplage pallado-catalysé de type Suzuki-Miyaura suivi d'une bromation sur la deuxième position méso de la porphyrine en présence de NBS^{23,24,39} (Schéma 2).

L'introduction de la fonction d'ancrage, indispensable à la chimisorption de l'édifice moléculaire à la surface du TiO_2 , a pu être effectuée suite à une modification du protocole décrit dans la littérature avec un rendement satisfaisant de 78 %. En effet, la substitution du phosphate de potassium par l'hydroxyde de barium a permis de diminuer significativement la formation du produit secondaire observé, résultant de la déhalogénéation de la porphyrine **1**, en augmentant la réactivité de l'acide boronique dans le cycle catalytique.

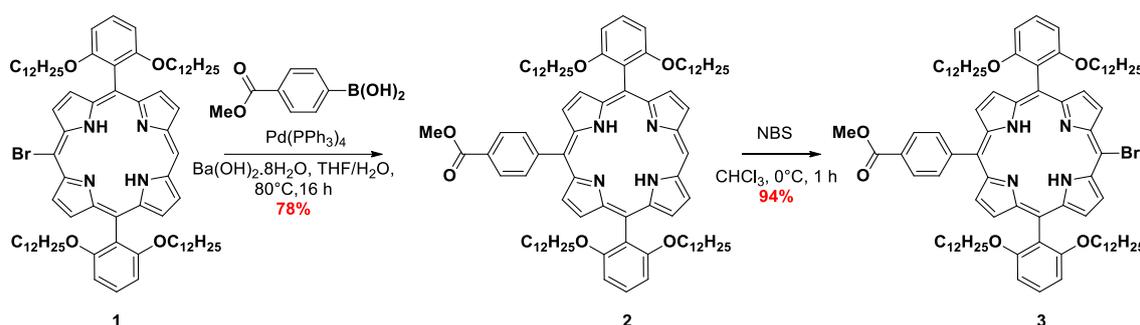


Schéma 2 : Synthèse de la porphyrine **3**.

La porphyrine, **PZn** a ensuite été obtenue suite à l'hydrolyse basique de la fonction ester de la porphyrine **3** et l'introduction d'un groupement phényle au niveau de la deuxième position méso selon un couplage pallado-catalysé de type Suzuki-Miyaura, dans les conditions précédemment utilisées.

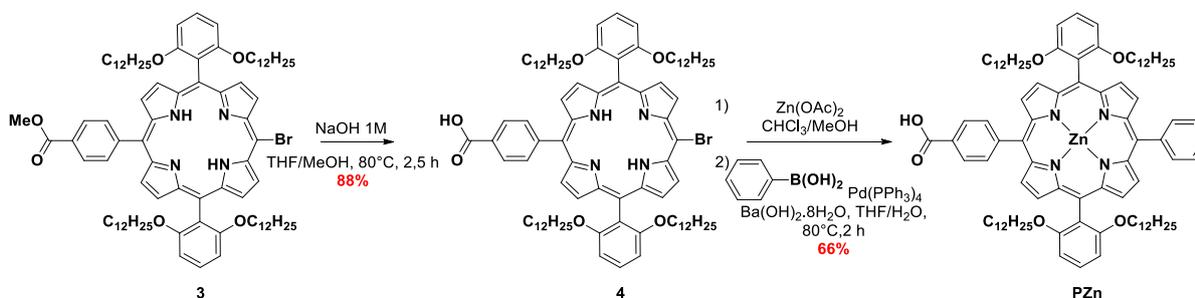


Schéma 3 : Obtention de la porphyrine référence **PZn**.

La synthèse de l'intermédiaire BV^+ -**PZn** a pu être réalisée à partir de la porphyrine **4** (Schéma 4). Pour ce faire, le composé 1-(4-(pinacolborolan-2-yl)benzyl)-4,4'-bipyridinium BV^+ a dans un premier temps été isolé sous forme d'un sel d'hexafluorophosphate, suivant des conditions décrites dans la littérature employant un solvant peu polaire et un excès de 4,4'-bipyridine pour limiter la formation du 1',1'-dibenzyl-4,4'-bipyridinium, BV^{2+} ⁴⁰. Les conditions de couplage de Suzuki-Miyaura, mises au point dans les réactions antérieures, ont permis de synthétiser le composé BV^+ -**PZn** avec un rendement satisfaisant de 75 % en présence d'un fort excès de BV^+ afin de limiter la réaction secondaire de déhalogénéation de la porphyrine **4**.

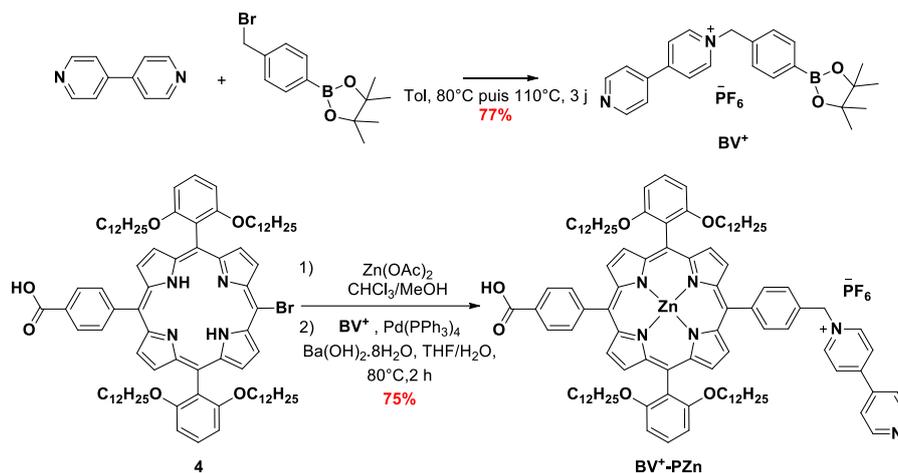


Schéma 4 : Formation de la porphyrine BV^+-PZn .

La formation de la dyade $BV^{2+}-PZn$ a résulté de la benzylation de la pyridine libre du composé BV^+-PZn en présence d'un très fort excès de bromure de benzyle (Schéma 5). Il faut noter que l'ajout de méthanol et de chloroforme s'est avéré indispensable pour solubiliser l'adduit BV^+-PZn dans le mélange composé majoritairement d'acétonitrile, solvant régulièrement utilisé pour ce type de réaction^{40,41}.

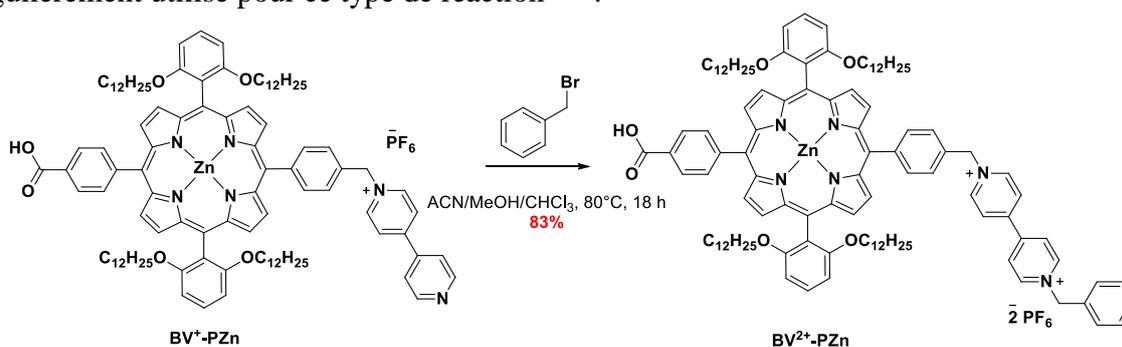


Schéma 5 : Synthèse de la dyade $BV^{2+}-PZn$.

La dyade $BV^{2+}-PZn$ et la référence PZn pourront être étudiées en solution et chimisorbées à la surface du TiO_2 pour déterminer respectivement la vitesse de recombinaison des charges entre la porphyrine oxydée et l'accepteur bipyridinium réduit ainsi que les cinétiques de transfert d'électron caractérisant le processus d'injection électronique dans la bande de conduction du semi-conducteur en présence et en absence de l'accepteur électronique.

Suite au succès de l'étape d'alkylation lors de la synthèse de la dyade $BV^{2+}-PZn$, la synthèse des triades $Ru(bpy)_3^{2+}-BV^{2+}-PZn$ et $Ru(bpy)_2(bpy\phi)^{2+}-BV^{2+}-PZn$ a été envisagée de façon analogue, c'est-à-dire en gardant la réaction d'alkylation de la deuxième pyridine du composé BV^+-PZn comme dernière étape de synthèse (Schéma 5). En ce sens, la préparation des complexes de ruthénium $Ru(bpy)_2(bpyBr)^{2+}$ et $Ru(bpy)_2(bpy\phi Br)^{2+}$ a donc été projetée. La méthodologie employée pour former ces deux complexes de ruthénium a consisté à synthétiser le ligand bipyridine portant la fonction réactive bromométhyle à partir du dérivé hydroxyle correspondant, puis à former les complexes à partir du précurseur commun $Ru(bpy)_2(Cl)_2$ (Schéma 6).

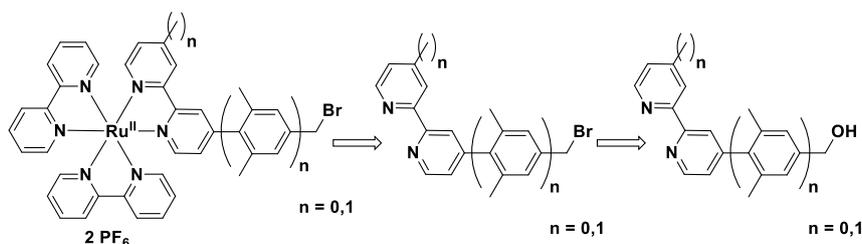


Schéma 6 : Rétro-synthèse des complexes de ruthénium $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpyBr})^{2+}$ et $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}\phi\text{Br})^{2+}$.

Dans un premier temps, la 4-bromométhyl-4'-méthyl-2,2'-bipyridine a pu facilement être obtenue à partir du dérivé commercial 4-hydroxyméthyl-4'-méthyl-2,2'-bipyridine par bromation de ce dernier à l'aide d'un mélange acide bromohydrique/acide sulfurique, selon les conditions décrites dans le chapitre II (partie **PS1**)⁴²⁻⁴⁴.

Concernant la synthèse de la 4-(4-bromométhyl-2,6-diméthylphényl)-2,2'-bipyridine (Schéma 7), nous nous sommes inspirés des conditions décrites par Damrauer *et al.* en adaptant les modes opératoires pour travailler avec le dérivé bromé plutôt que chloré afin d'obtenir une plus grande réactivité du complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}\phi\text{Br})^{2+}$ lors de l'alkylation finale. Les premières étapes de synthèse ont consisté à former le ligand 4-(4-formyl-2,6-diméthylphényl)-2,2'-bipyridine à partir de la 4-bromo-2,2'-bipyridine et du 4-bromo-3,5-diméthylbenzaldéhyde (Schéma 7).

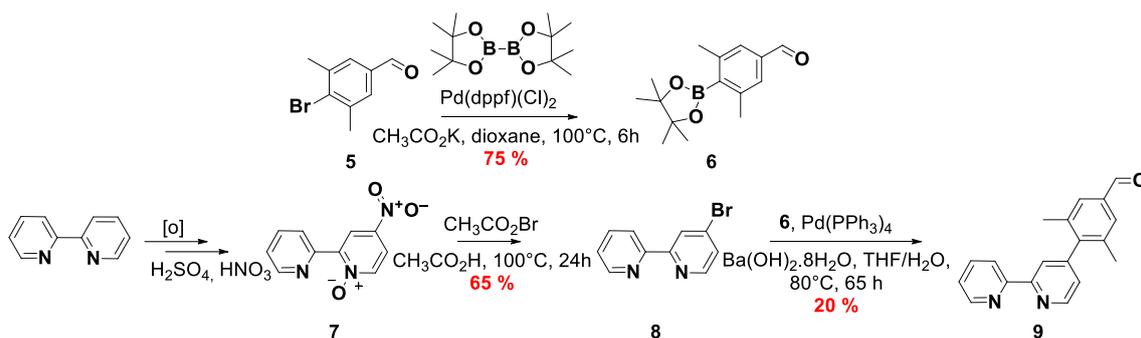


Schéma 7 : Obtention du ligand 4-(4-formyl-2,6-diméthylphényl)-2,2'-bipyridine **9**.

La fonctionnalisation du 4-bromo-3,5-diméthylbenzaldéhyde **5** en ester pinacolique s'est effectuée à l'aide d'une réaction de couplage palladiée en présence de bis(pinacolato)diborane selon des conditions reportées dans la littérature⁴⁵. Afin d'envisager la synthèse du ligand **9**, la bipyridine bromée **8** a été préparée par une suite d'étape incluant une N-oxydation de la 2,2'-bipyridine, une nitration en position 4 pour obtenir le dérivé **7** suivi d'une réaction de bromation-réduction en présence de bromure d'acétate^{46,47}. L'efficacité du couplage de Suzuki-Miyaura mis en œuvre pour l'obtention de la bipyridine **9** s'est avérée limitée puisque le produit désiré a été isolé avec un rendement de seulement 20 %, mais comparable à celui reporté dans la littérature. Ce faible rendement peut certainement être lié aux deux groupements méthyles du réactif **6** induisant une gêne stérique lors de la formation de la liaison avec la bipyridine **8**.

La fonction aldéhyde du composé **9** a ensuite été réduite pour former de façon quantitative la bipyridine **10**³⁸. Cette dernière, traitée avec le tribromure de phosphore, a permis l'obtention du ligand cible 4-(4-bromométhyl-2,6-diméthylphényl)-2,2'-bipyridine **11** (Schéma 8)^{48,49}.

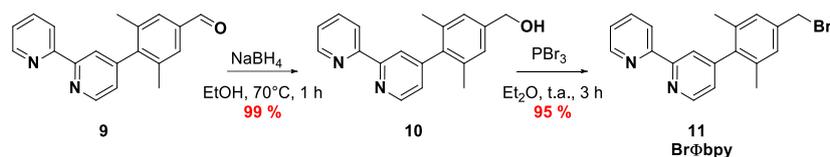


Schéma 8 : Formation de la 4-(4-bromométhyl-2,6-diméthylphényl)-2,2'-bipyridine **11**.

Les complexes de ruthénium $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpyBr})^{2+}$ et $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}\phi\text{Br})^{2+}$ ont été synthétisés selon la méthodologie évoquée lors du chapitre précédent (partie V, synthèse de la tétrade), portant sur l'activation du complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})_2$ par les ions nitrates (Schéma 9)^{50,51}. Au moyen de cette stratégie, les deux complexes $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpyBr})^{2+}$ et $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}\phi\text{Br})^{2+}$ ont pu être isolés avec des rendements satisfaisants de respectivement 66 et 88 %.

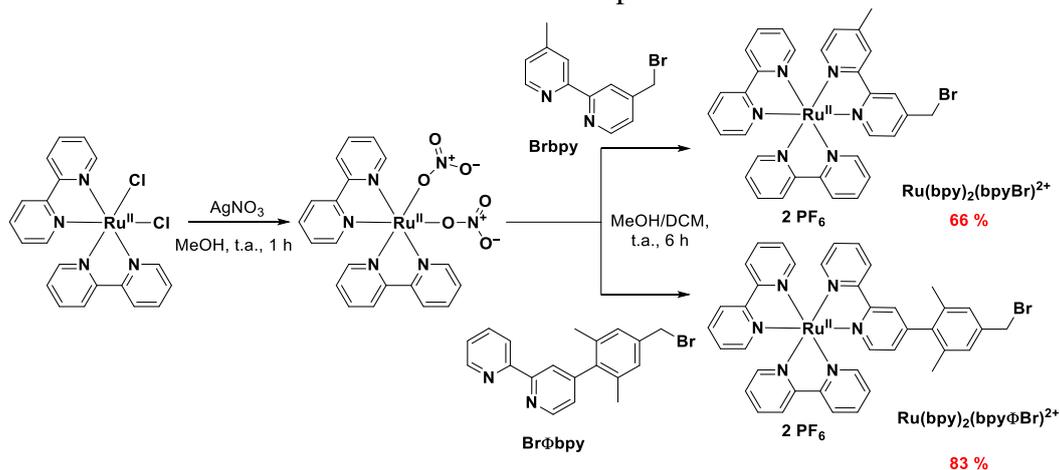


Schéma 9 : Synthèse des complexes de ruthénium $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpyBr})^{2+}$ et $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}\phi\text{Br})^{2+}$.

La dernière étape de synthèse des deux triades a alors pu être mise en œuvre dans les conditions préalablement utilisées pour former la dyade $\text{BV}^{2+}\text{-PZn}$. Les deux composés ont pu être isolés avec des rendements de 33 % pour la triade $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}\text{-BV}^{2+}\text{-PZn}$ et 10 % pour la cible $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}\phi)^{2+}\text{-BV}^{2+}\text{-PZn}$ (Schéma 10). Ces rendements, inférieurs à celui de formation de la dyade $\text{BV}^{2+}\text{-PZn}$, s'expliquent par la présence d'un faible excès de réactif bromé, rendant plus difficile l'alkylation du deuxième fragment pyridine. La différence entre les deux rendements peut vraisemblablement s'expliquer par l'électrophilie accrue du complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpyBr})^{2+}$ en raison du caractère électro-attracteur de la pyridine directement liée au carbone porteur de l'atome de brome.

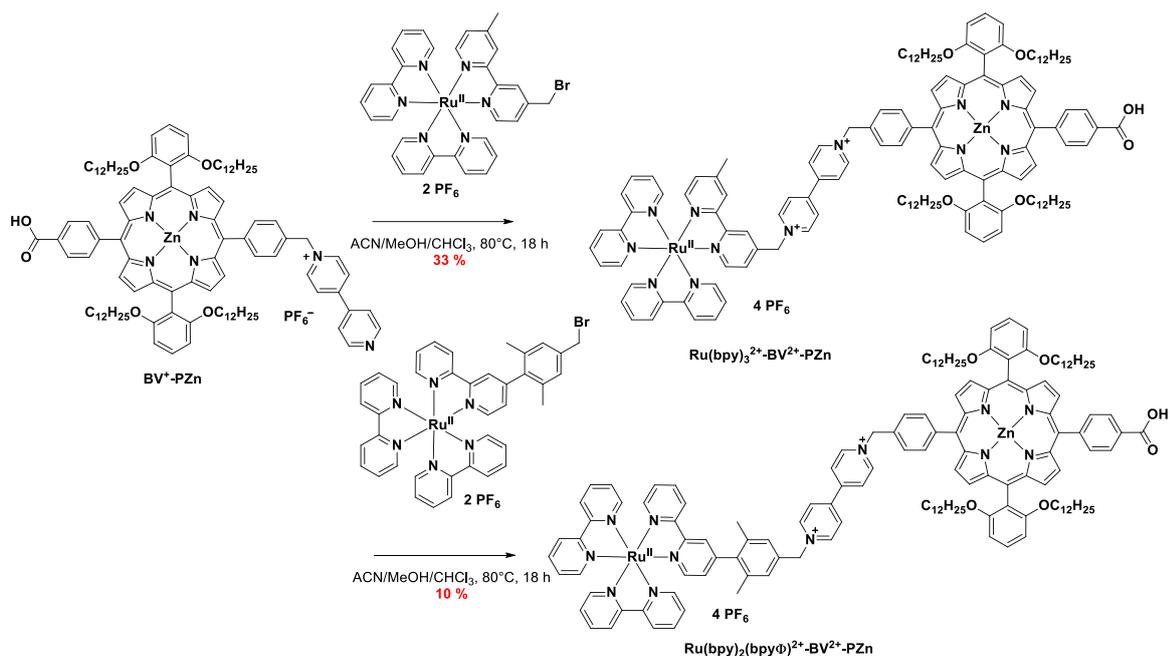


Schéma 10 : Synthèse des triades $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}\text{-BV}^{2+}\text{-PZn}$ et $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}\phi)^{2+}\text{-BV}^{2+}\text{-PZn}$.

4. Caractérisation des triades $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}\text{-BV}^{2+}\text{-PZn}$ et $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}\phi)^{2+}\text{-BV}^{2+}\text{-PZn}$

a) *Spectroscopie d'absorption*

Les spectres d'absorption des triades $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}\text{-BV}^{2+}\text{-PZn}$ et $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}\phi)^{2+}\text{-BV}^{2+}\text{-PZn}$, de la dyade $\text{BV}^{2+}\text{-PZn}$, de la porphyrine PZn et du complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (Figure 10) ont été enregistrés à 298 K, en solution dans le dichlorométhane et l'acétonitrile (Figure 11).

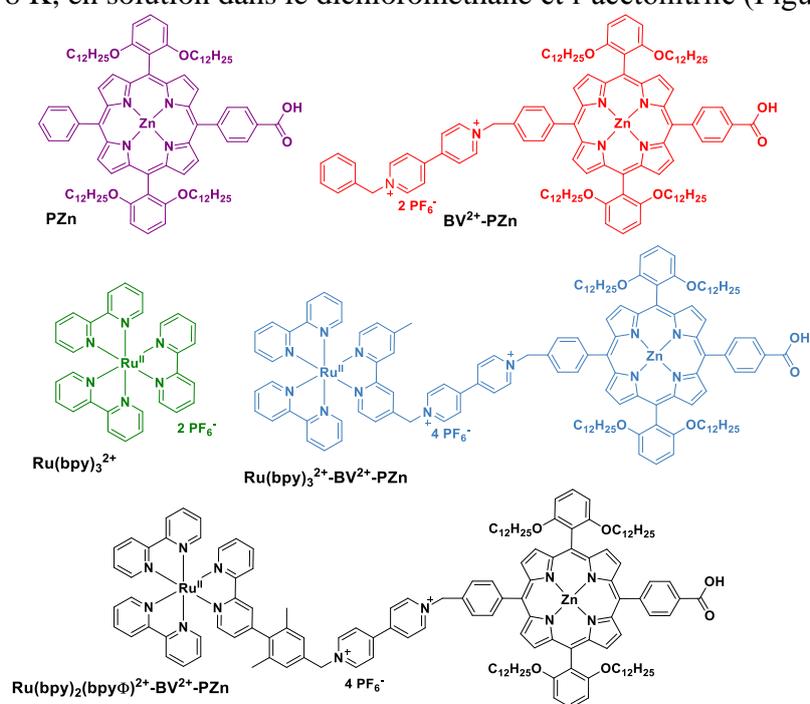


Figure 10 : Représentation des triades $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}\text{-BV}^{2+}\text{-PZn}$ et $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}\phi)^{2+}\text{-BV}^{2+}\text{-PZn}$, des composés de référence $\text{BV}^{2+}\text{-PZn}$, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ et PZn utilisés pour les études spectroscopiques.

Les valeurs des maxima d'absorption, λ_{abs} et les coefficients d'extinction molaires, ϵ , des différents composés sont réunies dans le tableau 1.

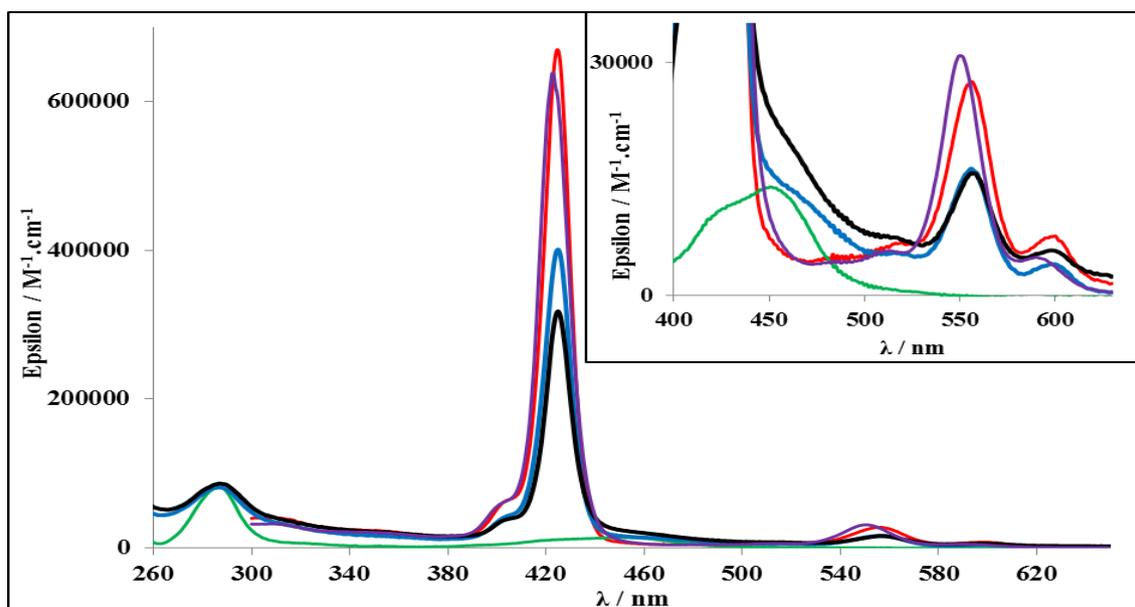


Figure 11 : Spectres d'absorption des triades $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}\text{-BV}^{2+}\text{-PZn}$ en bleu, $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}\phi)^{2+}\text{-BV}^{2+}\text{-PZn}$ en noir, de la dyade $\text{BV}^{2+}\text{-PZn}$ en rouge, du complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ en vert et de la porphyrine PZn en violet, enregistrés dans l'acétonitrile (à l'exception des spectres la dyade $\text{BV}^{2+}\text{-PZn}$ et de PZn enregistrés dans le dichlorométhane) à 298 K.

composé	$\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}\phi)^{2+}\text{-BV}^{2+}\text{-Zn}$	$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}\text{-BV}^{2+}\text{-Zn}$	$\text{BV}^{2+}\text{-PZn}$	$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$	PZn
$\lambda_{\text{abs}} / \epsilon$ (nm / $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) en solution	287 / $8,2 \cdot 10^4$ 425 / $3,2 \cdot 10^5$ 557 / $1,7 \cdot 10^4$ 599 / $0,6 \cdot 10^4$	287 / $8,6 \cdot 10^4$ 425 / $4,1 \cdot 10^5$ 556 / $1,7 \cdot 10^4$ 599 / $0,4 \cdot 10^4$	425 / $6,7 \cdot 10^5$ 557 / $2,8 \cdot 10^4$ 600 / $0,7 \cdot 10^4$	289 / $8,2 \cdot 10^4$ 451 / $1,2 \cdot 10^4$	423 / $6,4 \cdot 10^5$ 550 / $3,1 \cdot 10^4$ 586 / $0,5 \cdot 10^4$
λ_{abs} sur TiO_2	430 ; 559 ; 605	429 ; 559 ; 604	427 ; 557 ; 604	/	424 ; 551 ; 598

Tableau 1 : Données spectroscopiques des triades $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}\text{-BV}^{2+}\text{-PZn}$, $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}\phi)^{2+}\text{-BV}^{2+}\text{-PZn}$ et des composés de référence $\text{BV}^{2+}\text{-PZn}$, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ et PZn en solution et chimisorbées sur TiO_2 .

Les spectres d'absorption des triades $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}\text{-BV}^{2+}\text{-PZn}$, $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}\phi)^{2+}\text{-BV}^{2+}\text{-PZn}$ et de la dyade de référence $\text{BV}^{2+}\text{-PZn}$ sont principalement marqués par la signature spectrale caractéristique des porphyrines de zinc^{3,23,29,32,33}. En effet, nous retrouvons la transitions $S_0 \rightarrow S_2$, dite bande de Soret, aux alentours de 425 nm et la transition $S_0 \rightarrow S_1$ correspondant aux bandes Q à 557 nm et à 600 nm. La grande différence d'intensité des deux bandes Q peut s'expliquer par la forte symétrie de la porphyrine tétra-aryle PZn , égalisant l'énergie des transitions électroniques associées aux bandes Q²⁹. La contribution spectroscopique du complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ se manifeste au sein des deux triades avec les transitions électroniques $\pi\text{-}\pi^*$ à 287 nm centrées sur les ligands bipyridine et la transition MLCT à 460 nm du complexe de ruthénium^{35,36}, recouverte en partie par la bande de Soret. Nous remarquons que l'absorption intrinsèque de la porphyrine au sein des triades est moins intense qu'au niveau de la dyade et de la porphyrine de référence, résultant vraisemblablement d'interactions électroniques différentes lorsque ces unités sont solubilisées dans l'acétonitrile. En effet, le coefficient d'extinction molaire de la dyade enregistrée dans ce même solvant est quasiment

divisé par 2 comparé à celui déterminé dans le dichlorométhane. Il est aussi intéressant de noter que l'intensité de la MLCT du complexe de ruthénium est particulièrement exaltée au sein de la triade **Ru(bpy)₂(bpyφ)²⁺-BV²⁺-PZn** par la présence du mésityle. Ce groupe doit probablement augmenter le moment dipolaire de cette transition par une délocalisation intraligand de l'électron promu au niveau de la LUMO de cette bipyridine⁴¹. La faible communication électronique à l'état fondamental entre chaque unité des triades, caractérisée par la similitude des spectres de ces dernières avec les composés de référence **PZn** et **Ru(bpy)₃²⁺**, s'explique majoritairement par les liaisons saturées, formées par les ponts méthylènes de part et d'autre de l'accepteur électronique de type benzyl-bipyridinium.

Les spectres d'absorption des triades **Ru(bpy)₃²⁺-BV²⁺-PZn**, **Ru(bpy)₂(bpyφ)²⁺-BV²⁺-PZn**, de la dyade de référence **BV²⁺-PZn** et de la référence **PZn** ont également été enregistrés à 298 K, après avoir chimisorbées ces molécules sur le **TiO₂** (Figure 12).

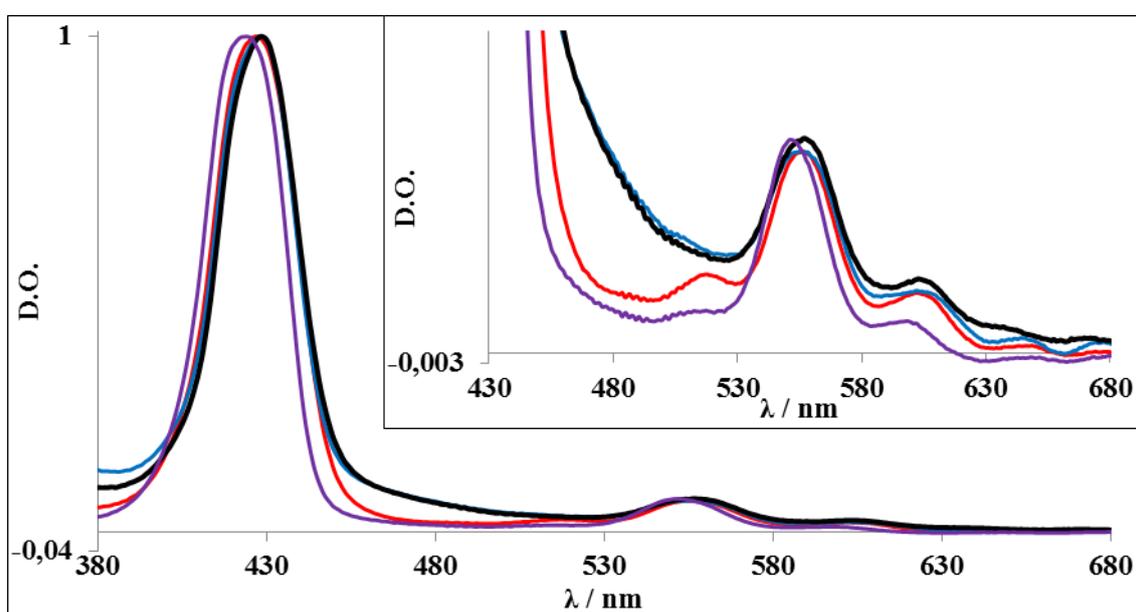


Figure 12 : Spectres d'absorption des triades **Ru(bpy)₃²⁺-BV²⁺-PZn** en bleu, **Ru(bpy)₂(bpyφ)²⁺-BV²⁺-PZn** en noir, de la dyade de référence **BV²⁺-PZn** en rouge et de la porphyrine **PZn** en violet, chimisorbées sur le **TiO₂** à 298 K.

Les spectres d'absorption des composés, chimisorbés sur **TiO₂** (voir partie expérimentale pour les conditions), apparaissent relativement proches de ceux enregistrés en solution. L'absorption des triades se différencie de celle de la dyade **BV²⁺-PZn** et de la porphyrine **PZn** uniquement par la transition MLCT du complexe de ruthénium entre 450 et 500 nm. Il sera donc envisageable de réaliser une excitation sélective, ou quasiment sélective, de chaque sensibilisateur (480 nm pour le complexe de ruthénium et 555 nm pour la porphyrine) lors de l'étude photophysique des systèmes hybrides. Il est important de noter qu'aucune interaction nouvelle n'a été formée avec la fonctionnalisation de **PZn** par le benzyl-bipyridinium puis par les adduits benzyl-bipyridinium-complexe de ruthénium au vu de la similitude des spectres relative à l'unité porphyrine. Il est donc raisonnable de penser que le processus d'injection électronique dans la bande de conduction du **TiO₂** par la porphyrine à l'état excité ne sera pas influencé au sein des triades.

b) Electrochimie

Les comportements électrochimiques des triades **Ru(bpy)₃²⁺-BV²⁺-PZn**, **Ru(bpy)₂(bpyφ)²⁺-BV²⁺-PZn**, de la dyade **BV²⁺-PZn** et de la porphyrine **PZn** ont été évalués par voltampérométrie cyclique dans les conditions suivantes :

- électrode de référence : électrode au calomel saturée (ECS)
- électrode de travail : électrode de carbone vitreux
- contre électrode : fil en platine
- électrolyte support : Bu₄NPF₆ à 0,10 M dans l'acétonitrile (sauf pour **PZn** où le dichlorométhane a été utilisé pour des raisons de solubilité)

En parallèle, les potentiels d'oxydation des composés immobilisés sur une électrode de **TiO₂** ont été mesurés par voltampérométrie à impulsions différentielle en utilisant la photoanode comme électrode de travail dans un montage conventionnel à trois électrodes décrit ci-avant. Par souci de clarté et puisque les potentiels mesurés de chaque unité sont à peu près équivalents, uniquement le voltampérogramme cyclique en solution de la triade **Ru(bpy)₃²⁺-BV²⁺-PZn** est présenté sur la figure 13. Les potentiels d'oxydoréduction de tous les composés sont résumés dans le tableau 2.

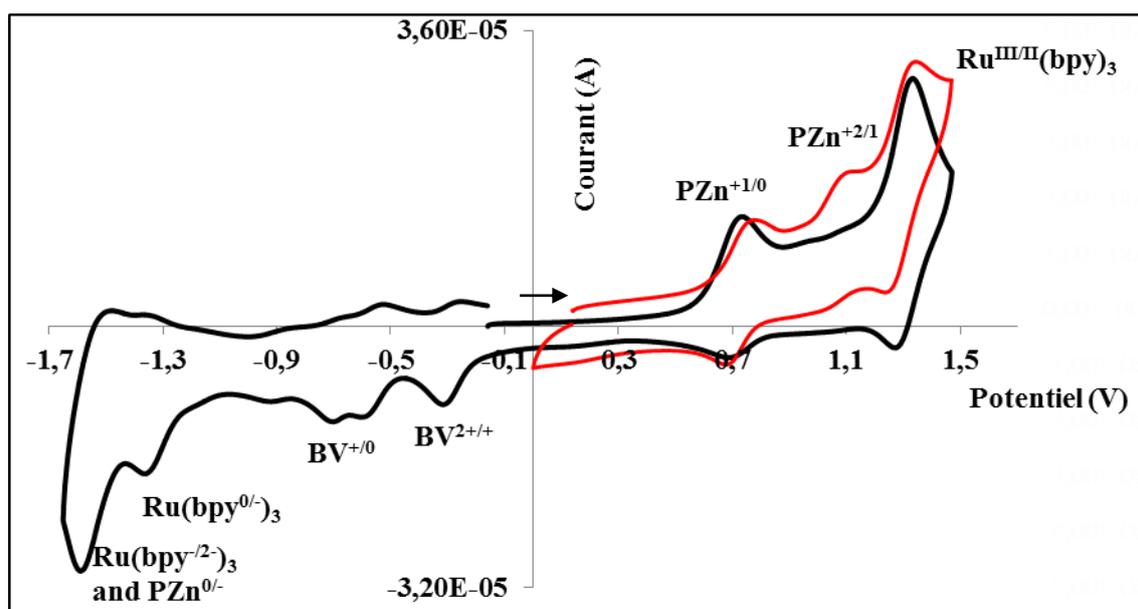


Figure 13 : Voltampérogramme de la triade **Ru(bpy)₃²⁺-BV²⁺-PZn** (en rouge avec une électrode de travail en platine et en noir avec une électrode de travail en carbone vitreux) où les potentiels standards sont déterminés par rapport à l'ECS (v. balayage = 100 mV/s).

composé	E _{Ox1} PZn ⁺⁰	E _{Ox2} PZn ^{2+/+}	E _{Ox3} Ru ^{III/II} (bpy) ₃	E _{Red1} BV ^{2+/+}	E _{Red2} BV ⁺⁰	E _{Red3} Ru(bpy ^{0/-}) ₃	E _{Red4} PZn ^{0/-1}	E _{Red5} Ru(bpy ^{0/-}) ₃
Ru(bpy)₂(bpyφ)²⁺-BV²⁺-PZn	0,67	1,05 ^b	1,27 ^b	-0,36 ^b	-0,73 ^b	-1,30 ^b	-1,53 ^b	-1,60 ^b
Ru(bpy)₂(bpyφ)²⁺-BV²⁺-PZn-TiO₂	0,67 ^b	n.d.	1,26 ^b	/	/	/	/	/
Ru(bpy)₃²⁺-BV²⁺-PZn	0,72	1,07	1,30	-0,29	-0,69	-1,37	-1,52	
Ru(bpy)₃²⁺-BV²⁺-PZn-TiO₂	0,74 ^b	1,03 ^b	1,28 ^b	/	/	/	/	/
BV²⁺-PZn	0,73	1,14	/	-0,21	-0,77	/	-1,52	/
BV²⁺-PZn-TiO₂	0,77	1,02 ^b	/	/	/	/	/	/
Ru(bpy)₃²⁺	/	/	1,32	/	/	-1,29	/	-1,53
BV²⁺⁵²	/	/	/	-0,35	-0,78	/	/	/
PZn	0,70	1,10	/	/	/	/	n.d	/
PZn-TiO₂	0,72	0,99 ^b	/	/	/	/	/	/

^apotentiel de pic cathodique, ^bdéterminé par voltampérométrie à impulsions différentielles, n.d. : non déterminé
Tableau 2 : Données électrochimiques des triades **Ru(bpy)₃²⁺-BV²⁺-PZn**, **Ru(bpy)₂(bpyφ)²⁺-BV²⁺-PZn**, de la dyade **BV²⁺-PZn** et des composés de référence **Ru(bpy)₃²⁺** et **PZn** où les potentiels standards sont déterminés par rapport à l'ECS.

Par analogie avec la caractérisation spectroscopique précédente, les comportements électrochimiques en solution des triades **Ru(bpy)₃²⁺-BV²⁺-PZn**, **Ru(bpy)₂(bpyφ)²⁺-BV²⁺-PZn** et de la dyade **BV²⁺-PZn** résultent de la somme des processus d'oxydation et de réduction qui interviennent au sein des composés de références **Ru(bpy)₃^{2+37,42}**, **BV²⁺⁵²** et **PZn²³**. Les trois vagues d'oxydations à 0,72, 1,07 et 1,30 V vs. ECS sont respectivement attribuées à l'unité porphyrine pour les deux premières et le complexe de ruthénium pour celle mesurée à 1,30 V vs. ECS. La caractérisation des processus de réduction se fait tout aussi aisément avec les deux vagues de réduction aux alentours de -0,30 et -0,70 V vs. ECS centrées sur l'accepteur benzyl-bipyridinium, **BV²⁺**. Les deux processus de réductions réversibles à -1,37 et -1,52 V vs. ECS, attribuées aux bipyridines du complexe de ruthénium, sont aussi clairement discernables. Le potentiel de réduction imputable à la porphyrine, mesuré à -1,52 V vs. ECS pour la dyade **BV²⁺-PZn** (Tableau 2), n'est pas visible sur le voltampérogramme de la triade et se situe sous la seconde vague de réduction attribuée aux bipyridines du complexe de ruthénium. Les similitudes rencontrées entre les potentiels standards d'oxydation et de réduction des unités isolées **PZn**, **BV²⁺** et **Ru(bpy)₃²⁺** et ceux des triades **Ru(bpy)₃²⁺-BV²⁺-PZn** et **Ru(bpy)₂(bpyφ)²⁺-BV²⁺-PZn** témoignent d'une faible communication électronique, à l'état fondamentale entre chaque constituant. La même conclusion peut être faite au vu de la proximité des potentiels d'oxydation déterminés sur l'électrode de **TiO₂** avec ceux mesurés en solution.

c) Spectroscopie d'émission

Dans un premier temps, les phénomènes de luminescences de la porphyrine et du complexe de ruthénium ont été étudiées en comparant les spectres d'émission de solutions iso-absorbantes (D.O. = 0,1) des triades **Ru(bpy)₃²⁺-BV²⁺-PZn** et **Ru(bpy)₂(bpyφ)²⁺-BV²⁺-PZn**, de la dyade **BV²⁺-PZn** par rapport à ceux des composés de références **PZn** et **Ru(bpy)₃²⁺**. Ces spectres

ont été réalisés dans l'acétonitrile à 298 K pour tous les composés, sauf la porphyrine de référence **PZn** qui a été solubilisée dans le dichlorométhane (insoluble à dans l'acétonitrile) (Figure 14 et 15).

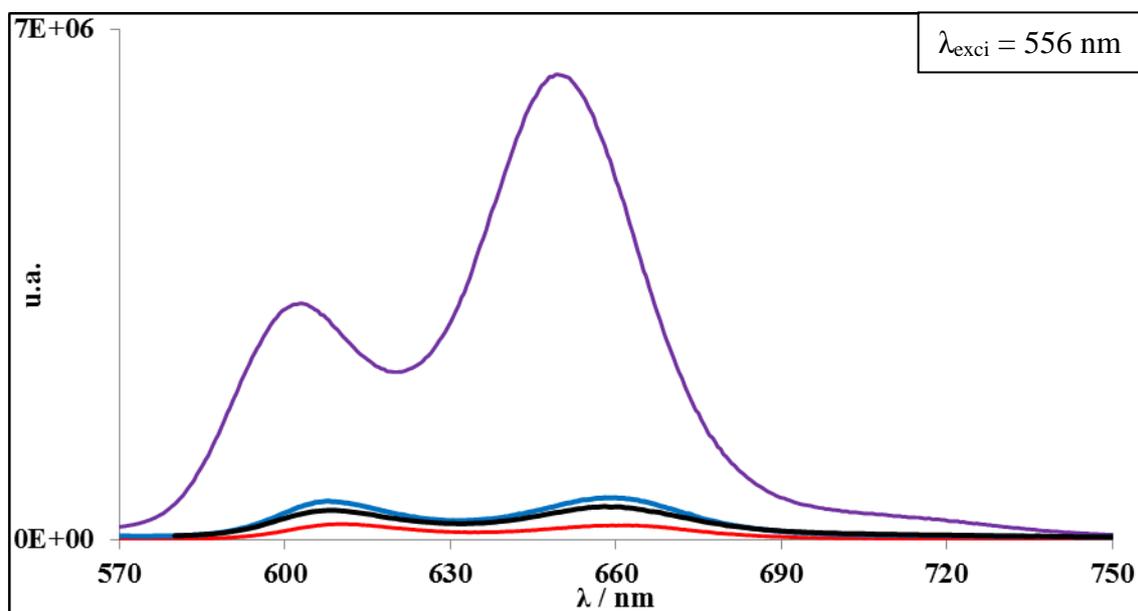


Figure 14 : Spectres d'émission des triades $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}\text{-BV}^{2+}\text{-PZn}$ et $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy})^{2+}\text{-BV}^{2+}\text{-PZn}$, respectivement en bleu et noir, de la dyade $\text{BV}^{2+}\text{-PZn}$ en rouge et de la référence **PZn** en violet enregistrés à 298 K en excitant sélectivement la porphyrine à 556 nm.

Pour l'étude centrée sur la porphyrine, la longueur d'onde d'excitation choisie est 556 nm où le complexe de ruthénium n'absorbe pratiquement pas (cf. Figure 11). Les spectres d'émission présentent tous deux bandes d'émission à 611 et 660 nm, en accord avec les spectres d'émission habituellement observées pour des porphyrines de zinc^{23,32,33}. Ces bandes correspondent aux transitions du niveau singulet ^1PZn vers le niveau fondamental ^0PZn vibroniquement relaxé ($v = 0$) ou non ($v = 1$). Le piégeage de la fluorescence de la porphyrine de zinc par l'accepteur électronique benzyl-bipyridinium, quasiment quantitatif (95 %) au sein de la dyade PZn-BV^{2+} , reste très efficace (~87 %) lorsque nous comparons la fluorescence résiduelle des deux triades au composé de référence **PZn**. La présence du complexe de ruthénium n'influence donc pas le processus photoinduit entre la porphyrine et le viologène.

Au vu des valeurs énergétiques des niveaux singulet et triplet calculées à partir des spectres d'absorption et de fluorescence et celles reportées dans la littérature pour le BV^{2+} ⁵² et la porphyrine⁵³ ($^1\text{PZn} = 2,10 \text{ eV}$ vs. $^1\text{MV}^{2+} = 2,92 \text{ eV}$ et $^3\text{PZn} = 1,72 \text{ eV}$ vs. $^3\text{MV}^{2+} = 2,80 \text{ eV}$), il est raisonnable d'envisager un transfert électronique de la porphyrine **PZn** vers le BV^{2+} comme processus de piégeage de la fluorescence. Bien que ce transfert électronique ne se produise pas lorsque les systèmes sont chimisorbés à la surface du semi-conducteur (désexcitation de l'état excité de **PZn** par injection électronique dans la bande de conduction du TiO_2 beaucoup plus rapide), il sera nécessaire de mesurer les cinétiques associées en solution pour déterminer la vitesse du processus d'annihilation des charges entre la porphyrine oxydée PZn^+ et le benzyl-bipyridinium réduit, BV^+ .

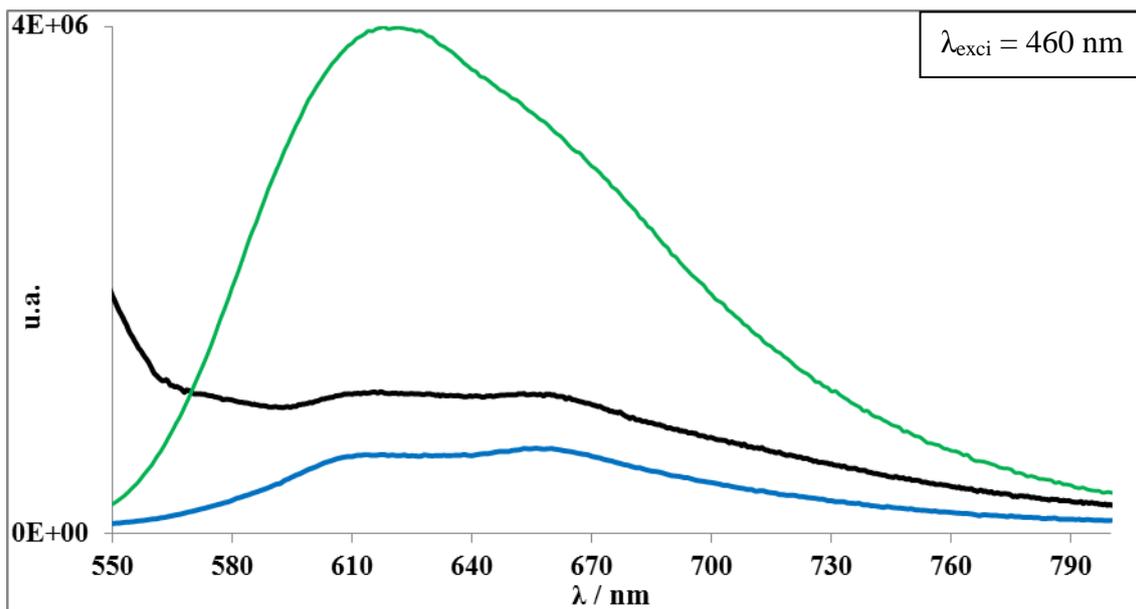


Figure 15 : Spectres d'émission des triades $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}\text{-BV}^{2+}\text{-PZn}$ et $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}\phi)^{2+}\text{-BV}^{2+}\text{-PZn}$, respectivement en bleu et noir et du complexe de référence $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ en vert, enregistrés en excitant majoritairement la transition MLCT attribuée au complexe de ruthénium à 460 nm dans l'acétonitrile dégazé à 298 K.

Lorsque l'excitation est majoritairement centrée sur le complexe de ruthénium ($\lambda_{\text{exci}} = 460$ nm, cf. Figure 11), le piégeage de la luminescence de l'état MLCT est important au sein des deux triades $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}\text{-BV}^{2+}\text{-PZn}$ et $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}\phi)^{2+}\text{-BV}^{2+}\text{-PZn}$ (Figure 15). Cependant, un taux de piégeage est difficilement calculable puisque l'émission résultante du complexe de ruthénium est superposée aux bandes de fluorescence attribuées précédemment à la porphyrine. Une estimation grossière de 85 % peut éventuellement être faite en prenant l'intensité mesurée à 620 nm où la fluorescence de la porphyrine est la plus faible. Les taux de piégeage mesurés pour des composés similaires dans la littérature sont quantitatifs^{37,38}.

L'intersection des courbes associées aux spectres d'absorption (en solution) et de fluorescence normalisés des triades $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}\text{-MV}^{2+}\text{-PZn}$, $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}\phi)^{2+}\text{-MV}^{2+}\text{-PZn}$ nous permet de calculer le gap optique relatif à la porphyrine, identique pour les deux composés, $E_{00} = 2,10$ eV. L'énergie du niveau ³MLCT du complexe de ruthénium égale à 2,10 eV, a pu être déterminée à partir du spectre d'émission du complexe, enregistré dans une matrice méthanol/éthanol à 77 K. Toutes ces valeurs sont en accord avec celles publiées sur des composés analogues^{23,36,42,53}.

Les enthalpies libres de séparation ($\Delta G_{\text{SC}}^{\circ}$) et de recombinaison ($\Delta G_{\text{RC}}^{\circ}$) des différents transferts électroniques mis en jeu dans la triade $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}\text{-BV}^{2+}\text{-PZn}$ ont été calculées à l'aide de l'équation de Rehm & Weller simplifiée en utilisant les potentiels rédox et les niveaux d'énergie des états excités mesurés ci-dessus.

$$\begin{aligned} \text{PS}_2 : \Delta G_{\text{SC}}^{\circ} &= E_{\text{Ox}}(\text{Ru}^{\text{III/II}}) - E(\text{Ru}^*) + E_{\text{Red}}(\text{BV}^{2+/+}) = -0,51 \text{ eV} \\ \Delta G_{\text{RC}}^{\circ} &= E_{\text{Red}}(\text{BV}^{2+/+}) - E_{\text{Ox}}(\text{Ru}^{\text{III/II}}) = -1,59 \text{ eV} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{PS}_1 : \Delta G_{\text{SC}}^{\circ} &= E_{\text{Ox}}(\text{PZn}^{+/0}) - E_{00}(\text{PZn}^*) + E_{\text{BC}}(\text{TiO}_2) = -0,59 \text{ eV} \\ \Delta G_{\text{RC}}^{\circ} &= E_{\text{BC}}(\text{TiO}_2) - E_{\text{Ox}}(\text{PZn}^{+/0}) = -1,42 \text{ eV} \end{aligned}$$

$$\text{Dyade } \text{BV}^{2+}\text{-PZn} : \Delta G_{\text{SC}}^{\circ} = E_{\text{Ox}}(\text{PZn}^{+/0}) - E_{00}(\text{PZn}^*) + E_{\text{Red}}(\text{BV}^{2+/+}) = -1,16 \text{ eV}$$

$$\Delta G_{RC}^0 = E_{Red}(BV^{2+/+}) - E_{Ox}(PZn^{+/0}) = -0,94 \text{ eV}$$

La valeur de ces enthalpies libres et celles des niveaux singulet et triplet du composé BV^{2+} et du niveau triplet de la porphyrine PZn issues de la littérature^{52,53}, nous donne la possibilité de tracer le diagramme énergétique des différents états excités et à charges séparées au sein de la triade $Ru(bpy)_3^{2+}-BV^{2+}-PZn$ chimisorbée sur le TiO_2 (Tableau 3). Dans un souci de clarté, seul les calculs d'enthalpies et le diagramme énergétique correspondant au système $Ru(bpy)_3^{2+}-BV^{2+}-PZn-TiO_2$ sera détaillé puisque les valeurs déterminées sont, à quelques millivolts près, les mêmes pour la deuxième cible $Ru(bpy)_2(bpy\phi)^{2+}-BV^{2+}-PZn-TiO_2$. Il a été omis volontairement tous les processus autres que ceux menant aux séparations de charges photoinduites. Ce choix se justifie par les données cinétiques sur les transferts d'électrons photoinduits collectées dans la littérature (transfert d'électron de PZn^* vers la bande de conduction du TiO_2 de l'ordre de la centaine de femtosecondes^{26,31-34} et séparation de charges photoinduites réalisée au sein des systèmes des dyades $Ru(bpy)_3^{2+}-BV^{2+}$ et $Ru(bpy)_2(bpy\phi)^{2+}-BV^{2+}$ déjà observées^{37,38}) ainsi que par les caractérisations effectuées indiquant l'absence de communication électronique à l'état fondamental entre les deux photosystèmes moléculaires.

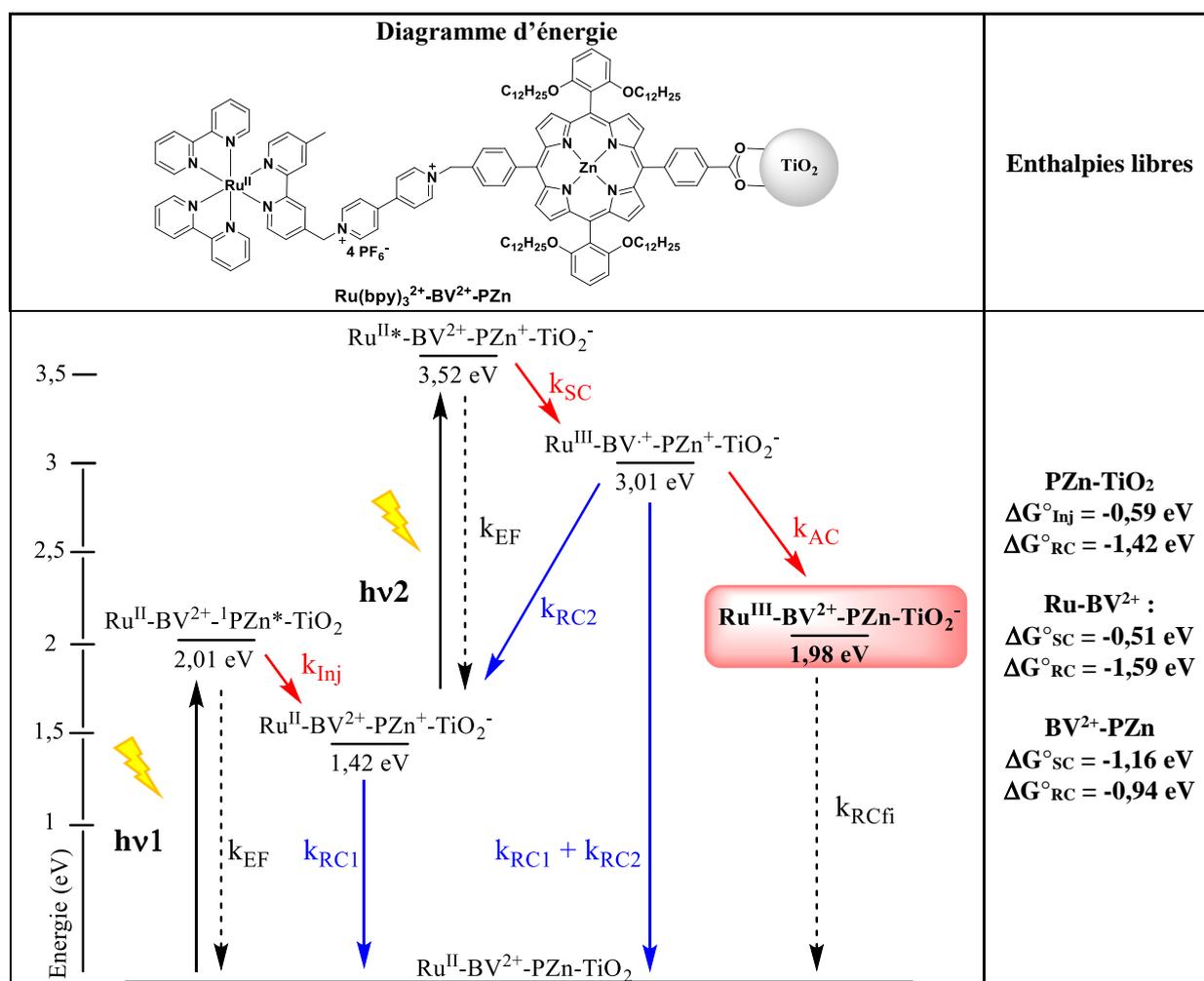


Tableau 3 : Diagramme énergétique des processus photoinduits de la tétrade hybride $Ru(bpy)_3^{2+}-BV^{2+}-PZn-TiO_2$.

Les flèches rouges représentent les processus conduisant aux séparations photoinduites des charges au sein de chaque **PS** ainsi que la réaction souhaitée d'annihilation des charges entre

l'accepteur réduit BV^+ et la porphyrine oxydée PZn^+ . Les flèches bleues caractérisent les processus de recombinaisons des charges correspondantes. La constante k_{RCf} marque la recombinaison des charges dans l'état final que nous cherchons à former (complexe de ruthénium oxydé et l'électron injecté dans le TiO_2). La tétrade hybride $Ru(bpy)_3^{2+}-BV^{2+}-PZn-TiO_2$ satisfait aux conditions énergétiques nécessaires pour reproduire les processus essentiels du schéma en Z, à savoir l'absorption de deux photons pour la génération d'un état final à charges séparées emmagasinant un fort contenu énergétique. Comme nous l'avons souligné auparavant, le rendement quantique de formation de l'état final voulu : $Ru(bpy)_3^{III}-BV^{2+}-PZn-TiO_2^-$ sera lié à la compétition entre la recombinaison des charges au sein du PS_2 et la réaction d'annihilation des charges. Les études photophysiques par absorption transitoire devraient nous permettre de connaître les cinétiques électroniques associées à ces différents transferts.

d) *Etude Photophysique*

Actuellement en cours, l'étude photophysique est réalisée par le Dr. Abhinandan Makhal, post-doctorant dans l'équipe du Prof. Leif Hammarström. Des mesures préliminaires d'absorption transitoire ont été effectuées sur la dyade $BV^{2+}-PZn$ en solution dans le dichlorométhane et sur les systèmes hybrides $PZn-TiO_2$ et $BV^{2+}-PZn-TiO_2$.

L'excitation sélective de l'unité PZn à 435 nm conduit à un piégeage de la fluorescence de la porphyrine en une centaine de picosecondes. L'état à charges séparées BV^+-PZn^+ n'est cependant pas observé suite à la disparition de l'état singulet $*PZn$, indiquant un processus de recombinaison des charges plus rapide que la séparation des charges. L'annihilation des charges au sein de ce système s'effectue donc en moins de 100 picosecondes (Figure 16).

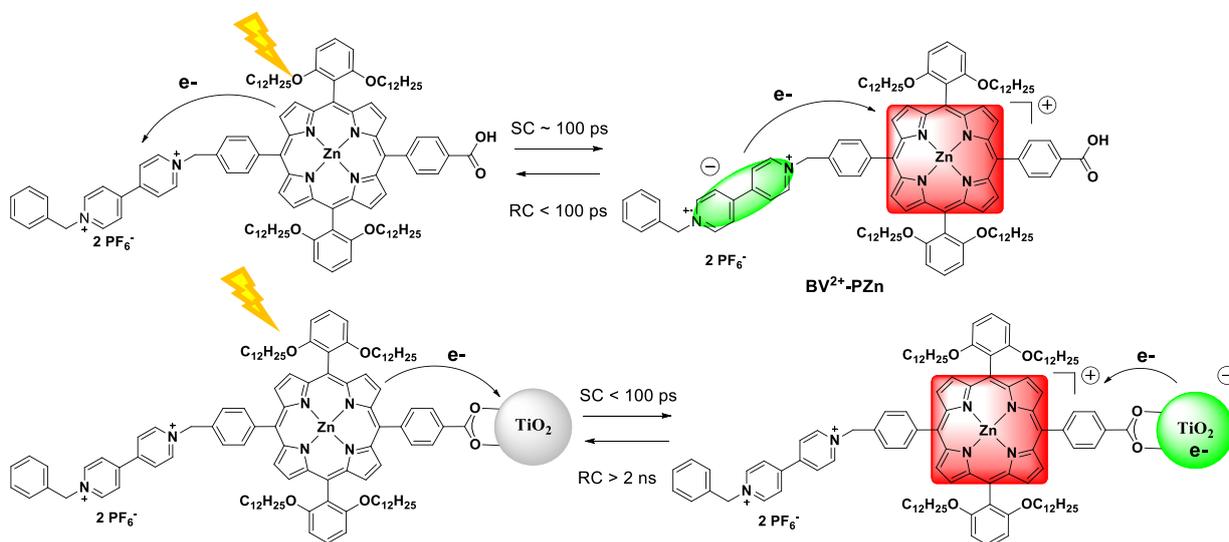


Figure 16 : Représentation schématique des transferts électroniques au sein de la dyade $BV^{2+}-PZn$ en solution et de la triade hybride $BV^{2+}-PZn-TiO_2$.

L'étude des systèmes hybrides $PZn-TiO_2$ et $BV^{2+}-PZn-TiO_2$ a mis en lumière la rapidité, l'efficacité et la sélectivité du transfert d'électron depuis l'état excité singulet de la porphyrine vers le TiO_2 . En effet, indépendamment de la présence de l'accepteur BV^{2+} , l'injection électronique dans la bande de conduction du semi-conducteur, intervient en moins de 100 picosecondes avec un rendement quantique de formation de l'état $PZn^+-TiO_2^-$ (ou $BV^{2+}-$

PZn⁺-TiO₂⁻) compris entre 50 et 100 %. De plus, cet état possède une durée de vie supérieure à 2 nanosecondes.

Suite à ces mesures, deux conclusions peuvent être tirées :

- L'annihilation des charges entre la porphyrine oxydée, **PZn⁺** et le viologène réduit, **BV⁺** est un processus très rapide, inférieur à 100 picosecondes.
- L'injection d'électron dans le semi-conducteur est l'unique processus, suite à l'excitation de la porphyrine, pour la dyade **BV²⁺-PZn**, chimisorbée à la surface du **TiO₂**. La réduction du viologène adjacent est un processus plus lent ; ce qui permet d'envisager sereinement le fonctionnement attendu pour la triade **Ru-BV²⁺-PZn**.

5. Conclusions

L'objectif visé au sein de cette partie était la synthèse de triades moléculaires de type **S₂-A-S₁** dans le but de les immobiliser sur un semi-conducteur inorganique (**TiO₂**) afin de mimer le schéma en Z de manière conceptuelle.

La première étape de ce travail a consisté en la synthèse de modèles de type **S₁-TiO₂** et **A-S₁-TiO₂** fondés sur un sensibilisateur **S₁** de type porphyrine de zinc (**PZn**) et un accepteur électronique **A** de type bipyridinium (**BV²⁺**, Figure 9). Une fois la synthèse de ces deux cibles réalisée, ces dernières ont fait l'objet de caractérisations électrochimique et spectroscopique puis finalement d'études photophysiques par des mesures d'absorption transitoire présentées précédemment (Figure 16). Brièvement, rappelons que la réaction de recombinaison des charges de l'état **BV⁺-PZn⁺** s'effectue en moins de 100 picosecondes, 20 fois plus rapidement que la recombinaison des charges au sein du **PS₁** : **BV²⁺-PZn⁺-TiO₂⁻ → BV²⁺-PZn-TiO₂**.

Ces mesures permettent de consolider le système **BV²⁺-PZn-TiO₂** pour la réalisation du schéma en Z hybride fondé sur une triade moléculaire puisque deux des trois transferts électroniques répondent aux attentes fixées par le cahier des charges. Deux triades **Ru(bpy)₃²⁺-BV²⁺-PZn** et **Ru(bpy)₂(bpyφ)²⁺-BV²⁺-PZn** ont pu être synthétisées et caractérisées par spectroscopie et électrochimie en vue de reproduire les étapes clés du schéma en Z, c'est-à-dire la génération d'un fort oxydant et d'un fort réducteur, suite à l'absorption de deux photons.

Il apparaît évident que le rendement quantique de formation de l'état final recherché pour mimer le schéma en Z va donc dépendre du temps de vie de l'état à charges séparées au sein du **PS₂**. Au vu de la littérature, le temps de vie des dyades qui ont inspirées la synthèse du **PS₂** apparaîtrait suffisant pour observer la formation des états **Ru(bpy)₃³⁺-BV²⁺-PZn-TiO₂⁻** et **Ru(bpy)₂(bpyφ)³⁺-BV²⁺-PZn-TiO₂⁻**. Les mesures photophysiques d'absorption transitoire de ces composés en solution et chimisorbés à la surface du **TiO₂** sont actuellement en cours dans l'équipe du Prof. Leif Hammarström et devraient apporter de précieuses informations sur les propriétés de ces architectures hybrides.

III. Un schéma en Z hybride S₂-S₁-TiO₂

Dans cette deuxième partie, la reproduction du schéma en Z selon l'approche hybride va s'appuyer sur une seconde stratégie reposant sur la synthèse de dyades moléculaires de type **S₂-S₁** en vue d'être immobilisées à la surface du **TiO₂**. Il est important de garder à l'esprit que le développement de systèmes simples pour mimer le schéma en Z est un critère important. En effet, afin de réaliser pratiquement le processus global de la photosynthèse, celui-ci devra être inclus dans une architecture beaucoup plus complexe incorporant un système d'antenne ainsi que des catalyseurs. De plus, un système simple permettra de caractériser plus facilement les processus clés nécessaires pour tendre vers un système optimal. En ce sens, nous avons choisi de développer une architecture hybride sans accepteur intermédiaire entre les deux sensibilisateurs. L'utilisation d'un édifice bimoléculaire va reposer sur le comportement ambivalent de l'unité **S₁** qui sera dans un premier temps, un accepteur électronique pour le sensibilisateur **S₂** puis suite à ce transfert, un sensibilisateur capable de réaliser une injection photoinduite d'électron dans la bande de conduction du **TiO₂**. En conséquence, nous utiliserons la notation d'**AS₁** dans la suite de cette partie pour mettre en lumière ce double rôle.

1. Choix des constituants et principe de fonctionnement

Le cahier des charges définissant les propriétés des architectures développées ici, va reprendre les critères déjà énoncés dans la partie précédente ainsi que dans le chapitre II. Un paramètre essentiel sera de trouver un sensibilisateur **AS₁** capable de remplir le rôle d'accepteur d'électron à l'état oxydé et aussi d'injecter un électron dans le **TiO₂** à l'état « réduit » (non oxydé). Le choix des constituants impliquera inévitablement une adéquation de ces deux fonctions en gardant à l'esprit les prérequis imposés par le cahier des charges (vitesse de séparation des charges supérieure à la vitesse de recombinaison pour les transferts d'électron photoinduits, énergie stockée par l'état final au moins égale 2 eV). La structure des dyades a donc été pensée en recherchant une adéquation de tous les paramètres évoqués et deux édifices ont été retenus. Il s'agit de dyades bimétalliques formées par un complexe de ruthénium et un complexe d'osmium portant les fonctions d'ancrages pour la chimisorption à la surface du **TiO₂** (Figure 17).

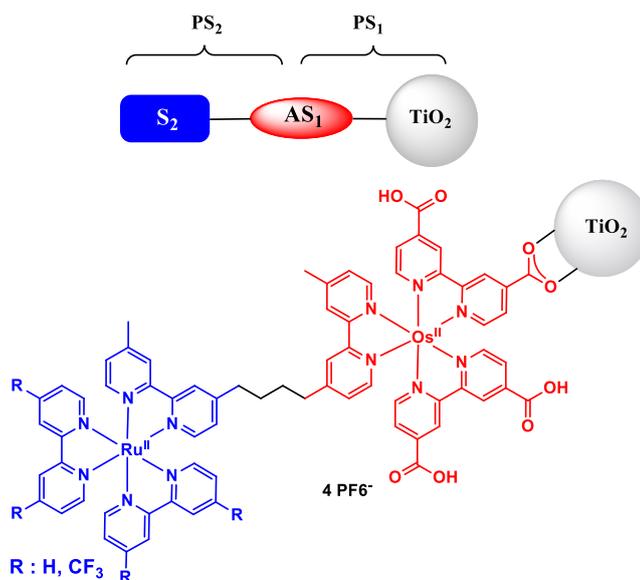


Figure 17 : Structures des deux triades hybrides **Ru-Os(dcbpy)-TiO₂** et **CF₃Ru-Os(dcbpy)-TiO₂** pour reproduire les fonctions clés du schéma en Z.

Le choix des constituants de ces architectures moléculaires a pu être fait suite aux travaux reportés sur l'utilisation de complexes d'osmium dans le domaine des DSSCs⁵⁴⁻⁵⁹ ainsi que ceux concernant les transferts d'électron photoinduits au sein de dyades bimétalliques **Ru(bpy)₃²⁺-Os(bpy)₃³⁺**⁶⁰⁻⁶⁵.

Le développement de sensibilisateurs de **TiO₂** pour les DSSCs fondés sur des complexes d'osmium a connu un fort engouement car la bande d'absorption de ces derniers s'étend jusqu'à 1000 nm^{54,56-59,66}. Cette couverture spectrale importante dans le proche infra-rouge s'explique par un fort couplage spin-orbite qui augmente le coefficient d'absorption de la transition de l'état fondamental singulet vers l'état ³MLCT ($\epsilon = 3000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 700 nm⁵⁵⁻⁵⁷). De nombreuses études d'absorption transitoire sur ce type de complexes chimisorbés à la surface du **TiO₂** ont été réalisées, afin de mesurer les cinétiques d'injection et de recombinaison des charges. A titre d'exemple, les mesures réalisées par Meyer *et al.*⁵⁴ et McCusket *et al.*⁵⁵ ont montré que le processus d'injection électronique des complexes d'osmium dans la bande de conduction du **TiO₂** est quantitatif et s'effectue en moins de 10 picosecondes pour conduire à l'état à charges séparées **Os^{III}-TiO₂⁻**, possédant une durée de vie de l'ordre de la microseconde (Figure 18).

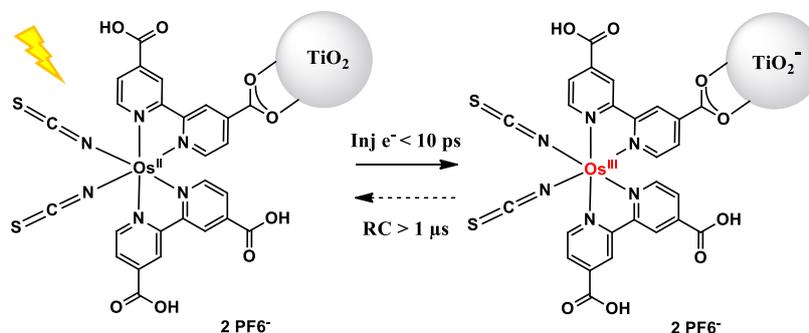


Figure 18 : Représentation du processus d'injection photoinduit du complexe d'osmium chimisorbé à la surface du **TiO₂**.

Ces résultats justifient complètement l'utilisation du complexe d'osmium trisbipyridine comme sensibilisateur **S₁**.

Concernant l'étude de dyades $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}\text{-Os}(\text{bpy})_3^{3+}$, les travaux réalisés par Balzani *et al.* montrent la pertinence d'attribuer le rôle du PS_2 à ce type de composés bimétalliques puisque le piégeage de l'état excité du complexe de ruthénium par un complexe d'osmium, préalablement oxydé, intervient quantitativement, en une centaine de picosecondes⁶⁰ (Figure 19).

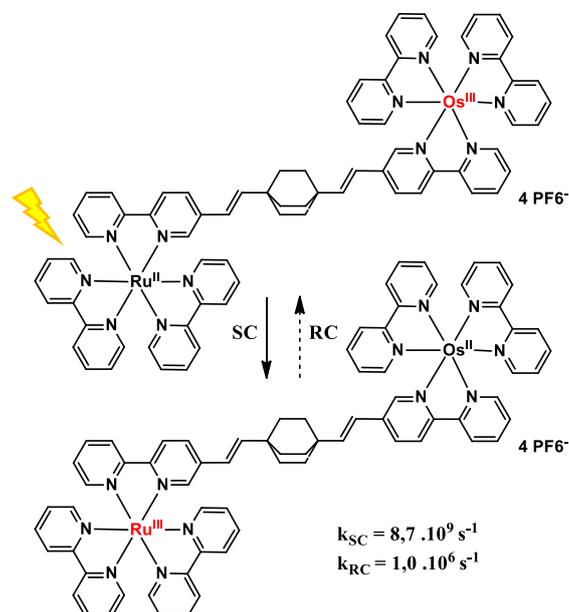


Figure 19 : Représentation de la structure chimique des dyades ruthénium-osmium étudiées par Balzani *et al.*⁶⁰.

L'état alors formé, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}\text{-Os}(\text{bpy})_3^{2+}$, retourne à son état initial avec une cinétique proche de la microseconde. Ces grandeurs mesurées adhèrent parfaitement à celles voulues par le cahier des charges pour l'élaboration d'un mime du Photosystème **II** naturel.

Le principe de fonctionnement de ces triades hybrides $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}\text{-Os}(\text{bpy})(\text{dcbpy})_2^{2+}\text{-TiO}_2$ et $\text{Ru}(\text{CF}_3\text{bpy})_2(\text{bpy})^{2+}\text{-Os}(\text{bpy})(\text{dcbpy})_2^{2+}$ (avec dcbpy pour le ligand 4,4'-dicarboxy bipyridine) a été brièvement évoqué dans l'introduction générale de ce chapitre. Aussi, afin de percevoir les subtilités de ce concept, nous nous proposons de donner un déroulement détaillé des opérations qui devront se succéder pour aboutir à la fonction du schéma en Z. Pour faciliter la lecture, les deux dyades seront respectivement identifiées par **Ru-Os(dcbpy)** et **CF₃Ru-Os(dcbpy)**. De plus, le principe de fonctionnement étant identique pour les deux édifices hybrides, par souci de concision il sera détaillé uniquement pour la dyade **Ru-Os(dcbpy)**.

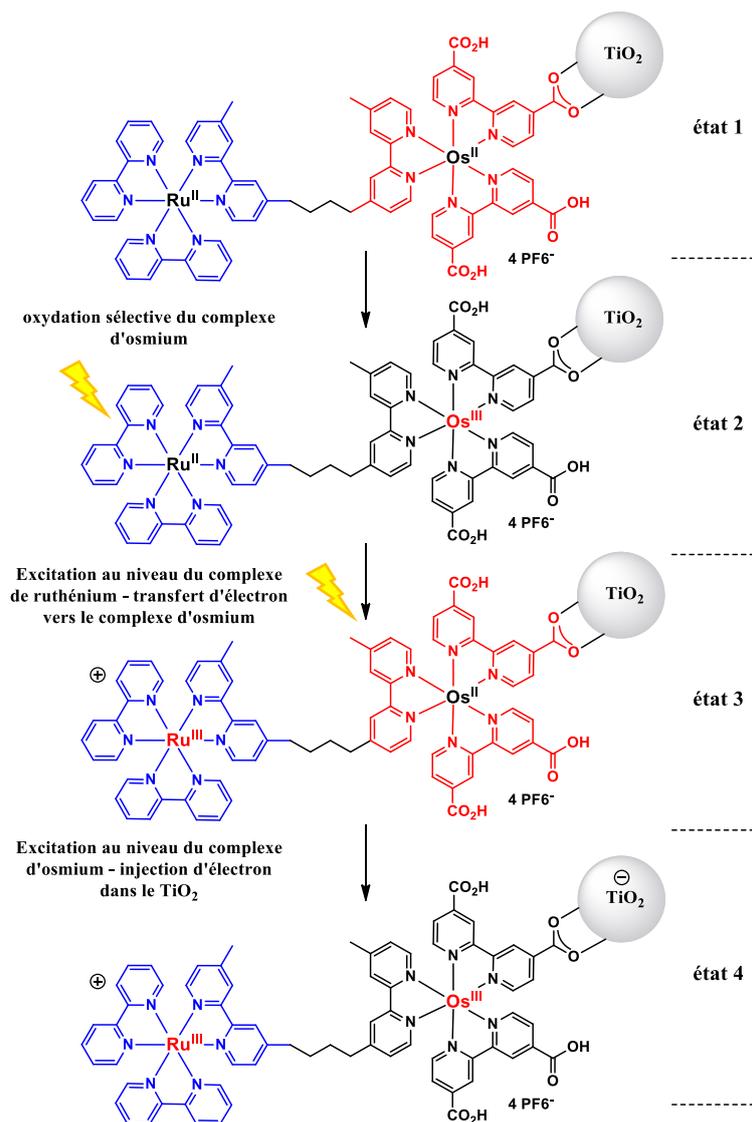


Figure 20 : Principe du fonctionnement de la dyade $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{II}}(\text{dcbpy})$ chimisorbée sur TiO_2 pour mimer le schéma en Z naturel.

Suite à la chimisorption de la dyade $\text{Ru-Os}(\text{dcbpy})$ sur le TiO_2 , il sera possible d'oxyder sélectivement et quantitativement le complexe d'osmium, avec un oxydant chimique^{60,63,65} ou par voie électrochimique⁶², pour donner naissance au PS_2 « actif » (état 2, Figure 20). Il est important de noter que désormais, le complexe d'osmium au degré d'oxydation III absorbe très peu à 450 nm^{60,67}. L'excitation du complexe de ruthénium à 450 nm devient donc sélective et engendrera un premier transfert d'électron photoinduit vers le complexe d'osmium (III) oxydé, régénérant ainsi l'état initial de ce dernier (état 3, Figure 20). Précisons que maintenant, c'est le complexe de ruthénium au degré d'oxydation III qui absorbe très peu à 450 nm^{60,67} et que la durée de vie conséquente de l'état $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Os}^{\text{II}}$ ³⁷ rendra alors envisageable l'excitation sélective du complexe d'osmium au degré d'oxydation II. La désexcitation de ce dernier devrait intervenir selon un processus d'injection électronique quantitatif dans la bande de conduction du TiO_2 car ultra-rapide^{54,55} (état 3 à 4, Figure 20). L'état à charges séparées finalement obtenu sera « $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Os}^{\text{III}}(\text{dcbpy})\text{-TiO}_2^-$ ». Il est composé d'un fort oxydant ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{\text{III}}$) et d'un réducteur significatif (TiO_2^-), et devrait posséder une durée de vie importante du fait de la grande distance entre les charges photo-produites et de la très forte enthalpie libre de recombinaison des charges ($\Delta G_{\text{rec}} \approx 2 \text{ eV}$) qui placera ce processus dans la

région inverse de Marcus. Un système **Ru-Os(dcbpy)-TiO₂** semble donc être thermodynamiquement et cinétiquement capable de fonctionner comme nous le souhaitons. La structure envisagée des dyades moléculaires inclue un lien butyle comme connecteur entre les deux complexes trisbipyridines de façon à limiter fortement la communication électronique entre ces derniers⁶⁸. Des groupements d'ancrage acides carboxyliques viennent fonctionnaliser les bipyridines du complexe d'osmium de manière à assurer un lien robuste et une forte interaction électronique avec le **TiO₂**. Comme nous l'avons laissé entendre, nous réaliseront la synthèse de deux dyades dont l'une inclura un complexe de ruthénium où les positions 4 et 4' des bipyridines ancillaires seront fonctionnalisées par des groupements trifluorométhyle (Figure 16). Cette modification augmente de manière significative le potentiel d'oxydation du complexe de ruthénium ($E_{Ox}(Ru^{III/II}) \sim 1,6 \text{ V vs. ECS}$)⁶⁹. Ce fort pouvoir oxydant peut-être expliqué par une diminution du caractère sigma donneur des bipyridines et une augmentation de leur caractère π accepteur suite à la stabilisation de leur LUMO par les groupements trifluorométhyle. Cette différence se répercutera sur l'énergie finale convertie, qui pourra atteindre 2,3 eV dans le cas de la triade hybride **CF₃Ru-Os(dcbpy)-TiO₂** (pour rappel, $\Delta E = E_{Ox}(S_2^+/S_2) - E_{CB}(TiO_2)$). Il est important de noter ici que le concept apporté par le schéma en Z prend tout son sens puisque ce complexe de ruthénium fluoré ne peut théoriquement pas injecter un électron dans la bande de conduction du **TiO₂**. En effet, le potentiel d'oxydation de l'état excité de ce complexe devrait se trouver aux alentours de -0,4 V vs. ECS^{15,70} ($= E_{Ox}(CF_3Ru^{III/II}) - E_{00}(CF_3Ru^*)$) en supposant un niveau d'énergie d'environ 2 eV pour l'état MLCT⁶⁹ ; l'enthalpie libre d'injection dans la bande de conduction du **TiO₂** est donc endergonique ($E_{CB}(TiO_2) = -0,7 \text{ V vs. ECS}$). L'utilisation de deux photons est donc une solution pertinente pour la génération d'un fort oxydant à la surface du **TiO₂**.

La suite de chapitre va porter, dans un premier temps, sur la synthèse des deux dyades **Ru-Os(dcbpy)** et **CF₃Ru-Os(dcbpy)**. Celles-ci seront ensuite caractérisées par spectroscopie d'absorption et d'émission, puis par électrochimie en solution et chimisorbées à la surface du **TiO₂**. Des mesures d'absorption transitoire seront finalement effectuées afin de conclure sur la capacité de ces dyades à reproduire les concepts du schéma en Z.

2. Synthèse des dyades **Ru-Os(dcbpy)** et **CF₃Ru-Os(dcbpy)**

La synthèse des dyades hétéro-métalliques a été envisagée à partir du ligand symétrique bisbipyridine, **bibpy** et des complexes **Ru(CF₃bpy)₂(Cl)₂**, **Ru(bpy)₂(Cl)₂** et **Os(dcebpy)₂(Cl)₂** (avec dcebpy pour le ligand 4,4'-dicarboxy-diethylesterbipyridine) (Schéma 11). La première réaction de coordination a concerné la formation des complexes de ruthénium puis ce dernier a été mis en présence du précurseur **Os(dcebpy)₂(Cl)₂** afin d'obtenir les dyades cibles après une dernière étape d'hydrolyse des groupements ester (Schéma 11).

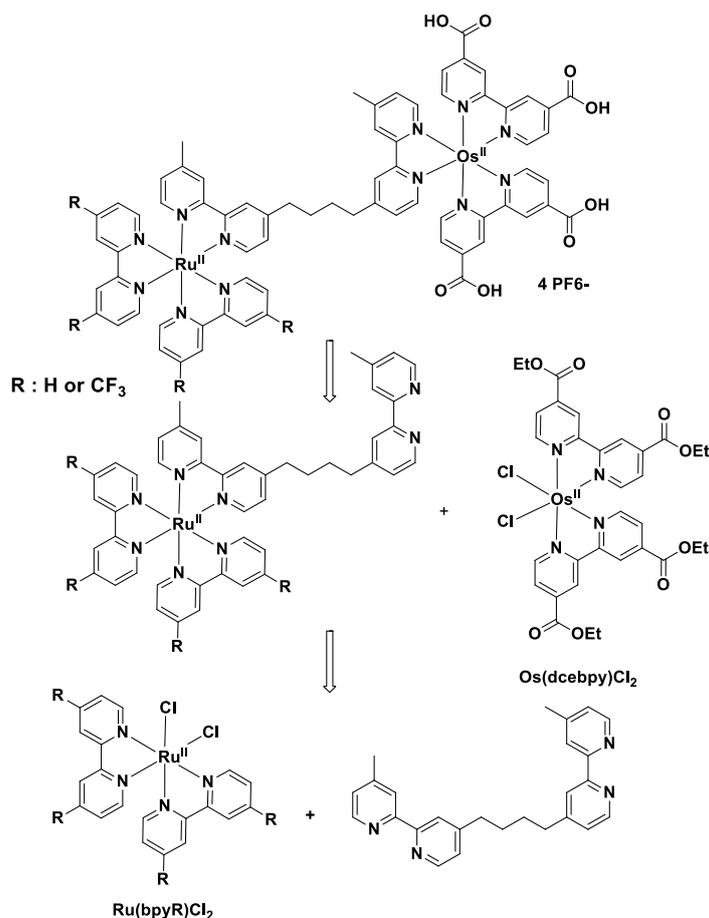


Schéma 11 : Rétrosynthèse des dyades **Ru-Os(dcbpy)** et **CF₃Ru-Os(dcbpy)**.

Le ligand connecteur des deux centres métalliques a été préparé dans les conditions décrites par Elliott *et al.*⁶⁸. Cette réaction consiste à faire réagir deux équivalents de 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine, préalablement traités par du diisopropylamide de lithium, sur le dérivé éthylène glycol di-*p*-tosylate (Schéma 12). Le ligand désiré est alors obtenu avec un rendement de 28 %.

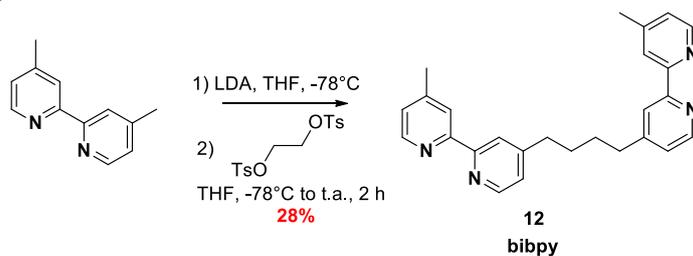


Schéma 12: Synthèse du ligand **bibpy 12**.

La synthèse de la bipyridine 4,4'-bis(trifluorométhyle)-2,2'-bipyridine a été effectuée par une réaction de Negishi selon le protocole décrit par Kamachi *et al.*⁶⁹, à partir de la 2-chloro-4-(trifluorométhyle)pyridine **13**, avec un rendement de 42 %.

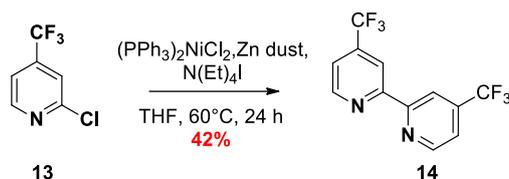


Schéma 13 : Formation de la 4,4'-bis(trifluorométhyle)-2,2'-bipyridine **14**.

Les deux complexes de ruthénium **Ru(bpy)₂(Cl)₂** et **Ru(CF₃bpy)₂(Cl)₂** ont été synthétisés à partir du sel de ruthénium (III) (RuCl₃·nH₂O) régulièrement employé pour ce type de réaction, réduit *in situ* par le DMF⁴⁷ (Schéma 14). Notons que la formation du complexe **Ru(CF₃bpy)₂(Cl)₂** est quantitative, certainement due à la diminution du pouvoir de coordination des bipyridines trifluorées, puisque seulement quelques traces de complexe de ruthénium trisbipyridine sont obtenues lors de cette réaction contrairement à celle de la formation du complexe **Ru(bpy)₂(Cl)₂**.

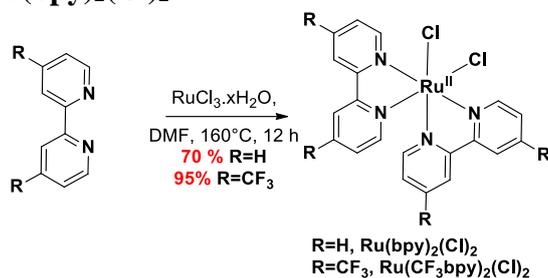


Schéma 14 : Synthèse des complexes **Ru(bpy)₂(Cl)₂** et **Ru(CF₃bpy)₂(Cl)₂**.

La formation du complexe d'osmium **Os(dcebpy)₂(Cl)₂** a été conduite selon une stratégie identique dans les conditions expérimentales décrites par Meyer *et al.*⁷¹ avec un rendement de 87 % (Schéma 15). La synthèse de la bipyridine **15** a été décrite dans le chapitre précédent (partie III). Il a été choisi de travailler avec les fonctions ester pour faciliter la purification des dyades sur gel de silice.

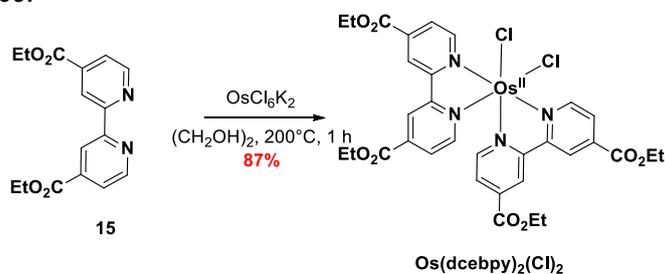


Schéma 15 : Obtention du complexe **Os(dcebpy)₂(Cl)₂**.

Consécutivement à la synthèse du complexe **Os(dcebpy)₂(Cl)₂**, il a été envisagé de former le complexe de référence **Os(dcbpy)₂(Mebpy)**. Ce dernier a pu être préparé par une première réaction de coordination en présence de la 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine suivi de l'hydrolyse des groupements ester en milieu acide avec un rendement global de 32 %⁷¹. Cet enchaînement de réaction a permis de se familiariser avec la synthèse de complexe d'osmium et la purification de ce type de composés qui sont fonctionnalisés par quatre groupements ester facilement hydrolysables.

L'étape suivante a consisté à former le complexe de ruthénium trisbipyridine à l'aide du ligand **bibpy** (Schéma 16). Contrairement aux conditions habituellement suivies pour ce type de réaction (incluant un mélange majoritairement constitué d'eau), la composition du milieu réactionnel a comporté une forte proportion d'éthanol. En effet, il est connu que lors de la synthèse d'édifices bimétalliques, où les différents complexes sont liés par un connecteur comportant plusieurs ligands, le complexe mono-nucléaire intermédiaire est bien souvent

obtenu avec de faible rendement. Une raison invoquée est sa forte solubilité dans les solvants polaires, favorisant ainsi une deuxième complexation⁶³. La forte teneur en éthanol permet de favoriser une solubilité significative du connecteur organique et limite la formation de produits bimétalliques homonucléaires.

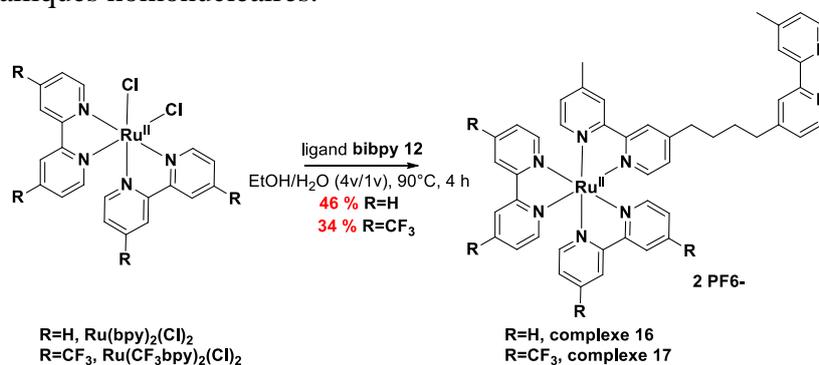


Schéma 16 : Formation des complexes 16 et 17.

La dernière étape de synthèse des dyades **Ru-Os(dcbpy)** et **CF₃Ru-Os(dcbpy)** est une réaction de complexation des composés 16 et 17 avec le complexe d'osmium, **Os(dcebpy)₂(Cl)₂**, suivie de l'hydrolyse acide des fonctions ester portées par les ligands ancillaires du complexe d'osmium. Les deux dyades ont pu être isolées sous forme de sels d'hexafluorophosphate avec des rendements similaires, d'environ 25 % (Schéma 17).

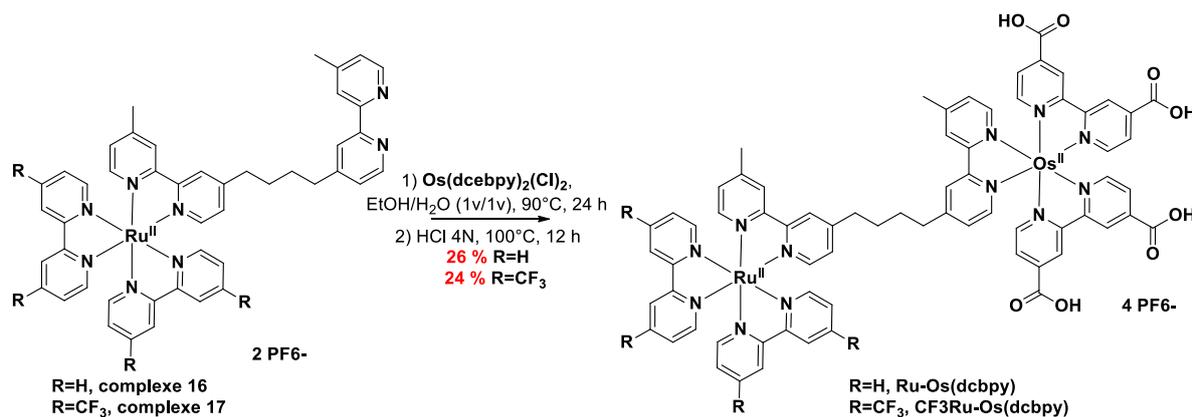


Schéma 17 : Synthèse des dyades **Ru-Os(dcbpy)** et **CF₃Ru-Os(dcbpy)**.

3. Caractérisation des dyades **Ru-Os(dcbpy)** et **CF₃Ru-Os(dcbpy)**

a) *Spectroscopie d'absorption*

Les spectres d'absorption des dyades **Ru-Os(dcebpy)**, **CF₃Ru-Os(dcbpy)** et des complexes de références **Ru(bpy)₃²⁺**, **Ru(CF₃bpy)₂(bpy)²⁺**, **Os(dcebpy)** (Figure 21) ont été enregistrés à 298 K, en solution dans l'acétonitrile (Figures 22 et 23). Notons que pour le complexe d'osmium **Os(dcbpy)** et la dyade **Ru-Os(dcbpy)**, les mesures spectroscopiques et électrochimique ont été réalisées sur leur précurseurs estérifiés afin de se prémunir d'éventuels problèmes de solubilité.

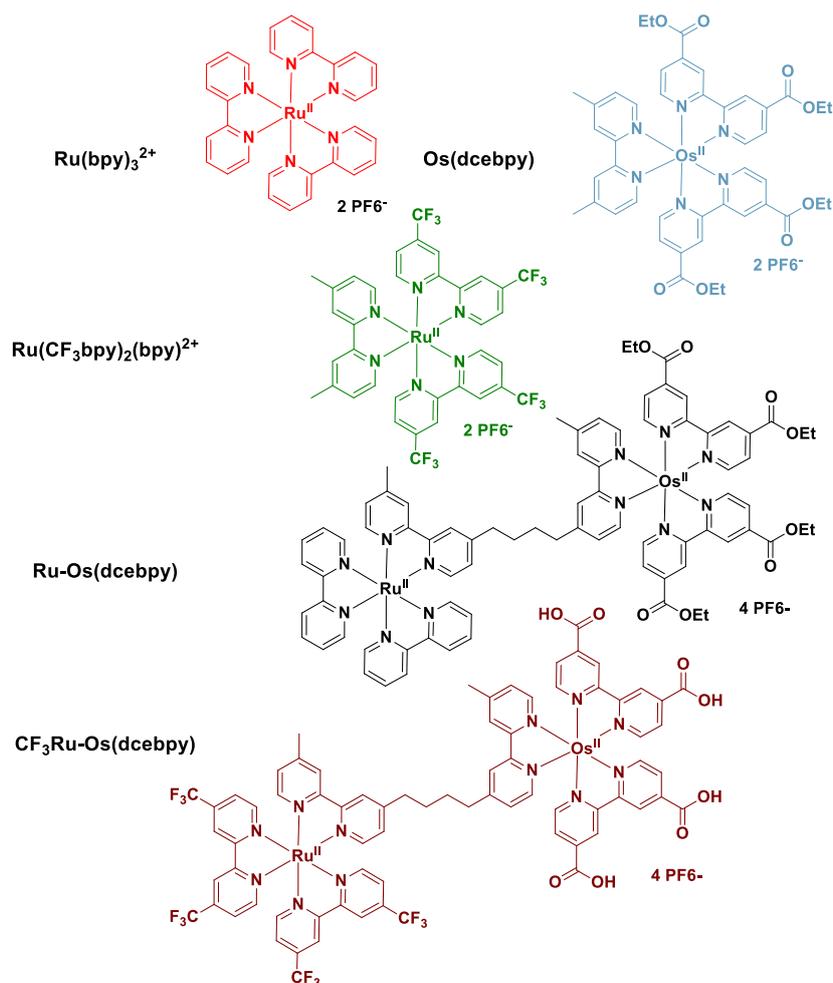


Figure 21 : Représentation des dyades **Ru-Os(dcebp)**, **CF₃Ru-Os(dcebp)** et des complexes de référence **Ru(bpy)₃²⁺**, **Ru(CF₃bpy)₂(bpy)²⁺** et **Os(dcebp)** utilisés pour les études spectroscopiques.

Les valeurs des maxima d'absorption, λ_{abs} et les coefficients d'extinction molaires, ϵ , des différents composés sont réunies dans les tableaux 4 et 5.

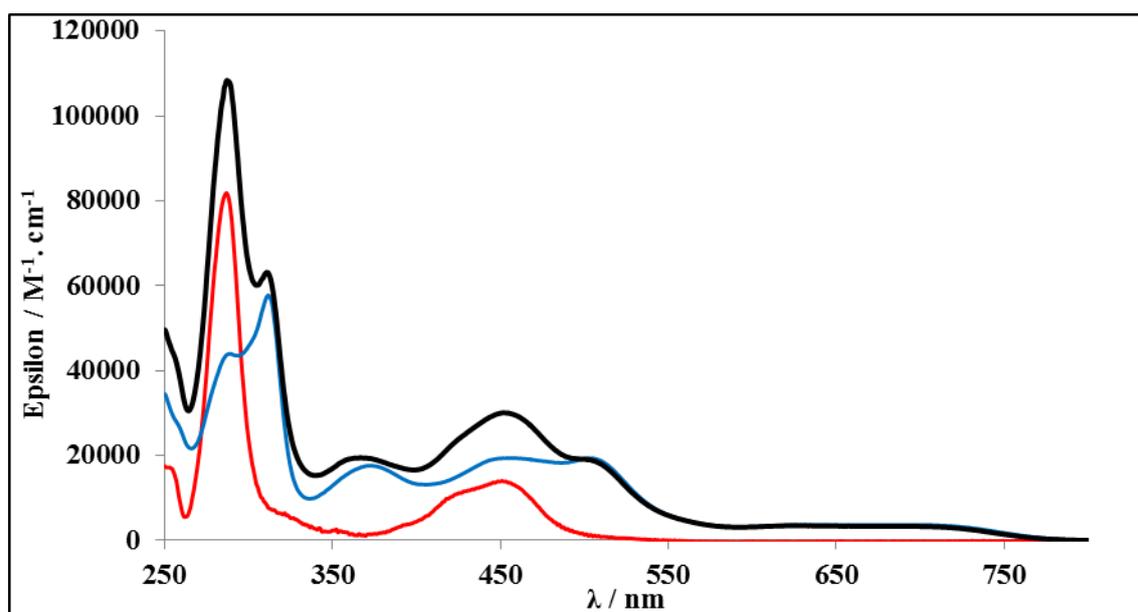


Figure 22 : Spectres d'absorption de la dyade **Ru-Os(dcebp)** en noir et des complexes de référence **Ru(bpy)₃²⁺** en rouge et **Os(dcebp)** en bleu, enregistrés dans l'acétonitrile à 298 K.

composé	Ru-Os(dcebpy)	Ru(bpy) ₃ ²⁺	Os(dcebpy)
$\lambda_{\text{abs}} / \epsilon$ (nm / M ⁻¹ .cm ⁻¹) en solution	287 / 10,8.10 ⁴ 311 / 6,3.10 ⁴ 365 / 1,9.10 ⁴ 453 / 3,0.10 ⁴ 629 / 3,5.10 ³ 690 / 3,3.10 ³	289 / 6,3 .10 ⁴ 451 / 1,3 .10 ⁴	289 / 4,4.10 ⁴ 312 / 5,8.10 ⁴ 372 / 1,8.10 ⁴ 455 / 1,9.10 ⁴ 502 / 1,9.10 ⁴ 691 / 3,9.10 ³
λ_{abs} (nm) sur TiO ₂	448 ; 504 ; 596 ; 704	/	/

Tableau 4 : Données spectroscopiques la dyade **Ru-Os(dcebpy)** et des complexes de référence **Ru(bpy)₃²⁺** et **Os(dcebpy)** en solution et chimisorbés sur TiO₂.

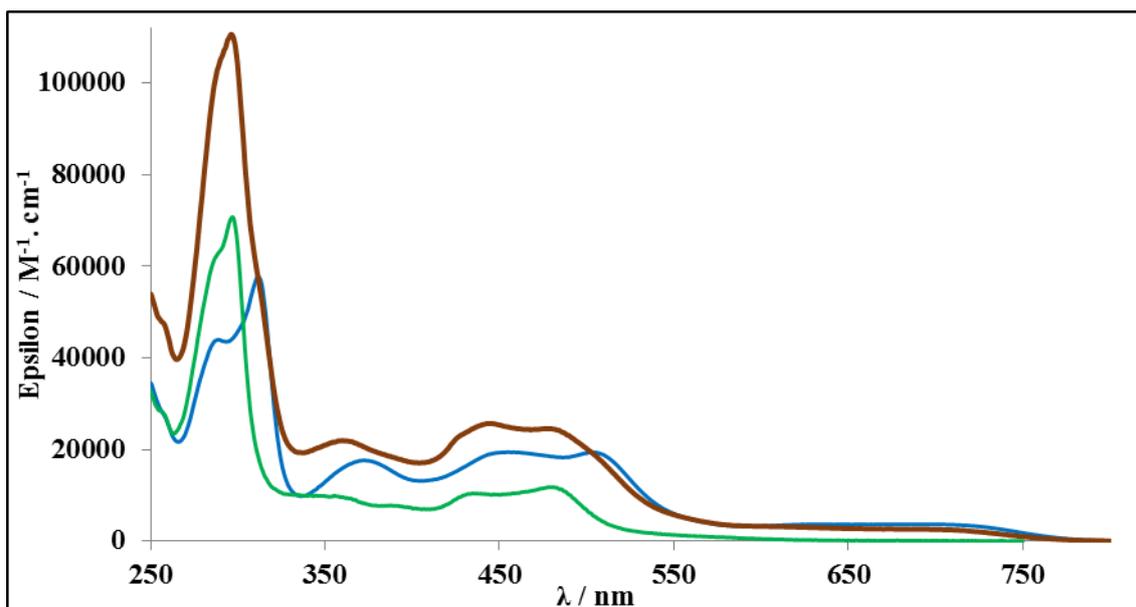


Figure 23 : Spectres d'absorption de la dyade **CF₃Ru-Os(dcbpy)** en marron et des composés de référence **Ru(CF₃bpy)₂(bpy)²⁺** en vert et **Os(dcebpy)** en bleu, enregistrés dans l'acétonitrile à 298 K.

composé	CF ₃ Ru-Os(dcbpy)	Ru(CF ₃ bpy) ₂ (bpy) ²⁺	Os(dcebpy)
$\lambda_{\text{abs}} / \epsilon$ (nm / M ⁻¹ .cm ⁻¹) en solution	298 / 11,0.10 ⁴ 362 / 2,9.10 ⁴ 442 / 2,6.10 ⁴ 482 / 2,4.10 ⁴ 691 / 3,6.10 ³	298 / 7,0 .10 ⁴ 436 / 1,0 .10 ⁴ 479 / 1,2 .10 ⁴	289 / 4,40.10 ⁴ 312 / 5,77.10 ⁴ 372 / 1,76.10 ⁴ 455 / 1,94.10 ⁴ 502 / 1,94.10 ⁴ 691 / 3,90.10 ³
λ_{abs} (nm) sur TiO ₂	445 ; 485 ; 602 ; 700	/	/

Tableau 5 : Données spectroscopiques la dyade **CF₃Ru-Os(dcbpy)** et des complexes de référence **Ru(CF₃bpy)₂(bpy)²⁺** et **Os(dcebpy)** en solution et chimisorbés sur TiO₂.

Les spectres d'absorption des dyades **Ru-Os(dcebpy)** et **CF₃Ru-Os(dcbpy)** sont la somme des signatures spectroscopiques des complexes de références correspondants (**Ru(bpy)₃²⁺** ou **Ru(CF₃bpy)₂(bpy)²⁺** et **Os(dcebpy)**). La faible interaction électronique entre les deux complexes, à l'état fondamental, est bien observée et est imputable au connecteur butyle⁶⁸. Les transitions π - π^* centrées sur les bipyridines du complexe d'osmium sont retrouvées à de plus grandes longueurs d'ondes (311 nm) que celles du complexe de ruthénium (287 nm). Ce décalage est expliqué par la présence des groupements ester au niveau des bipyridines ancillaires du complexe d'osmium, diminuant l'énergie des orbitales π^* de ces ligands⁷². Ces deux contributions donnent donc naissance à une large bande d'absorption comprise entre 270 et 320 nm pour la dyade **Ru-Os(dcebpy)**. Les transitions MLCT de chaque complexe

s'additionnent également au sein de cet édifice bimétallique et contribuent à une absorption significative entre 400 et 530 nm suivie de la transition direct $^3\text{MLCT}$, relative au complexe d'osmium (600 et 750 nm)^{56-59,66}.

Des conclusions identiques peuvent être tirées pour la dyade **CF₃Ru-Os(dcbpy)**. Cependant, un décalage bathochrome pour les transitions $\pi\text{-}\pi^*$ des bipyridines et la transition MLCT du complexe **Ru(CF₃bpy)₂(bpy)²⁺** est observé par rapport au complexe **Ru(bpy)₃²⁺**. Il résulte de la stabilisation des orbitales LUMO sur les bipyridines ancillaires par la présence des groupements trifluorométhyle.

Les spectres d'absorption des dyades **Ru-Os(dcbpy)**, **CF₃Ru-Os(dcbpy)** à la surface du **TiO₂** ont également été enregistrés, à 298 K (Figure 24).

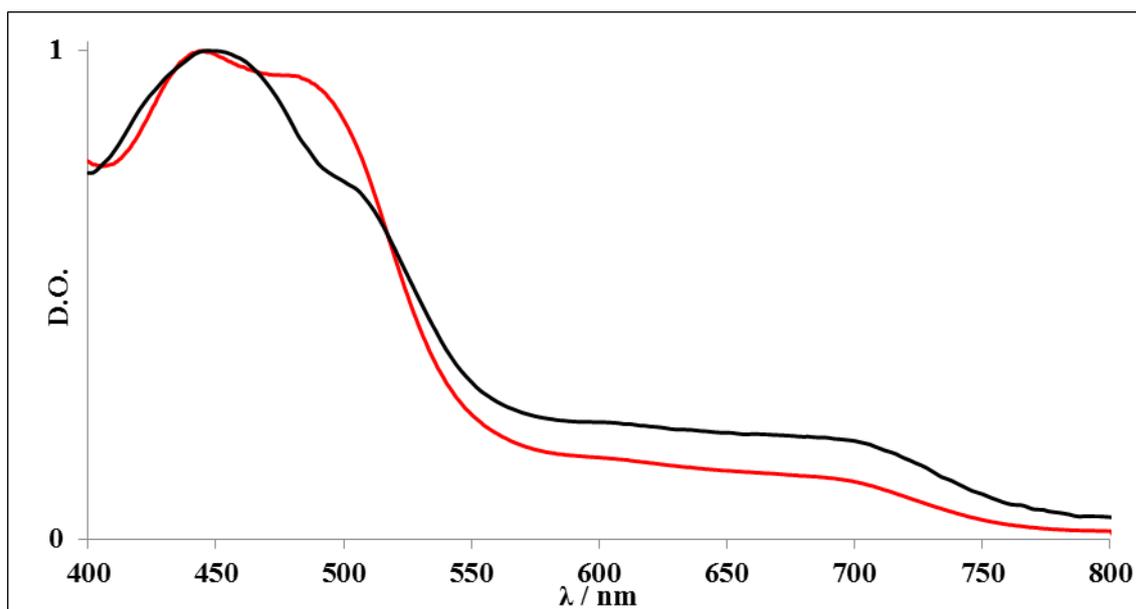


Figure 24 : Spectres d'absorption des dyades **Ru-Os(dcbpy)** en noir, **CF₃Ru-Os(dcbpy)** en rouge, chimisorbés sur **TiO₂** à 298 K.

Après immobilisation à la surface du **TiO₂**, les dyades bimétalliques présentent un spectre d'absorption similaire à celui enregistré en solution. Notons brièvement que la transition $^3\text{MLCT}$ imputable au complexe d'osmium, possède une densité optique significative (aux alentours de 0,15-0,2 unité de densité optique, D.O.) facilitant ainsi les études envisagées par spectroélectrochimie et absorption transitoire puisque le rapport signal/bruit sera suffisant pour une caractérisation aisée des produits formés.

b) Electrochimie

Le comportement électrochimique des dyades **Ru-Os(dcbpy)** et **CF₃Ru-Os(dcbpy)** a été évalué par voltampérométrie cyclique en solution dans les conditions suivantes :

- électrode de référence : électrode au calomel saturée (ECS)
- électrode de travail : électrode de platine
- contre électrode : fil en platine
- électrolyte support : **Bu₄NPF₆** à 0,10 M dans l'acétonitrile

En parallèle, les potentiels d'oxydation des composés immobilisés sur une électrode de **TiO₂** ont également été mesurés par voltampérométrie à impulsions différentielle en utilisant la

photoanode comme électrode de travail dans un montage conventionnel à trois électrodes décrit ci-avant.

Le voltampérogramme cyclique en solution est présenté sur la figure 25 et les potentiels d'oxydoréduction sont rassemblés dans le tableau 6.

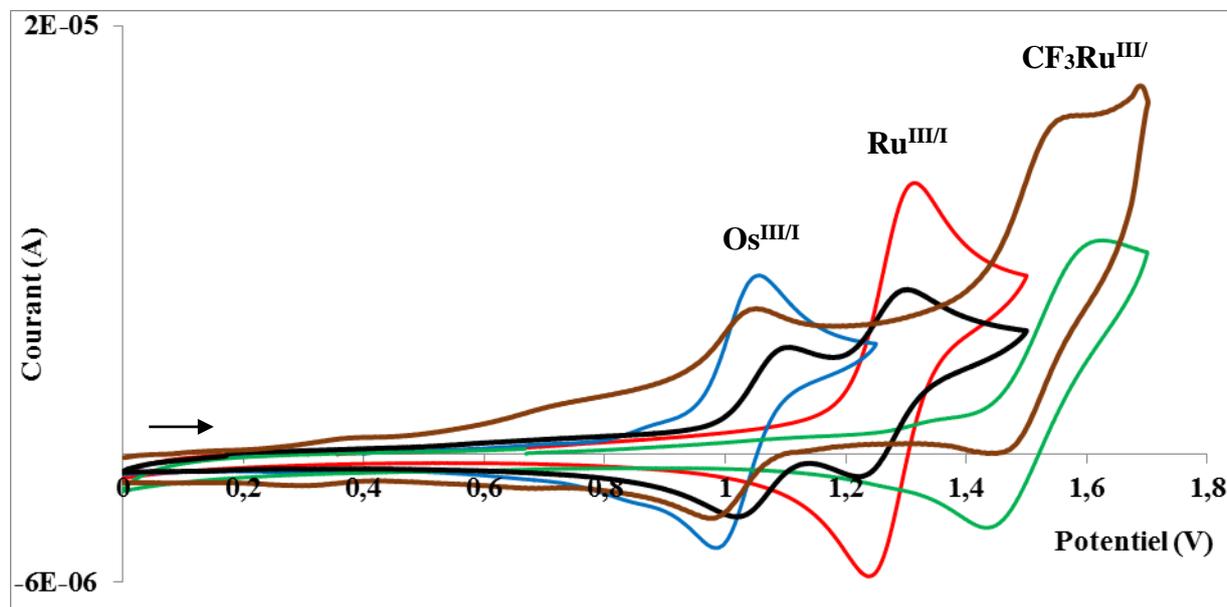


Figure 25 : Voltampérogramme des dyades **Ru-Os(dcebpy)** en noir, **CF₃Ru-Os(dcbpy)** en marron et des complexes de références **Ru(bpy)₃²⁺** en rouge, **Ru(CF₃bpy)₂(bpy)²⁺** en vert et **Os(dcebpy)** en bleu, enregistrés dans l'acétonitrile (v. balayage = 100 mV/s, par souci de clarté, uniquement la partie anodique du voltampérogramme est présentée).

Composé	E _{Ox1} Os ^{III/II}	E _{Ox2} Ru ^{III/II}	E _{Red1} Os ^{II/I}	E _{Red2} Os ^{I/0}	E _{Red3} Ru ^{II/I}	E _{Red4} Ru ^{I/0}
Ru-Os(dcebpy)	1,06	1,27	-1,02 ^b	-1,50 ^{b,c}	-1,29 ^b	-1,50 ^{b,c}
Ru-Os(dcbpy)-TiO₂	0,87	1,23	/	/	/	/
CF₃Ru-Os(dcebpy)	1,01	1,51	-1,13 ^b	-1,39	-0,91	-1,13 ^b
CF₃Ru-Os(dcbpy)-TiO₂	0,87	1,51	/	/	/	/
Os(dcebpy)	1,02	/	-1,18	-1,41	/	/
Ru(bpy)₃²⁺	/	1,28	/	/	-1,31	-1,52
Ru(CF₃bpy)₂(bpy)²⁺	/	1,53	/	/	-0,92	-1,14

^apotentiel de pic cathodique, ^bdéterminé par voltampérométrie à impulsions différentielles, ^cpic large englobant vraisemblablement deux processus de réduction

Tableau 6 : Données électrochimiques des dyades **Ru-Os(dcebpy)** et **CF₃Ru-Os(dcbpy)** et des complexes de références **Ru(bpy)₃²⁺**, **Ru(CF₃bpy)₂(bpy)²⁺**, **Os(dcebpy)** où les potentiels standards sont déterminés par rapport à l'ECS.

Les potentiels des complexes de référence **Ru(bpy)₃²⁺**, **Ru(CF₃bpy)₂(bpy)²⁺** et **Os(dcebpy)** sont en accord avec ceux relevés dans la littérature. Le processus d'oxydation du complexe d'osmium est retrouvé à ~0,9 V vs. ECS, celui du complexe **Ru(bpy)₃²⁺** aux alentours de 1,3 V vs. ECS et celui attribué au complexe **Ru(CF₃bpy)₂(bpy)²⁺** à 1,5 V vs. ECS. Sur la base de ces potentiels bien distincts, les voltampérogrammes des dyades **Ru-Os(dcebpy)** et **CF₃Ru-Os(dcbpy)** sont faciles à interpréter et confirment une faible interaction électronique, à l'état

fondamentale, entre les deux unités métalliques (Figure 25). Notons que la différence marquée entre le potentiel d'oxydation du complexe d'osmium et celui du complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ($\Delta E_{\text{ox}} = 360 \text{ mV}$) ainsi que celui du complexe $\text{Ru}(\text{CF}_3\text{bpy})_2(\text{bpy})^{2+}$ ($\Delta E_{\text{ox}} = 640 \text{ mV}$), assure une oxydation sélective du complexe $\text{Os}(\text{dcebpy})$ pour former les intermédiaires : $\text{Ru-Os}^{\text{III}}(\text{dcbpy})\text{-TiO}_2$ et $\text{CF}_3\text{Ru-Os}^{\text{III}}(\text{dcbpy})\text{-TiO}_2$.

Dans la partie cathodique, la réduction des ligands bipyridines s'effectue de manière séquentielle avec, en premier lieu pour la dyade $\text{Ru-Os}(\text{dcebpy})$, un processus localisé sur les ligands ancillaires du complexe d'osmium ($-1,02 \text{ V vs. ECS}$), fonctionnalisés par les groupements ester. Puis un second processus de réduction est attribué à une bipyridine du complexe du ruthénium ($-1,29 \text{ V vs. ECS}$). Il est ensuite difficile d'interpréter la troisième et dernière vague de réduction observée. En effet, cette dernière est large ($\sim -1,50 \text{ V vs. ECS}$) et semble renfermée deux processus qui peuvent être le résultat de la réduction d'un second ligand de chaque complexe. Concernant la dyade $\text{CF}_3\text{Ru-Os}(\text{dcbpy})$, la première réduction observée est centrée sur une bipyridine trifluorée du complexe de ruthénium à $-0,91 \text{ V vs. ECS}$, par analogie avec le complexe de référence. La deuxième vague de réduction à $-1,13 \text{ V vs. ECS}$ semble renfermée deux processus électroniques, ceux-ci sont attribués à la réduction de la seconde bipyridine trifluorée et à celle du ligand bipyridine ester du complexe d'osmium. Finalement, le processus de réduction de la deuxième bipyridine ester du complexe d'osmium est mesuré à $-1,39 \text{ V vs. ECS}$.

L'étude du comportement électrochimique des dyades chimisorbées sur TiO_2 apporte les mêmes informations que celle en solution, confirmant l'absence de nouvelles interactions électroniques au sein des systèmes hybrides $\text{Ru-Os}(\text{dcbpy}_2)\text{-TiO}_2$ et $\text{CF}_3\text{Ru-Os}(\text{dcbpy})\text{-TiO}_2$. Il est cependant intéressant de remarquer la différence du potentiel d'oxydation du complexe d'osmium en solution et immobilisé sur l'électrode de TiO_2 ($\Delta E_{\text{ox}} \sim 170 \text{ mV}$) indiquant une interaction électronique conséquente entre ces deux unités. Une telle diminution est fréquemment observée et s'explique par la grande avidité électronique du dioxyde de titane qui abaisse le pouvoir chélatant des bipyridines portant les fonctions d'ancrage².

c) Spectroélectrochimie

La triade hybride $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{II}}(\text{dcbpy}_2)\text{-TiO}_2$ a fait l'objet d'une expérience de spectroélectrochimie afin d'obtenir les spectres des états $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{III}}(\text{dcbpy}_2)\text{-TiO}_2$ puis $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Os}^{\text{III}}(\text{dcbpy}_2)^+\text{-TiO}_2$ qui nous aideront, par la suite, à caractériser l'évolution des systèmes lors des mesures d'absorption transitoires. De plus, cette expérience vérifie la sélectivité de l'oxydation du complexe d'osmium (Figures 26).

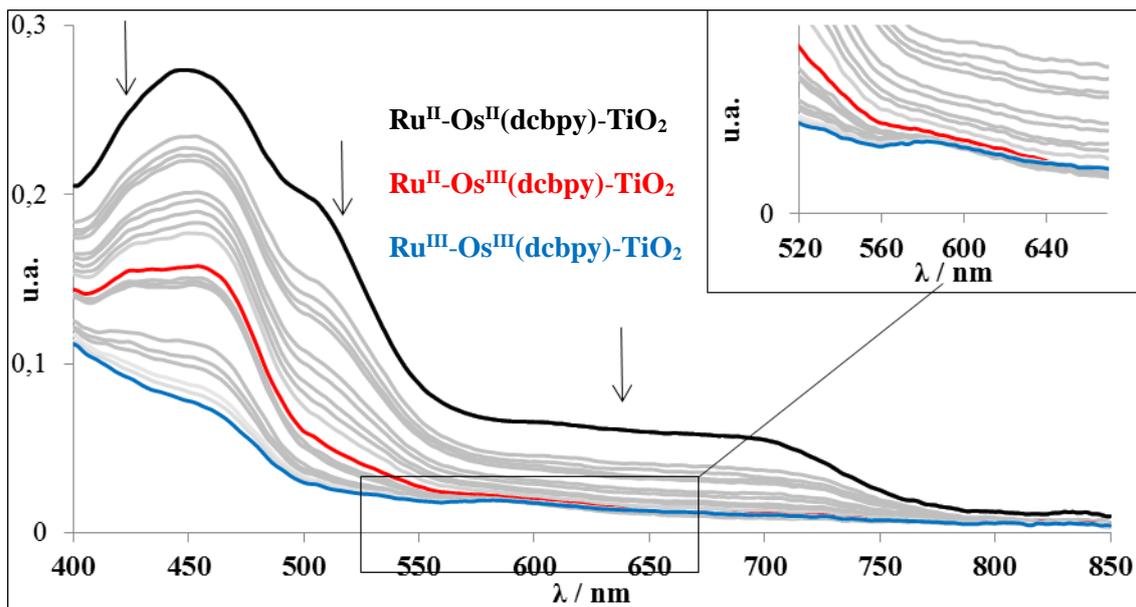


Figure 26 : Suivi de l'absorption de l'architecture **Ru-Os(dcbpy)-TiO₂** en fonction des potentiels imposés par rapport à l'ECS durant 240 secondes : 0 V (spectre noir - **Ru^{II}-Os^{II}(dcbpy)-TiO₂**), 1,2 V (spectre rouge - **Ru^{II}-Os^{III}(dcbpy)-TiO₂**), 1,4 V (spectre bleu - **Ru^{III}-Os^{III}(dcbpy)-TiO₂**) et les spectres intermédiaires en gris. La zone d'absorption comprise entre 520 et 670 nm a été agrandie en médaillon.

Nous avons suivi les changements d'absorption de la dyade **Ru-Os(dcbpy)₂** chimisorbée à la surface du **TiO₂** en imposant des potentiels croissants pendant un temps donné de 240 secondes, à l'aide de la cellule électrochimique précédemment utilisée pour les mesures sur électrode de **TiO₂**. L'absorption de la triade hybride **Ru^{II}-Os^{II}(dcbpy)-TiO₂** varie de façon importante au cours de l'expérience. L'imposition d'un potentiel de 0,9 V puis de 1,1 V induit l'oxydation progressive du complexe d'osmium (spectres gris entre les spectres noir et rouge, Figure 26), indifférenciable avec la disparition de sa transition ³MLCT entre 600 et 800 nm et une diminution de l'épaule à 520 nm. Le spectre d'absorption de l'espèce **Ru^{II}-Os^{III}(dcbpy)-TiO₂** peut alors être identifié (en rouge, Figure 26). L'oxydation du complexe de ruthénium se produit ensuite, lorsqu'un potentiel de 1,4 V est appliqué sur l'électrode de **TiO₂**. La diminution de l'absorption au niveau de sa MLCT est clairement observée et le spectre d'absorption caractéristique de l'espèce **Ru^{III}-Os^{III}(dcbpy)-TiO₂** peut donc être enregistré (en bleu, Figure 26). L'apparition d'une nouvelle transition, centrée à 584 nm, est visible sur ce dernier spectre et correspond à une bande d'absorption LMCT (Ligand-to-Metal Charge Transfer) du complexe d'osmium oxydé⁶⁰. Finalement, il est intéressant de noter qu'à l'échelle de temps de l'expérience, le retour à l'état initial **Ru^{II}-Os^{II}(dcbpy)-TiO₂** se fait sans dégradation du composé, indiquant une réversibilité du système avec une espèce **Ru^{III}-Os^{III}(dcbpy)-TiO₂** stable à l'état doublement oxydé. Ce dernier point permet de valider la fiabilité de ces spectres.

L'étude spectroélectrochimique de la triade hybride **CF₃Ru-Os(dcbpy)-TiO₂** devrait intervenir prochainement afin d'obtenir des signatures spectroscopiques des différents états du système lors de son oxydation progressive.

d) Spectroscopie d'émission

Dans un premier temps, le piégeage de l'état MLCT du complexe de ruthénium par le complexe d'osmium au sein des dyades **Ru-Os(dcbpy)** et **CF₃Ru-Os(dcbpy)** a pu être évalué qualitativement en solution (D.O. = 0,1), dans l'acétonitrile dégazé à 298 K.

Pour cela, les spectres d'émission de ces dernières ont été enregistrés dans deux conditions différentes : Premièrement, une excitation à la longueur d'onde de 450 nm qui engendre l'état MLCT des deux complexe (**Ru** et **Os(dcebpy)**) et deuxièmement, une excitation à la longueur d'onde de 629 nm qui permet de former sélectivement l'état MLCT du complexe d'osmium. Ces spectres ont pu être comparés aux spectres d'émission des références **Ru(bpy)₃²⁺** et **Ru(CF₃bpy)₂(bpy)²⁺** réalisés avec des solutions possédant une absorption deux fois moins importante que celle des dyades (Figure 27 et 28). En effet, les complexes de ruthénium de référence contribuent pour moitié à l'intensité des spectres d'absorption des dyades aux longueurs d'ondes choisies (Figure 22 et 23). De plus, les caractérisations optiques et électrochimiques ont confirmé l'absence d'interaction électronique entre les deux complexes, justifiant cette stratégie pour évaluer le taux de piégeage de l'état MLCT de chaque complexe.

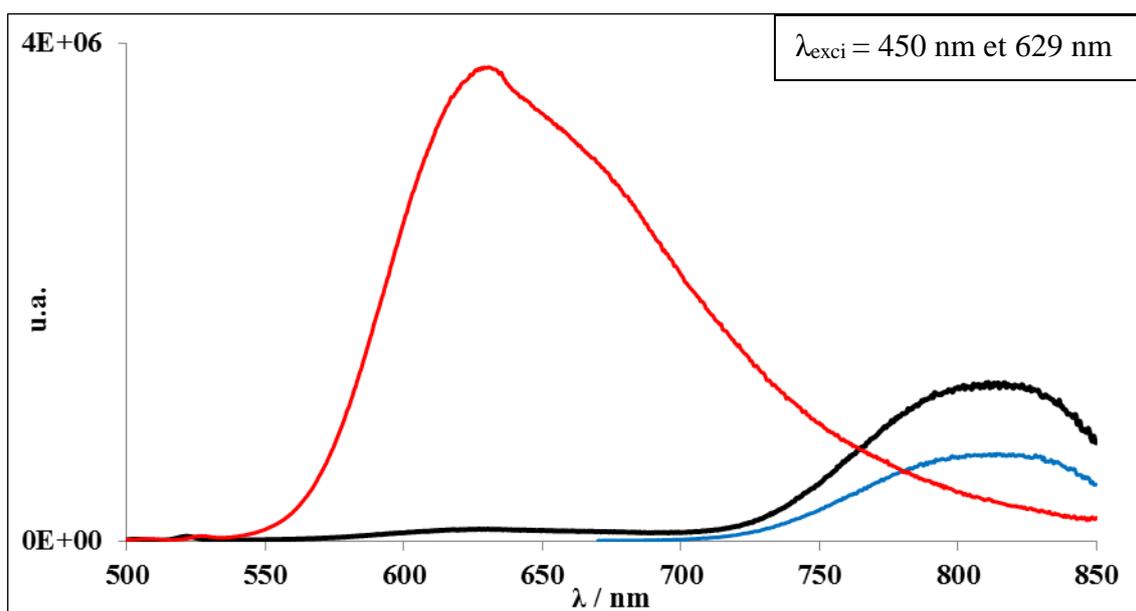


Figure 27 : Spectres d'émission de la dyade **Ru-Os(dcebpy)** en noir et des complexes de référence **Os(dcebpy)** en bleu et **Ru(bpy)₃²⁺** en rouge, enregistrés dans l'acétonitrile dégazée à 298 K.

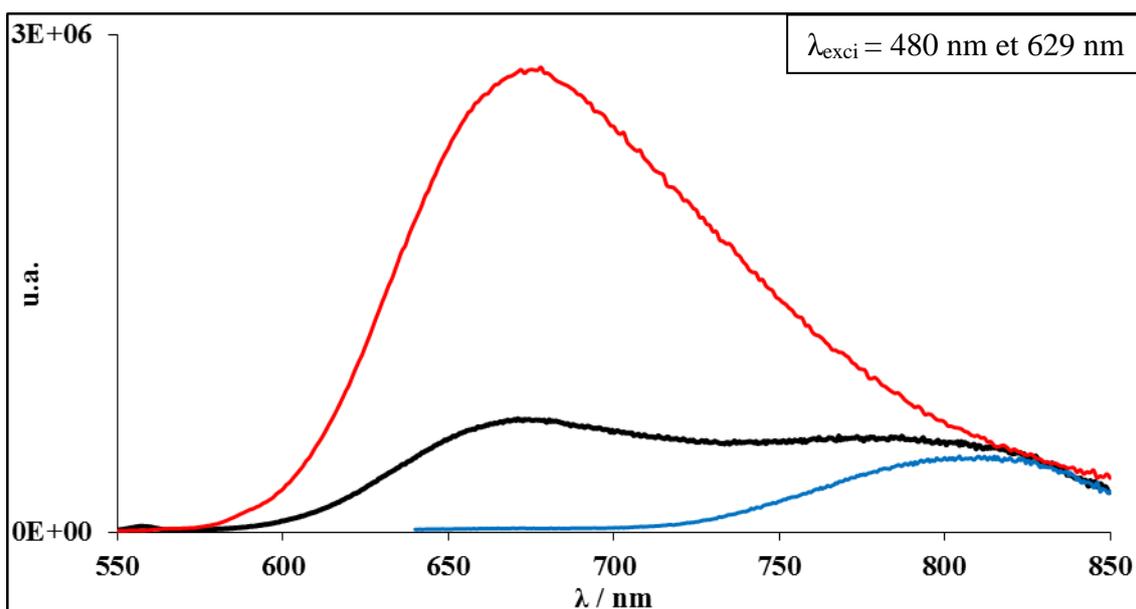


Figure 28 : Spectres d'émission de la dyade **CF₃Ru-Os(dcbpy)** en noir et des complexes de référence **Os(dcbpy)** en bleu et **Ru(CF₃bpy)₂(bpy)²⁺** en rouge, enregistrés dans l'acétonitrile dégazée à 298 K.

En solution, la luminescence des complexes de ruthénium est piégée au sein de chaque dyade. Le taux de piégeage apparaît quantitatif pour la dyade **Ru-Os(dcebpy)** et se situe aux alentours de 75 % pour la dyade **CF₃Ru-Os(dcbpy)**. Dans les deux cas, le transfert d'énergie reporté dans la littérature pour ce genre d'édifice^{60,61,63,65,66,73} est confirmé par l'augmentation de l'intensité de luminescence du complexe d'osmium comparée à la mesure réalisée en excitant sélectivement ce complexe à 629 nm au sein des dyades.

L'énergie du niveau ³MLCT du complexe de ruthénium **Ru(CF₃bpy)₂(bpy)²⁺** a été déterminée ($E(^3\text{MLCT}) = 1,96 \text{ eV}$) à partir du spectre d'émission du complexe, enregistré dans une matrice méthanol/éthanol à 77 K³⁶. À l'instar de complexe **Ru(bpy(CO₂Et)₂(bpy)²⁺** dans le chapitre précédent, nous retrouvons pour le complexe **Ru(CF₃bpy)₂(bpy)²⁺**, une stabilisation du niveau MLCT due à la présence des groupements électro-attracteurs (trifluorométhyle) puisque la valeur mesurée pour le complexe de référence **Ru(bpy)₃²⁺** est de 2,10 eV. L'énergie du niveau ³MLCT du complexe d'osmium **Os(dcbpy)** a elle aussi été déterminée ($E(^3\text{MLCT}) = 1,61 \text{ eV}$) à partir du spectre d'émission du complexe, enregistré dans une matrice méthanol/éthanol à 77 K⁶³.

Les enthalpies libres de séparation (ΔG°_{SC}) et de recombinaison (ΔG°_{RC}) des charges au sein des triades hybrides **Ru-Os(dcbpy)-TiO₂** et **CF₃Ru-Os(dcbpy)-TiO₂** ont pu alors être calculées à l'aide de l'équation de Rehm & Weller simplifiée, des potentiels rédox et des niveaux d'énergie des états excités mesurés.

Triade **Ru-Os(dcbpy)^{III}(-TiO₂)** : transfert d'électron vers le complexe d'osmium

$$\Delta G^{\circ}_{SC} = E_{Ox}(\text{Ru}^{\text{III/II}}) - [E(\text{Ru}^*) + E_{Ox}(\text{Os}^{\text{III/II}})] = -1,74 \text{ eV}$$

$$\Delta G^{\circ}_{RC} = E_{Ox}(\text{Os}^{\text{III/II}}) - E_{Ox}(\text{Ru}^{\text{III/II}}) = -0,36 \text{ eV}$$

Triade **CF₃Ru-Os(dcbpy)^{III}(-TiO₂)** : transfert d'électron vers le complexe d'osmium

$$\Delta G^{\circ}_{SC} = E_{Ox}(\text{CF}_3\text{Ru}^{\text{III/II}}) - [E(\text{CF}_3\text{Ru}^*) + E_{Ox}(\text{Os}^{\text{III/II}})] = -1,32 \text{ eV}$$

$$\Delta G^{\circ}_{RC} = E_{Ox}(\text{Os}^{\text{III/II}}) - E_{Ox}(\text{CF}_3\text{Ru}^{\text{III/II}}) = -0,64 \text{ eV}$$

Triade (Ru^{III-}) ou (CF₃Ru^{III-})-**Os(dcbpy)^{II}-TiO₂** : injection d'électron dans le semi-conducteur

$$\Delta G^{\circ}_{SC} = E_{Ox}(\text{Os}^{\text{III/II}}) - E(\text{Os}^*) + E_{BC}(\text{TiO}_2) = -0,04 \text{ eV}$$

$$\Delta G^{\circ}_{RC} = E_{Ox}(\text{Os}^{\text{III/II}}) - E_{BC}(\text{TiO}_2) = -1,57 \text{ eV}$$

La valeur des enthalpies libres nous donne la possibilité de tracer le diagramme énergétique de la triade **Ru-Os(dcbpy)-TiO₂** ainsi que celui de l'architecture **CF₃Ru-Os(dcbpy)-TiO₂** (Tableau 7 et 8).

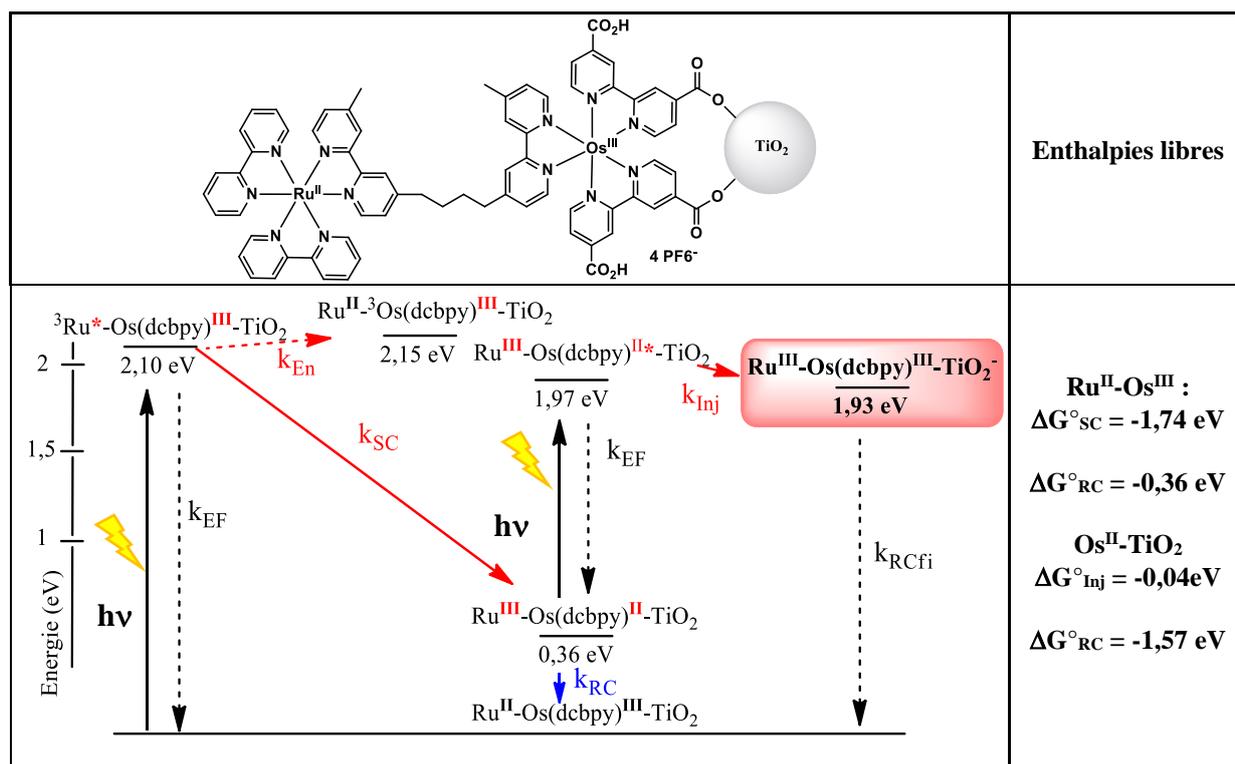


Tableau 7 : Diagramme énergétique des processus photoinduits de la triade **Ru-Os^{III}(dcbpy) -TiO₂**.

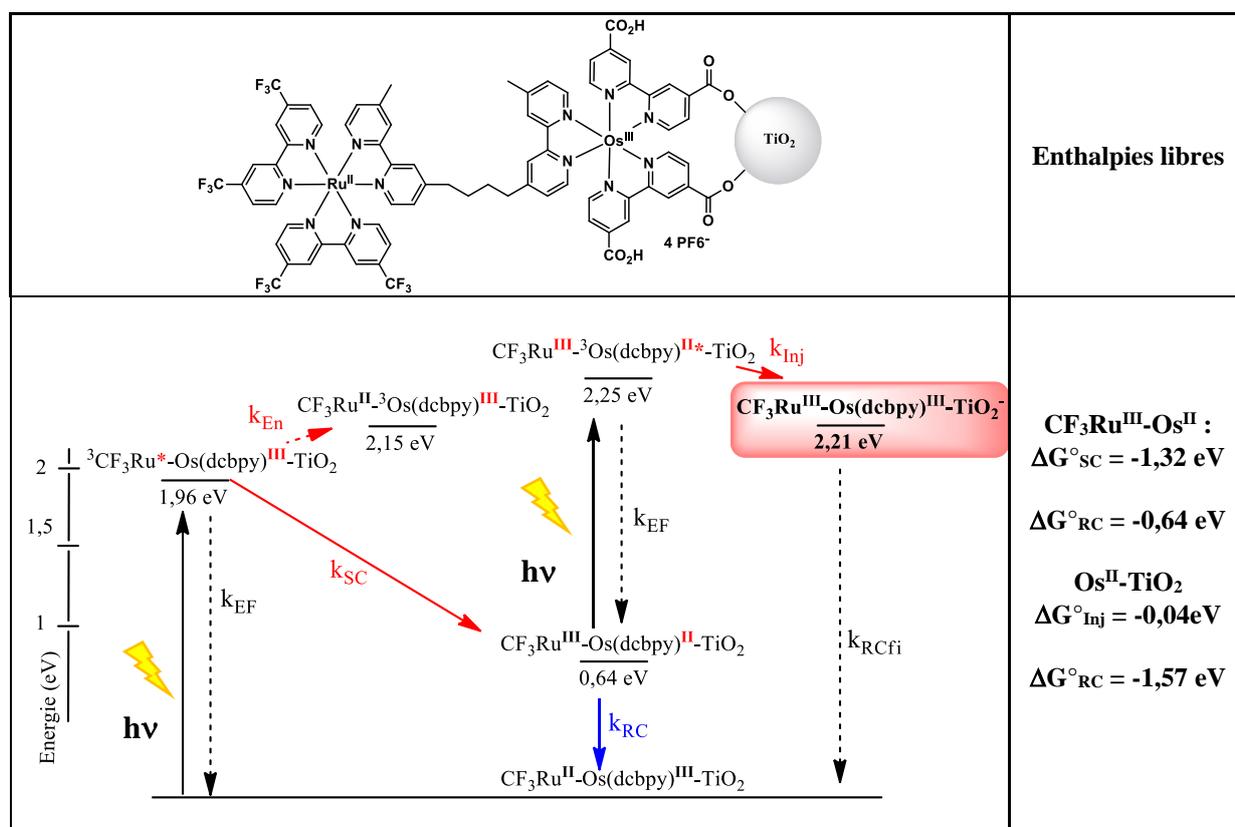


Tableau 8 : Diagramme énergétique des processus photoinduits de la triade **CF₃Ru-Os(dcbpy)^{III}-TiO₂**.

Les flèches rouges en trait continu représentent les processus photoinduits possibles au sein des triades, les flèches bleues caractérisent les processus de recombinaisons des charges

correspondantes. Les constantes k_{EF} et k_{RCfi} correspondent respectivement aux processus de phosphorescence et de recombinaison des charges des états excités et de l'état à charges séparées final. D'un point de vue thermodynamique, toutes les réactions de séparation photoinduite des charges sont autorisées au sein de chaque dyade (**Ru^{II}-Os^{III}**, **CF₃Ru^{II}-Os^{III}** et **Os^{II}-TiO₂**) avec une enthalpie très importante pour le transfert d'électron du complexe de ruthénium vers le complexe d'osmium oxydé : $\Delta G^{\circ}_{SC} = -1,74$ eV pour **Ru^{II}-Os^{III}** et $\Delta G^{\circ}_{SC} = -1,33$ eV pour **CF₃Ru^{II}-Os^{III}**. Il est important de noter que le transfert d'énergie entre les deux complexes métalliques est endergonique pour les deux dyades. Le processus d'injection électronique du complexe d'osmium dans la bande de conduction du **TiO₂** semble très peu favorable thermodynamiquement, cependant des complexes d'osmium présentant une force motrice d'injection similaire ont été testés au sein de DSSC et ont présentés une injection rapide et quantitative⁷⁴. Remarquons finalement que, comme nous l'avons indiqué, la triade hybride **CF₃Ru^{II}-Os(dcbpy)^{III}-TiO₂** permet de stocker une plus grande quantité d'énergie électrochimique dans l'état à charges séparées final qui est égale à 2,21 eV. Ces diagrammes nous indique que les deux dyades synthétisées sont thermodynamiquement capables de reproduire les principes du schéma en Z.

4. Conclusions

La deuxième partie de ce chapitre a porté sur la synthèse de dyades bimétalliques ruthénium-osmium en vue de reproduire les étapes clés du schéma en Z. Cette approche a été étudiée à l'aide de deux dyades, se différenciant par le complexe de ruthénium utilisé : une dyade incorpore un ruthénium trisbipyridines classique (**Rubpy₃²⁺**) et la seconde un complexe de ruthénium fonctionnalisé par des groupements trifluorométhyles afin d'obtenir un plus fort potentiel d'oxydation (**(CF₃bpy)₂Ru(bpy)**, Figure 17). Le principe de fonctionnement de ces complexes hétéronucléaires présente des différences notables par rapport à celui des tétrades hybrides développées. En effet, il repose sur les différences d'absorption entre les formes oxydées et à les états initiaux des complexes d'osmium et de ruthénium (Figure 20).

La synthèse de ces deux dyades a été réalisée avec succès, suivie des caractérisations spectroscopique et électrochimique usuelles. De plus, une étude par spectroélectrochimie a été menée sur la triade hybride **Ru^{II}-Os^{II}(dcbpy)-TiO₂** afin d'enregistrer les signatures spectroscopiques des états **Ru^{II}-Os^{III}(dcbpy) -TiO₂** et **Ru^{III}-Os^{III}(dcbpy) -TiO₂**. Les mesures d'absorption transitoire des édifices **Ru^{II}-Os^{II}(dcbpy) -TiO₂** et **CF₃Ru^{II}-Os^{III}(dcbpy) -TiO₂** sont actuellement en cours et seulement quelques résultats ont été obtenus pour le moment. En solution, la dyade **Ru^{II}-Os^{III}(dcbpy)**, où le complexe d'osmium a été oxydé sélectivement, montre un transfert d'électron du complexe de ruthénium vers le complexe d'osmium (III) similairement aux travaux reportés dans la littérature, suite à l'excitation sélective du complexe de ruthénium. Immobilisée sur **TiO₂**, cette même dyade présente un comportement totalement différent puisque seul un transfert d'énergie de l'unité ruthénium vers l'unité osmium (III) semble être observé dans le dichlorométhane. Lorsqu'un solvant plus polaire est utilisé (acétonitrile), le transfert d'électron se produit à nouveau, avec, malheureusement, un trop faible rendement quantique pour espérer réaliser une seconde excitation laser sur le complexe d'osmium au degré d'oxydation II nouvellement formé et voir l'état à charges séparées désiré : **Ru^{III}-Os^{III}(dcbpy) -TiO₂**. Ces résultats sont contradictoires avec les travaux publiés dans la littérature (Figure 19) et une étude approfondie est cours pour mieux comprendre ce phénomène.

La dyade **CF₃Ru^{II}-Os^{II}(dcbpy)** n'a pas encore été testé mais présente des propriétés qui pourraient remédier au transfert d'énergie précédemment observé. En effet, il a été observé

que la présence des bipyridines fluorées diminuait légèrement le niveau énergétique de l'état MLCT du complexe, limitant de ce fait la probabilité d'un éventuel transfert d'énergie.

Malgré des probabilités de succès élevées au vu de la littérature, les dyades bimétalliques de type ruthénium-osmium présentent des difficultés notables dans la reproduction conceptuelle du schéma en Z. Il apparaît clair que les mesures d'absorption transitoires vont se montrer très importante dans la compréhension des phénomènes photoinduits mis en jeu. Toutefois, l'étude de la dyade **CF₃Ru^{II}-Os(dcbpy)^{II}** deviens encore plus pertinente pour envisager un éventuel succès de l'objectif visé.

IV. Références

- (1) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- (2) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595.
- (3) Li, L.-L.; Diau, E. W.-G. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 291.
- (4) Kim, B. G.; Chung, K.; Kim, J. *Chemistry* **2013**, *19*, 5220.
- (5) Durrant, J. R.; Haque, S. A.; Palomares, E. *Chem. Commun.* **2006**, 3279.
- (6) Meyer, G. J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6852.
- (7) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 269.
- (8) Ardo, S.; Meyer, G. J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 115.
- (9) Tachibana, Y.; Vayssieres, L.; Durrant, J. R. *Nat. Photon.* **2012**, *6*, 511.
- (10) Barber, J.; Tran, P. D. *Journal of the Royal Society, Interface / the Royal Society* **2013**, *10*, 20120984.
- (11) Kothe, T.; Plumere, N.; Badura, A.; Nowaczyk, M. M.; Guschin, D. A.; Rogner, M.; Schuhmann, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 14233.
- (12) Zhou, P.; Yu, J.; Jaroniec, M. *Adv. Mater.* **2014**, DOI: 10.1002/adma.201400288.
- (13) Karlsson, S.; Boixel, J.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Becker, H.-C.; Odobel, F.; Hammarström, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17977.
- (14) Karlsson, S.; Boixel, J.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Becker, H.-C.; Odobel, F.; Hammarstrom, L. *Faraday Discuss.* **2012**, *155*, 233.
- (15) Rehm, D.; Weller, A. *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259.
- (16) Balzani, V.; Bolletta, F.; Gandolfi, M.; Maestri, M. In *Organic Chemistry and Theory*; Springer Berlin Heidelberg: Topics in Current Chemistry, 1978; Vol. 75, p 1.
- (17) Balzani, V.; Bergamini, G.; Campagna, S.; Puntoriero, F. In *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds : Overview and General Concepts*; Balzani, V., Campagna, S., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: 2007; Vol. 280, p 1.
- (18) Balzani, V. *Electron Transfer in Chemistry* **2008**, WILEY.
- (19) Bonhôte, P.; Moser, J.-E.; Humphry-Baker, R.; Vlachopoulos, N.; Zakeeruddin, S. M.; Walder, L.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1324.
- (20) Marcus, R. A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, *15*, 155.
- (21) Marcus, R. A.; Sutin, N. *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, *811*, 265.
- (22) O'Regan, B.; Gratzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- (23) 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.
- (24) Liu, Y.; Lin, H.; Dy, J. T.; Tamaki, K.; Nakazaki, J.; Nakayama, D.; Uchida, S.; Kubo, T.; Segawa, H. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4010.
- (25) 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.
- (26) di Nunzio, M. R.; Cohen, B.; Pandey, S.; Hayse, S.; Piani, G.; Douhal, A. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 11365.
- (27) Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; CurchodBasile, F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; NazeeruddinMd, K.; Grätzel, M. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 242.
- (28) Wang, C.-L.; Hu, J.-Y.; Wu, C.-H.; Kuo, H.-H.; Chang, Y.-C.; Lan, Z.-J.; Wu, H.-P.; Wei-Guang Diau, E.; Lin, C.-Y. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1392.
- (29) L. Anderson, H. *Chem. Commun.* **1999**, 2323.
- (30) Lin, C.-Y.; Lo, C.-F.; Luo, L.; Lu, H.-P.; Hung, C.-S.; Diau, E. W.-G. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *113*, 755.
- (31) Chang, C.-W.; Luo, L.; Chou, C.-K.; Lo, C.-F.; Lin, C.-Y.; Hung, C.-S.; Lee, Y.-P.; Diau, E. W.-G. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11524.
- (32) Imahori, H.; Kang, S.; Hayashi, H.; Haruta, M.; Kurata, H.; Isoda, S.; Canton, S. E.; Infahsaeng, Y.; Kathiravan, A.; Pascher, T. r.; Chábera, P.; Yartsev, A. P.; Sundström, V. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *115*, 3679.
- (33) Hart, A. S.; Kc, C. B.; Gobeze, H. B.; Sequeira, L. R.; D'Souza, F. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 5314.
- (34) Ye, S.; Kathiravan, A.; Hayashi, H.; Tong, Y.; Infahsaeng, Y.; Chabera, P.; Pascher, T.; Yartsev, A. P.; Isoda, S.; Imahori, H.; Sundström, V. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 6066.
- (35) Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; von Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85.

- (36) Campagna, S.; Puntoriero, F.; Nastasi, F.; Bergamini, G.; Balzani, V. In *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Ruthenium*; Balzani, V., Campagna, S., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: 2007; Vol. 280, p 117.
- (37) Lomoth, R.; Häupl, T.; Johansson, O.; Hammarström, L. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 102.
- (38) Meylemans, H. A.; Hewitt, J. T.; Abdelhaq, M.; Vallett, P. J.; Damrauer, N. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11464.
- (39) Bakar, M. B.; Oelgemöller, M.; Senge, M. O. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 7064.
- (40) Barton, M. T.; Rowley, N. M.; Ashton, P. R.; Jones, C. J.; Spencer, N.; Tolley, M. S.; Yellowlees, L. J. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 555.
- (41) Meylemans, H. A.; Lei, C.-F.; Damrauer, N. H. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4060.
- (42) Berg, Katja E.; Tran, A.; Raymond, Mary K.; Abrahamsson, M.; Wolny, J.; Redon, S.; Andersson, M.; Sun, L.; Styring, S.; Hammarström, L.; Toftlund, H.; Åkermark, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 1019.
- (43) Klein, C.; Baranoff, E.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 6161.
- (44) Li, J.; Guo, L. R.; Gao, W.; Xia, X. H.; Zheng, L. M. *Chem Commun* **2009**, *28*, 7545.
- (45) Nolde, F.; Pisula, W.; Müller, S.; Kohl, C.; Müllen, K. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3715.
- (46) López-Ogalla, J.; Saiz, G.; Palomo, F. E. *Org. Process Rev. Dev.* **2012**, *17*, 120.
- (47) Baron, A.; Herrero, C.; Quaranta, A.; Charlot, M.-F.; Leibl, W.; Vauzeilles, B.; Aukaaloo, A. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11011.
- (48) Giraud, F.; Loge, C.; Pagniez, F.; Crepin, D.; Barres, S.; Picot, C.; Le Pape, P.; Le Borgne, M. *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* **2009**, *24*, 1067.
- (49) Tzirakis, M. D.; Orfanopoulos, M. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 873.
- (50) McCall, K. L.; Jennings, J. R.; Wang, H.; Morandeira, A.; Peter, L. M.; Durrant, J. R.; Yellowlees, L. J.; Robertson, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 589.
- (51) White, V. A.; Johnstone, R. D. L.; McCall, K. L.; Long, N. J.; Slawin, A. M. Z.; Robertson, N. *Dalton Trans.* **2007**, 2942.
- (52) Ballardini, R.; Credi, A.; Gandolfi, M. T.; Giansante, C.; Marconi, G.; Silvi, S.; Venturi, M. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1072.
- (53) Andersson, M.; Linke, M.; Chambron, J.-C.; Davidsson, J.; Heitz, V.; Hammarström, L.; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4347.
- (54) Alebbi, M.; Bignozzi, C. A.; Heimer, T. A.; Hasselmann, G. M.; Meyer, G. J. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7577.
- (55) Kuciauskas, D.; Monat, J. E.; Villahermosa, R.; Gray, H. B.; Lewis, N. S.; McCusker, J. K. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9347.
- (56) Altobello, S.; Argazzi, R.; Caramori, S.; Contado, C.; Da Fré, S.; Rubino, P.; Choné, C.; Larramona, G.; Bignozzi, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15342.
- (57) Verma, S.; Kar, P.; Das, A.; Palit, D. K.; Ghosh, H. N. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 611.
- (58) Kinoshita, T.; Fujisawa, J.-i.; Nakazaki, J.; Uchida, S.; Kubo, T.; Segawa, H. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 394.
- (59) Wu, K.-L.; Ho, S.-T.; Chou, C.-C.; Chang, Y.-C.; Pan, H.-A.; Chi, Y.; Chou, P.-T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5642.
- (60) De Cola, L.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Flamigni, L.; Belser, P.; von Zelewsky, A.; Frank, M.; Voegtle, F. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5228.
- (61) Vögtle, F.; Frank, M.; Belser, P.; von Zelewsky, A.; Balzani, V.; De Cola, L.; Barigelletti, F.; Flamigni, L.; Nieger, M. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1993**, *32*, 1643.
- (62) Hossain, M. D.; Haga, M.-a.; Monjushiro, H.; Gholamkhash, B.; Nozaki, K.; Ohno, T. *Chem. Lett.* **1997**, *26*, 573.
- (63) De Cola, L.; Belser, P. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 301.
- (64) Haider, J. M.; Chavarot, M.; Weidner, S.; Sadler, I.; Williams, R. M.; De Cola, L.; Pikramenou, Z. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3912.
- (65) Venturi, M.; Marchioni, F.; Ferrer Ribera, B.; Balzani, V.; Opris, D. M.; Schlüter, A. D. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 229.
- (66) Kumaresan, D.; Shankar, K.; Vaidya, S.; Schmehl, R. In *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II*; Balzani, V., Campagna, S., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: 2007; Vol. 281, p 101.
- (67) Bryant, G.; Fergusson, J. *Aust. J. Chem.* **1971**, *24*, 275.
- (68) Ferrere, S.; Elliott, C. M. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5818.
- (69) Furue, M.; Maruyama, K.; Oguni, T.; Naiki, M.; Kamachi, M. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3792.

- (70) Ceroni, P. e. *The Exploration of Supramolecular Systems and Nanostructures by Photochemical Techniques* **2012**, Chapt. 2, Springer.
- (71) Kent, C. A.; Liu, D.; Ma, L.; Papanikolas, J. M.; Meyer, T. J.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12940.
- (72) Abrahamsson, M. L. A.; Baudin, H. B.; Tran, A.; Philouze, C.; Berg, K. E.; Raymond-Johansson, M. K.; Sun, L.; Åkermark, B.; Styring, S.; Hammarström, L. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1534.
- (73) Sauvage, J. P.; Collin, J. P.; Chambron, J. C.; Guillerez, S.; Coudret, C.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; De Cola, L.; Flamigni, L. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 993.
- (74) Sauvée, G.; Cass, M. E.; Coia, G.; Doig, S. J.; Lauerma n, I.; Pomykal, K. E.; Lewis, N. S. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6821.

Chapitre IV : Développement de nouveaux colorants dicétopyrrolopyrroles pour les pDSSC

I. Introduction sur les cellules photovoltaïques

Lors des deux premiers chapitres, nous avons cherché à convertir l'énergie lumineuse en énergie électrochimique à l'aide d'un concept innovant, fondé sur les principes du schéma en Z naturel. Dans la partie qui va suivre, nous allons nous focaliser sur la conversion de l'énergie solaire directement en électricité par les cellules photovoltaïques hybrides à colorants de type p, pDSSC (*p-type Dye-Sensitized Solar Cell*).

L'électricité est un des principaux vecteurs énergétique de l'Homme. Actuellement, sa production repose majoritairement sur la combustion d'énergies fossiles avec pour conséquences, de graves impacts environnementaux. La nécessité de produire de l'électricité à partir de ressources propres s'impose donc de façon urgente. De plus, ce besoin est également renforcé par l'appauvrissement continu de nos réserves en énergies fossiles¹.

La transformation de l'énergie solaire en énergie électrique mise en œuvre dans les cellules photovoltaïques est fondée sur l'« effet photoélectrique ». Ce phénomène, découvert par le physicien français Edmond Becquerel en 1839 et élucidé par Albert Einstein en 1905², repose sur la génération de charges électriques/paires « électron-trou » suite à l'excitation photonique d'un matériau semi-conducteur. Ces charges peuvent alors diffuser vers un circuit extérieur et produire un courant électrique. L'usage de semi-conducteurs a permis de développer ce processus grâce à leur capacité à exalter la diffusion des charges photo-produites avant la recombinaison de celles-ci, contrairement aux matériaux conducteurs. Les principes fondamentaux de la physique des semi-conducteurs reposent sur la théorie quantique des solides cristallins et sur la statistique de Fermi-Dirac³. Brièvement, un semi-conducteur est un matériau dont la concentration en charges libres est très faible par rapport aux métaux. Il se caractérise par son énergie de bande interdite (Eg, *band-gap*) représentant la différence entre les niveaux des bandes de valence (BV) et de conduction (BC) du matériau (Équation 1). A l'équilibre, les électrons possèdent une énergie correspondante à des états situés dans la BV et sont dits « liés ». L'absorption d'un photon, énergétiquement supérieur au Eg du matériau, peut alors provoquer le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Il en résulte l'apparition d'une conductivité due au mouvement des électrons dans la bande de conduction (dite de type n) et des lacunes électroniques dans la bande de valence (dite de type p).

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

Équation 1

À ce jour, les cellules photovoltaïques les plus performantes et les plus répandues sont celles constituées par deux couches de semi-conducteurs de silicium dopées *p* et *n*, disposées entre deux électrodes. Développé depuis les années cinquante⁴, ce type de cellules représente actuellement 80 % de la production annuelle de panneaux photovoltaïques, affichant des rendements de photo-conversion de 15 % en moyenne et jusqu'à 25 % avec du silicium monocristallin en laboratoire. Cependant, ces cellules possèdent un coût élevé de production dû notamment à la purification du silicium. Dans l'objectif de diminuer le prix de la technologie photovoltaïque, des cellules alternatives, inorganiques et organiques, sont développées depuis

les années 1980. Nous citerons à titre d'exemples, les cellules inorganiques dites en couches minces fondées sur du silicium amorphe, du CdTe ou encore du CIS (CuInSe₂) et les cellules utilisant une jonction p-n formée par des matériaux organiques (OPV).

1. Les cellules hybrides à colorant, DSSC

a) Présentation

Les cellules hybrides à colorant s'inscrivent dans ces technologies alternatives en raison du faible coût des matériaux nécessaires à leur production. De plus, elles offrent des avantages certains, encourageant leur développement : une faible perte de performances avec la température, un rendement quasi-constant dans des conditions de lumière diffuse et une intégration aisée dans le quotidien de ces dispositifs en raison de leur flexibilité, leur transparence relative et la possibilité de moduler à souhait leur couleur.

Fondamentalement, leur fonctionnement est différent d'une jonction p-n puisque l'absorption de la lumière et le transport des charges photo-générées sont réalisés par deux matériaux différents, à savoir un colorant moléculaire et un semi-conducteur à large gap optique. Ce principe de conversion de la lumière s'apparente à celui retrouvé au sein de la photosynthèse, permettant une optimisation indépendante de chaque processus. Apparues dans les années soixante-dix avec de très faibles rendements ($\eta < 1\%$), les DSSC ont connu une révolution en 1991 avec les travaux novateurs de Grätzel et O'Reagan, donnant naissance à un dispositif affichant un rendement de photo-conversion supérieur à 7 %⁵⁻⁷. La raison principale de cette forte augmentation réside dans l'utilisation d'une structure tridimensionnelle mésoporeuse du matériau inorganique, le dioxyde de titane (surface spécifique 100 à 1000 fois supérieure à celle précédente), garantissant une quantité très importante de colorants chimisorbés et donc une forte absorption lumineuse. Dès lors, cette technologie a fait l'objet d'études intensives qui ont permis d'atteindre, à ce jour, un rendement record de photo-conversion de 13 %⁸. Notons que dans ce manuscrit, une différence sera faite entre les DSSC et les cellules utilisant un matériau inorganique de type pérovskite comme sensibilisateur (PSC, *perovskite solar cells*) à la surface du TiO₂^{5,9}. Cependant, nous pouvons mettre en avant les forts progrès réalisés par cette technologie qui affichent un rendement de photo-conversion certifié de 19,3 %¹⁰. Dans ce manuscrit, nous nous focaliserons uniquement sur les DSSC utilisant un colorant moléculaire comme sensibilisateur.

Le domaine de recherche des cellules hybrides à colorant est actuellement dominé par les dispositifs fondés sur le TiO₂, semi-conducteur de type n (SCn). Au sein de ce type de cellules, la conversion de l'énergie lumineuse est réalisée par l'injection électronique du sensibilisateur à l'état excité dans la bande de conduction du semi-conducteur : $*S + SCn \rightarrow S^+ + SCn^-$. Étonnamment, les DSSC fondées sur l'utilisation d'un semi-conducteur de type p (pDSSC), où la conversion de la lumière se fait par injection d'une lacune électronique dans le SC, ont fait l'objet d'une attention nettement moins considérable que les nDSSC, seulement 120 publications à la fin de l'année 2013 contre plus de 20000 pour les cellules fondées sur l'utilisation du TiO₂. Pourtant, le développement de pDSSC performantes représente un intérêt majeur en vue de la réalisation de cellules tandems¹¹⁻¹⁴ (tDSSC) et de la mise en œuvre de cellules photo-électrochimiques pour la production de nouveaux vecteurs énergétiques. En effet, les tDSSC résultant de la combinaison de deux photo-électrodes de types n et p posséderaient une capacité théorique de photo-conversion avoisinant les 43 %, supérieure à la limite théorique d'efficacité de Shockley-Queisser fixée à 31% pour une technologie incluant une seule interface de séparation photoinduite des charges¹⁵. Un semi-conducteur de type p sensi-

bilisé par un colorant offre également une opportunité intéressante en vue de réaliser des réactions de réduction photo-catalysées pour la production d'hydrogène par exemple¹⁶⁻¹⁸. Cette dernière utilisation est fortement attachée au domaine de la photosynthèse artificielle et ne sera pas abordée dans ce chapitre¹⁹⁻²¹.

b) Description générale et principe de fonctionnement des pDSSC

Les cellules hybrides à colorants, utilisant un semi-conducteur de type p, sont le plus souvent constituées des éléments suivants :

- Une électrode conductrice transparente, constituée d'une plaque de verre sur laquelle est déposée une couche conductrice d'oxyde d'étain dopé au fluor ($\text{SnO}_2 : \text{F}$, FTO).
- Un film nano-particulaire de SC de type p (en général l'oxyde de nickel, **NiO** avec $E_g = 3,6 - 4 \text{ eV}^{12}$) sur lequel est chimisorbé un sensibilisateur **S**.
- Un électrolyte contenant le couple rédox (**M/M⁻**) en solution dans un solvant ou mélange de solvants.
- Une contre-électrode, généralement composée d'une plaque de verre conductrice (FTO) sur laquelle est déposée une couche de nanoparticules de platine.

Le principe de fonctionnement d'une telle cellule est illustré par la figure 1.

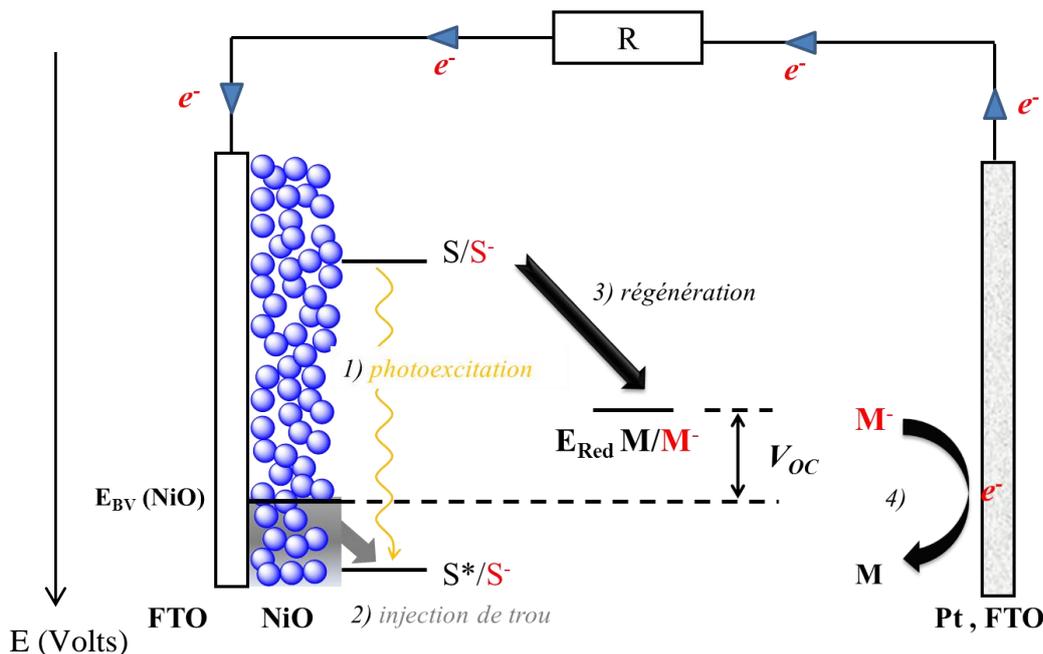


Figure 1 : Schéma de principe de fonctionnement d'une pDSSC fondée sur l'utilisation du NiO comme semi-conducteur (tiré de la thèse du Docteur Julien Warnan²²).

L'absorption d'un photon par le sensibilisateur, **S**, chimisorbé à la surface du SC, induit la formation de son état excité **S*** (Figure 1, étape 1). Ce dernier est alors en mesure de convertir l'énergie lumineuse par injection d'une lacune électronique ou « trou » dans la bande de valence du semi-conducteur ($E_{\text{Red}}(\text{S}^*/\text{S}^-) > E_{\text{BV}}(\text{NiO})$) ; étape 2). Le sensibilisateur à l'état réduit **S⁻** est ensuite régénéré par le médiateur rédox **M** présent dans l'électrolyte ($E_{\text{Red}}(\text{S}/\text{S}^-) < E_{\text{Red}}(\text{M}/\text{M}^-)$) ; étape 3). **M⁻** va ensuite migrer vers la contre électrode pour y être régénéré, par

un processus d'oxydation (étape 4). L'électron, injecté dans le circuit externe, produit un courant électrique et recombine ensuite avec le trou, initialement photo-produit par le sensibilisateur. Le système fonctionne ainsi sans consommation globale de matière et produit une énergie électrique.

Aujourd'hui, les performances affichées par les pDSSC sont bien loin de celles obtenues par les nDSSC, avec un rendement de photoconversion limité à 1,3 %²³. Cependant, l'attention grandissante portée à ces dispositifs ainsi que la compréhension des processus contre-productifs impliqués dans la faible efficacité de ces cellules laissent présager un potentiel de progression élevé de ce type de cellules. Avant de donner de plus amples détails sur les processus responsables des chutes de rendement de photoconversion pour les pDSSC, nous allons présenter les méthodes de caractérisation usuellement utilisées pour les dispositifs photovoltaïques. Puis nous dresserons un bref état de l'art au niveau des principaux composants impliqués dans le fonctionnement des pDSSC et nous présenterons les sensibilisateurs envisagés pour l'étude réalisée dans ce manuscrit.

2. Caractérisation des performances photovoltaïques

a) La courbe intensité/tension

Le tracé de l'intensité du courant en fonction de la tension appliquée aux bornes de la cellule sous éclairage, est une des techniques d'évaluation des performances photovoltaïques d'un dispositif expérimental (Figure 2).

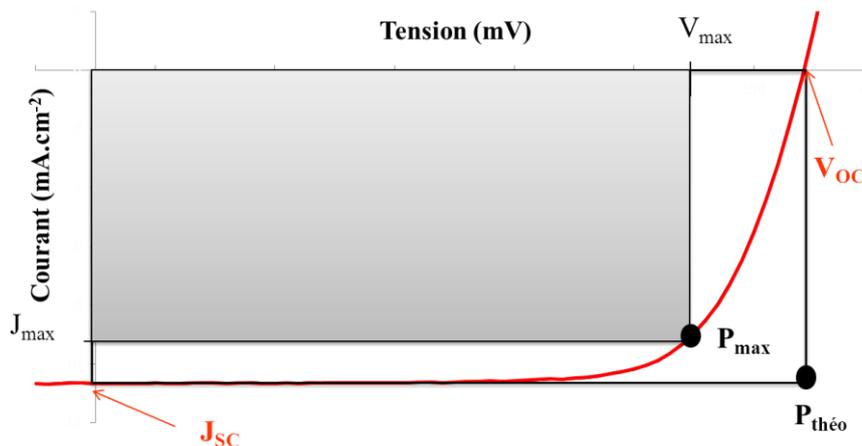


Figure 2 : Courbe de réponse intensité/tension d'une cellule photovoltaïque sous éclairage.

Le tracé de la courbe de réponse intensité/potentiel représentée en figure 2 apporte plusieurs grandeurs caractéristiques, utilisées pour calculer le rendement de photoconversion (η) des cellules photovoltaïques :

- **La densité de courant de court-circuit, J_{sc}** , qui est définie comme l'intensité de courant par unité de surface délivrée par la cellule lorsque les électrodes sont placées en conditions de court-circuit, c'est-à-dire lorsque la tension est nulle. Plusieurs facteurs influent sur ce paramètre, notamment la capacité du colorant à absorber des photons sur la plage du spectre solaire (LHE pour Light Harvesting Efficiency), sa capacité à injecter des charges dans le semi-conducteur (Φ_{inj} , ici des lacunes dans la BV du NiO), l'efficacité du processus de régénération de son état réduit par le médiateur rédox, **M**, en solution et la capacité à récolter les charges photo-injectées dans le circuit externe

(η_{coll}). Tous ces processus dépendent des propriétés intrinsèques du colorant, du matériau SCp, et de l'électrolyte.

- **La tension en circuit ouvert, V_{OC}** , qui est définie comme la tension créée aux bornes des électrodes de la cellule lorsqu'aucun courant ne circule dans le dispositif. Il s'agit d'un paramètre à la fois thermodynamique et cinétique dont la valeur peut être calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$V_{OC} = \frac{E_{BV}}{q} + \frac{k_B T}{q} \times \ln\left(\frac{p}{N_{BV}}\right) - E_{Red}(M/M^+)$$

Équation 1

où E_{BV} est le niveau de la bande de valence du SC, q la charge de la lacune, k_B la constante de Boltzmann, T la température absolue, p le nombre de lacune dans le SC, N_{BV} la densité effective d'états de la bande de conduction et $E_{Red}(M/M^+)$ le potentiel du couple redox. De façon générale, nous retiendrons que la valeur limite de V_{OC} possiblement accessible est la différence entre le niveau de la bande de conduction du **NiO** et le potentiel de réduction du couple redox : $V_{OCmax} = E_{BV} - E_{Red}(M/M^+)$

- **La puissance maximale, P_{max}** , délivrée par la cellule photovoltaïque ; les valeurs de courant et tension correspondantes définissent un rectangle illustré sur la figure 2, décrivant visuellement P_{max} .
- **Le facteur de forme, ff** , qui est défini comme le rapport de la puissance maximale (rectangle gris, Figure 2) sur le produit de la tension en circuit ouvert V_{OC} et du courant de court-circuit J_{sc} (rectangle délimité par un trait noir, Figure 2, Équation 3).

$$ff = \frac{P_{max}}{V_{OC} \times J_{sc}}$$

Équation 2

Le facteur de forme traduit l'écart à l'idéalité des cellules étudiées en témoignant des résistances de série au transport des électrons à chaque interface et des défauts de fabrication créant des courants parasites.

Ces quatre grandeurs permettent finalement de calculer le rendement de photoconversion de la cellule, η , défini comme le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente, P_{inc} , fixée par le simulateur solaire (Équation 4). Dans la majorité des études photovoltaïques publiées dans la littérature, la puissance incidente délivrée par le soleil artificiel est fixée par convention à 100 mW.cm^{-2} (1000 W.m^{-2} , AM 1.5²⁴).

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = \frac{V_{OC} \times J_{sc} \times ff}{P_{inc}}$$

Équation 3

b) Le spectre d'action

Le spectre d'action d'une cellule photovoltaïque, ou en anglais IPCE (*Incident Photon to Current conversion Efficiency*), est une technique complémentaire du tracé densité de courant/tension. 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.

$$\text{IPCE} = \frac{\text{Nombre d'électrons générés dans le circuit électrique}}{\text{Nombre de photons incidents}} = \frac{J_{\text{SC}}(\lambda) \times hc \times 100}{P_{\text{inc}} \times \lambda \times q}$$

Équation 4

L'IPCE est une mesure qui nous permet d'obtenir une cartographie de la densité de courant photo-produit à chaque longueur d'onde.

3. Etat de l'art des pDSSC

Rappelons que le rendement de photoconversion affiché des cellules hybrides à colorants de type p est à ce jour dix fois inférieur à celui atteint par les types n : 1,3 %²³ contre 13 %³. Parmi tous les processus expliquant cette importante différence (faible conductivité du NiO, Bande de valence peu profonde,...^{13,25}), nous avons fait le choix pour cette étude, de nous concentrer sur deux d'entre eux se déroulant aux interfaces NiO-colorant et NiO-électrolyte (Figure 3) :

- La recombinaison des charges géminées à l'interface NiO-colorant, entre le trou photo-injecté (h^+) et le sensibilisateur réduit.
- La recombinaison des charges à l'interface NiO-électrolyte, entre le trou photo-injecté (h^+) et le médiateur rédox à l'état réduit, M^- .

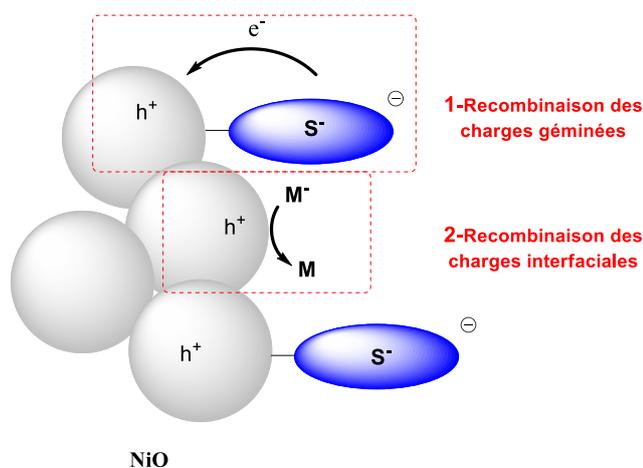


Figure 3 : Schéma représentant les recombinaisons électroniques contre-productives au fonctionnement d'une pDSSC.

Ces deux processus sont gouvernés par plusieurs paramètres thermodynamiques et cinétiques provenant à la fois du semi-conducteur, du colorant et du médiateur rédox. Ils ont fait l'objet

de plusieurs études dans la littérature et sont maintenant bien compris^{12,13,25}. Nous allons aborder chacun des trois constituants de la cellule afin de donner une vue globale des points à améliorer pour constituer une pDSSC plus performante.

a) Le semi-conducteur

L'oxyde de nickel est, jusqu'ici, le semi-conducteur le plus utilisé pour les pDSSC. Il présente un gap compris entre 3,6 et 4 eV^{12,13,25}. Cependant, il ne possède pas les propriétés optimales pour garantir un haut rendement de photoconversion. En effet, son faible potentiel de bande de valence autour de 0,54 vs. NHE (à pH = 7)²⁶ limite thermodynamiquement la V_{OC} de la cellule, théoriquement située entre 150 et 200 mV avec un électrolyte classique iodure/triiodure ($E_{Ox}(I_3^-/I^-) = 0,35$ vs. NHE²⁷). Un second inconvénient de l'utilisation du **NiO** est sa capacité à catalyser des réactions d'oxydation. Par exemple, le processus d'oxydation de l'ion iodure, I^- , est extrêmement rapide à la surface du **NiO** et provoque une chute importante de la concentration des lacunes dans le semi-conducteur, diminuant de ce fait la V_{OC} (Figure 3). Enfin, la mobilité des trous au sein du **NiO** est faible, entre 10^{-8} et 10^{-7} cm²/S, deux ordres de grandeurs en deçà de celle des électrons dans le **TiO₂** pour les nDSSC. Cette valeur impose donc une faible épaisseur de semi-conducteur à la surface du FTO, limitant la quantité de colorants et donc le LHE des électrodes et *in fine* le photo-courant. Tous ces paramètres, en plus de l'opacité notable du **NiO**²⁸, diminuent grandement l'efficacité d'une pDSSC. Aussi, ces deux dernières années ont été marquées par des avancées significatives dans le développement de nouveaux semi-conducteurs de type p répondant aux limitations du **NiO**. La recherche s'est concentrée sur le dopage de ce dernier (au cobalt par exemple²⁹) et son remplacement par de nouveaux oxydes fondés sur des composés delafossites (**CuMO₂** avec M = Al, Ga, Cr...), dotés notamment de bandes de valence plus profondes en énergie³⁰⁻³⁴. L'utilisation de ces nouveaux semi-conducteurs ont permis d'atteindre des performances remarquables :

- Une V_{OC} de 464 mV avec du **CuGaO₂** contre 190 mV avec le **NiO** dans des conditions identiques, en utilisant un électrolyte au cobalt trisbipyridine (**Co(dtb-bpy)₃**, Figure 4)³¹,
- Un courant de 2,05 mA.cm⁻² avec du **CuGaO₂** et le colorant **P1**³⁵.

Toutefois, aucun nouveau semi-conducteur n'a encore pu atteindre les meilleures performances photovoltaïques établies à l'aide du **NiO**²³. Cela justifie donc notre choix d'étudier les nouveaux colorants synthétisés d'abord sur **NiO**, matériau plus facile à mettre en œuvre en général et au CEISAM en particulier.

b) Le médiateur rédox

Comme nous l'avons souligné plutôt, le médiateur rédox classiquement utilisé est le couple iodure triiodure, I_3^-/I^- , hérité des nDSSC. Outre sa nature corrosive, son potentiel faiblement réducteur et l'oxydation catalysée de l'ion I^- par la surface du **NiO** déjà évoqués plus haut, la complexité du processus électrochimique de réduction de l'ion triiodure ne plaide pas en faveur pour son utilisation dans les pDSSC¹⁵. En effet, même si le mécanisme détaillé est toujours à l'étude, il est maintenant admis que le processus de régénération du sensibilisateur passe par l'intermédiaire radicalaire I_2^- ³⁶. Celui-ci se dismute ensuite pour donner les ions iodures I^- et triiodures I_3^- . Le couple à considérer pour la régénération du colorant n'est donc plus I_3^-/I^- ($E_{Red} = 0,18$ vs. ECS) mais I_3^-/I_2^- ($E_{Red} = -0,32$ vs. ECS), ayant un potentiel bien plus cathodique, diminuant ainsi la force motrice de la réaction d'oxydation du colorant réduit.

Une alternative au médiateur rédox iodure/triiodure a été développée par Odobel *et al.* avec l'utilisation de complexes de cobalt trisbipyridine (Figure 4)^{14,37}. Ces complexes présentent l'avantage d'être stables et relativement transparents dans le visible. Leur potentiel électrochimique est facilement modulable via la modification chimique des substituants des bipyridines. De plus, leur compatibilité avec les nDSSC en font de très bons candidats pour une utilisation dans une cellule tandem^{38,39}. L'avantage majeur de ce type de complexe repose sur la cinétique de transfert d'électron lente entre la forme réduite du complexe (cobalt (II)) et la lacune électronique dans le **NiO**. En outre, la lenteur de ce processus est accentuée par l'encombrement stérique des bipyridines du complexe limitant l'approche du médiateur à la surface du semi-conducteur. Cependant, la réaction de régénération des colorants se trouve également affectée par ces paramètres et le volume hydrodynamique important de ce type de médiateur implique une diffusion plus lente à la contre-électrode que le couple iodure/triiodure³⁷. En conséquence, l'utilisation d'un électrolyte au cobalt implique la formation d'un état à charges séparées de durée de vie supérieure à la microseconde entre le colorant réduit et la lacune photo-injectée dans le **NiO**^{13,25}, afin de laisser le temps au complexe de cobalt (III) encombré de réagir avec le sensibilisateur photo-réduit. Les pDSSC fondées sur ce type d'électrolyte ont permis de battre des records de V_{OC} : 350 mV en association avec la dyade **PMI-NBI** (Pérylène mono imide, **PMI**, et naphtalène bis imide, **NBI**) et plus récemment 709 mV avec le sensibilisateur **Thiop-PMI**, colorant phare dans le domaine des cellules hybrides à colorant de type p^{14,23}. De tels résultats s'expliquent par une forte diminution des recombinaisons interfaciales, critère indispensable pour atteindre un haut rendement de photoconversion, et par le potentiel de réduction plus cathodique du complexe de cobalt utilisé dans le dernier exemple, pour atteindre 700 mV de V_{OC} .

Lors des tests photovoltaïques, deux électrolytes seront investigués : un électrolyte classique utilisant le couple I_3^-/I^- et un second fondé sur un complexe de cobalt représenté en figure 4, aux degrés d'oxydation II et III.

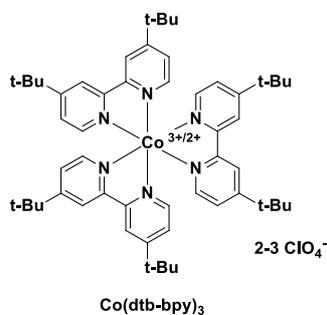


Figure 4 : Structure du complexe polypyridine de cobalt **Co(dtb-bpy)₃**.

c) Le colorant

Au cœur du fonctionnement de la cellule de type p, le sensibilisateur doit répondre à un cahier des charges précis pour conduire à des rendements de photo-conversion optimaux :

- Une absorption large et intense du spectre solaire.
- Une stabilité électrochimique et photochimique importante.

- Un potentiel de réduction de l'état excité suffisamment oxydant pour s'assurer une valeur conséquente d'enthalpie libre d'injection de lacunes électroniques dans la bande de valence du SCp (au moins égale à -0,3 eV):

$$\Delta G^{\circ}_{\text{Inj}} = E_{\text{BV}}(\text{NiO}) - [E_{\text{Red}}(\text{S/S}^{\cdot-}) + E_{00}(\text{S}^*)] \leq -0,3 \text{ eV}$$

- Un potentiel de réduction à l'état fondamental nécessairement inférieur à celui du médiateur rédox afin de se prémunir d'une enthalpie libre de régénération substantielle, là encore au moins égale à -0,3 eV :

$$\Delta G^{\circ}_{\text{Reg}} = E_{\text{Red}}(\text{S/S}^{\cdot-}) - E_{\text{Ox}}(\text{M}^+/\text{M}) \leq -0,3 \text{ eV}$$

- Une fonction d'ancrage formant une liaison robuste avec le semi-conducteur et permettant une interaction électronique forte avec la bande de valence de ce dernier.
- une vectorialisation du moment dipolaire du colorant dans le but de faciliter l'injection de la lacune électronique et retarder la réaction de recombinaison des charges géminées. Lors de l'excitation photonique, la densité électronique devrait en conséquence, migrer de la fonction d'ancrage vers l'autre extrémité du colorant.

Parmi les premiers sensibilisateurs étudiés dans les pDSSC^{26,40}, le colorant ayant vraiment créé une avancée significative en termes de performances photovoltaïques sur **NiO** est, sans conteste, le sensibilisateur **P1**, développé par Sun *et al.*^{41,42}. La structure *push-pull* de ce dernier est composée d'une triphénylamine (caractère donneur) portant une fonction d'ancrage de type acide carboxylique et deux groupements malononitriles (accepteurs) connectés par un espaceur de type thiophène (Figure 5), permettant une absorption large et intense dans le visible ($\epsilon \sim 40000 \text{ cm} \cdot \text{M}^{-1}$ à 500 nm). Même si une tension modeste de circuit ouvert a été obtenue, 84 mV, la densité de courant affichée de $5,48 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ est tout à fait remarquable. Ces performances ont mis en avant la nécessité de placer la densité électronique du colorant à l'état réduit le plus loin possible de la surface du semi-conducteur (diminution des recombinaisons de charge géminées) et de synthétiser des sensibilisateurs présentant une forte absorption dans le visible. En parallèle de ces travaux, Odobel *et al.* se sont tournés vers une autre stratégie pour aboutir à une séparation spatiale efficace des charges photo-crées, consistant à induire un deuxième transfert d'électron sur un accepteur secondaire, consécutivement à l'injection du trou dans le **NiO** par le sensibilisateur. En ce sens, la dyade **PMI-NBI** a été synthétisée, comportant un pérylène monoimide (**PMI**) comme unité photo-active et un naphthalène bisimide (**NBI**) comme accepteur d'électron secondaire (Figure 5). Suite à l'injection de lacunes dans la BV du **NiO**, l'électron situé sur l'unité **PMI** est rapidement transféré à l'unité électroniquement découplée **NBI** menant à un état à charges séparées $\text{NiO}^+ \text{-PMI-NBI}$ de longue durée de vie (5-30 microsecondes). Ceci a permis pour la première fois, l'emploi de complexes de cobalt comme médiateur électronique pour atteindre une V_{OC} de 350 mV avec une J_{SC} de $2,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Sur le même principe, Bach *et al.* ont développé le colorant **Thioph-PMI** combinant à la fois le donneur électronique triphénylamine et l'unité **PMI** comme accepteur d'électron final connectés *via* un pont oligothiophène (Figure 5). L'injection photo-active de lacunes électroniques dans le semi-conducteur conduit là-aussi, à un état à charges séparées de longue durée de vie ($13 \mu\text{s}$) où l'électron est situé loin de la surface du **NiO**, au niveau de l'unité **PMI**. Cette dyade affiche aujourd'hui et à notre connaissance, les performances les plus élevées pour une pDSSC avec un rendement de photoconversion de 0,41 %, en association avec un électrolyte iodure/triiodure et jusqu'à 1,3 % lorsque le médiateur rédox est basé sur le couple $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ du complexe de cobalt trisdiaminoéthane^{11,23}.

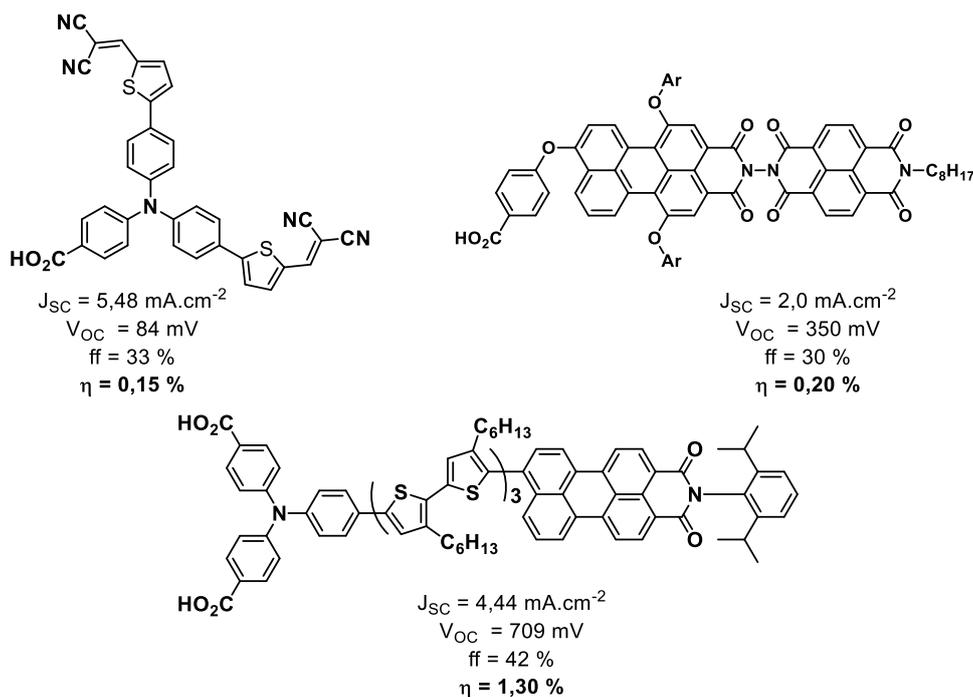


Figure 5 : Structures chimiques et performances photovoltaïques des sensibilisateurs développés par Sun⁴², Odobel¹⁴ et Bach²³, testés au sein d'une pDSSC fondée sur NiO.

II. Objectifs et présentation des sensibilisateurs développés

Nous avons souligné le nombre limité de colorants développés pour la réalisation de pDSSC. Même si celui-ci tend à augmenter de façon significative avec les travaux de Wu *et al.*⁴³, Gibson *et al.*⁴⁴, Lin *et al.*⁴⁵ et Warnan *et al.*⁴⁶, il est important de synthétiser de nouvelles structures en vue de mieux appréhender le fonctionnement de ce type de cellules et de rationaliser les concepts clés pour élaborer une pDSSC affichant un rendement de photoconversion supérieur au 1,3 % actuel. En ce sens, nous avons choisi de développer une série de colorants fondée sur un motif dicétopyrrolopyrrole (Figure 6).

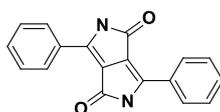


Figure 6 : Structure chimique du 1,4-dicétopyrrolo[3,4 -c]pyrrole, **DPP**.

Formellement les 1,4-dicétopyrrolo[3,4 -c]pyrroles, les **DPP** ont été décrits pour la première fois en 1974 par Farnum *et al.*⁴⁷. Leur grande stabilité photochimique et leur intense absorption aux alentours de 470 nm en ont fait un colorant de choix pour de nombreux domaines dont le photovoltaïque organique et les nDSSC⁴⁸⁻⁵³. En plus d'avoir des potentiels redox en adéquation avec le cahier des charges établi précédemment ($E_{Red}(DPP/DPP^{\cdot-}) = \sim -1,20 \text{ V vs. ECS}$ et $E_{00}DPP^* = \sim 2,20 \text{ eV}$), il semble que le **DPP** soit particulièrement adapté pour les pDSSC en raison de son utilisation comme unité acceptrice d'électron dans le domaine de l'OPV⁴⁸. Il nous est alors apparu pertinent de tester le potentiel de ce chromophore comme sensibilisateur au sein de cellules hybrides à colorants de type p. Nous avons souhaité explorer les deux stratégies mises en avant lors de l'état de l'art des pDSSC, à savoir une structure *push-pull* présentant un moment dipolaire dirigé à l'opposé de la surface du NiO, ainsi que la

synthèse d'une dyade incorporant un accepteur d'électron secondaire (As) afin d'obtenir une longue durée de vie de l'état à charges séparées $\text{NiO}^+ \text{-DPP-As}^-$ selon le concept développée par l'équipe dans le passé. La réalisation d'une telle dyade nous permettrait ainsi l'utilisation des complexes de cobalt de la figure 4 comme médiateurs redox. Les trois sensibilisateurs retenus pour cette étude sont représentés sur la figure 7.

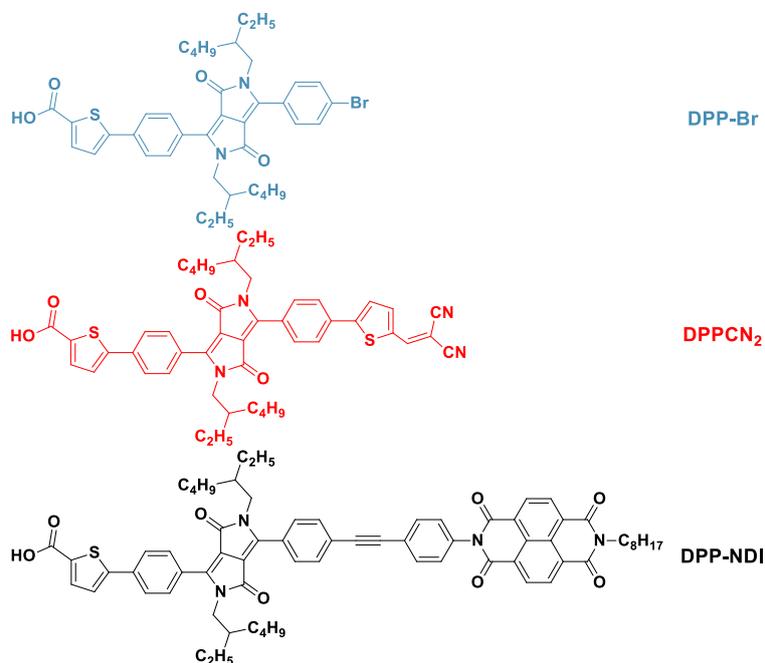


Figure 7 : Structures chimiques des trois sensibilisateurs fondés sur le DPP : **DPP-Br**, **DPPCN₂** et **DPP-NDI**.

Pour une première approche de l'utilisation des **DPP** dans les pDSSCs, nous avons sélectionné des structures simples, fondé sur le 1,4-dicétopyrrolo[3,4 -c]pyrrole bis bromé et bis alkylé, afin d'évaluer au mieux le potentiel intrinsèque du colorant. La fonction d'ancrage commune sera constituée par l'acide 2-thiophénecarboxylique, facilement introduite au moyen d'un couplage palladié de type Suzuki-Miyaura. Le **DPP-Br** servira de sensibilisateur référence. Le **DPPCN₂** sera la molécule présentant la stratégie *push-pull* avec, à l'opposé de la fonction d'ancrage, le groupement attracteur thiophène malononitrile. Celui-ci sera formé au moyen d'une condensation de Knoevenagel sur le 4-formylthiophène, préalablement introduit par un second couplage de Suzuki-Miyaura sur le **DPP** bromé (Figure 8).

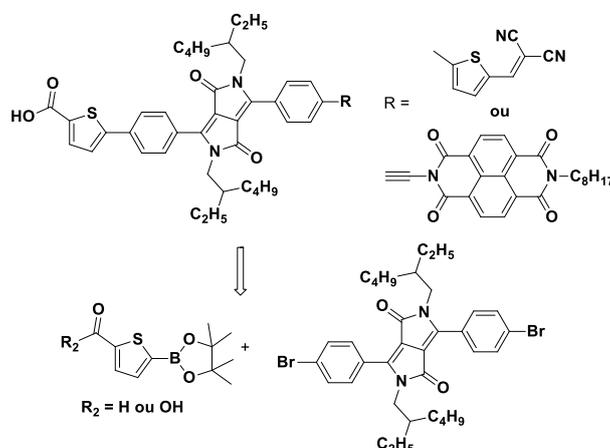


Figure 8 : Rétro-synthèse des composés **DPP-Br**, **DPPCN₂** et **DPP-NDI**.

La dernière cible **DPP-NBI**, reflètera la stratégie utilisant un accepteur secondaire. La synthèse de cette dyade inclura un couplage de type Sonogashira entre le **DPP-Br** et le **NBI** porteur de la triple liaison. Le potentiel de réduction du couple **NBI/NBI⁻** est inférieur à celui du **DPP** ($E_{\text{Red}}(\text{NBI}/\text{NBI}^-) = -0,6 \text{ V vs. ECS}$) autorisant thermodynamiquement un transfert d'électron vers cette unité suite à l'injection photoinduite de charges dans le **NiO** et la formation de l'anion **DPP⁻**. Le choix du noyau **NBI** repose également sur sa facilité de synthèse et la présence d'un nœud orbitalaire au niveau des azotes des cycles lactame qui assurent un fort découplage électronique avec le chromophore qui lui est connecté^{54,55}. De plus, le niveau d'énergie de l'état singulet du **NBI** ($^1\text{NBI} = 3,20 \text{ eV}$), supérieur à celui du **DPP** ($E_{0\text{DPP}^*} = \sim 2,20 \text{ eV}$), interdit un possible piégeage de l'état excité du colorant vers l'unité **NBI** par transfert d'énergie. Finalement, cet accepteur électronique a déjà été employé avec succès pour ce genre d'application et présente une signature spectroscopique de l'état réduit facilement identifiable par spectroscopie d'absorption transitoire^{46,56-59}. Précisons que la présence de chaînes alkyles éthyl-héxyle est indispensable pour solubiliser le **DPP** dans les solvants organiques usuels. De plus, ces groupements hydrophobes limiteront l'agrégation des colorants à la surface du **NiO** et réduiront ainsi la chute du rendement quantique d'injection des charges par piégeage intermoléculaire de l'état excité. Le choix de chaînes grasses ramifiées permettra également de mieux protéger la surface du semi-conducteur contre l'approche du médiateur rédox par rapport à une chaîne linéaire (volume hydrophobe plus important). Cela aura pour effet de limiter les recombinaisons de charges interfaciales entre les lacunes photo-produites de la bande de valence du **NiO** et la forme réduite du médiateur rédox utilisé.

1. Synthèse des sensibilisateurs

La méthode employée pour l'obtention du **DPP** symétrique **1** a consisté en la double condensation du succinate d'éthyle sur le 4-bromobenzonitrile en milieu basique, selon les modes opératoires décrits dans la littérature (Schéma 1)^{60,61}.

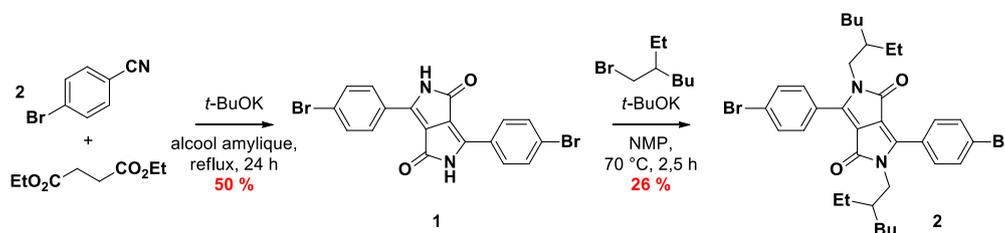


Schéma 1 : Formation et alkylation du **DPP 1**.

Le **DPP 1** obtenu est insoluble dans la majorité des solvants organiques en raison de fortes interactions intermoléculaires de type π - π^* et liaisons hydrogènes. Pour diminuer celles-ci et pour les raisons évoquées plus haut, le composé **1** a été doublement alkylé au niveau des atomes d'azote des cycles lactames à l'aide du 3-(bromométhyl)heptane⁶². La molécule **2** est isolée avec de nombreux produits secondaires tels que le produit de mono-alkylation et de *O*-alkylation, ce qui explique le faible rendement obtenu de 26 %.

L'étape de synthèse suivante a conduit à l'obtention du composé **DPP-Br** par un couplage palladié de type Suzuki-Miyaura suite à la mise en réaction d'un équivalent de l'acide 5-(pinacolborolan-2-yl)thiophène-2-carboxylique en présence du **DPP 2** (Schéma 2)⁵². La formation de ce composé a permis, dans un second temps, de synthétiser la dyade **DPP-NBI** par un couplage de Sonogashira à l'aide du dérivé **ethynyl-NBI** préalablement préparé selon les conditions décrites dans le chapitre II⁶³ (partie IV, **PS2**).

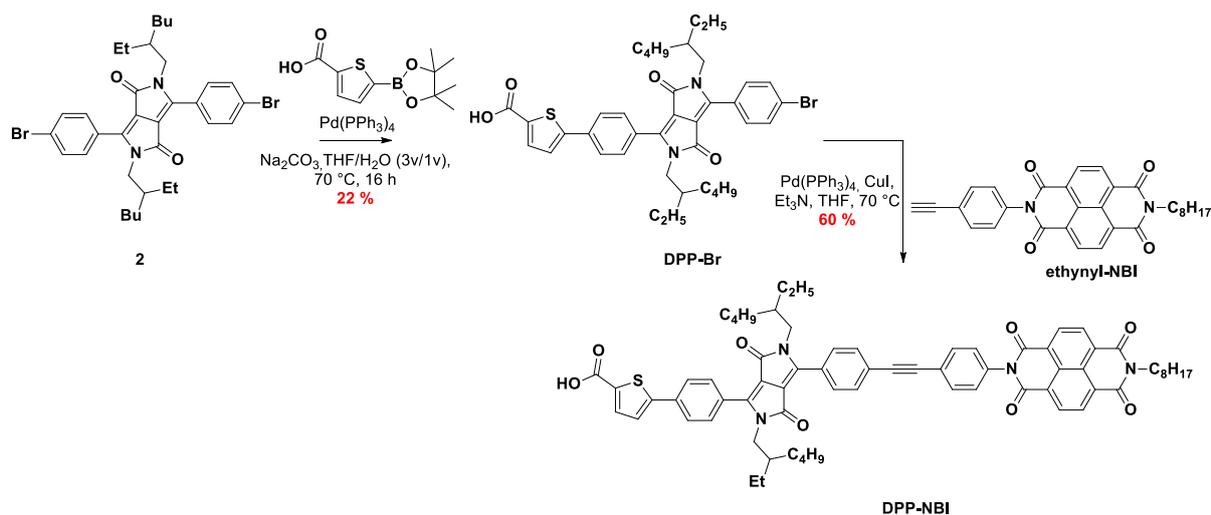


Schéma 2 : Synthèses des colorants cibles **DPP-Br** et **DPP-NBI**.

Pour des raisons de purification, la synthèse du **DPPCN₂** a d'abord débuté par la fonctionnalisation du **DPP 2** avec le 5-formyl-thiophène avant l'introduction de la fonction d'ancrage, dans des conditions de réaction similaires (Schéma 3). Une réaction de Knoevenagel a ensuite été mise en œuvre pour l'insertion du groupement malonitrile afin d'obtenir la structure *push-pull* désirée selon un rendement de 61 %.

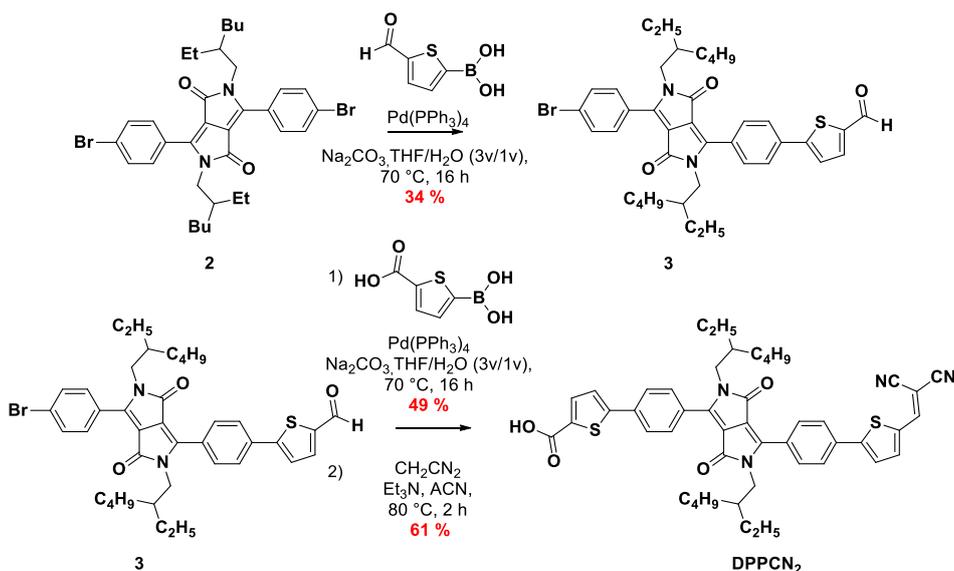


Schéma 3 : Obtention du **DPPCN₂**.

2. Caractérisation des colorants DPP

a) *Spectroscopie d'absorption et calculs TD-DFT*

Les spectres d'absorption des colorants **DPP-Br**, **DPPCN₂** et **DPP-NBI** (Figure 9) ont été enregistrés à 298 K, en solution dans le dichlorométhane (Figure 10).

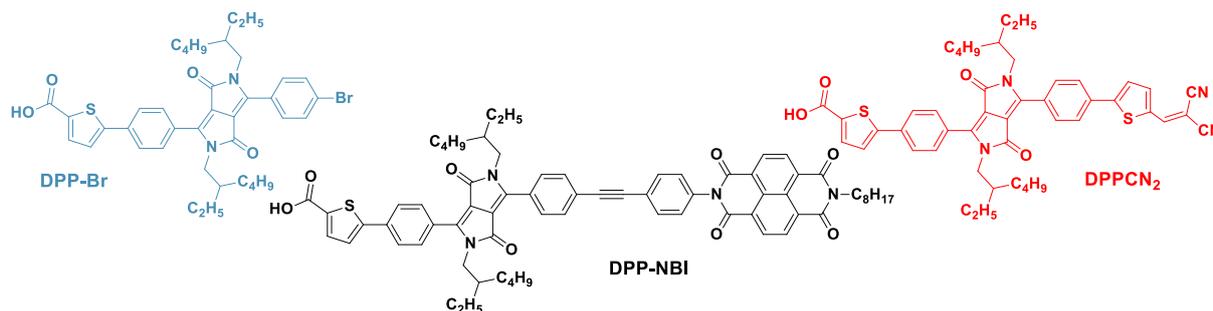


Figure 9 : Représentation des sensibilisateurs DPPs.

Les valeurs des maxima d'absorption, λ_{abs} et les coefficients d'extinction molaires, ϵ , des différents composés sont réunies dans le tableau 1.

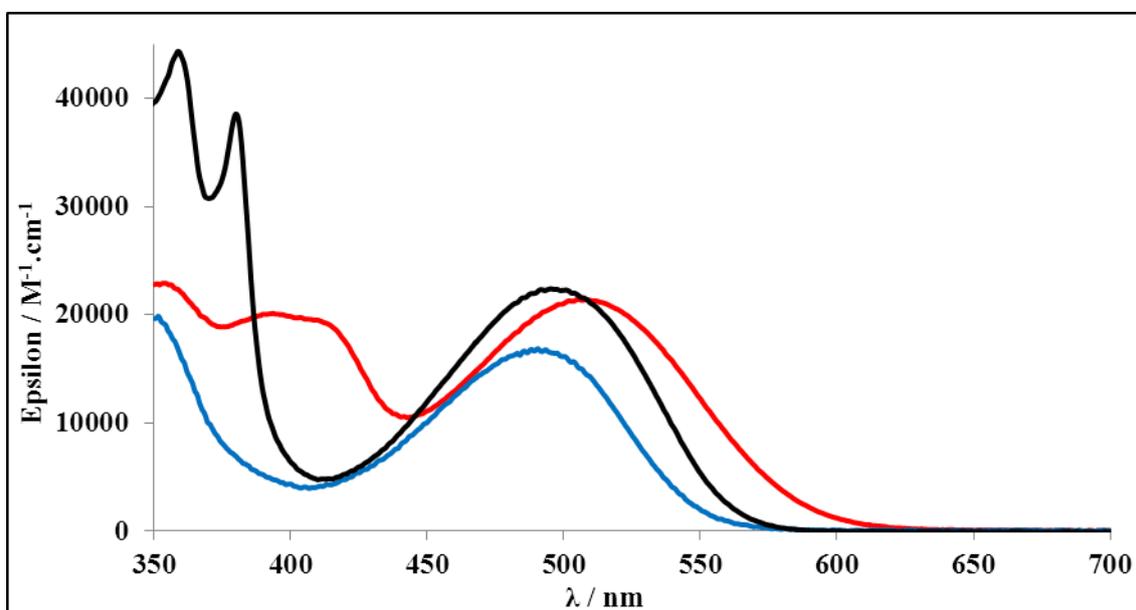


Figure 10 : Spectres d'absorption du **DPP-Br** en bleu, du **DPPCN₂** en rouge et de la dyade **DPP-NBI** en noir, enregistrés dans le dichlorométhane à 298 K.

composé	DPP-Br	DPPCN₂	DPP-NBI
$\lambda_{\text{abs}} / \epsilon$ (nm / M ⁻¹ .cm ⁻¹)	350 / 2,0 .10 ⁴ 472 / 1,7 .10 ⁴	357 / 2,3 .10 ⁴ 394 / 2,0 .10 ⁴ 508 / 2,1 .10 ⁴	359 / 4,4 .10 ⁴ 380 / 3,9 .10 ⁴ 495 / 2,2 .10 ⁴

Tableau 1 : Données spectroscopiques des colorants **DPP**.

Les trois composés présentent une bande d'absorption intense centrée aux alentours de 500 nm et attribuée à la transition $\pi-\pi^*$ du cœur **DPP**⁶⁴. Dans le cas du **DPPCN₂**, la substitution de l'atome de brome par l'unité thiophène malononitrile induit un effet bathochrome de cette transition d'environ 20 nm ainsi qu'un élargissement de celle-ci. Ces deux phénomènes sont imputables à la plus grande conjugaison intramoléculaire présente au sein de cette molécule. L'apparition d'une bande centrée à 394 nm résulte vraisemblablement de la structure *push-pull* de ce colorant et devrait donc s'apparenter à une bande dite de transfert de charges. Cette

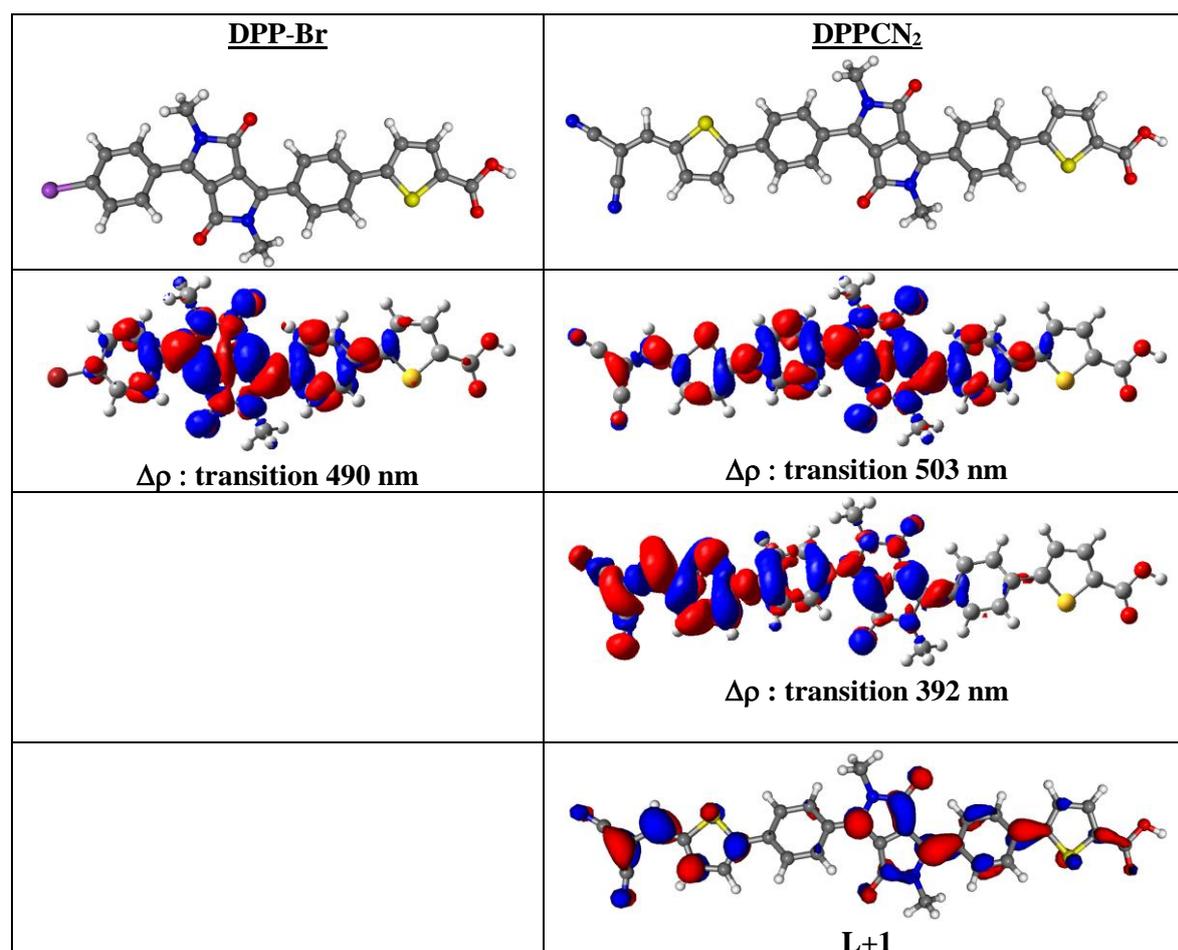
hypothèse sera vérifiée avec l'aide de calculs théoriques présentés ci-après. Concernant la dyade **DPP-NBI**, les bandes d'absorption vibrationnelles du **NBI** à 360 et 380 nm⁵⁸ se superposent au spectre du **DPP-Br**, indiquant une faible communication électronique entre ces deux unités à l'état fondamental justifié par le nœud orbitalaire présent sur les atomes d'azote des lactames^{55,65}. Il faut cependant noter que la transition $\pi-\pi^*$ du cœur **DPP** au sein de la dyade est légèrement plus intense que celle du **DPP-Br**, due vraisemblablement à l'augmentation du moment dipolaire de la molécule suite à la fonctionnalisation par le groupement triple liaison-**NBI**.

Les trois colorants ont été étudiés par le Professeur Denis Jacquemin (laboratoire CEISAM) à l'aide de calculs quantiques utilisant la théorie fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) sur le programme Gaussian09.

Méthodes et bases de calcul :

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

Les longues chaînes 2-éthylhexyle ont été remplacées par de simples méthyle pour alléger les calculs. Les densités électroniques négatives et positives sont respectivement représentées en rouge et en bleu.



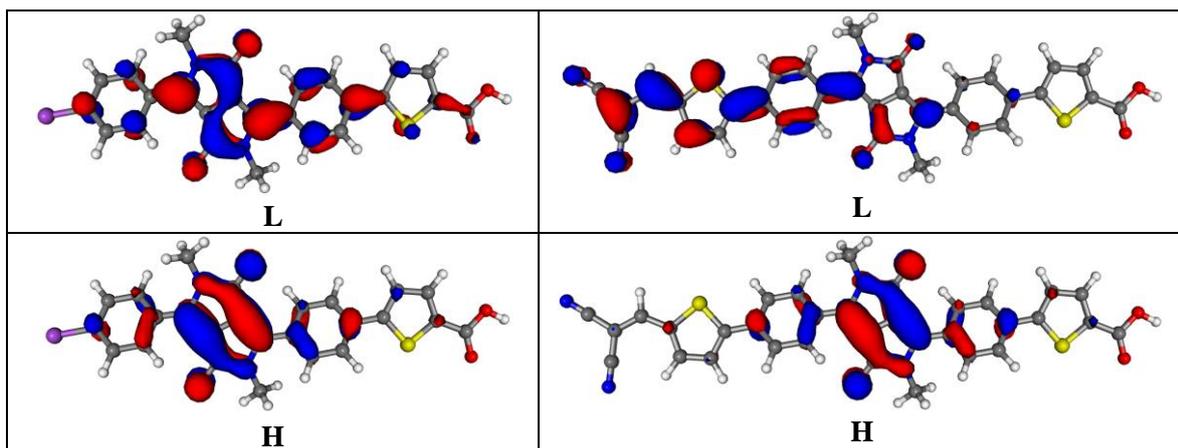
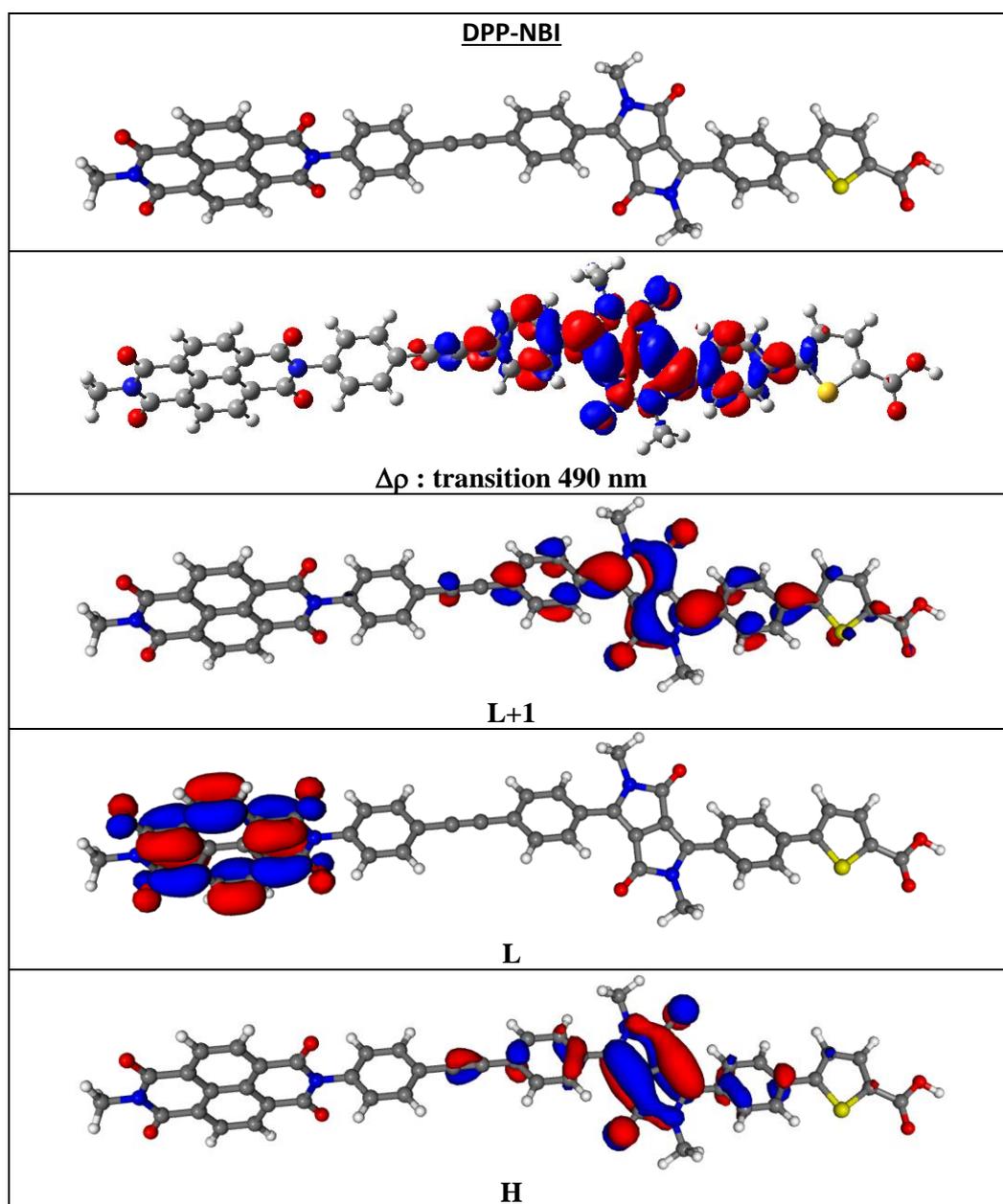
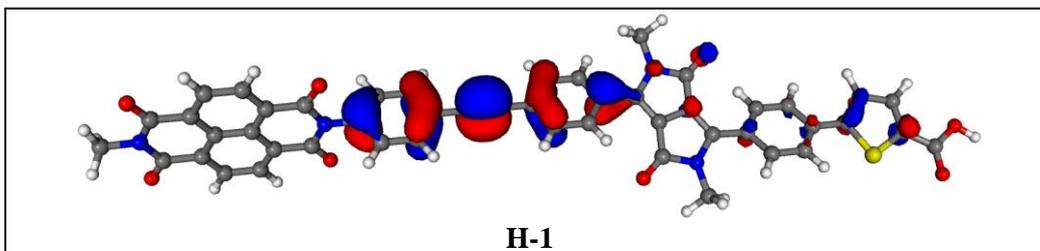


Tableau 2 : Représentation de la densité électronique des orbitales frontières des sensibilisateurs **DPP-Br** et **DPPCN₂** ainsi que les différences de densité électronique entre les états excités et fondamentaux des principales transitions optiques ($\Delta\rho$).





H-1

Tableau 3 : Représentation de la densité électronique des orbitales frontières du sensibilisateur **DPP-NBI** ainsi que les différences de densité électronique entre les états excités et fondamentaux des principales transitions optiques ($\Delta\rho$).

	λ_{max} (f)	H (eV)	L (eV)	μ_0 (D)	d_{CT} (Å)	q_{CT} (e)	μ_{CT} (D)
DPP-Br	472 (0,86): H->L	-6,86	-2,07	3,45	0,59	0,38	1,09
DPPCN₂	503 (1,48): H->L; H->L+1	-6,83	-2,43	9,69	1,99	0,43	4,13
	392 (0,54): H-1->L; H->L+1				2,90	0,46	6,44
DPP-NBI	490 (1,24): H->L+1	-6,78	-2,64	3,60	0,27	0,39	0,50

Tableau 4 : Paramètres calculés pour les trois colorants **DPP** incluant les principales transitions électroniques théoriques avec les forces d'oscillateur associées (λ_{max} et f), le moment dipolaire à l'état fondamental des molécules, μ_0 et celui de la transition principale, μ_{CT} (en debye), les niveaux relatifs des HOMO et LUMO de chaque molécule (en eV) et la distance du transfert de charge (d_{CT}) associé aux transitions principales (en ångström) correspondant à la distance entre les barycentres de la densité électronique entre les états fondamental et excité.

Les calculs théoriques confirment et complètent l'analyse faite suite à l'enregistrement des spectres d'absorption des dérivés **DPP**. La transition électronique à ~ 500 nm est bien centrée sur le cœur **DPP** pour les trois composés (Tableau 2, 3 et 4). Comme nous l'avons laissé entendre, le **DPPCN₂** possède un caractère *push-pull* marqué avec un moment dipolaire à l'état fondamental supérieur à ceux des deux autres colorants ($\mu_0(\text{DPPCN}_2) = 9,69$ D contre 3,45 et 3,60 D pour le **DPP-Br** et la dyade **DPP-NBI**). Les vecteurs de transfert de charges associés aux principales transitions électroniques confirment clairement cette vectorialisation (6,44 et 4,13 D pour les transitions respectives à 392 et 503 nm), nettement supérieure aux deux autres colorants (1,09 D pour le **DPP-Br** et 0,50 D pour la dyade **DPP-NBI**, Tableau 4). En définitive, le **DPPCN₂** présente un fort déplacement de sa densité électronique de la fonction d'ancrage vers le groupe malononitrile lors d'une absorption photonique comparé aux deux autres sensibilisateurs. Les calculs réalisés sur la dyade **DPP-NBI** confirment aussi la présence du nœud orbitalaire au niveau des azotes du cycle lactame, rompant la communication électronique entre le **DPP** et le **NBI**. Enfin, la LUMO de ce colorant est exclusivement située sur l'accepteur électronique, indiquant la possibilité d'un transfert d'électron du **DPP** réduit vers cette unité.

b) Spectroscopie d'émission

Les spectres de fluorescence de solutions iso-absorbantes (D.O. = 0,1) des composés **DPP-Br**, **DPPCN₂** et **DPP-NBI** ont été enregistrés dans le dichlorométhane à 298 K (Figure 11).

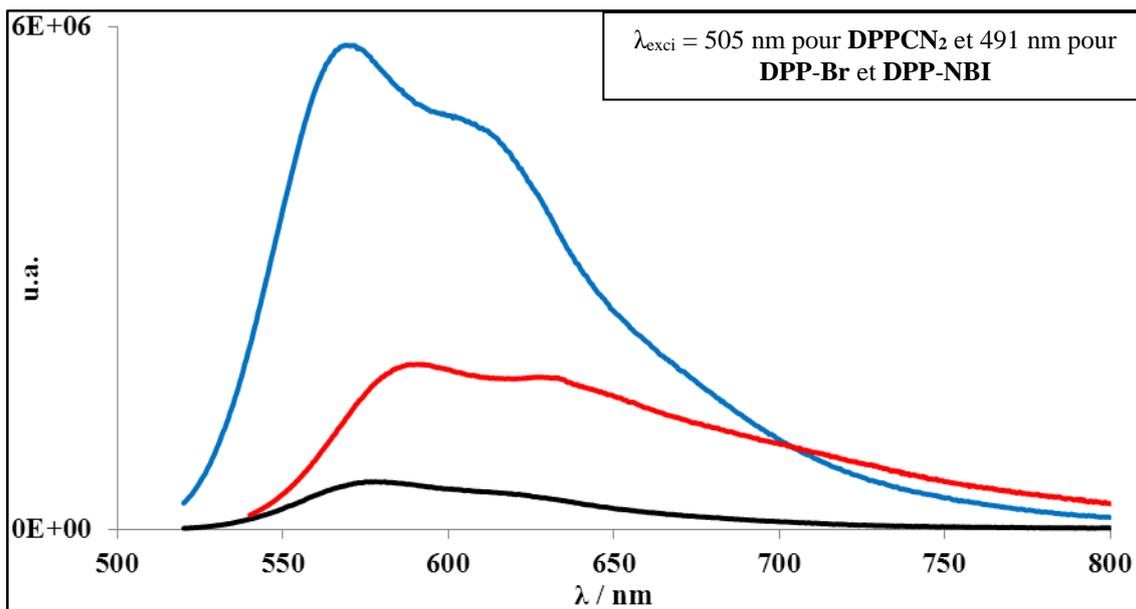


Figure 11 : Spectres d'émission de **DPP-Br** en bleu, **DPPCN₂** en rouge et de la dyade **DPP-NBI** en noir, enregistrés dans le dichlorométhane à 298 K.

Le spectre d'émission des composés **DPP-Br** et **DPP-NBI** présente une bande identique large, avec un maximum à 570 nm classiquement rencontré pour ce type de composé⁶⁴. L'intensité de fluorescence de la dyade est cependant diminuée de façon importante avec un taux de piégeage calculé de 92 %. Deux processus photoinduit peuvent être mis en avant pour justifier un tel comportement : un transfert d'énergie ou un transfert d'électron. Les valeurs d'énergie du niveau singulet (2,30 eV, déterminée par l'intersection des courbes associées aux spectres d'absorption et de fluorescence normalisés) du **DPP** et du niveau du **NBI** (¹NBI = 3,20 eV) permettent thermodynamiquement d'écarter le premier processus envisagé. Un transfert électronique du **DPP** vers le **NBI** semble plus réaliste avec une enthalpie libre caractérisant ce processus d'environ -0,60 eV si nous nous référons aux potentiels de la littérature⁴⁹. Les études électrochimiques, photophysiques et photovoltaïques permettront de confirmer la présence de l'électron sur l'unité **NBI** suite à l'injection photoinduite d'une lacune électronique dans le **NiO** par le chromophore **DPP**. Le spectre d'émission du **DPPCN₂** montre une bande encore plus large que celle des deux autres colorants, décalée vers les grandes longueurs d'onde et moins intense que le composé de référence **DPP-Br**. Cette observation témoigne d'une grande énergie de réorganisation lors du passage de l'état fondamental à l'état excité, certainement imputable au transfert de charge important au sein de cette molécule (Tableau 4).

Le gap optique a pu être mesuré à 2,31 eV pour le **DPP-Br** et à 2,21 eV pour le **DPPCN₂**, par l'intersection des courbes associées aux spectres d'absorption et de fluorescence normalisés.

c) Électrochimie

Le comportement électrochimique des sensibilisateurs **DPP-Br**, **DPPCN₂** et **DPP-NBI** a été évalué par voltampérométrie cyclique dans les conditions suivantes :

- électrode de référence : électrode au calomel saturée (ECS)
- électrode de travail : électrode de carbone vitreux
- contre électrode : fil en platine
- électrolyte support : Bu₄NPF₆ à 0,10 M dans le dichlorométhane

Les potentiels d'oxydoréduction mesurés sont résumés dans le Tableau 5.

composés	E_{Ox} (V vs. ECS)	E_{Red} (V vs. ECS)
DPP-Br	+1,20	-1,24
DPPCN₂	+1,17	-0,94; -1,26
DPP-NBI	+1,16	-0,60; -1,02; -1,23

Tableau 5 : Données électrochimiques des composés **DPP-Br**, **DPPCN₂** et **DPP-NBI** où les potentiels standards sont déterminés par rapport à l'ECS (v. balayage = 100 mV/s).

Les trois sensibilisateurs possèdent un potentiel d'oxydation similaire ($\Delta V = 40$ mV), aux alentours de 1,20 V vs. ECS. Cela se justifie clairement par les calculs théoriques puisque la densité électronique à l'état fondamental est majoritairement placée sur le cœur **DPP** pour les trois molécules (Tableaux 2 et 3). Un processus commun de réduction aux trois colorants est déterminé à $\sim -1,25$ vs. ECS et semble aussi localisé au niveau de l'unité **DPP** (Tableau 2 et 3). Le **DPPCN₂** présente également une seconde vague de réduction située à un potentiel moins cathodique de -0,94 vs. ECS, reflétant le pouvoir électro-attracteur du groupement dicyanovinylène qui stabilise la LUMO de ce colorant comme le montrent les calculs TD-DFT. Pour la dyade, les deux processus de réduction réversibles du **NBI** sont observés à -0,60 et -1,02 vs. ECS conformément aux valeurs reportées dans la littérature^{56,59}, ce qui confirme la faisabilité thermodynamique du transfert d'électron entre le **DPP** réduit (**DPP⁻**) et cet accepteur ainsi que la faible communication électronique, à l'état fondamental, entre les unités **NBI** et **DPP** au sein du colorant **DPP-NBI**.

Les enthalpies libres d'injection des charges dans le **NiO** (ΔG_{inj}°) et de régénération du sensibilisateur par le médiateur rédox (ΔG_{reg}°) peuvent être calculées à l'aide de l'équation de Rehm & Weller simplifiée, des valeurs des potentiels rédox des colorants et des couples (I_3^-/I^-) et (Co^{III}/Co^{II}) et des niveaux d'énergie des états excités mesurés (Tableau 5). Le potentiel de la bande de valence du **NiO** est rapporté à 0,3 V vs. ECS^{12,65}.

$$\text{Injection des charges : } \Delta G_{inj} \text{ (eV)} = 0,3 - [E_{Red}(\text{DPP}^{0/-}) + E_{00}(\text{DPP}^*)]$$

Régénération du colorant :

- par le couple I_3^-/I_2^- ($E_{Red} = -0,32$ V vs. ECS⁶⁶) : $\Delta G_{Reg}^{\circ} = E_{Red}(S/S^-) - (-0,32)$
- par le couple Co^{III}/Co^{II} ($E_{Red} = 0,13$ V vs. ECS³⁷) : $\Delta G_{Reg}^{\circ} = E_{Red}(S/S^-) - (0,13)$

Les enthalpies relatives au processus d'injection des charges dans le semi-conducteur et à la régénération des colorants par le médiateur rédox sont résumées dans le Tableau 6.

composés	ΔG_{inj} (eV)	$\Delta G_{reg}(I_3^-/I^-)$ (eV)	$\Delta G_{reg}(Co^{III}/Co^{II})$ (eV)
DPP-Br	-0,77	-0,92	/
DPPCN₂	-0,97	-0,62	/
DPP-NBI	-0,75	-0,28	-0,81

Tableau 6 : Enthalpies libres d'injection des charges dans le semi-conducteur et de régénération des colorants photo-réduits par le médiateur.

Les enthalpies libres d'injection de lacunes électroniques dans le **NiO** sont tout à fait confortables pour les trois colorants d'un point de vue thermodynamique ($\Delta G_{inj} < 0,70$ eV). Concernant la régénération des colorants réduits, la réaction sera caractérisée par une force motrice très favorable dans le cas des deux colorants simples **DPP-Br** et du **DPPCN₂** ($\Delta G_{reg} < -0,60$ eV avec le couple (I_3^-/I_2^-)). Contenu du potentiel moins cathodique de l'unité **NBI** par rapport

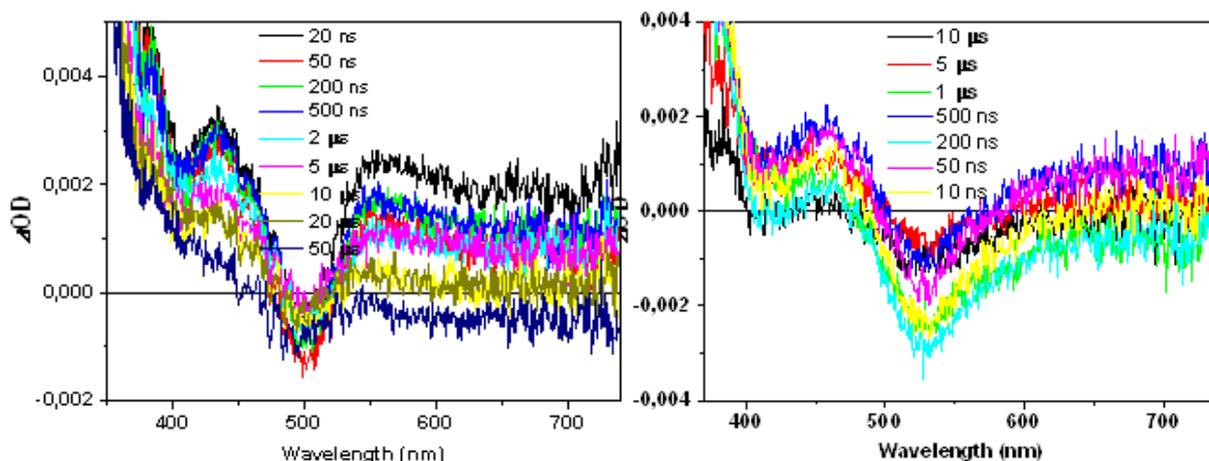
à celui du **DPP**, le processus de régénération de la dyade **DPP-NBI** sera moins efficace avec le médiateur iodure/triiodure ($\Delta G_{\text{reg}} = 0,28$ eV, Tableau 6). L'utilisation du complexe de cobalt **Co(dtb-bpy) $_3^{\text{III/II}}$** fournira, en revanche, une enthalpie libre de régénération très suffisante d'un point de vue thermodynamique, $\Delta G_{\text{reg}} = 0,81$ eV.

3. Etudes Photophysiques

Afin d'obtenir des informations complémentaires sur le comportement des sensibilisateurs sous illumination, les colorants **DPP** ont fait l'objet d'une étude photo-physique, réalisée par le doctorant Lei Zhang dans l'équipe du Professeur Leif Hammarström à l'Université d'Uppsala (Suède).

Les premières expériences ont été menées sur les colorants en solution afin de déterminer le temps de vie de leur fluorescence et d'enregistrer une signature spectroscopique de leur état excité. En solution dans le dichlorométhane, le **DPP-Br** présente un temps de vie de fluorescence égal à 10 nanosecondes, 0,80 nanosecondes pour le **DPPCN $_2$** et la fluorescence du **DPP** au sein de la dyade **DPP-NBI** est piégée en 260 picosecondes par transfert d'électron photoinduit vers le **NBI** avec un rendement quantique de séparation des charges d'environ 90 %, similaire à celui calculé lors des mesures de fluorescence à l'état stationnaire (92 %).

Après avoir chimisorbés 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 microseconde en présence d'un électrolyte « inerte », composé uniquement de LiClO $_4$ (0,1 M) dans du carbonate de propylène (Figure 12).



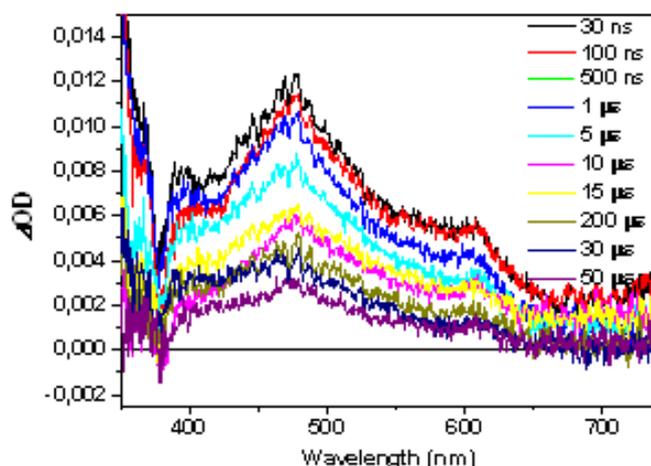


Figure 12 : Spectres d'absorption transitoire nanosecondes des composés **DPP-Br** (en haut à gauche, $\lambda_{exc} = 472$ nm), **DPPCN₂** (en haut à droite, $\lambda_{exc} = 508$ nm) et **DPP-NBI** (en bas, $\lambda_{exc} = 495$ nm) enregistrés dans le carbonate de propylène avec les délais temporels de chaque spectre reportés après l'excitation.

Les colorants **DPP-Br** et **DPPCN₂** arborent un comportement quasiment similaire lors de l'étude photophysique avec la formation de l'anion **DPP⁻** suite au processus d'injection ultra rapide (ordre de la picoseconde) d'une lacune électronique dans la bande de valence du **NiO**. Les espèces réduites ont pu être identifiées avec l'apparition des pics autour de 435 et 460 nm pour le **DPP-Br** et le **DPPCN₂** ainsi qu'avec une bande large et peu intense au-delà 530 nm attribuée au **NiO⁺**⁶⁷. De façon tout à fait surprenante pour des colorants possédant une structure simple, c'est-à-dire sans accepteur secondaire, le temps de vie déterminé pour les deux états à charges séparées de ces colorants chimisorbés sur **NiO** est de l'ordre de la microseconde (environ 5 μ s pour **DPP-Br** et 1 μ s pour **DPPCN₂**). A titre de comparaison, le temps de vie pour le très étudié **P1** sur **NiO** a été mesuré à environ 200 picosecondes⁶⁸. Ce résultat est vraiment en rupture avec les précédents de la littérature et des analyses approfondies sont en cours pour mieux comprendre les raisons d'une telle durée de vie de l'état à charges séparées.

Les mesures réalisées sur la dyade **DPP-NBI** indique une durée de vie de l'état à charges séparées de 15 μ s, bien supérieure à celles des **DPP** précédents. Ceci s'explique par le rôle d'accepteur secondaire joué par le **NBI** puisque ses signatures spectroscopiques sont clairement détectées à 480 et 610 nm⁵⁶⁻⁵⁸ suite à l'injection photoinduite de lacunes dans le semi-conducteur. Ces résultats préliminaires sont donc tout à fait encourageants pour l'étude de ces trois colorants au sein de dispositifs photovoltaïques.

4. Etudes Photovoltaïques

Les études photovoltaïques ont été réalisées sur des cellules scellées, comportant une couche d'environ 1 μ m d'épaisseur de nanoparticules de **NiO**, fritté à 550°C (cf partie expérimentale). 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** fondée sur le couple redox **I₃⁻/I⁻**, dont la composition est détaillée en partie expérimentale. Un second électrolyte **E2** a également été testé, constitué du médiateur redox **(Co(dtb-bpy)₃^{III}/Co(dtb-bpy)₃^{II})**. Les performances obtenues sont répertoriées dans le tableau 7 avec les colorants coumarine **C343** et **PMI-NBI** utilisés comme références (Figure 5 et 13)³⁷.

Colorants	CDCA (mM)	Electrolyte	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	ff (%)	□□ (%)
C343	/	I ₃ ⁻ /I ⁻	105	0,53	34	0,02
DPP-Br	/	I ₃ ⁻ /I ⁻	125	0,47	34	0,02
			125	0,75	37	0,03
DPPCN₂	/	I ₃ ⁻ /I ⁻	135	0,84	30	0,03
			135	1,51	32	0,07
DPP-NBI	/	I ₃ ⁻ /I ⁻	135	1,23	33	0,05
			155	1,38	40	0,09
DPPCN₂	0,6	Co ^{III} /Co ^{II}	203	1,28	25	0,07
DPP-NBI	0,6	Co ^{III} /Co ^{II}	365	1,62	31	0,18
PMI-NBI	/	Co ^{III} /Co ^{II}	375	1,79	31	0,21

Tableau 7 : Performances photovoltaïques des pDSSC fondées sur le NiO sensibilisé avec le DPP-Br, le DPPCN₂ et la dyade DPP-NBI. Ces cellules ont été testées sous éclairage AM 1.5 (100 mW.cm⁻²).

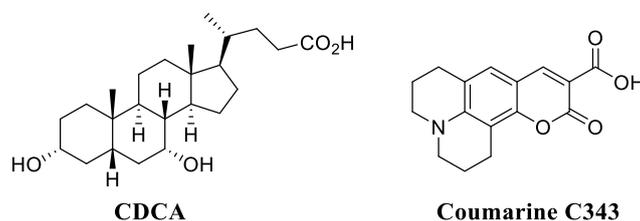


Figure 13 : Structure chimique de l'acide chénodésoxycholique, CDCA et de la coumarine C343.

La première observation que nous pouvons faire porte sur l'effet positif de l'ajout de l'acide chénodésoxycholique (CDCA, Figure 13) comme co-adsorbant lors de la sensibilisation du semi-conducteur. Il est important de rappeler que l'agrégation des colorants à la surface du NiO a pour conséquence l'auto-piégeage de l'état excité et la baisse du rendement quantique d'injection des charges. La densité de courant se trouve fortement augmentée avec l'ajout du CDCA (de 12 à 80 %) qui tend à limiter ce phénomène délétère. La comparaison des résultats obtenus entre le DPP-Br et le DPPCN₂ montre explicitement l'avantage du caractère *push-pull* de ce dernier au niveau des performances photovoltaïques. La densité de courant produite est tout simplement doublée lors de l'utilisation du DPPCN₂, ce qui s'explique par une meilleure vectorialisation du moment dipolaire au niveau du DPP *push-pull*. Les fortes V_{OC} mesurées pour les trois colorants DPP par rapport à la coumarine résultent du long temps de vie des états à charges séparées DPP-NiO⁺ déterminés par l'étude photophysique et de la présence des chaînes éthylehexyle qui limitent fortement l'approche du médiateur rédox de la surface du semi-conducteur. Ces deux facteurs permettent d'obtenir une concentration en lacunes dans le NiO élevée et donc de tendre vers la V_{OC} limite théorique (Équation 2). Les meilleures performances photovoltaïques sont à mettre au crédit de la dyade DPP-NBI affichant un rendement de photoconversion de 0,09 % avec l'électrolyte utilisant le couple iodure/triiodure. En effet, une grande tension est observée pour la dyade DPP-NBI avec l'électrolyte iodé résultant certainement du second transfert d'électron de l'unité réduite DPP⁻ vers le NBI, multipliant par trois le temps de vie de l'état à charges séparées NBI-DPP-NiO⁺.

Les forts courants mesurés pour le DPPCN₂ et la dyade DPP-NBI avec l'électrolyte E1 et le temps de vie important de leur état à charges séparées respectifs suite à l'injection photoinduite de lacunes dans le NiO nous ont incité à tester ces colorants en présence de l'électrolyte au cobalt E2. Dans ces conditions, la cellule incorporant le DPPCN₂ génère une densité de courant de 1,3 mA.cm⁻² et une tension de 200 mV tandis que le dispositif utilisant la dyade

DPP-NBI affiche des performances photovoltaïques supérieures avec $1,6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et 365 mV de tension. Dans les deux cas, l'utilisation du médiateur au cobalt a permis d'augmenter la tension de circuit ouvert en diminuant les recombinaisons de charges interfaciales¹⁴. L'observation de courant avec **E2** pour le **DPPCN₂** est une première pour un simple colorant *push-pull*⁴⁴ et confirme le long temps de vie mesuré par l'étude photophysique. La différence notable de V_{OC} obtenue avec ce dernier et la dyade ($\Delta V_{OC} = 160 \text{ mV}$) met en lumière l'importance du temps de vie de l'état à charges séparées des colorants pour que le processus de régénération des sensibilisateurs réduits soit efficace. Une étude réalisée par Le Pleux *et al.* a démontré que dans le cas de la dyade **PMI-NBI**, la réaction d'oxydation de l'état réduit de cette dernière par le complexe de cobalt (III) s'effectuait en $3,2 \mu\text{s}$, en compétition avec la recombinaison des charges¹⁴. Ceci permet donc d'expliquer la faible V_{OC} mesurée pour le **DPPCN₂** puisque l'état $\text{DPPCN}_2^- \text{-NiO}^+$ possède une durée de vie de seulement $1 \mu\text{s}$ comparé aux $15 \mu\text{s}$ pour l'état NBI-DPP-NiO^+ . Les performances photovoltaïques de la dyade **DPP-NBI** sont donc très intéressantes pour un colorant possédant une voie de synthèse aussi simple car elles sont quasiment égales à celles de la dyade **PMI-NBI**, composé de référence dans notre équipe pour l'étude des pDSSC.

5. Conclusions et perspectives

Trois nouveaux sensibilisateurs fondés sur le motif dicétopyrrolopyrrole ont été synthétisés et testés dans des pDSSC à l'aide du **NiO** comme semi-conducteur avec pour objectifs d'accroître les connaissances sur ce type de cellules et de mieux comprendre les processus liés à leur fonctionnement. Les colorants développés se sont révélés être efficaces au vu des performances photovoltaïques mesurées (Tableau 6). L'étude photophysique de ces molécules menée par nos collaborateurs suédois, a permis de mettre en lumière le temps de vie extrêmement long (ordre de la microseconde) atteint par ces dérivés **DPP**, y compris pour le simple **DPP-Br**. Cette performance marque une avancée importante pour les pDSSC puisque c'est la première fois qu'un tel temps de vie est mesuré pour un sensibilisateur sans accepteur secondaire. Ceci démontre clairement le fort potentiel du motif **DPP** pour ce type de cellules.

Il reste cependant beaucoup de points à améliorer pour pouvoir atteindre des performances semblables aux nDSSC, dans le but de réaliser une cellule tandem performante. Les colorants **DPP** synthétisés semblent être particulièrement adaptés, de par leur long temps de vie d'état à charges séparées, pour étudier les principaux facteurs responsables du faible rendement des pDSSC²⁵. La V_{OC} modeste atteinte pour cette technologie ($\sim 350 \text{ mV}$ pour un électrolyte au cobalt sur le **NiO**³⁷) est notamment un obstacle majeur pour espérer obtenir de forts rendements de photoconversion. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous allons mettre au point une méthodologie permettant d'obtenir des tensions de circuit ouvert de l'ordre de 500 mV suite à l'ingénierie de l'interface **NiO**-colorant. La stratégie employée va permettre de limiter les réactions délétères de recombinaison des charges photo-injectées dans le semi-conducteur avec le médiateur rédox présent au sein de l'électrolyte.

III. Présentation de l'étude

Les deux facteurs responsables de la faible valeur de la tension de circuit ouvert pour les pDSSC sont d'ordres thermodynamique et cinétique. En effet, le potentiel de la bande de valence de **NiO**, peu anodique, limite la V_{OC} puisque la valeur limite de celle-ci est égale à la différence entre ce potentiel et celui du médiateur rédox (Figure 1). En outre, la V_{OC} est aussi

un paramètre dynamique gouverné par la recombinaison interfaciale des charges⁶⁹. Par conséquent, il existe trois stratégies pour remédier à la faible valeur de ce paramètre :

- Le remplacement du couple rédox assurant la régénération du colorant au sein de la cellule par une espèce possédant un potentiel de réduction moins anodique que ceux utilisés actuellement (pour rappel, $E_{\text{Red}}(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = 0,18$ vs. ECS et $E_{\text{Red}}(\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}) = 0,21$ vs. ECS).
- L'utilisation d'autres semi-conducteurs de type p possédant un potentiel de bande de valence plus anodique que le **NiO**.
- L'emploi d'une couche passivante à la surface du semi-conducteur pour diminuer les réactions interfaciales de recombinaison des charges avec le médiateur en solution.

Les deux premières stratégies ont déjà été développées avec succès puisqu'une tension record de 709 mV a pu être obtenue avec un médiateur rédox formé par un complexe de cobalt trisdiaminoéthane et possédant un potentiel de réduction mesuré à -0,245 vs. ECS²³. Cependant, l'utilisation de ce complexe implique une préparation des cellules en boîte à gants probablement due à l'instabilité de l'électrolyte sous atmosphère ambiante, ce qui constitue une contrainte significative. En outre, les cellules tandem incorporant ce type d'électrolyte ont affiché une faible tension de circuit ouvert de 475 mV, démontrant que le développement d'un électrolyte spécifique aux pDSSC n'est probablement pas la voie la plus prometteuse pour aboutir à des tDSSC à fort rendement. Le développement de nouveaux semi-conducteurs de type p est en pleine expansion lors de ces dernières années avec des performances obtenues remarquables en terme de V_{OC} , supérieures à celles fournies par le **NiO** avec un même médiateur rédox⁷⁰. Toutefois, les pDSSC utilisant l'oxyde de nickel comme semi-conducteur restent pour l'instant les plus performantes. En conséquence, nous avons choisi d'explorer la troisième stratégie pour améliorer le fonctionnement de ce type de cellules. En effet, réaliser une barrière physique pour lutter contre les réactions interfaciales de recombinaison des charges est une approche peu explorée. Les seuls exemples, à notre connaissance, sont les travaux développés par Wu *et al.*⁷¹ et Mori *et al.*⁷² qui utilisent un dépôt d'alumine à la surface du **NiO**, en amont de la chimisorption du colorant. Cette couche passivante a permis une augmentation significative (~40 %) de la V_{OC} , confirmant un peu plus le fort impact des recombinaisons interfaciales dans le potentiel de sortie et donc la contribution importante de ces réactions dans le rendement de photoconversion des pDSSC.

Suite aux résultats photovoltaïques obtenus avec les colorants **DPP**, il nous a semblé important d'étudier un peu plus l'effet du CDCA sur le fonctionnement des cellules puisque l'ajout de ce co-adsorbat a permis une augmentation des performances allant de 50 % dans le cas du **DPP-Br** à 130 % pour le **DPPCN₂**. Dans le cas des nDSSC, il est connu que la co-adsorption de molécules à la surface du semi-conducteur, en même temps que le colorant, permet la modification de l'organisation spatiale du sensibilisateur à la surface du matériau et la diminution des agrégats. En outre, ces additifs peuvent entraîner la génération d'une barrière isolante du fait de leur encombrement stérique, protégeant ainsi la surface du semi-conducteur contre les recombinaisons de charges interfaciales⁷³⁻⁷⁵. La capacité du CDCA à améliorer les performances photovoltaïques a été démontrée avec succès à travers l'utilisation de colorants organiques pour les nDSSC, illustrés par les travaux récents de Grätzel *et al.*^{8,38} et Spiccia *et al.*⁷⁶. À notre connaissance, seulement une étude a été menée sur l'effet du CDCA employé dans une nDSSC avec un électrolyte au cobalt⁷⁵. Celle-ci rapporte la génération d'un réseau supra-

moléculaire par les molécules de CDCA à la surface du **TiO₂** limitant les réactions néfastes entre l'électron photo-injecté dans le **TiO₂** et le médiateur oxydé qui est un processus plus rapide pour les complexes de cobalt que pour l'ion iodure (I⁻) sur ce semi-conducteur⁷⁷.

Notre stratégie est donc fondée sur la formation d'une couche isolante organique de CDCA à la surface du **NiO** pour empêcher l'approche du médiateur réduit de la surface du semi-conducteur. La méthode classiquement utilisée de co-adsorption lors de la sensibilisation du semi-conducteur ne semble pas judicieuse pour créer un dépôt épais de CDCA puisque le colorant et l'additif sont en compétition pour se chimisorber à la surface du **NiO**. Plus la concentration en CDCA sera forte dans le bain d'imprégnation et moins il y aura de colorants à la surface du semi-conducteur pour absorber l'énergie lumineuse^{73,74}. Inversement, plus la quantité de co-adsorbat sera faible et moins la couche passivante sera épaisse et efficace pour isoler la surface du semi-conducteur. Pour ne pas limiter la quantité de colorants à la surface du **NiO** et donc la densité de courant des cellules, nous nous sommes alors dirigés vers une méthode de passivation des électrodes déjà teintées par le sensibilisateur. Pour se faire, le dépôt d'une grande quantité de CDCA par la technique de spin-coating nous a semblé être une manière simple et reproductible pour former une barrière organique au-dessus et entre les molécules de colorants chimisorbées à la surface du **NiO** (Figure 14).

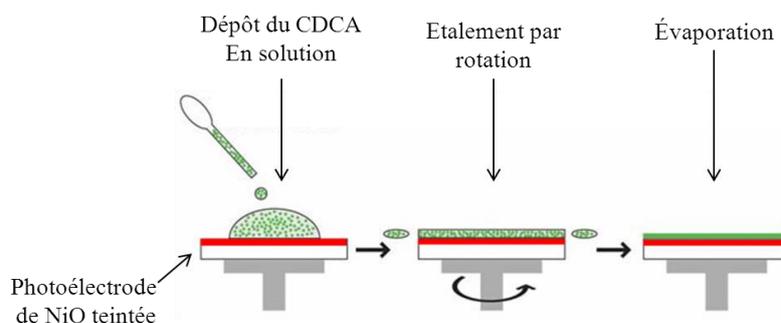


Figure 14 : Représentation schématique de la formation de la couche passivante de CDCA par spin-coating.

Pendant toute notre étude, nous avons utilisé arbitrairement une solution éthanolique de CDCA de concentration égale à 0,1 M. Le protocole mis en place pour le dépôt de la solution a été réalisé selon la préparation de DSSC tout solide⁷⁸ : premièrement, un dépôt de la solution de CDCA est réalisé sur toute la surface de l'électrode avec une phase de latence de 45 secondes pour une meilleure imprégnation de la solution dans les pores du **NiO** ; puis une rotation à 2000 rpm (rotation par minute) est effectuée pendant 45 secondes afin d'évaporer le solvant et former le film de CDCA.

Avec cette méthode, la quantité de CDCA déposée s'est trouvée fortement augmentée par rapport à la méthode classique de co-adsorption compétitive. En effet, la détection du CDCA par spectrométrie RMN, suite à la désorption des molécules présentes à la surface du **NiO**⁷⁹, n'a été possible que dans le cas où le dépôt de CDCA a été effectué par spin-coating. Pour l'électrode teintée avec le **DPP-NBI** en co-adsorption avec du CDCA, aucun signal n'a pu être détecté sur l'appareil utilisé (Avance III 500 Bruker[®]). Par l'enregistrement du spectre d'absorption du colorant **DPP-NBI** désorbé de l'électrode, nous avons pu mettre en évidence une faible perte de colorants à la surface du **NiO** avant et après traitement par spin-coating (~13 %, Figure 15).

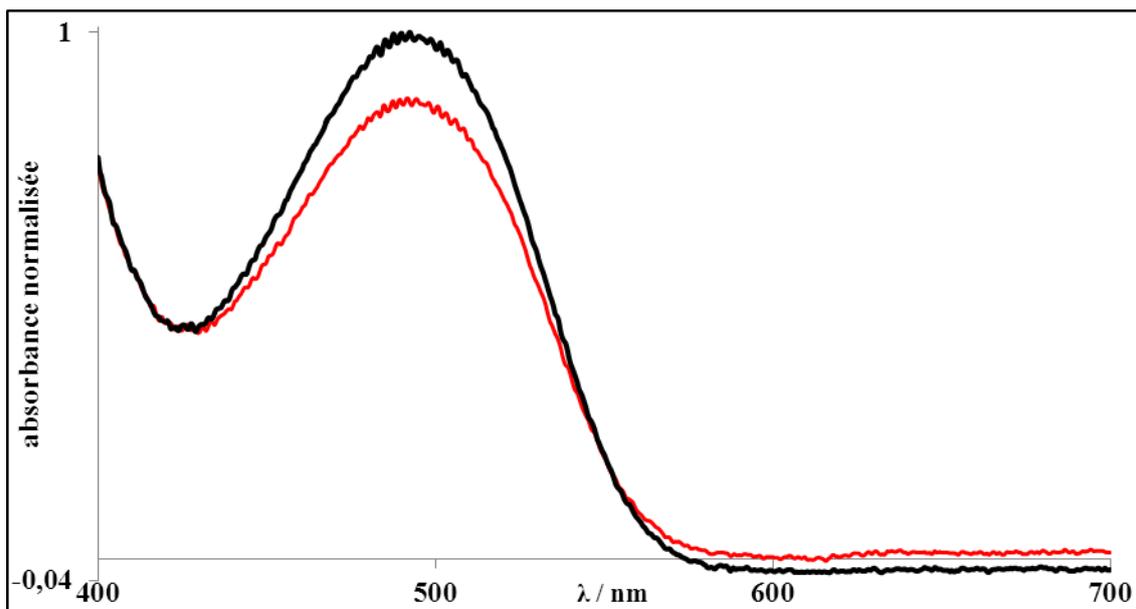


Figure 15 : Spectres normalisés dans un mélange dichlorométhane/méthanol (3v/1v) de la dyade **DPP-NBI** désorbée de la surface de l'électrode de **NiO**, avant (noir) et après (rouge) traitement par spin-coating.

Contrairement aux stratégies de co-adsorption, il est possible de déposer une grande quantité de CDCA sans risquer de diminuer la quantité de l'espèce photo-active à la surface du semi-conducteur.

1. Etudes Photovoltaïques avec ou sans traitement par spin-coating

Les études photovoltaïques ont été réalisées sur des cellules scellées, comportant une couche d'environ 1 μm d'épaisseur de nanoparticules de **NiO**, frittées à 400°C. La contre-électrode est une plaque de FTO sur laquelle est déposé un film de nanoparticules de platine. Les dispositifs ont premièrement été testés à l'aide du colorant **DPP-NBI** du fait des fortes performances préalablement obtenues (Tableau 8). De plus, il a été possible d'utiliser deux médiateurs rédox différents, celui contenant le couple I_3^-/I^- et celui formé par le couple $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$.

Co-adsorbant	Electrolyte	Voc (mV)	Jsc (mA/cm^2)	ff (%)	η (%)
sans CDCA	I_3^-/I^-	63	2,77	28	0,05
CDCA ^a	I_3^-/I^-	142	3,18	30	0,14
CDCA ^b spin-coating	I_3^-/I^-	166	2,96	29	0,14
sans CDCA	$\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$	355	2,02	29	0,21
CDCA ^a	$\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$	358	2,00	28	0,20
CDCA ^b spin-coating	$\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$	506	2,09	23	0,24

Tableau 8 : Performances photovoltaïques des pDSSC fondées sur le **NiO** et sensibilisées avec la dyade **DPP-NBI** sans CDCA, avec du CDCA en co-adsorption^a ou avec du CDCA déposé après teinture par spin-coating^b. Ces cellules ont été testées sous éclaircment AM 1.5 ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Le traitement au CDCA par spin-coating a clairement un fort impact sur la tension de circuit ouvert des dispositifs photovoltaïques. Que ce soit avec le médiateur iodure/triiodure ou celui au cobalt, la V_{OC} se trouve augmentée d'au moins 40 % par rapport aux cellules n'ayant pas été en contact avec du CDCA. L'avancement le plus spectaculaire est observé avec

l'électrolyte au cobalt où la présence de CDCA introduit en co-adsorption avec le colorant, n'influe pas du tout sur les performances photovoltaïques contrairement au CDCA déposé par spin-coating qui mène à une V_{OC} de 506 mV. Cette valeur est d'ailleurs la plus grande obtenue pour une pDSSC au moyen d'un électrolyte compatible avec les cellules de type n⁸⁰. De plus, il est important de noter que la densité de courant reste quasiment inchangée avec ou sans le traitement. La première constatation serait de dire que puisque les recombinaisons de charges semblent être diminuées, la densité de courant devrait s'en trouver augmentée. Or, si la couche passivante déposée limite l'accès à la surface du semi-conducteur, des molécules de complexes de cobalt, il y a fort à parier qu'elle recouvre également des molécules de colorants chimisorbés, limitant de ce fait le processus de régénération de ces dernières et donc l'augmentation de la densité de courant. L'influence de la concentration de la solution de CDCA est actuellement à l'étude afin de déterminer l'impact de cette dernière sur la densité de courant mesurée pour trouver le compromis idéal entre un fort courant et une forte V_{OC} .

2. Effets et caractérisation de la couche passivante

a) Courbes d'intensité/potentiel au noir

Selon l'équation 2, deux paramètres peuvent expliquer l'augmentation de la V_{OC} observée :

$$V_{OC} = \frac{E_{BV}}{q} + \frac{k_B T}{q} \times \ln\left(\frac{p}{N_{BV}}\right) - E_{Red}(M/M^+)$$

Équation 5

- Une augmentation du niveau de Fermi du semi-conducteur⁸¹.
- Une diminution des recombinaisons des charges entre les lacunes photo-produites dans le **NiO** et le médiateur rédox.

Une première information sur les paramètres influencés par le traitement au CDCA spin-coaté peut être apportée par l'enregistrement des courbes intensité/tension des cellules photovoltaïques au noir. Ce type de mesure nous permet une évaluation comparative des pertes de courant à l'interface NiO-électrolyte provoquées par réaction du médiateur rédox à la surface du semi-conducteur (Figure 16).

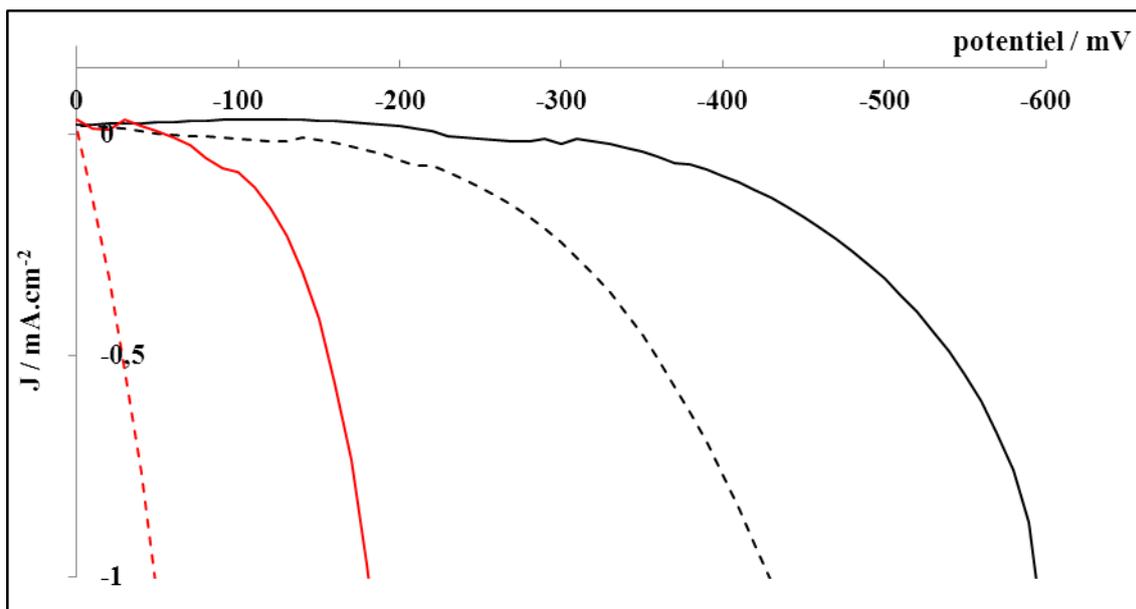


Figure 16 : Courbes d'intensité/potentiel des cellules photovoltaïques teintées avec le **DPP-NBI** en présence d'un électrolyte I_3^-/I^- (rouge) ou Co^{III}/Co^{II} (noir), avec (trait plein) ou sans (tirets) traitement au CDCA, à l'obscurité.

Comme il a été anticipé, le dépôt de CDCA par spin-coating permet une diminution importante des réactions électrochimiques du médiateur rédox à la surface du **NiO** puisque que l'augmentation du courant au noir est décalée de respectivement 100 et 150 mV avec l'électrolyte à l'iode et au cobalt. De façon intéressante, l'effet passivant semble vraiment important, même pour le médiateur iode/triiodure qui possède une taille très inférieure au complexe de cobalt, indiquant une forte compacité de la barrière organique créée par les molécules de CDCA.

b) Impédance électrochimique

Afin d'obtenir plus de précisions sur la diminution des réactions de recombinaisons entre le médiateur et le semi-conducteur, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées sur les cellules^{82,83}. Les diagrammes de Nyquist pour les cellules photovoltaïques sont illustrés sur la figure 17 avec en rouge les électrodes non traitées au CDCA et en bleu celles où la couche passivante a été appliquée. Les cercles vides représentent les mesures faites sous éclairage et les croix, celles à l'obscurité. Deux demi-cercles sont observés, attribués respectivement au transfert d'électron à la contre-électrode pour celui dans la région des hautes fréquences et à celui au niveau de l'interface NiO-colorant-électrolyte pour le demi-cercle retrouvé aux basses fréquences⁸².

En simulant l'arc de cercle associé aux recombinaisons de charges aux basses fréquences, il est possible d'extraire des diagrammes de Nyquist deux données importantes : R_{rec} et C_{μ} , respectivement la résistance caractérisant les recombinaisons de charges de l'interface NiO-colorant|électrolyte (résistance de l'interface au passage des électrons) et la pseudo capacité de cette même interface à différentes tensions appliquées. Ces valeurs, sous illumination et dans l'obscurité, nous permettent de quantifier les processus interfaciaux et d'établir des comparaisons fiables entre les différentes cellules.

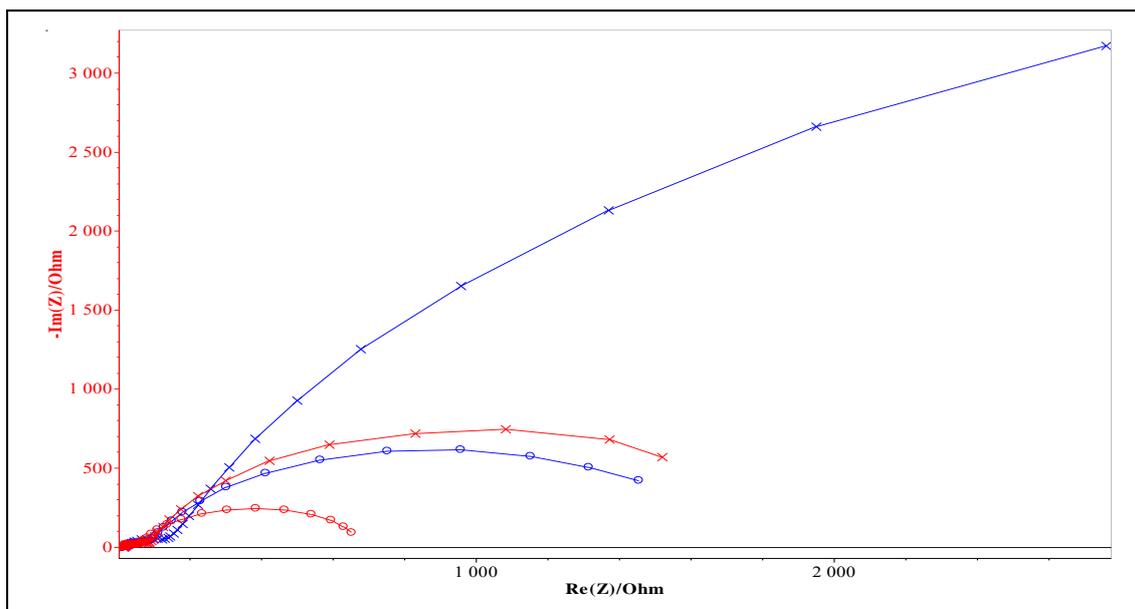


Figure 17 : Diagramme de Nyquist enregistrés pour les pDSSC sensibilisées avec le **DPP-NBI** à une tension imposée de 400 mV, à l'obscurité en bleu et sous éclairage en rouge, avec l'électrolyte au cobalt en présence (X) ou en absence (O) de traitement au CDCA.

Les expériences ont tout d'abord été effectuées à l'obscurité pour comparer les constantes de réaction de recombinaison à l'interface NiO-électrolyte avec ou sans traitement des électrodes au CDCA (Figure 18) puis sous éclairage pour évaluer les temps de vie des lacunes dans le semi-conducteur (Figure 19).

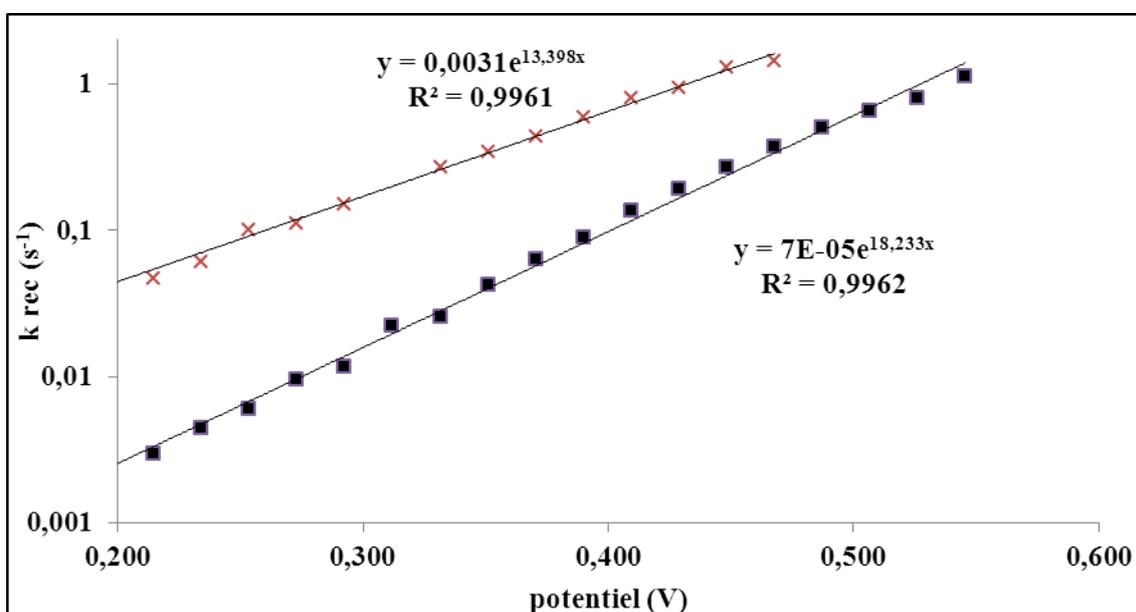


Figure 18 : Représentation de la constante de recombinaison (k_{rec} (s^{-1})) entre le semi-conducteur et l'électrolyte en fonction du potentiel appliqué (V en volt) mesurée à l'obscurité, pour les pDSSC sensibilisées avec le **DPP-NBI** avec l'électrolyte au cobalt en présence (■) ou en absence (×) de traitement au CDCA.

La constante de recombinaison, k_{rec} (s^{-1}) ($= 1 / (R_{rec} \times C_{\mu})$), correspondant au courant au noir produit à l'interface NiO-électrolyte, est réduite de 40 % lors du traitement au CDCA par spin-coating, confirmant les conclusions faites suite à l'étude des courbes d'intensité/potentiel des cellules enregistrées au noir (Figure 16). Concernant les cellules incorporant l'électrolyte

iodure/triiodure (Figure non présentée par souci de clarté), cette même constante est réduite de 150 % pour les cellules passivées.

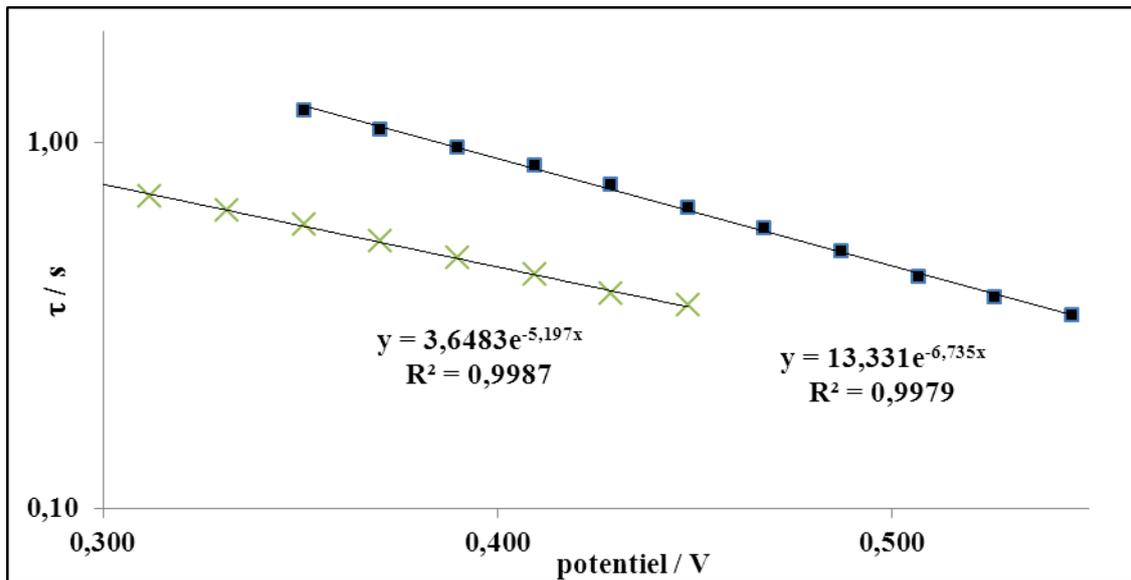


Figure 19 : Représentation du temps de vie du trou, τ_{h+} (s), en fonction du potentiel appliqué V (en volt), mesuré sous illumination, pour les pDSSC sensibilisées avec le **DPP-NBI** avec l'électrolyte au cobalt en présence (■) ou en absence (×) de traitement au CDCA.

Sous illumination, le temps de vie de la lacune dans le semi-conducteur, τ_{h+} , peut être calculé par le produit de la résistance au transfert de charges et la capacitance chimique à l'interface NiO-colorant-électrolyte ($\tau_{h+} = R_{rec} \times C_{\mu}$)⁸². Il est intéressant de comparer le temps de vie des trous dans le semi-conducteur à la tension de circuit ouvert, V_{OC} , mesurée pour la cellule non traitée puisque cela correspond à la zone de potentiels où les recombinaisons entre le médiateur et les lacunes dans le **NiO** sont les plus importantes. Avec le traitement au CDCA, le temps de vie des lacunes augmente respectivement d'un facteur 2 et 6 pour les électrolytes au cobalt (Figure 19) et à l'iode (Figure non présentée par souci de clarté). Ces mesures démontrent sans ambiguïté que la méthode de dépôt du CDCA par spin-coating à la surface du semi-conducteur produit une couche compacte au-dessus du colorant et retarde efficacement les réactions de recombinaison néfastes au fonctionnement de la cellule. Les molécules de CDCA recouvrent vraisemblablement la plupart des sites libres du **NiO** non occupés par le sensibilisateur et empêchent la catalyse de réactions de recombinaison des charges à ce niveau. Ainsi, sous éclairage et après traitement au CDCA par spin coating, le médiateur est tenu plus éloigné de la surface du semi-conducteur et donc des lacunes photo-injectées par les colorants, ce qui peut expliquer une concentration stationnaire en trous dans le **NiO** plus importante et donc une V_{OC} plus forte (Équation 2).

c) Mesures de Mott-Schottky

Pour déterminer une possible variation du niveau de Fermi du semi-conducteur, des expériences de Mott-schottky^{84,85} ont été conduites par le docteur Mohammed Boujtita, à l'Université de Nantes (conditions opératoires en partie expérimentale)^{86,87}. Celles-ci ont été réalisées sur quatre électrodes différentes de **NiO** : une « nue », une recouverte uniquement du **DPP-NBI**, une troisième recouverte uniquement du CDCA et une dernière électrode teintée par le colorant puis recouverte de CDCA par spin-coating (Figure 20).

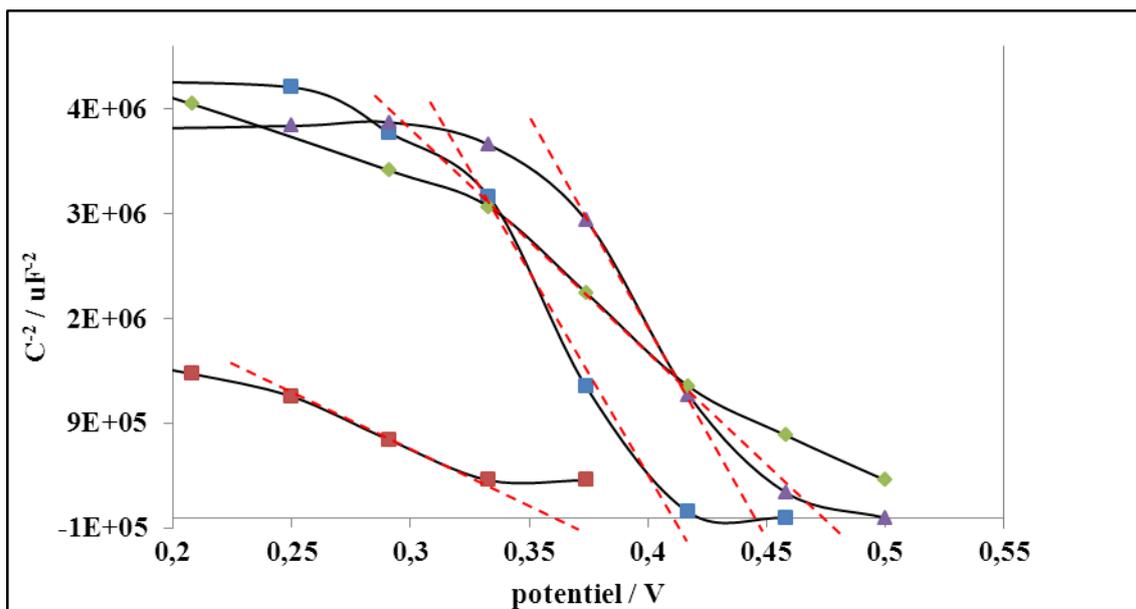


Figure 20 : Diagrammes de Mott-Schottky réalisés sur une électrode de NiO nue (■), une électrode traitée par spin coating d'une solution de CDCA (◆), une électrode teintée par le DPP-NBI (■) et une électrode avec le DPP-NBI chimisorbé et traitée par spin coating d'une solution de CDCA (▲).

Une droite de pente décroissante, caractéristique de semi-conducteurs de type p, est observée pour tous les substrats⁸⁸. La bande de valence du NiO de référence a été déterminée graphiquement par l'intersection de la droite ($1/C^2 = 0$) avec l'axe des potentiels à $E_{BV} = 0,36$ V vs. ECS, conformément aux valeurs retrouvées dans la littérature⁸⁸. L'ajout du DPP-NBI à la surface de l'électrode provoque une augmentation de ce potentiel de 50 mV. La présence du CDCA seul, cause également une augmentation du potentiel de la bande de valence du NiO avec une valeur mesurée à 0,47 V vs. ECS. Enfin, un effet coopératif dû à la chimisorption du DPP-NBI puis au traitement par le CDCA à la surface du semi-conducteur est observé, avec un potentiel de la bande de valence déterminé à $E_{BV} = 0,45$ V vs. ECS. Cette augmentation de potentiel est probablement causée par le relargage de protons des acides carboxyliques lors de la chimisorption des molécules organiques à la surface du NiO⁸⁹ ainsi que par les moments dipolaires de ces dernières exercés sur le semi-conducteur^{84,85}.

Grâce à toutes les caractérisations effectuées (courbes intensité/tension des cellules photovoltaïques au noir, impédance électrochimique et mesures de Mott-Schottky), nous pouvons déduire que le dépôt de la couche de CDCA par spin coating permet de réduire les recombinaisons de charges avec l'électrolyte et en association avec le DPP-NBI, d'augmenter le potentiel de la bande de valence du NiO d'environ 110 mV. Ceci explique donc la forte valeur de V_{OC} retrouvée lors des mesures photovoltaïques.

d) *Microscopie à force atomique*

La nature de la couche formée a été étudiée par des mesures de microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy), réalisées par le Professeur Guy Louarn à l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN). Les échantillons utilisés étaient constitués d'un film poreux de particules de NiO déposé à la surface d'un substrat de silicium (Tableau 9).

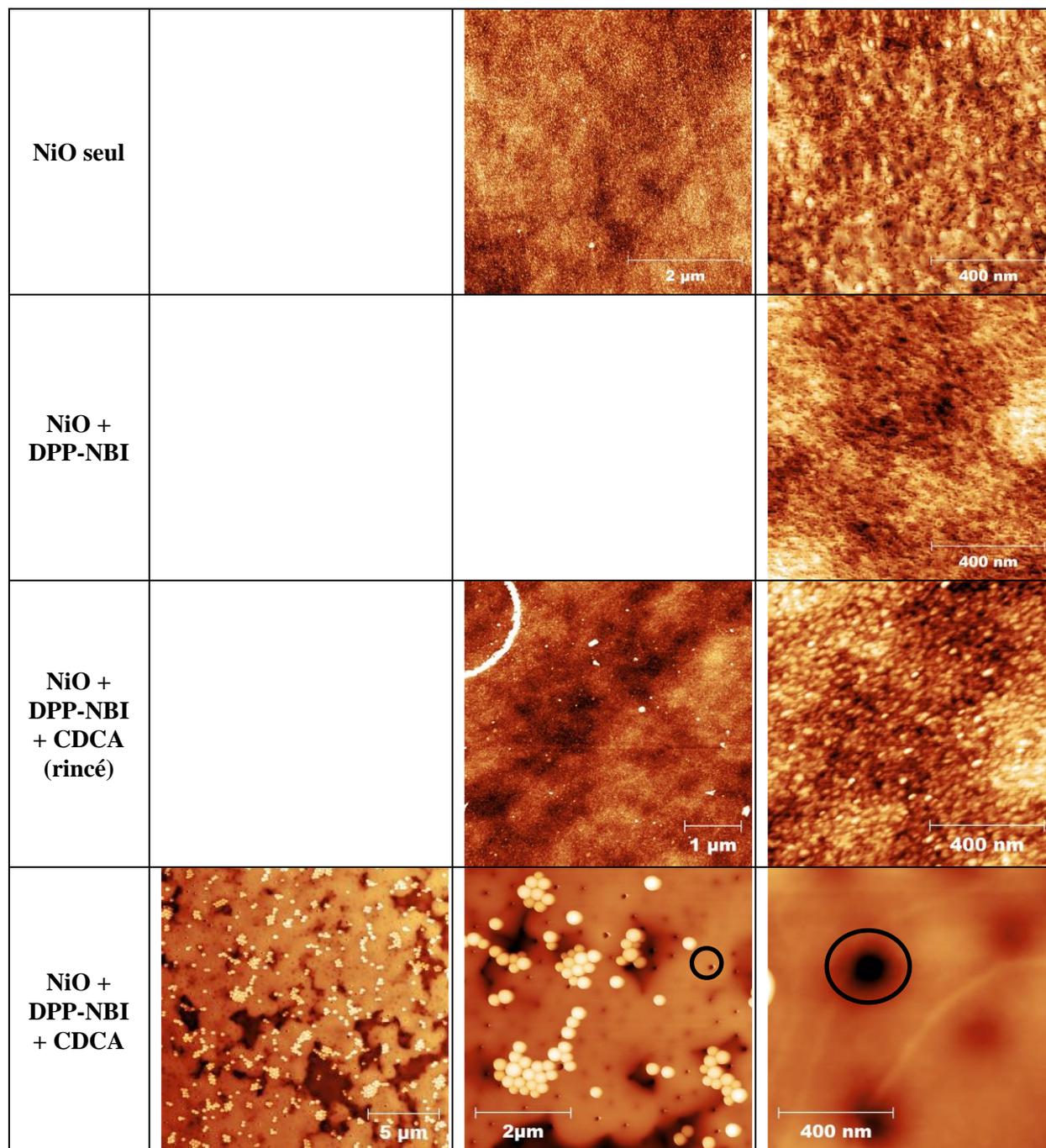


Tableau 9 : Clichés AFM réalisés sur un substrat de silicium comportant : un film poreux de **NiO** seul, un film poreux de **NiO** teinté par le **DPP-NBI** (**NiO + DPP-NBI**), un film poreux de **NiO** teinté par le **DPP-NBI** puis par la CDCA spin-coaté et rincé à l'éthanol (**NiO + DPP-NBI + CDCA (rincé)**) et finalement un film poreux de **NiO** teinté par le **DPP-NBI** et traité par du CDCA spin-coaté sans rinçage (**NiO + DPP-NBI + CDCA**).

Les photos AFM des échantillons **NiO**, **NiO + DPP-NBI** et **NiO + DPP-NBI + CDCA (rincé)** présentent grossièrement le même aspect avec un structure nanoporeuse du semi-conducteur. Le lavage de l'électrode par l'éthanol permet de retirer les molécules de CDCA non chimisorbées à la surface du **NiO** régénérant ainsi la structure visualisée dans le cliché de référence du **NiO**. Lorsque l'électrode de **NiO** n'est pas rincée après spin-coating de la solution de CDCA, d'importants changements sont observés. En effet, un film dense et percé d'une multitude de nanopores (cercle en noir, Tableau 9) est clairement identifiable avec la présence de vésicules bien définies au-dessus de ce dernier. Les nanopores possèdent un diamètre d'environ 100 nanomètres et une profondeur presque égale à 1 micromètre. Cette nouvelle morphologie est

donc le résultat d'un assemblage particulier des molécules de CDCA à la surface du NiO et semble expliquer les observations relatives à la chute des recombinaisons de charges avec le médiateur rédox.

Il est important de noter que ces clichés AFM ne représentent pas la surface du semi-conducteur lors du fonctionnement de la cellule. Il faut donc prendre ces informations avec précautions, même s'il est probable de penser que, l'arrangement des molécules de CDCA à la surface du NiO ne diffère pas de qui est observé par microscopie. En effet, des tests qualitatifs ont révélé la très faible solubilité de l'acide organique dans le solvant électrolytique utilisé, acétonitrile ou carbonate de propylène, limitant la déformation de l'assemblage moléculaire responsable de la passivation de la surface du semi-conducteur.

Deux mécanismes de régénération du colorant peuvent donc être mis en avant lors de l'illumination de la cellule. Soit le médiateur rédox est en solution et « navigue » au travers des nanopores à destination des colorants accessibles pour les régénérer, puis repart vers la contre-électrode (Figure 21, mécanisme de gauche) ; soit des molécules de médiateurs sont incorporées dans le réseau formé par le CDCA et la conduction des charges se fait via un mécanisme de « hopping » iso-énergétique (auto-échange) jusqu'à un complexe libre en solution à l'interface CDCA-électrolyte (mécanisme de droite, Figure 21).

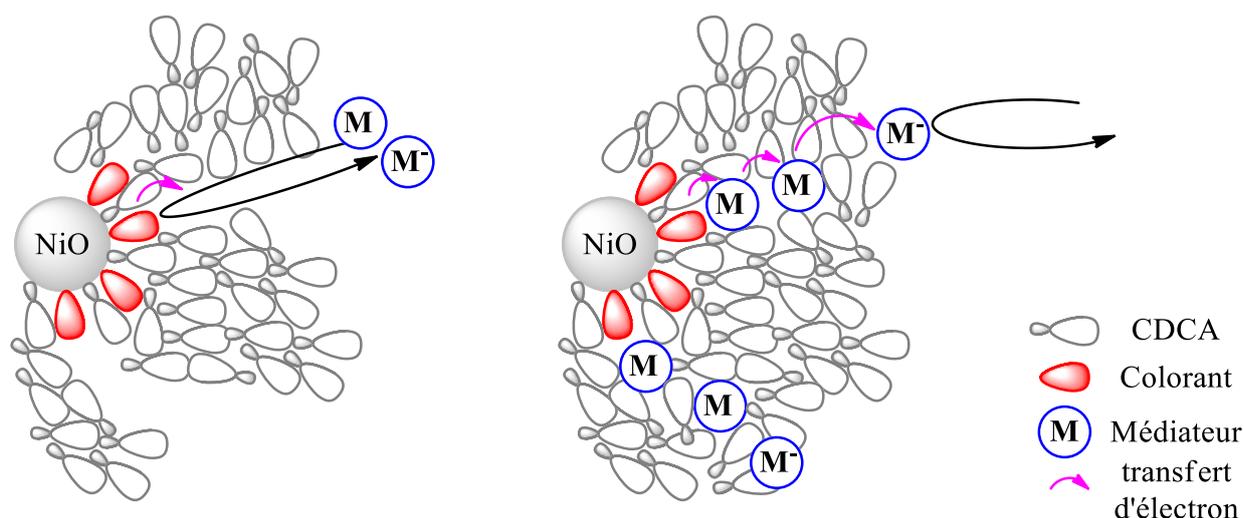


Figure 21 : Représentation schématique des hypothèses envisagées pour le mécanisme de régénération du colorant avec à gauche, une diffusion de l'électrolyte dans les pores et à droite, un mécanisme de conduction électronique par hopping entre les molécules du médiateur rédox.

Des expériences électrochimiques vont être mises en œuvre afin de caractériser les différents régimes de diffusions observés en présence et en absence de cette couche de CDCA obtenue par spin-coating pour valider l'une des deux hypothèses énoncées ci-avant.

Nous pouvons aussi tenter d'expliquer l'absence de variations de la densité de courant et la légère baisse du facteur de forme mesurées lors des tests photovoltaïques. Au vu de la grande compacité de la couche de CDCA, il est fortement envisageable qu'une partie des colorants chimisorbés à la surface du semi-conducteur soit totalement isolée du médiateur rédox, rendant impossible leur régénération et de ce fait leur participation à la production de photocourant. De plus, ces colorants eseuilés augmentent la proportion de recombinaison des charges geminées qui, additionnée avec l'augmentation du temps de transport des charges dû à la difficulté de diffusion du médiateur, tend à diminuer le facteur de forme de notre cellule.

3. Généralisation de la méthode

Dans un dernier temps, nous avons souhaité vérifier la généralisation de cette méthode en l'appliquant à d'autres colorants que la dyade **DPP-NBI**. Cette stratégie de couche passivante a donc été étudiée sur des colorants de type *push-pull* comme le **DPPCN₂** et le **P1** (Tableau 10).

Colorant	Co-adsorbant	Electrolyte	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	ff (%)	η (%)
P1	sans CDCA	I ₃ ⁻ /I ⁻	85	2,86	31	0,07
P1	CDCA par spin-coating	I ₃ ⁻ /I ⁻	131	3,11	34	0,14
DPPCN₂	sans CDCA	I ₃ ⁻ /I ⁻	64	2,11	25	0,03
DPPCN₂	CDCA en co-adsorption	I ₃ ⁻ /I ⁻	116	1,76	22	0,04
DPPCN₂	CDCA par spin-coating	I ₃ ⁻ /I ⁻	121	1,99	20	0,05

Tableau 10 : Performances photovoltaïques des pDSSC fondées sur le **NiO** sensibilisé avec les colorants **DPPCN₂** et **P1** sans CDCA, avec du CDCA en co-adsorption ou avec traitement au CDCA par spin-coating. Ces cellules ont été testées sous éclairage AM 1.5 (100 mW.cm⁻²).

La méthode de dépôt du CDCA par spin-coating montre également un effet important sur la V_{OC} , d'un facteur au moins égal à 50 %, lorsqu'elle est utilisée avec des colorants *push-pull*. Il est intéressant de noter que l'utilisation du CDCA en *post*-traitement de l'électrode teinte donne des performances légèrement meilleures par rapport à une co-adsorption classique. Ceci simplifie fortement l'étape d'imprégnation du colorant puisque ce dernier n'est plus en compétition avec une autre molécule pour la chimisorption sur le semi-conducteur.

L'enregistrement des courbes intensité/potentiel à l'obscurité ainsi que la réalisation d'expériences d'impédance électrochimique au niveau de ces pDSSC ont confirmé un effet au niveau de la recombinaison des charges interfaciale, en accord avec les caractérisations menées sur les cellules incorporant la dyade **DPP-NBI**.

4. Conclusions et perspectives

Lors de la deuxième partie de ce chapitre, une méthode simple et efficace a été développée en vue de réduire la recombinaison des charges entre la lacune électronique photo-injectée dans la bande de valence de **NiO** et le médiateur rédox au sein des pDSSC (I₃⁻/I⁻ et Co^{III}/Co^{II}). Le spin-coating d'une solution éthanolique de CDCA à 0,1 M sur une électrode préalablement teinte par la dyade **DPP-NBI** a permis d'augmenter la V_{OC} des cellules jusqu'à une valeur de 500 mV. C'est à notre connaissance, la tension de circuit ouvert la plus forte obtenue pour une pDSSC utilisant un électrolyte au cobalt compatible avec les nDSSC, ce qui laisse présager une application intéressante dans une cellule tandem. De façon remarquable, la méthode employée semble également applicable à des colorants simples de type *push-pull*. Une première compréhension de l'influence du dépôt sur les performances photovoltaïques a pu être apportée par les expériences d'impédance électrochimique, des mesures de Mott-Schottky et les clichés AFM. Il semble clair qu'il y ait formation d'une couche épaisse de CDCA à la surface du semi-conducteur, limitant fortement les réactions de recombinaison entre la lacune photo-injectée et le médiateur rédox en solution.

Plusieurs points restent cependant à éclaircir, notamment au niveau du mécanisme de la régénération des colorants (Figure 21). De plus, des études plus poussées sur la concentration de la solution de CDCA doivent être effectuées pour déterminer le compromis idéal entre

l'épaisseur minimale nécessaire de la couche isolante pour bloquer les recombinaisons de charges sans toutefois affecter la densité de courant de la cellule. De nouvelles investigations sont nécessaires pour comprendre et contrôler la structure même de la couche de CDCA (tailles et nombre des pores et vésicules).

IV. Références

- (1) Key World Energy Statistics 2012, www.iea.org, International Energy Agency.
- (2) Becquerel, E. C. R. Acad. Sci. **1839**, 9, 145.
- (3) Papon, P. L., Jacques *Thermodynamique des états de la matière ; editeurs Hermann 1990*.
- (4) Chapin, D. M. F., C. S. ; Pearson, G. L. *J. Appl. Phys.* **1954**, 676.
- (5) Gerischer, H. *Photochem. Photobiol.* **1972**, 243.
- (6) Tsubomura, H. M., M. ; Nomura, Y. ; Amamiya, T. *Nature* **1976**, 261, 402.
- (7) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737.
- (8) Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; CurchodBasile, F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; NazeeruddinMd, K.; Grätzel, M. *Nat. Chem.* **2014**, 6, 242.
- (9) Juarez-Perez, E. J.; Wußler, M.; Fabregat-Santiago, F.; Lakus-Wollny, K.; Mankel, E.; Mayer, T.; Jaegermann, W.; Mora-Sero, I. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 680.
- (10) <http://blog.sciencenet.cn/blog-542681-794564.html>.
- (11) Nattestad, A.; Mozer, A. J.; Fischer, M. K. R.; Cheng, Y. B.; Mishra, A.; Bauerle, P.; Bach, U. *Nat. Mater.* **2010**, 9, 31.
- (12) Odobel, F.; Le Pleux, L. c.; Pellegrin, Y.; Blart, E. *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 1063.
- (13) Odobel, F.; Pellegrin, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 2551.
- (14) Gibson, E. A.; Smeigh, A. L.; Pleux, L. L.; Fortage, J.; Boschloo, G.; Blart, E.; Pellegrin, Y.; Odobel, F.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 4402.
- (15) Shockley, W.; Queisser, H. J. *J. Appl. Phys.* **1961**, 32, 510.
- (16) Li, L.; Duan, L.; Wen, F.; Li, C.; Wang, M.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 988.
- (17) Tong, L.; Iwase, A.; Nattestad, A.; Bach, U.; Weidener, M.; Gotz, G.; Mishra, A.; Bauerle, P.; Amal, R.; Wallace, G. G.; Mozer, A. J. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 9472.
- (18) Ji, Z.; He, M.; Huang, Z.; Ozkan, U.; Wu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 11696.
- (19) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1890.
- (20) Tachibana, Y.; Vayssieres, L.; Durrant, J. R. *Nat. Photon.* **2012**, 6, 511.
- (21) Kalyanasundaram, K.; Graetzel, M. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2010**, 21, 298.
- (22) Warnan, J. *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 2012, CEISAM-Nantes*.
- (23) Powar, S.; Daeneke, T.; Ma, M. T.; Fu, D.; Duffy, N. W.; Götz, G.; Weidener, M.; Mishra, A.; Bäuerle, P.; Spiccia, L.; Bach, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 602.
- (24) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6595.
- (25) Odobel, F.; Pellegrin, Y.; Gibson, E. A.; Hagfeldt, A.; Smeigh, A. L.; Hammarström, L. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 2414.
- (26) He, J.; Lindström, H.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.-E. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 8940.
- (27) Boschloo, G.; Hagfeldt, A. *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1819.
- (28) Renaud, A.; Chavillon, B.; Cario, L.; Pleux, L. L.; Szuwarski, N.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Gaulton, E.; Odobel, F.; Jobic, S. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 22478.
- (29) Shi, Z.; Lu, H.; Liu, Q.; Deng, K.; Xu, L.; Zou, R.; Hu, J.; Bando, Y.; Golberg, D.; Li, L. *Energy Technol.* **2014**, 2, 517.
- (30) Natu, G.; Hasin, P.; Huang, Z.; Ji, Z.; He, M.; Wu, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4, 5922.
- (31) Yu, M.; Natu, G.; Ji, Z.; Wu, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 1074.
- (32) Nattestad, A.; Zhang, X.; Bach, U.; Cheng, Y. B. *J. Photonics Energy* **2011**, 1, 011103/1.
- (33) Renaud, A.; Chavillon, B.; Le Pleux, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Boujtita, M.; Pauporte, T.; Cario, L.; Jobic, S.; Odobel, F. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 14353.
- (34) Xiong, D.; Xu, Z.; Zeng, X.; Zhang, W.; Chen, W.; Xu, X.; Wang, M.; Cheng, Y. B. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 24760.
- (35) Xu, Z.; Xiong, D.; Wang, H.; Zhang, W.; Zeng, X.; Ming, L.; Chen, W.; Xu, X.; Cui, J.; Wang, M.; Powar, S.; Bach, U.; Cheng, Y.-B. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 2968.
- (36) Gibson, E. A.; Le-Pleux, L.; Fortage, J.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Odobel, F.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G. *Langmuir* **2012**, 28, 6485.
- (37) 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.
- (38) 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.

- (39) 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.
- (40) Borgström, M.; Blart, E.; Boschloo, G.; Mukhtar, E.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L.; Odobel, F. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22928.
- (41) Qin, P.; Zhu, H.; Edvinsson, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8570.
- (42) Li, L.; Gibson, E. A.; Qin, P.; Boschloo, G.; Gorlov, M.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1759.
- (43) Ji, Z.; Natu, G.; Wu, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 8641.
- (44) Lefebvre, J.-F.; Sun, X.-Z.; Calladine, J. A.; George, M. W.; Gibson, E. A. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5258.
- (45) Chang, C.-H.; Chen, Y.-C.; Hsu, C.-Y.; Chou, H.-H.; Lin, J. T. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4726.
- (46) Warnan, J.; Gardner, J.; Le Pleux, L.; Petersson, J.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Hammarström, L.; Odobel, F. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *118*, 103.
- (47) Farnum, D. G.; Mehta, G.; Moore, G. G. I.; Siegal, F. P. *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 2549.
- (48) Zhou, E.; Yamakawa, S.; Tajima, K.; Yang, C.; Hashimoto, K. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4055.
- (49) Falzon, M.-F.; Zoombelt, A. P.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 8931.
- (50) Holcombe, T. W.; Yum, J.-H.; Yoon, J.; Gao, P.; Marszalek, M.; Censo, D. D.; Rakstys, K.; Nazeeruddin, M. K.; Graetzel, M. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10724.
- (51) Yum, J.-H.; Holcombe, T. W.; Kim, Y.; Rakstys, K.; Moehl, T.; Teuscher, J.; Delcamp, J. H.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Sci. Rep.* **2013**, *3*.
- (52) Qu, S.; Wu, W.; Hua, J.; Kong, C.; Long, Y.; Tian, H. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *114*, 1343.
- (53) Qu, S.; Qin, C.; Islam, A.; Wu, Y.; Zhu, W.; Hua, J.; Tian, H.; Han, L. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6972.
- (54) Würthner, F.; Ahmed, S.; Thalacker, C.; Debaerdemaeker, T. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4742.
- (55) Chaignon, F.; Buchet, F.; Blart, E.; Falkenstrom, M.; Hammarstrom, L.; Odobel, F. *New J. Chem.* **2009**, *33*, 408.
- (56) 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.
- (57) Aveline, B. M.; Matsugo, S.; Redmond, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11785.
- (58) Gosztola, D.; Niemczyk, M. P.; Svec, W.; Lukas, A. S.; Wasielewski, M. R. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6545.
- (59) Bhosale, S. V.; Jani, C. H.; Langford, S. J. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 331.
- (60) Tamayo, A. B.; Tantiwiwat, M.; Walker, B.; Nguyen, T.-Q. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15543.
- (61) Cao, D.; Liu, Q.; Zeng, W.; Han, S.; Peng, J.; Liu, S. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2006**, *44*, 2395.
- (62) Guo, E. Q.; Ren, P. H.; Zhang, Y. L.; Zhang, H. C.; Yang, W. J. *Chem. Commun.* **2009**, 5859.
- (63) Ziessel, R.; Goze, C.; Ulrich, G.; Césario, M.; Retailleau, P.; Harriman, A.; Rostron, J. P. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 7366.
- (64) Warnan, J.; Favereau, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Jacquemin, D.; Odobel, F. *J. Photochem. Photobiol. A* **2011**, *226*, 9.
- (65) Favereau, L.; Warnan, J.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Boujtita, M.; Jacquemin, D.; Odobel, F. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8018.
- (66) Boschloo, G.; Gibson, E. A.; Hagfeldt, A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 3016.
- (67) Liu, S.; Yang, M.-Q.; Tang, Z.-R.; Xu, Y.-J. *Nanoscale* **2014**, *6*, 7193.
- (68) 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.
- (69) Bonhôte, P.; Moser, J.-E.; Humphry-Baker, R.; Vlachopoulos, N.; Zakeeruddin, S. M.; Walder, L.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1324.
- (70) Yu, M.; Draskovic, T. I.; Wu, Y. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 5026.
- (71) Natu, G.; Huang, Z.; Ji, Z.; Wu, Y. *Langmuir* **2011**, *28*, 950.
- (72) Uehara, S.; Sumikura, S.; Suzuki, E.; Mori, S. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 641.
- (73) Hara, K.; Dan-oh, Y.; Kasada, C.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Arakawa, H. *Langmuir* **2004**, *20*, 4205.
- (74) Lim, J.; Kwon, Y. S.; Park, T. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4147.
- (75) Salvatori, P.; Marotta, G.; Cinti, A.; Anselmi, C.; Mosconi, E.; De Angelis, F. *J. Phys. Chem. C* **2013**.

- (76) Daeneke, T.; Kwon, T.-H.; Holmes, A. B.; Duffy, N. W.; Bach, U.; Spiccia, L. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 211.
- (77) Mosconi, E.; Yum, J.-H.; Kessler, F.; Gómez García, C. J.; Zuccaccia, C.; Cinti, A.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; De Angelis, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19438.
- (78) Ding, I. K.; Melas-Kyriazi, J.; Cevey-Ha, N.-L.; Chittibabu, K. G.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; McGehee, M. D. *Org. Electron.* **2010**, *11*, 1217.
- (79) Warnan, J.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Odobel, F. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 675.
- (80) Feldt, S. M.; Gibson, E. A.; Gabrielsson, E.; Sun, L.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16714.
- (81) Hod, I.; Tachan, Z.; Shalom, M.; Zaban, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 6339.
- (82) Huang, Z.; Natu, G.; Ji, Z.; Hasin, P.; Wu, Y. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 25109.
- (83) Huang, Z.; Natu, G.; Ji, Z.; He, M.; Yu, M.; Wu, Y. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 26239.
- (84) Pandey, S. S.; Sakaguchi, S.; Yamaguchi, Y.; Hayase, S. *Org. Electron.* **2010**, *11*, 419.
- (85) 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.
- (86) Sato, N. *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes* **1998**, Elsevier: Amsterdam.
- (87) Chavillon, B.; Cario, L.; Renaud, A.; Tessier, F.; Chevire, F.; Boujtita, M.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Smeigh, A.; Hammarström, L.; Odobel, F.; Jolic, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *134*, 464.
- (88) Renaud, A.; Chavillon, B.; Le Pleux, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Boujtita, M.; Pauporte, T.; Cario, L.; Jolic, S.; Odobel, F. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 14353.
- (89) Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Liska, P.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8981.

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le contexte général de la transformation de l'énergie solaire sous une forme directement exploitable par l'Homme.

Ainsi, les deux premiers chapitres ont porté sur la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrochimique à l'aide d'édifices moléculaires en vue de reproduire pour la première fois la fonction du schéma en Z de l'appareil photosynthétique naturel. Le troisième chapitre a eu pour but de contribuer au développement de dispositifs durables pour la technologie photovoltaïque à l'aide de cellules hybrides à colorant fondées sur un semi-conducteur de type p (**NiO**).

Deux stratégies ont été explorées pour mimer les concepts clés du Schéma en Z. La première approche a reposé sur la synthèse d'une tétrade purement moléculaire comportant deux photosystèmes distincts : **PS₁** et **PS₂**, reliés ensemble de façon covalente et constitués chacun d'une dyade formée par une association tetraalkyles-p-phenylènediamine/complexe de ruthénium pour le **PS₁** et Bodipy/Naphtalène bisimide pour le **PS₂**. Les premières mesures d'absorption transitoires ont démontré le succès de cet édifice dans la réalisation des étapes clés du schéma en Z puisque l'absorption de deux photons par la tétrade a permis la formation de l'état à charges séparées final **Bod⁺-NBI-TAPD-Ru⁺CO₂Et** présentant une durée de vie de l'ordre de 3-4 microsecondes, 1000 fois supérieur à celle de chaque **PS**. De plus, l'énergie emmagasinée, d'environ 2 eV, est elle aussi plus grande que celle contenue au sein de chaque dyade formant le **PS₁** et le **PS₂**.

La deuxième approche étudiée a reposé sur l'immobilisation d'architectures moléculaires à la surface du **TiO₂**. Deux triades et deux dyades, fondées respectivement sur l'association : complexe de ruthénium/accepteur bipyridinium/porphyrine de zinc (**Ru(bpy)₃²⁺-BV²⁺-PZn**) et complexe de ruthénium/complexe d'osmium (**Ru-Os(dcbpy)**) ont été synthétisées pour répondre à l'objectif fixé. Bien que les premières mesures d'absorption transitoires aient été effectuées, il est encore difficile de conclure sur les résultats obtenus.

La réussite de la reproduction du schéma en Z à l'aide de la tétrade moléculaire va clairement apporter des enseignements importants pour définir des principes de base dans l'élaboration de nouveaux mimes artificiels du schéma en Z. Cependant, il est fondamental de garder à l'esprit que l'énergie emmagasinée sous forme de potentiel électrochimique doit, *in fine*, servir pour l'activation de catalyseurs d'oxydation et de réduction de l'eau par exemple. Il devient donc primordial de penser les édifices reproduisant le schéma en Z de manière à pouvoir les incorporer dans des architectures encore plus complexes. Un autre point à mettre en avant est l'activation lumineuse des systèmes, qui, dans cette thèse, s'effectuait exclusivement à l'aide de laser. Dans l'optique du développement à grande échelle de dispositifs photosynthétiques artificiels, il est évident que le flux énergétique utilisé doit être celui apporté par le soleil et des recherches dans l'activation lumineuse des édifices synthétisés sont indispensables. Toutes ces observations doivent également prendre en compte le contenu énergétique et le temps de disponibilité des charges photo-crées. Là encore, la Nature sera, sans équivoque, une grande source d'inspiration.

La mise au point de cellules photovoltaïques à bas coût est un domaine de recherche actif. Dans toutes les technologies étudiées, les cellules hybrides à colorants sont une voie très attractive du fait de leur très bas coût de fabrication. Dans l'optique de développer des dispositifs présentant de hauts rendements théoriques de conversion de l'énergie lumineuse (~42 % pour une cellule tandem associant une photoanode de **TiO₂** et une photocathode de

NiO), le troisième chapitre a porté sur la mise au point de nouveaux sensibilisateurs organiques pour les pDSSC. Le potentiel intrinsèque de l'unité dicétopyrrolopyrrole est apparu comme très intéressant (tension de 500 mV obtenue pour un électrolyte compatible avec les nDSSC) pour ce type de dispositif et la mise au point d'une couche organique passivante a apporté de nouvelles directions pour l'amélioration de ces cellules. Cependant, les rendements obtenus (~0,25 %) restent relativement inférieurs comparés à ceux des nDSSC (~13 %). Il est important de noter que l'efficacité de cette technologie ne repose pas uniquement sur le colorant et un travail interdisciplinaire est essentiel pour mieux comprendre les raisons de ce faible rendement avec notamment l'étude de nouveaux semi-conducteurs de type p (délafoffites CuGaO_2 , CuCrO_2 ,...) et de nouveaux électrolytes.

Experimental part

General Remarks

^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on an *AVANCE 300 UltraShield BRUKER*, *AVANCE 400 BRUKER*, *AVANCE III 500 BRUKER* or *AVANCE III HD 700 BRUKER*. Chemical shifts for ^1H NMR spectra are referenced relative to residual protium in the deuterated solvent (**CDCI₃** $\delta = 7.26$ ppm for ^1H and $\delta = 77.16$ ppm for ^{13}C ; **THF-d₈** $\delta = 3.57$, 1.72 ppm for ^1H and $\delta = 25.4$, 67.6 ppm for ^{13}C ; **MeOD-d₄** $\delta = 3.31$ ppm for ^1H and $\delta = 49.00$ ppm for ^{13}C ; **CD₃CN** $\delta = 1.94$ ppm for ^1H , $\delta = 1.32$ and $\delta = 118.26$ ppm for ^{13}C). Spectra were recorded at room temperature, chemical shifts are written in ppm and coupling constants in Hz.

High-resolution mass (HR-MS) spectra were obtained either by electrospray ionization coupled with high resolution ion trap orbitrap (LTQ-Orbitrap, ThermoFisher Scientific,) or by MALDI-TOF-TOF (Autoflex III, Bruker), both working in ion-positive mode and with 2,5-ihydroxybenzoic 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_2 (18NR-T), dyed with the studied sensitizer. The auxiliary was a Pt plate of 1 cm^2 and the reference electrode was the saturated potassium chloride calomel electrode (SCE). The supporting electrolyte was $0.1\text{ N } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (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 (saturation = 15.10^6 u.a.).

Thin-layer chromatography (TLC) was performed on aluminium sheets precoated with Merck 5735 Kieselgel 60F254. Column chromatography was carried out either with Merck 5735 Kieselgel 60F ($0.040\text{-}0.063\text{ mm}$ mesh), or with CombiFlash®Rf. apparatus. Chemicals were purchased from Sigma-Aldrich or Alfa Aesar and used as received. Chenodeoxycholic acid, titanium dioxide screen printing pastes were purchased from Solaronix SA (Switzerland) and Dyesol SA (Australia).

Fabrication of TiO_2 electrodes for chapter 3 and Dye-Sensitized Solar Cells for chapter 4

All device preparations and photovoltaic studies were realized in collaboration with the Dr. Yann Pellegrin, researcher fellow (CNRS) and the technician Aurélien Planchat at CEISAM laboratory.

Conductive glass substrates (F-doped SnO_2) were purchased from Pilkington (TEC8, sheet resistance $8\ \Omega/\text{square}$). Conductive glass substrates were successively cleaned by sonication in soapy water, then ethanol for 10 min before being fired at $450\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min. Once cooled down to room temperature, FTO plates were rinsed with ethanol and dried in ambient air.

TiO₂ electrode preparation (Chapter 3)

TiO₂ films were then prepared in three steps. A first treatment is applied by immersion for 30 min in an aqueous TiCl₄ solution at 80 °C. Layers of TiO₂ 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 TiCl₄ treatment was applied while cells are still hot, followed by a final firing at 450°C for 30 min.

The prepared TiO₂ electrodes were soaked while still hot (80 °C) in a solution (0.16 mM) of each compound during one night. A mixture of distilled toluene and ethanol was used (1/1, v/v) for all porphyrin based dyes in co-adsorption with 0.6 mM of chenodeoxycholic acid which was added to the bath before soaking. A solution of ethanol was used for all ruthenium and osmium compounds.

NiO electrode preparation (Chapter 4)

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 (or 400 °C if precised). The prepared NiO electrodes were soaked while still hot (80 °C) in a 0.16 mM solution of each dye during 16 h. A mixture of distilled dichloromethane and tetrahydrofuran was used (2/1, v/v) for all DPP based dyes bath preparation. In case of co-adsorption, required quantity of chenodeoxycholic acid (0.8 mM) was added to the bath before soaking. Spin coating the 0.1 M CDCA (chenodeoxycholic acid) ethanolic solution onto the photo-electrodes was realized prior to the final sealing. For PMI-NDI bath, distilled acetone was used (0.25 mM).

Electrolyte used are composed of: 0.5 M 1,2-dimethyl-3-butylimidazolium iodide, 0.5 M LiI, 0.1 M I₂, 0.5 M 4-*tert*-butylpyridine and 0.1 M guanidinium thiocyanate in acetonitrile for **E1** electrolyte and 0.1 M Co^{II}(dtb-bpy)₃, 0.1 M Co^{III}(dtb-bpy)₃ and 0.1M LiClO₄ in propylene carbonate for **E2** electrolyte. Counter electrode were prepared by chemical deposition of platinum from hexachloroplatinic acid in distilled isopropanol (2 mg per mL). The two electrodes were placed on top of each other using a thin transparent film of Surlyn polymer (DuPont, 25 μm) 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 cm².

Solar cells 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/cm². The overall conversion efficiency (η) of the photovoltaic cell is calculated from the integral photocurrent density

(J_{sc}), the open-circuit photovoltage (V_{oc}), the fill factor of the cell (FF), and the intensity of the incident light (IPh).

Electrochemical Impedance Spectroscopy experiments

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) experiments were carried out on the DSSC prepared with **P1**, **DPPCN₂** and **DPP-NDI** to access the charge transfer of the recombination process with a Potentiostat model VSP from Bio-Logic Science Instruments. The DSSC was examined in the dark and under 1 sun illumination at V_{oc} in the frequency range of 10 MHz to 50 mHz. The photocathode was connected to the working electrode and the anode to the counter and reference electrodes. As shown in Figure 17 (chapter 4), two semicircles were observed: a smaller first circle observed at the region of high frequencies assigned to the charge transfer process at the interface counter-electrode/electrolyte. A second larger semicircle observed in the middle frequency region was attributed to the charge transfer of the recombination process at the interface NiO-Dye/electrolyte.

The hole lifetime τ_n in NiO layer was obtained from the relation $\tau_n = R_{CT} \cdot C_{\mu}$ where R_{CT} and C_{μ} are respectively the electron transfer resistance and the chemical capacitance at NiO/dye/electrolyte interface. All values of bias voltage were corrected by subtracting IR ohmic drop. Using the transmission line model, the trend of the hole lifetime vs the applied bias potential was then obtained from the fitting EIS results. The EIS data was fitted using Zim-Fit (Bio-Logic Science Instrument France) analysis software.

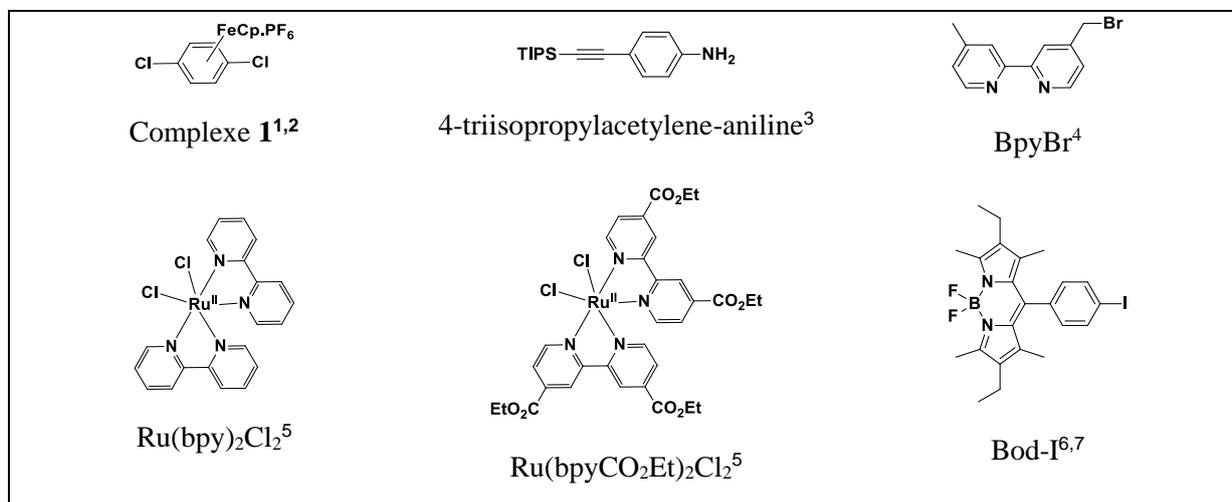
Mott-Schottky measurements

Capacitance measurements were carried out on NiO electrodes as the ones described previously in a lithium perchlorate electrolyte (0.1 M in acetonitrile) with a platinum counter electrode and a saturated calomel reference electrode. A potentiostat (potentiostat/galvanostat model VSP from Biologic Sciences Instruments) allows one to plot the capacitance as a function of potential under depletion condition based on the Mott-Schottky relationship $(1)/(C^2) = (2)/(\epsilon\epsilon_0 A^2 eN)(V - V_{fb} - (k_B T)/(e))$, where C is the capacitance of the space charge region, ϵ is the dielectric constant of the semiconductor, ϵ_0 is the permittivity of free space, N is the charge carrier density (hole acceptor concentration for a p-type semiconductor), V is the applied potential, and V_{fb} is the flatband potential. A negative slope of the $C(V)$ curve is expected for p-type charge carrier.

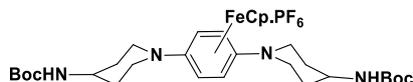
Synthesis

Chapter 2

The following compounds were prepared according to literature methods:



Compound 2



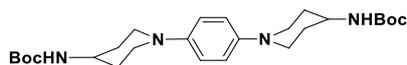
Complex **1** (826 mg, 0.002 mol) and 4-Bocaminopiperidine (2.00 g, 0.010 mol) were stirred with K_2CO_3 (1.10 g, 0.008 mmol) in 50 mL of dry THF for 47 hours at 60 °C. The mixture was then filtered through a celite plug, which was washed with DCM and ACN. The combined filtrate and washings were concentrated to *ca.* 10 mL and 100 mL of Et_2O were added, yielding a fine orange precipitate which was filtered off and dried overnight to yield the title compound as an orange solid (1.48 g, quantitative). This precipitate was directly engaged in the next step without further purification.

¹H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 5.58 (4H, s), 4.83 (5H, s), 4.57 (2H, brs), 3.80-3.63 (6H, m), 2.75 (4H, brt, 3J = 11.9 Hz), 2.17 (4H, brd, 3J = 11.9 Hz), 1.56 (4H, dq, 3J = 11.8 Hz and 3J = 3.3 Hz), 1.48 (18H, s)

General procedure for Demetalations: GD.

The complex was dissolved in acetonitrile (5 mg/mL) and the resulting mixture was freed from O_2 by three freeze-pump-thaw cycles and finally irradiated (330 W-Halogen lamp) for 4 hours, with stirring. The resulting mixture was cooled to room temperature and the solvent was removed *in vacuo*. The product was then directly purified by flash column chromatography (alumina gel, petroleum spirit/chloroform gradient, from 7/3 to 5/5) to afford the desired product as a white solid.

Compound 3



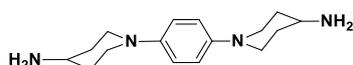
Compound **3** was obtained according to the general procedure **GD** (64 mg, 50%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta_{\text{H}} = 6.87$ (4H, s), 4.46 (2H, brs), 3.58 (2H, m), 3.44 (4H, brd, $^3\text{J} = 12.8$ Hz), 2.75 (4H, dt, $^3\text{J} = 12.0$ Hz and $^2\text{J} = 2.0$ Hz), 2.03 (4H, brd, $^3\text{J} = 10.0$ Hz), 1.54 (4H, dq, $^3\text{J} = 11.2$ Hz and $^3\text{J} = 3.6$ Hz), 1.44 (18H, s)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta_{\text{C}} = 155.2, 145.5, 118.2, 49.9, 48.7, 47.7, 32.6, 28.4$

MALDI-TOF: m/z calculated for 474.3200 [M]⁺, Found 474.3182 [M]⁺, $\Delta = 3.8$ ppm.

Compound 3 deprotected



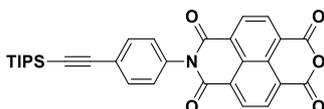
3 (50 mg, 0.14 mmol) was dissolved in 5 mL of DCM and 5 mL of trifluoroacetic acid were added. After 1 hour stirring at room temperature, the pH value was adjusted to around 11 by a saturated solution of K₂CO₃ and the suspension was extracted five times at least with chloroform. The organic layer was then washed with water and dried on Na₂SO₄, filtered and evaporated to give pure **3** deprotected (37 mg, 99%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta_{\text{H}} = 6.88$ (4H, s), 3.48 (4H, brd, $^3\text{J} = 12.4$ Hz), 2.76 (2H, m), 2.69 (4H, dt, $^3\text{J} = 12.0$ Hz and $^2\text{J} = 2.4$ Hz), 1.91 (4H, brd, $^3\text{J} = 12.4$ Hz), 1.49 (4H, dq, $^3\text{J} = 11.6$ Hz and $^3\text{J} = 3.6$ Hz)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta_{\text{C}} = 144.1, 116.8, 48.5, 47.3, 34.6$

MALDI-TOF: m/z calculated for 274.2152 [M]⁺, Found 274.2161 [M]⁺, $\Delta = 3.3$ ppm.

Compound NAI

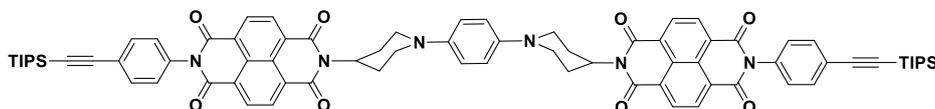


Naphtalene bisanhydride (2.80 g, 10.5 mmol) was dissolved in dry DMF (50 mL) and the mixture was stirred at reflux for 30 minutes. Then 4-triisopropylacetylene-aniline (0.52 g, 1.90 mmol) in dry DMF (5 mL) was added dropwise and the solution was refluxed overnight. The mixture was cooled to 0°C and the resulting precipitate was filtered. This filtrate was diluted in DCM and washed several times with water. The organic layer was then washed with water and dried on Na₂SO₄, filtered and evaporated to give pure **NAI** (990 mg, 99%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta_{\text{H}} = 8.86$ (2H, d, $^3\text{J} = 7.6$ Hz), 8.83 (2H, d, $^3\text{J} = 7.6$ Hz), 7.67 (2H, d, $^3\text{J} = 8.6$ Hz), 7.26 (2H, d, $^3\text{J} = 8.6$ Hz), 1.16 (21H, s)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta_{\text{C}} = 162.2, 158.7, 133.9, 133.2, 131.7, 130.9, 129.0, 128.4, 127.9, 127.2, 124.9, 123.2, 18.7, 11.3$

Triad TAPD-NBI-TAPD



NAI (286 mg, 0.550 mmol) was dissolved in dry DMF (15 mL) and the mixture was stirred at 130°C before compound **3** deprotected (0.150 g, 0.550 mmol) was added dropwise. Then the solution was

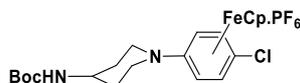
heated at 130°C for 5 hours. The mixture was cooled to 0°C and the filtrate was diluted in DCM and washed several times with water. The organic layer was then washed with water and dried on Na₂SO₄, filtered and evaporated. The crude solid was purified by flash column chromatography (alumina gel, DCM/MeOH gradient, from 100/0 to 99/1) to afford the desired triad as a purple solid (105 mg, 30%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H = 8.80 (4H, s), 7.67 (2H, d, ³J = 8.4 Hz), 7.27 (2H, d, ³J = 8.4 Hz), 6.99 (4H, s), 5.19 (2H, brt, ³J = 11.8 Hz), 3.75 (4H, brd, ³J = 11.8 Hz), 3.10-2.80 (8H, m), 1.84 (4H, brd, ³J = 11.8 Hz), 1.15 (42H, s)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ_c = 163.3, 163.0, 145.7, 134.4, 133.3, 131.6, 131.2, 128.6, 127.5, 127.1, 127.0, 126.5, 124.9, 118.6, 118.5, 106.2, 92.5, 53.0, 51.5, 28.6, 18.8, 11.4

MALDI-TOF: m/z calculated for 1284.5571 [M]⁺, Found 1284.5510 [M]⁺, Δ = 4.7 ppm.

Compound 4



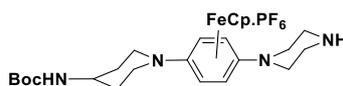
Complex 1 (240.5 mg, 0.583 mmol) was stirred with K₂CO₃ (240.5 mg, 0.583 mmol) in 4 mL of dry THF. To this suspension was added 4-Bocaminopiperidine (175.0 mg, 0.583 mmol) and the reaction was allowed to stir at 40°C for 20 hours. The mixture was then filtered through celite and the solid washed thoroughly with DCM and ACN. The combined washings and filtrate were concentrated to *ca.* 5 mL and 100 mL of Et₂O were added, yielding a fine orange precipitate which was filtered off and dried overnight to yield the title compound as an orange solid (382 mg, 95 %). This precipitate was directly engaged in the next step without further purification.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H = 6.29 (2H, d, ³J = 6.8 Hz), 5.88 (2H, d, ³J = 7.0 Hz), 4.99 (5H, s), 4.71 (1H, d, ³J = 7.6 Hz), 3.83 (2H, brd, ³J = 13.6 Hz), 3.67 (1H, brs), 3.04 (2H, brt, ³J = 11.1 Hz), 2.13 (2H, brd, ³J = 10.8 Hz), 1.54 (2H, brq, ³J = 10.8 Hz), 1.44 (9H, s)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ_c = 155.3, 126.3, 101.8, 86.0, 66.5, 44.2, 46.0, 31.5, 28.6

MALDI-TOF: m/z calculated for 431.1183 [M-PF₆]⁺, Found 431.1175 [M-PF₆]⁺, Δ = 1.9 ppm.

Compound 5



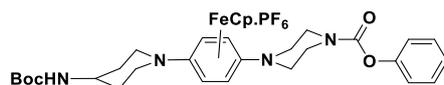
Compound 4 (336 mg, 0.583 mmol) was stirred with K₂CO₃ (161 mg, 1.166 mmol) in 7 mL of dry THF. To this suspension was added piperazine (201 mg, 2.33 mmol) and the reaction was allowed to stir at 40°C for 20 hours. The mixture was then filtered through celite and the solid washed thoroughly with DCM and ACN. The combined washings and filtrate were concentrated to *ca.* 5 mL and 100 mL of Et₂O were added, yielding a fine orange precipitate which was filtered off and dried overnight to yield the title compound as an orange solid (354 mg, 99 %). This precipitate was directly engaged in the next step without further purification.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H = 5.57 (2H, d, ³J = 7.6 Hz), 5.55 (2H, d, ³J = 7.6 Hz), 4.84 (5H, s), 4.73 (1H, brs), 3.73 (2H, brd, ³J = 12.8 Hz), 3.62 (1H, brs), 3.20 (4H, brs), 3.01 (4H, brs), 2.85 (2H, m), 2.11 (2H, brd, ³J = 10.0 Hz), 1.97 (1H, brs), 1.54 (2H, brq, ³J = 9.2 Hz), 1.44 (9H, s)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ_c = 155.4, 122.0, 73.8, 66.1, 65.7, 47.9, 47.3, 47.0, 46.4, 45.5, 31.7, 28.6

MALDI-TOF: m/z calculated for 481.2260 [M-PF₆]⁺, Found 481.2275 [M-PF₆]⁺, Δ = 3.1 ppm.

Compound 6



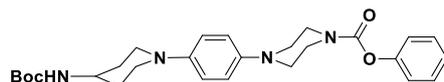
Compound **5** (2.18 g, 3.47 mmol) was stirred with K_2CO_3 (2.40 g, 17.4 mmol) in 88 mL of dry THF. To this suspension was added benzyl chloroformate (1.22 mL, 8.68 mol) and the reaction was allowed to stir at room temperature for 2 hours. The mixture was then filtered through celite and the solid washed thoroughly with DCM and ACN. The combined washings and filtrate were concentrated to *ca.* 20 mL and 150 mL of Et_2O were added, yielding a fine orange precipitate which was filtered off and dried overnight to yield the title compound as an orange solid (2.60 g, 99 %).

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta_H = 7.40-7.27$ (5H, m), 5.63 (4H, brs), 5.16 (2H, s), 4.83 (5H, s), 4.67 (1H, brs), 3.80-3.60 (7H, m), 3.25 (4H, brs), 2.89 (2H, brs), 2.16 (2H, brd, $^3J = 8.0$ Hz), 1.53 (2H, m), 1.45 (9H, s)

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta_c = 155.2, 155.0, 136.3, 128.6, 128.2, 128.1, 122.2, 120.8, 79.7, 77.3, 74.0, 67.5, 67.0, 66.1, 47.2, 47.0, 46.3, 43.0, 31.6, 28.4$

MALDI-TOF: m/z calculated for 615.2628 $[M-PF_6]^+$, Found 615.2645 $[M-PF_6]^+$, $\Delta = 2.8$ ppm.

Compound 7



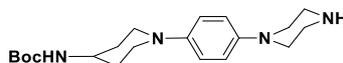
Compound **7** was obtained according to the general procedure **GD** (270 mg, 88%).

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta_H = 7.40-7.30$ (5H, m), 6.88 (4H, brs), 5.16 (2H, s), 4.47 (1H, brs), 3.65 (2H, brt, $^3J = 5.3$ Hz), 3.58 (1H, brs), 3.47 (2H, brd, $^3J = 11.5$ Hz), 3.03 (4H, brs), 2.76 (2H, brt, $^3J = 11.5$ Hz), 2.04 (2H, brd, $^3J = 11.5$ Hz), 1.55 (2H, dq, $^3J = 11.5$ Hz and $^2J = 3.6$ Hz), 1.46 (9H, s)

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta_c = 155.4, 136.8, 128.6, 128.2, 128.1, 118.5, 118.4, 67.3, 50.7, 49.9, 44.1, 32.7, 28.6$

MALDI-TOF: m/z calculated for 494.2888 $[M]^+$, Found 494.2884 $[M]^+$, $\Delta = 0.8$ ppm.

Compound 8



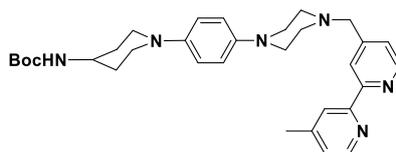
Pd-C (10%, ~40 mg) was dispersed in 10 mL of dry THF under argon. The mixture was then degassed and saturated with hydrogen (3 cycles). After 0.5 hours of vigorous stirring, compound **7** (100 mg, 0.202 mmol) was added in a single portion and the reaction was stirred at room temperature under a hydrogen atmosphere (balloon) overnight. The catalyst was removed by filtration through celite and the solid washed thoroughly with chloroform. The combined washings and filtrate were concentrated to dryness yielding the desired compound as a white solid (70.0 mg, 97 %).

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta_H = 6.88$ (4H, brs), 4.48 (1H, brs), 3.70 (1H, brs), 3.42 (2H, brd, $^3J = 12.8$ Hz), 3.45 (4H, m), 3.09 (4H, brs), 2.75 (2H, dt, $^3J = 12.0$ Hz and $^3J = 2.4$ Hz), 2.04 (2H, brd, $^3J = 12.6$ Hz), 1.55 (2H, dq, $^3J = 10.8$ Hz and $^2J = 4.0$ Hz), 1.47 (9H, s)

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta_c = 155.3, 145.6, 118.3, 64.0, 50.0, 47.8, 45.5, 32.8, 28.6$

MALDI-TOF: m/z calculated for 360.2520 $[M]^+$, Found 360.2535 $[M]^+$, $\Delta = 4.2$ ppm.

Compound TAPD_{bpy}



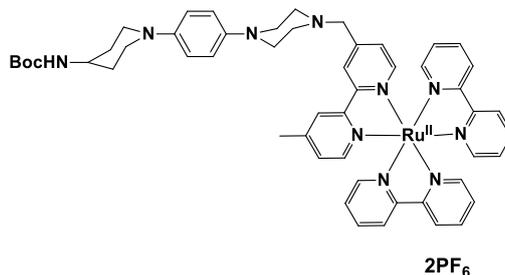
Compound **8** (350 mg, 0.971 mmol) was dissolved in dry ACN (15 mL) followed by dry Et₃N (0.3 mL, 2.03 mmol) and a solution of BpyBr (213 mg, 0.810 mmol) in 5 mL of dry ACN. Then the mixture was stirred at reflux for 4 hours. Once cooled to room temperature, the resulting mixture was evaporated to dryness and the crude solid was purified by flash column chromatography (alumina gel, CHCl₃/petroleum spirit, 7/3) to afford the desired compound (334 mg, 76%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H = 8.58 (1H, d, ³J = 4.9 Hz), 8.49 (1H, d, ³J = 5.0 Hz), 8.31 (1H, s), 8.20 (1H, s), 7.31 (1H, brd, ³J = 4.4 Hz), 7.07 (1H, d, ³J = 4.5 Hz), 6.81 (4H, s), 4.62 (1H, brs), 3.58 (2H, brs), 3.52 (1H, brs), 3.39 (2H, brd, ³J = 12.4 Hz), 3.05 (4H, brs), 2.69 (2H, brt, ³J = 11.0 Hz), 2.58 (4H, brs), 2.37 (3H, s), 1.97 (2H, brd, ³J = 11.3 Hz), 1.49 (2H, dq, ³J = 11.1 Hz and ²J = 3.7 Hz), 1.41 (9H, s)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ_c = 156.3, 156.0, 155.2, 149.1, 149.0, 148.6, 148.0, 145.4, 145.3, 124.7, 123.9, 122.0, 121.4, 118.2, 117.6, 61.9, 53.3, 50.2, 49.8, 32.6, 28.4, 21.2

MALDI-TOF: m/z calculated for 542.3364 [M]⁺, Found 542.3387 [M]⁺, Δ = 4.2 ppm.

Dyad TAPD-Ru



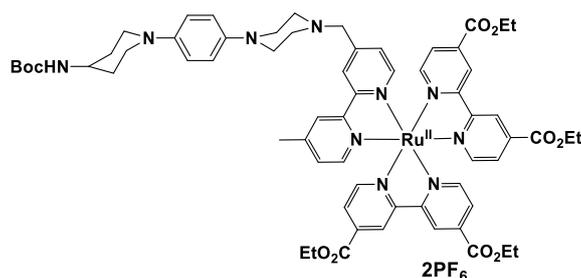
A stirred solution of Ru(bpy)₂Cl₂ (120 mg, 0.231 mmol) and ligand TAPD_{bpy} (138 mg, 0.254 mmol) in a mixture of EtOH and water (30 mL, 1/2) was freed from oxygen by argon bubbling while sonicating (15 min). Then the mixture was stirred at reflux overnight under argon atmosphere. Once cooled to room temperature, the solvent was removed and the residual orange material purified by flash chromatography (silica gel, acetonitrile/water/KNO₃ sat., 40/4/1). Fractions containing the desired product were concentrated and the resulting salt was dissolved in as little H₂O as possible and then added dropwise to a saturated solution of NH₄PF₆ (2 mL). The orange precipitate was finally further purified employing Sephadex® LH-20 (sigma Aldrich) in a mixture of methanol/chloroform (1/1) to furnish the desired compound (184 mg, 46%).

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN): δ_H = 8.60-8.40 (5H, m), 8.35 (1H, brs), 8.08 (4H, brs), 7.71 (4H, brs), 7.58 (1H, brd, ³J = 6.2 Hz), 7.50-7.40 (6H, m), 7.26 (1H, brd, ³J = 6.2 Hz), 6.87 (4H, br s), 5.04 (1H, brs), 3.76 (2H, s), 3.46 (2H, brd, ³J = 12.2 Hz), 3.12 (4H, brs), 2.72 (2H, brt, ³J = 12.0 Hz), 2.67 (4H, brs), 2.58 (3H, s), 1.55 (2H, brq, ³J = 11.2 Hz), 1.44 (9H, s), (2H of piperidine group under the solvent residual pick at 1.96 ppm).

¹³C NMR (100 MHz, CD₃CN): δ_c = 156.9, 156.7, 156.3, 155.3, 151.4, 151.3, 150.9, 150.6, 150.5, 145.6, 145.1, 137.9, 128.7, 127.8, 127.4, 125.2, 124.3, 123.8, 118.1, 117.4, 60.6, 53.3, 50.0, 49.7, 32.3, 28.1, 20.8

ESI-LTQ-Orbitrap / MALDI-TOF: found but not with enough signal to measure.

Dyad TAPD-Ru(CO₂Et)



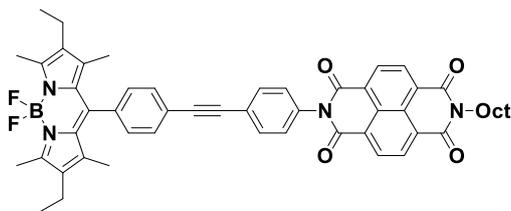
A stirred solution of Ru(bpyCO₂Et)₂Cl₂ (65 mg, 0.084 mmol) and ligand TAPD_{bpy} (50 mg, 0.092 mmol) in 11 mL of dry EtOH was freed from oxygen by argon bubbling while sonicating (15 min). Then the mixture was stirred at reflux overnight under argon atmosphere. Once cooled to room temperature, the solvent was removed and the residual orange material purified by flash chromatography (silica gel, acetonitrile/water/KNO₃ sat., 40/4/1). Fractions containing the desired product were concentrated and the resulting salt was dissolved in as little H₂O as possible and then added dropwise to a saturated solution of NH₄PF₆ (2 mL). The reddish orange precipitate was finally further purified employing Sephadex® LH-20 (sigma Aldrich) in a mixture of methanol/chloroform (1/1) to furnish the desired compound (30 mg, 23%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H = 9.04 (2H, brd, ³J = 4.8 Hz), 8.48 (1H, s), 8.40 (1H, s), 7.98-7.82 (5H, m), 7.82-7.75 (3H, m), 7.53 (1H, d, ³J = 5.6 Hz), 7.46 (1H, d, ³J = 6.0 Hz), 7.39 (2H, d, ³J = 5.6 Hz), 7.25 (2H, d, ³J = 6.4 Hz), 6.86 (4H, s), 5.23 (1H, brs), 4.46 (8H, quint), 3.74 (2H, s), 3.44 (2H, d, ³J = 9.4 Hz), 3.08 (4H, brs), 2.70 (2H, brt, ³J = 9.8 Hz), 2.63 (4H, brs), 2.55 (3H, s), 1.89 (2H, d, ³J = 9.4 Hz), 1.52 (2H, dq, ³J = 8.0 Hz and ²J = 3.6 Hz), 1.42 (21H, m)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ_c = 164.9, 164.4, 158.6, 158.5, 157.4, 157.0, 156.2, 154.1, 153.8, 153.3, 152.6, 152.3, 151.9, 146.7, 146.2, 140.3, 139.9, 129.7, 128.5, 127.7, 127.6, 126.4, 125.0, 124.8, 63.8, 61.4, 54.2, 50.9, 50.5, 33.1, 28.7, 21.3, 14.5

MALDI-TOF: m/z calculated for 1244.46274 [M-2PF₆]⁺, Found 1244.4660 [M-2PF₆]⁺, Δ = 2.6 ppm.

Compound Bod-eNBI



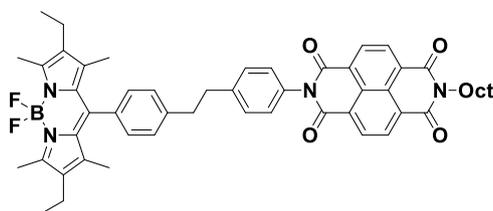
Bod-I (282 mg, 0.220 mmol), compound **NAI** (159 mg, 0.882 mmol) and CuI (139 mg, 0.440 mmol) were placed in an oven-dried flask of 25 mL under argon. Then 6 mL of dry THF and 3 mL of dry Et₃N were added and the resulting solution was freed from oxygen by three freeze-pump-thaw cycles. Pd(PPh₃)₄ (5.0 mg, 0.051 mmol) was added and the solution was shielded from light and refluxed for 1 hour. After cooling to room temperature, the crude was concentrated and directly purified by flash column chromatography (silica gel, petroleum spirit/dichloromethane, 1/9) to afford the title product as a reddish pink solid (44 mg, 99%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H = 8.81 (s, 4H), 7.76 (2H, d, ³J = 8.6 Hz), 7.69 (2H, d, ³J = 8.4 Hz), 7.35 (2H, d, ³J = 8.6 Hz), 7.33 (2H, d, ³J = 8.4 Hz), 4.22 (2H, t, ³J = 7.6 Hz), 2.54 (6H, s), 2.32 (4H, q, ³J = 7.5 Hz), 1.77 (2H, sex, ³J = 7.5 Hz), 1.43 (4H, m), 1.36 (6H, s), 1.29 (6H, m), 0.99 (6H, t, ³J = 7.6 Hz), 0.89 (3H, t, ³J = 7.1 Hz)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ_c = 163.0, 162.9, 154.2, 139.4, 138.4, 136.3, 134.8, 133.1, 132.9, 132.5, 131.6, 131.2, 130.7, 129.0, 128.8, 128.0, 127.3, 127.2, 127.0, 126.7, 124.2, 123.7, 90.1, 89.9, 41.3, 32.0, 29.4, 29.3, 28.3, 27.3, 22.8, 17.2, 14.7, 14.2, 12.7, 12.1

MALDI-TOF: m/z calculated for 855.4002 [M]⁺, Found 855.4021 [M]⁺, Δ = 2.2 ppm.

Compound Bod-NBI



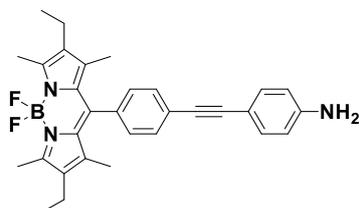
Pd-C (10%, ~10 mg) was dispersed in a mixture of EtOH and CHCl₃ (40 mL, 4/1) under argon. The mixture was degassed and saturated with hydrogen (3 cycles). After 0.5 hours of vigorous stirring, compound **Bod-eNBI** (47 mg, 0.055 mmol) was added in a single portion and the reaction was stirred at room temperature under a hydrogen atmosphere (balloon) overnight. The catalyst was removed by filtration through celite and the solid washed thoroughly with chloroform. The combined washings and filtrate were concentrated to dryness and purified by flash column chromatography (silica gel, petroleum spirit/dichloromethane, 1/9) to afford the desired compound as a reddish pink solid (70 mg, 36 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H = 8.79 (s, 4H), 7.34 (2H, d, ³J = 8.3 Hz), 7.29 (2H, d, ³J = 8.0 Hz), 7.21 (2H, d, ³J = 8.3 Hz), 7.20 (2H, d, ³J = 8.0 Hz), 4.21 (2H, t, ³J = 7.7 Hz), 3.10 (4H, s), 2.52 (6H, s), 2.30 (4H, q, ³J = 7.6 Hz), 1.76 (2H, sex, ³J = 7.4 Hz), 1.43 (4H, m), 1.45-1.30 (m, 4H), 1.29 (6H, s), 1.28-1.20 (6H, m), 0.98 (6H, t, ³J = 7.6 Hz), 0.88 (3H, t, ³J = 7.1 Hz)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ_c = 163.2, 162.9, 153.7, 142.4, 142.1, 140.5, 138.6, 133.7, 132.8, 132.7, 131.4, 131.2, 131.1, 129.9, 129.4, 128.5, 128.4, 127.2, 127.1, 127.0, 126.9, 41.2, 37.7, 37.5, 31.9, 29.8, 29.4, 29.3, 28.2, 27.2, 22.8, 17.2, 14.7, 14.2, 12.6, 11.9

ESI-LTQ-Orbitrap: m/z calculated for 882.42188 [M+Na]⁺, Found 882.42130 [M+Na]⁺, Δ = 0.7 ppm.

Compound 17



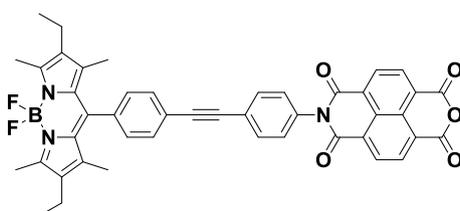
Bod-I (378 mg, 0.747 mmol), 4-ethynylaniline (262 mg, 2.24 mmol) and CuI (7.1 mg, 0.037 mmol) were placed in an oven-dried flask of 50 mL under argon. Then 19 mL of dry THF and 12 mL of dry Et₃N were added and the resulting solution was freed from oxygen by three freeze-pump-thaw cycles. Pd(PPh₃)₄ (86.3 mg, 0.075 mmol) was added and the solution was shielded from light and refluxed for 1 hour. After cooling to room temperature, the crude was concentrated and directly purified by flash column chromatography (silica gel, petroleum spirit/dichloromethane gradient, from 8/2 to 7/3) to afford the title product as a red solid (365 mg, 99%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H = 7.61 (2H, d, ³J = 8.1 Hz), 7.36 (2H, d, ³J = 8.4 Hz), 7.25 (2H, d, ³J = 7.9 Hz), 6.65 (2H, d, ³J = 8.4 Hz), 3.87 (1H, bs), 2.53 (6H, s), 2.30 (4H, q, ³J = 7.5 Hz), 1.34 (6H, s), 0.99 (6H, t, ³J = 7.5 Hz)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ_C = 154.0, 147.1, 139.7, 138.5, 135.2, 134.0, 133.2, 133.0, 132.0, 130.8, 128.6, 124.7, 114.9, 114.8, 112.3, 91.7, 87.0, 17.2, 14.7, 12.7, 12.0

MALDI-TOF: m/z calculated for 494.2688 [M]⁺, Found 494.2698 [M]⁺, Δ = 2.0 ppm.

Compound Bod-eNAI



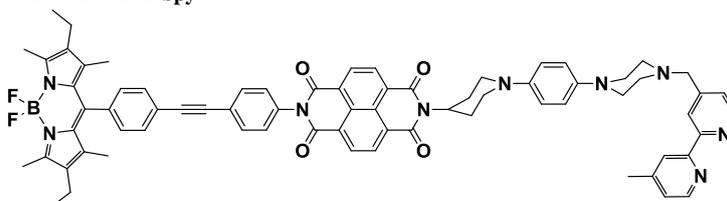
Naphtalene bisanhydride (767 mg, 2.86 mmol) was dissolved in dry DMF (20 mL) and the mixture was stirred at reflux for 30 minutes. Then compound **17** (350 mg, 0.71 mmol) in dry DMF (10 mL) was added dropwise and the solution was refluxed for 2 hours. The mixture was cooled to room temperature and the resulting precipitate was filtered. This filtrate was diluted in DCM and washed several times with water. The organic layer was then washed with water and dried on Na₂SO₄, filtered and concentrated to ca. 10 mL and 100 mL of Et₂O were added, yielding a fine reddish pink precipitate which was filtered off and dried overnight to yield the title compound (520 mg, 99%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H = 8.33 (s, 4H), 7.74 (2H, d, ³J = 8.4 Hz), 7.70 (2H, d, ³J = 8.0 Hz), 7.34 (2H, d, ³J = 8.4 Hz), 7.33 (2H, d, ³J = 8.0 Hz), 2.48 (6H, s), 2.31 (4H, q, ³J = 7.4 Hz), 1.36 (6H, s), 0.99 (6H, t, ³J = 7.5 Hz)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ_C = 162.4, 158.8, 154.2, 139.3, 138.4, 136.3, 134.3, 133.3, 133.1, 132.9, 132.5, 131.7, 130.7, 129.0, 128.8, 128.0, 127.3, 124.4, 123.6, 123.4, 90.3, 89.7, 17.2, 14.7, 12.6, 12.0

MALDI-TOF: m/z calculated for 744.2590 [M]⁺, Found 744.2578 [M]⁺, Δ = 1.6 ppm.

Compound Bod-eNBI-TAPD_{bpy}



Compound **Bod-eNAI** (260 mg, 0.362 mmol) and compound **TAPD_{bpy}** (160 mg, 0.362 mmol) were placed in an oven-dried flask of 10 mL under argon. Then 4 mL of dry DMF was added and the mixture was shielded from light and stirred at 130°C for 3 hours. The crude solution was cooled to room temperature and evaporated to dryness. The crude solid was purified by flash column chromatography (alumina gel, CHCl₃/MeOH gradient, from 100/0 to 98/2) and fractions containing the desired product were concentrated to ca. 10 mL before 100 mL of Et₂O were added, yielding a fine reddish pink precipitate which was filtered off and dried overnight to yield compound **Bod-eNBI-TAPD_{bpy}** (103 mg, 24%).

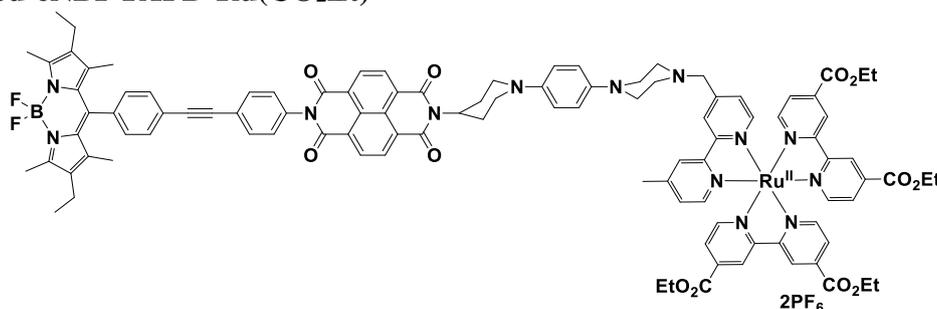
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H = 8.80 (s, 4H), 8.64 (1H, d, ³J = 2.6 Hz), 8.55 (1H, d, ³J = 3.5 Hz), 8.35 (1H, s), 8.24 (1H, s), 7.76 (2H, d, ³J = 4.7 Hz), 7.69 (2H, d, ³J = 4.6 Hz), 7.41 (1H, bs), 7.35 (2H, d, ³J = 4.7 Hz), 7.32 (2H, d, ³J = 4.6 Hz), 7.14 (1H, d, ³J = 2.6 Hz), 6.96 (2H, d, ³J = 4.6 Hz), 6.92 (2H,

d, $^3J = 4.9$ Hz), 5.17 (1H, m), 3.72 (4H, m), 3.17 (4H, brs), 3.01 (2H, m), 2.87 (2H, m), 2.69 (4H, brs), 2.54 (6H, s), 2.45 (3H, s), 2.31 (4H, q, $^3J = 4.2$ Hz), 1.82 (2H, m), 1.35 (6H, s), 0.99 (6H, t, $^3J = 4.4$ Hz)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta_c = 163.2, 163.0, 156.5, 154.2, 149.4, 149.2, 148.3, 139.3, 138.4, 136.3, 134.7, 133.1, 132.9, 132.5, 131.7, 131.6, 131.2, 130.7, 128.9, 128.7, 127.6, 127.1, 127.0, 126.5, 124.9, 124.2, 123.7, 122.2, 121.7, 118.9, 118.6, 118.5, 117.9, 117.0, 90.1, 89.8, 62.0, 53.4, 53.0, 51.5, 50.3, 45.9, 28.6, 21.3, 17.2, 14.8, 12.7, 12.1$

MALDI-TOF: m/z calculated for 1169.5408 $[\text{M}]^+$, Found 1169.5389 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, $\Delta = 1.6$ ppm.

Tetrad Bod-eNBI-TAPD-Ru(CO_2Et)



Compound **Bod-eNBI-TAPD_{bpy}** (15 mg, 0.013 mmol) and $\text{Ru}(\text{bpyCO}_2\text{Et})_2\text{Cl}_2$ (9.9 mg, 0.013 mmol) were dissolved in a mixture of EtOH and toluene (2 mL, 1/1) in a sealed tube under argon atmosphere. The resulting mixture was then heated to 170°C for 3 days. The mixture was then filtered through celite and the solid washed thoroughly with ACN and MeOH. The combined washings and filtrate were evaporated to dryness and purified by flash chromatography (silica gel, acetonitrile/water/ KNO_3 sat., 40/4/1). Fractions containing the desired product were concentrated and the resulting salt was dissolved in as little H_2O as possible and then added dropwise to a saturated solution of NH_4PF_6 (2 mL). The red precipitate was filtered off and finally further purified employing Sephadex® LH-20 (sigma Aldrich) in a mixture of methanol/chloroform (1/1) to furnish the desired tetrad (7.5 mg, 27%).

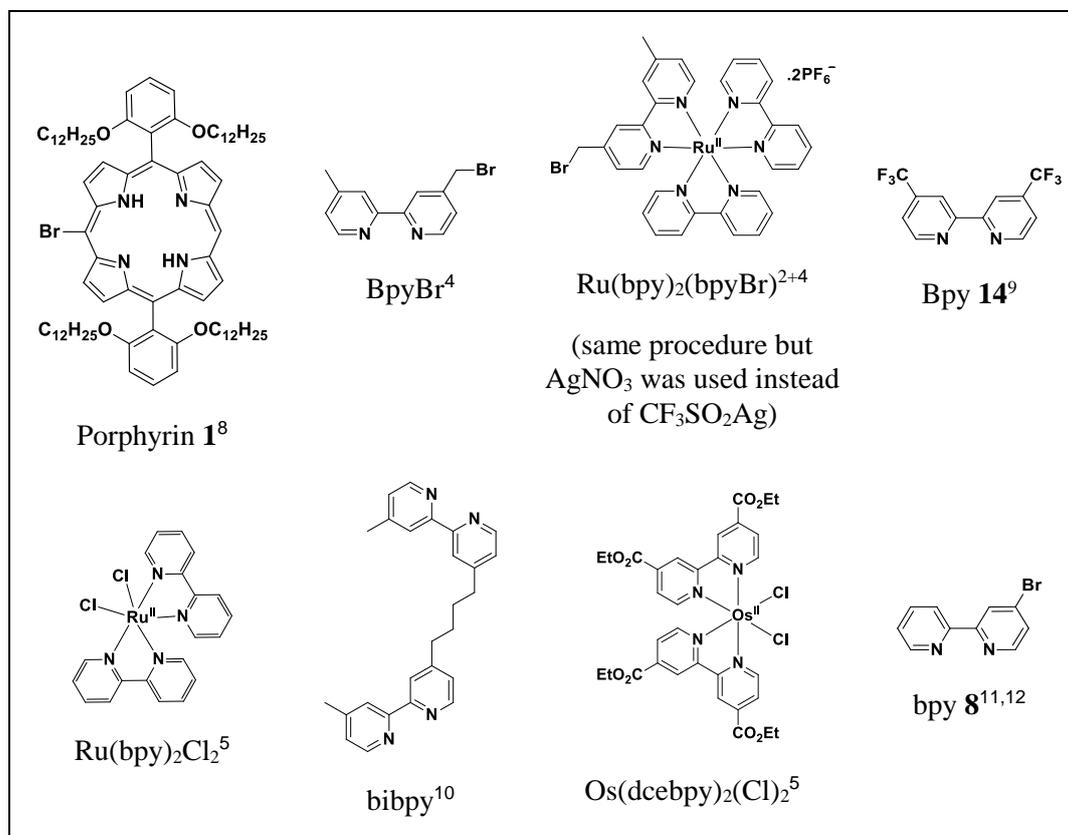
^1H NMR (500 MHz, CD_3CN): $\delta_{\text{H}} = 9.05$ (4H, d, $^3J = 6.5$ Hz), 8.72 (s, 4H), 8.49 (s, 1H), 8.40 (s, 1H), 7.94 (2H, m), 7.88 (4H, m), 7.80 (2H, m), 7.78 (2H, d, $^3J = 8.5$ Hz), 7.75 (2H, d, $^3J = 8.1$ Hz), 7.54 (1H, d, $^3J = 5.8$ Hz), 7.46 (2H, m), 7.45 (2H, d, $^3J = 8.1$ Hz), 7.42 (2H, d, $^3J = 8.4$ Hz), 7.26 (1H, d, $^3J = 5.0$ Hz), 6.97 (2H, d, $^3J = 9.0$ Hz), 6.91 (2H, d, $^3J = 9.0$ Hz), 5.14 (1H, m), 4.47 (8H, quint, $^3J = 7.2$ Hz), 3.75 (2H, s), 3.72 (2H, d, $^3J = 10.0$ Hz), 3.13 (4H, brs), 2.84 (4H, m), 2.65 (4H, brs), 2.56 (3H, s), 2.49 (3H, s), 2.36 (4H, q, $^3J = 7.4$ Hz), 1.82 (2H, m), 1.42 (12H, q, $^3J = 7.1$ Hz), 1.38 (6H, s), 0.99 (6H, t, $^3J = 7.5$ Hz)

^{13}C NMR (125 MHz, CD_3CN): $\delta_c = 164.5, 164.4, 164.3, 158.7, 158.6, 158.5, 157.4, 157.0, 155.0, 154.1, 154.0, 153.8, 153.3, 152.6, 152.3, 151.9, 146.6, 146.2, 140.9, 140.3, 139.7, 137.1, 136.9, 134.3, 133.4, 133.3, 131.7, 131.5, 131.4, 130.4, 130.0, 129.6, 128.8, 128.5, 128.0, 127.9, 127.8, 127.7, 127.6, 127.5, 126.4, 125.0, 124.8, 124.7, 124.5, 124.3, 119.1, 90.5, 90.4, 63.8, 61.4, 55.4, 54.2, 53.5, 51.9, 51.0, 28.8, 21.3, 17.6, 14.9, 14.5, 12.8, 12.3$

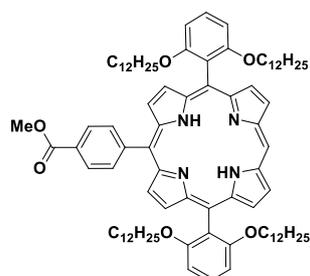
MALDI-TOF: m/z calculated for 1871.6557 $[\text{M}-2\text{PF}_6]^+$, Found 1871.6574 $[\text{M}-2\text{PF}_6]^+$, $\Delta = 0.9$ ppm.

Chapter 3

The following compounds were prepared according to literature methods:



Porphyrin 2



Porphyrin 2 (282 mg, 0.220 mmol), (4-(methoxycarbonyl)phenyl)boronic acid (159 mg, 0.882 mmol) and barium hydroxide (139 mg, 0.440 mmol) were placed in an oven-dried flask of 50 mL under argon. Then, a mixture of THF and water (8 mL, 3/1) was added and the resulting solution was freed from oxygen by argon bubbling while sonicating (15 min). $Pd(PPh_3)_4$ (12.7 mg, 0.011 mmol) was added and the solution was shielded from light and refluxed for 16 hours. After cooling to room temperature, water and dichloromethane were poured and the organic layer was washed with water twice and dried over anhydrous Na_2SO_4 . The concentrated crude was then purified by flash column chromatography (silica gel, petroleum spirit/dichloromethane, from 8/2 to 6/4) to afford the title product as a purple solid (229 mg, 78%).

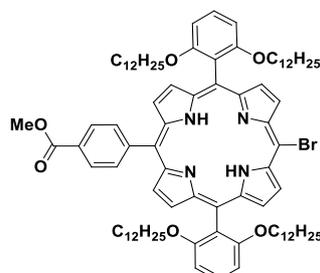
¹H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ_H = 10.20 (1H, s), 9.35 (2H, d, 3J = 4.6 Hz), 9.07 (2H, d, 3J = 4.6 Hz), 8.99 (2H, d, 3J = 4.7 Hz), 8.85 (2H, d, 3J = 4.7 Hz), 8.55 (2H, d, 3J = 8.1 Hz), 8.44 (2H, d, 3J = 8.1 Hz), 7.80 (2H, t, 3J = 8.4 Hz), 7.12 (4H, d, 3J = 8.4 Hz), 4.22 (3H, s), 3.94 (8H, t, 3J = 6.5 Hz), 1.40-1.30

(8H, m), 1.30-1.15 (16H, m), 1.15-1.00 (24H, m), 1.00-0.92 (12H, t, $^3J = 7.3$ Hz), 0.88-0.78 (8H, m), 0.75-0.61 (16H, m), 0.61-0.51 (8H, m), -2.72 (2H, s)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta_c = 167.6, 160.3, 148.3, 134.7, 130.2, 129.4, 127.8, 120.5, 117.5, 113.6, 105.4, 104.1, 68.8, 52.4, 32.0, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 28.9, 28.8, 25.5, 22.8, 19.3, 14.3$

MALDI-TOF: m/z calculated for 1333.9594 $[\text{M}+\text{H}]^+$, Found 1333.9599 $[\text{M}+\text{H}]^+$, $\Delta = 0.4$ ppm.

Porphyrin 3



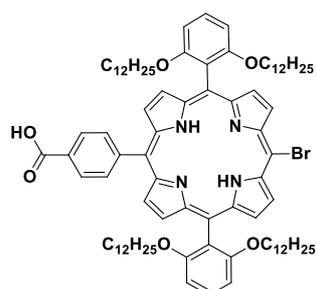
Porphyrin **3** (245 mg, 0.184 mmol) was dissolved in 75 mL of dry chloroform under argon atmosphere and freed from oxygen by argon bubbling while sonicating (15 min). Then the solution was cooled to 0°C and NBS (37.6 mg, 0.211 mmol) was added. After 1 hour of stirring at 0°C, 30 mL of acetone were added and the solvent was removed under reduced pressure. The concentrated crude was then purified by flash column chromatography (silica gel, petroleum spirit/dichloromethane, 6/4) to afford the title product as a purple solid (243 mg, 94%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta_H = 9.61$ (2H, d, $^3J = 4.8$ Hz), 8.89 (2H, d, $^3J = 4.7$ Hz), 8.82 (2H, d, $^3J = 4.7$ Hz), 8.69 (2H, d, $^3J = 4.7$ Hz), 8.45 (2H, d, $^3J = 8.1$ Hz), 8.31 (2H, d, $^3J = 8.1$ Hz), 7.73 (2H, t, $^3J = 8.4$ Hz), 7.02 (4H, d, $^3J = 8.4$ Hz), 4.14 (3H, s), 3.87 (8H, t, $^3J = 6.4$ Hz), 1.33-1.07 (24H, m), 1.07-0.91 (24H, m), 0.91-0.83 (12H, t, $^3J = 7.2$ Hz), 0.82-0.69 (8H, m), 0.69-0.54 (16H, m), 0.54-0.40 (8H, m), -2.58 (2H, s)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta_c = 167.4, 160.1, 147.4, 134.5, 130.2, 129.4, 127.8, 120.3, 117.7, 113.7, 105.2, 102.0, 68.7, 52.3, 31.9, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 28.7, 28.6, 25.3, 22.7, 14.2$

MALDI-TOF: m/z calculated for 1411.8699 $[\text{M}+\text{H}]^+$, Found 1411.8668 $[\text{M}+\text{H}]^+$, $\Delta = 2.2$ ppm.

Porphyrin 4



Porphyrin **4** (140 mg, 0.100 mmol) was dissolved in 58 mL of dry THF and 8 mL of MeOH under argon atmosphere. Then 12 mL of NaOH aqueous solution (1M) were added by serynge. The resulting solution was refluxed under argon for 2.5 hours and cooled to room temperature. The pH value was adjusted to around 4 by 1 M HCl. The mixture was extracted with dichloromethane twice and dried over anhydrous Na_2SO_4 . After removal of the solvent, the crude product was purified by flash chromatography (silica gel, dichloromethane/methanol, 98/2) and reprecipitated over methanol to give the title product as a purple solid (142 mg, 88%).

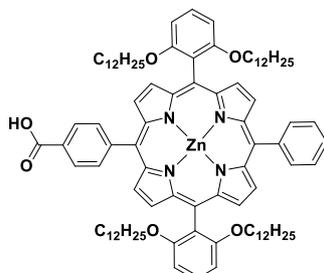
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta_H = 9.58$ (2H, d, $^3J = 6.4$ Hz), 8.87 (2H, d, $^3J = 6.4$ Hz), 8.81 (2H, d, $^3J = 6.4$ Hz), 8.70 (2H, d, $^3J = 6.4$ Hz), 8.54 (2H, d, $^3J = 10.9$ Hz), 8.34 (2H, d, $^3J = 10.6$ Hz), 7.72 (2H, t,

$^3J = 11.2$ Hz), 7.01 (4H, d, $^3J = 11.3$ Hz), 3.85 (8H, t, $^3J = 8.4$ Hz), 1.30-1.19 (8H, m), 1.19-1.05 (16H, m), 1.04-0.93 (16H, m), 0.92-0.81 (20H, m), 0.78-0.68 (8H, m), 0.65-0.52 (16H, m), 0.52-0.41 (8H, m), -2.60 (2H, s)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta_c = 171.4, 160.2, 148.5, 134.8, 130.3, 128.6, 128.5, 120.4, 117.7, 113.9, 105.3, 102.2, 68.8, 32.0, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 28.9, 28.8, 25.5, 22.8, 14.2$

MALDI-TOF: m/z calculated for 1397.8542 $[\text{M}+\text{H}]^+$, Found 1397.8546 $[\text{M}+\text{H}]^+$, $\Delta = 0.3$ ppm.

Porphyrin PZn



Zinc insertion in compound **4** (39 mg, 0.028 mmol) was carried out as usual with $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (29 mg, 0.162 mmol) in 7 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_2SO_4 . The solvent was removed under reduced pressure to give the corresponding zinc porphyrin as a purple solid (37 mg, 90%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 9.70$ (2H, d, $^3J = 4.7$ Hz), 8.95 (2H, d, $^3J = 4.7$ Hz), 8.89 (2H, d, $^3J = 4.7$ Hz), 8.78 (2H, d, $^3J = 4.7$ Hz), 8.46 (2H, d, $^3J = 8.2$ Hz), 8.32 (2H, d, $^3J = 8.1$ Hz), 7.71 (2H, t, $^3J = 8.4$ Hz), 7.02 (4H, d, $^3J = 8.5$ Hz), 3.86 (8H, t, $^3J = 6.4$ Hz), 1.30-1.03 (24H, m), 1.03-0.90 (16H, m), 0.92-0.78 (20H, m), 0.75-0.63 (8H, m), 0.63-0.46 (16H, m), 0.46-0.33 (8H, m)

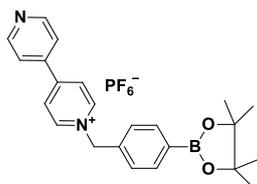
Zinc porphyrin **4** (37 mg, 0.025 mmol), phenyl boronic acid (30 mg, 0.248 mmol) and barium hydroxide (16 mg, 0.049 mmol) were placed in an oven-dried flask of 25 mL under argon. Then, a mixture of THF and water (6 mL, 3/1) was added and the resulting solution was freed from oxygen by argon bubbling while sonicating (15 min). $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.5 mg, 0.001 mmol) was added and the solution was shielded from light and refluxed for 2 hours. After cooling to room temperature, water and dichloromethane were poured and the organic layer was washed with water twice and dried over anhydrous Na_2SO_4 . After removal of the solvent, the crude product was purified by flash chromatography (silica gel, dichloromethane/methanol, from 100/0 to 97/3) and reprecipitated over methanol to give the title product as a purple solid (24 mg, 66%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 8.92$ (2H, d, $^3J = 4.6$ Hz), 8.90 (2H, d, $^3J = 4.6$ Hz), 8.85 (2H, d, $^3J = 4.6$ Hz), 8.82 (2H, d, $^3J = 4.6$ Hz), 8.50 (2H, d, $^3J = 8.2$ Hz), 8.37 (2H, d, $^3J = 8.2$ Hz), 8.23 (2H, d, $^3J = 7.5$ Hz), 7.72 (2H, d, $^3J = 7.5$ Hz), 7.69 (2H, t, $^3J = 8.4$ Hz), 7.01 (4H, d, $^3J = 8.5$ Hz), 3.83 (8H, t, $^3J = 6.5$ Hz), 1.25-1.16 (8H, m), 1.16-1.02 (16H, m), 1.01-0.88 (16H, m), 0.87-0.77 (20H, m), 0.73-0.63 (8H, m), 0.62-0.47 (16H, m), 0.45-0.35 (8H, m)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta_c = 169.7, 158.4, 149.2, 149.0, 148.2, 147.8, 147.4, 141.7, 133.1, 132.9, 132.0, 129.9, 129.6, 129.3, 128.0, 126.6, 126.3, 125.5, 124.7, 119.9, 118.4, 116.2, 112.1, 103.7, 67.0, 30.2, 28.1, 27.8, 27.6, 27.5, 27.4, 27.0, 26.9, 23.5, 21.0, 12.4$

MALDI-TOF: m/z calculated for 1456.8807 $[\text{M}+\text{H}]^+$, Found 1456.8794 $[\text{M}+\text{H}]^+$, $\Delta = 0.9$ ppm.

Compound BV⁺

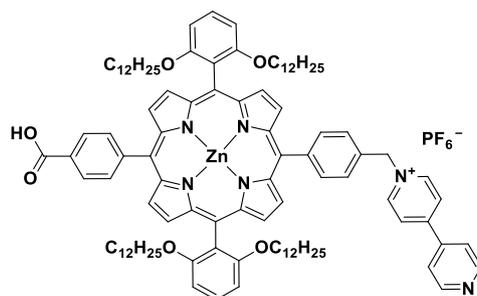


4, 4'-bipyridine dihydrate (657 mg, 4.21 mmol) was dissolved in 10 mL of dry toluene at 80°C under argon atmosphere. Then 4-bromomethylphenylboronic acid pinacol ester (250 mg, 0.842 mmol) dissolved in 5 mL of dry toluene was added dropwise over 5 minutes. The reaction mixture was then refluxed for 3 days. The white precipitate was filtered off from the hot mother liquor, washed twice with hot toluene, and then with diethyl ether. The resulting solid was dissolved in as little H₂O as possible and then added dropwise to a saturated solution of NH₄PF₆ (2 mL). The white precipitate was filtered off and dried overnight to yield the title compound as a white solid (336 mg, 77%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H = 8.78 (2H, d, ³J = 6.6 Hz), 8.77 (2H, brs), 8.13 (2H, d, ³J = 6.5 Hz), 7.82 (2H, d, ³J = 7.8 Hz), 7.59 (2H, brs), 7.42 (2H, d, ³J = 7.8 Hz), 5.72 (2H, s), 1.29 (12H, s)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ_c = 150.8, 144.8, 136.2, 126.6, 126.0, 121.8, 64.9, 24.8

Porphyrin BV⁺-PZn



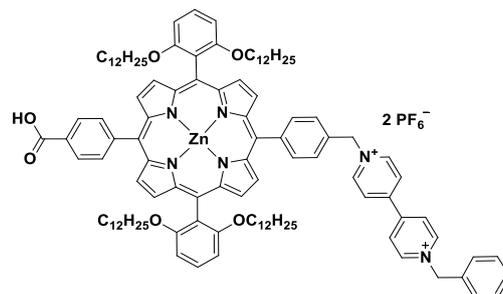
Zinc porphyrin **4** (83 mg, 0.063 mmol), compound **BV⁺** (65 mg, 0.126 mmol) and barium hydroxide (40 mg, 0.126 mmol) were placed in an oven-dried flask of 25 mL under argon. Then, a mixture of THF and water (8 mL, 3/1) was added and the resulting solution was freed from oxygen by argon bubbling while sonicating (15 min). Pd(PPh₃)₄ (3.70 mg, 0.003 mmol) was added and the solution was shielded from light and refluxed for 2 hours. After cooling to room temperature, water and dichloromethane were poured and the organic layer was washed with water twice and dried over anhydrous Na₂SO₄. After removal of the solvent, purification was managed on Combiflash® Rf with methanol gradient in dichloromethane (1 to 5%). After concentration, the title compound was obtained as a purple solid (118 mg, 75%).

¹H NMR (500 MHz, CD₃OD/CDCl₃ (1v/1v)): δ_H = 8.83 (2H, d, ³J = 4.6 Hz), 8.79 (2H, d, ³J = 4.6 Hz), 8.75 (2H, d, ³J = 4.6 Hz), 8.57 (2H, d, ³J = 4.6 Hz), 8.56 (2H, brs), 8.37 (2H, d, ³J = 8.1 Hz), 8.29 (2H, brs), 8.23 (2H, d, ³J = 8.2 Hz), 8.09 (2H, d, ³J = 7.5 Hz), 7.68 (2H, t, ³J = 8.5 Hz), 7.62 (2H, brs), 7.51 (2H, d, ³J = 7.0 Hz), 7.16 (2H, brs), 7.02 (4H, d, ³J = 8.6 Hz), 5.56 (2H, brs), 3.91-3.75 (8H, m), 1.19-1.09 (8H, m), 1.09-0.97 (16H, m), 0.97-0.82 (16H, m), 0.82-0.72 (20H, m), 0.71-0.62 (8H, m), 0.59-0.44 (16H, m), 0.44-0.33 (8H, m)

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ_c = 170.4, 160.6, 154.2, 151.3, 151.1, 150.9, 150.0, 149.6, 148.8, 146.6, 145.1, 141.5, 136.1, 135.1, 132.0, 131.9, 131.6, 131.3, 130.8, 130.5, 128.3, 127.2, 126.1, 122.4, 122.1, 119.3, 118.1, 113.8, 106.2, 69.4, 32.3, 29.9, 29.8, 29.7, 29.5, 29.3, 29.2, 25.7, 23.1, 14.3

ESI-LTQ-Orbitrap: m/z calculated for 1625.9573 [M-PF₆], Found 1625.9567 [M-PF₆], Δ = 0.4 ppm.

Compound **BV²⁺-PZn**



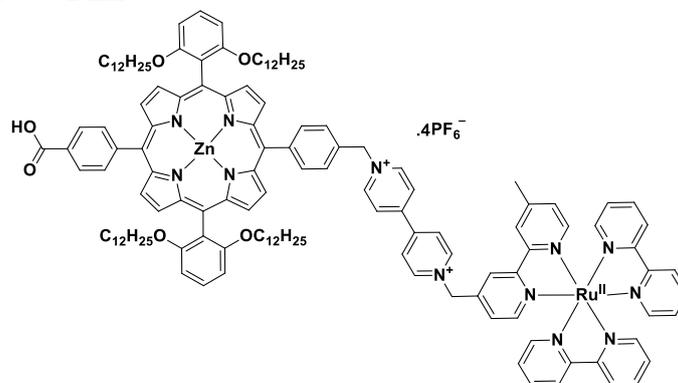
Compound **BV⁺-PZn** (35 mg, 0.020 mmol) was dissolved in 13 mL of dry acetonitrile, 2 mL of dry chloroform and 2 mL of dry MeOH under argon atmosphere and freed from oxygen by argon bubbling while sonicating (15 min). Then bromobenzyl (0.11 μ L, 0.092 mmol) was added and the reaction mixture was refluxed for 18 hours. After cooling to room temperature, water and dichloromethane were poured and the organic layer was washed with water twice and dried over anhydrous Na_2SO_4 . After removal of the solvent, the crude product was purified by flash chromatography (silica gel, acetonitrile/water/ KNO_3 sat., 40/4/1). Fractions containing the desired product were concentrated and the resulting salt was dissolved in as little H_2O as possible and then added dropwise to a saturated solution of NH_4PF_6 (2 mL). The purple precipitate was filtered off and dried overnight to yield the demetallated compound. Zinc insertion in this product was carried out as usual with $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (18 mg, 0.100 mmol) in 6 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_2SO_4 . The solvent was removed under reduced pressure to give the corresponding zinc product as a purple solid (33 mg, 83%).

¹H NMR (500 MHz, CD_3CN): $\delta_{\text{H}} = 9.24$ (2H, d, $^3J = 6.7$ Hz), 9.00 (2H, d, $^3J = 6.7$ Hz), 8.75 (2H, d, $^3J = 4.6$ Hz), 8.77 (2H, d, $^3J = 4.6$ Hz), 8.72 (2H, d, $^3J = 4.5$ Hz), 8.71 (2H, d, $^3J = 4.5$ Hz), 8.50 (2H, d, $^3J = 6.6$ Hz), 8.43 (2H, d, $^3J = 6.3$ Hz), 8.38 (1H, t, $^3J = 8.2$ Hz), 8.37 (2H, d, $^3J = 8.2$ Hz), 8.33 (2H, d, $^3J = 7.9$ Hz), 8.28 (2H, d, $^3J = 8.1$ Hz), 7.87 (2H, d, $^3J = 8.0$ Hz), 7.72 (2H, d, $^3J = 8.5$ Hz), 7.53 (5H, s), 7.07 (4H, d, $^3J = 8.6$ Hz), 6.15 (2H, s), 5.85 (2H, s), 3.91-3.79 (8H, m), 1.19-1.12 (8H, m), 1.07-1.00 (8H, m), 0.91-0.74 (36H, m), 0.70-0.59 (8H, m), 0.53-0.44 (8H, m), 0.44-0.33 (8H, m), 0.30-0.21 (8H, m), 0.21-0.11 (8H, m)

¹³C NMR (125 MHz, CD_3CN): $\delta_{\text{C}} = 168.1, 161.0, 151.6, 151.5, 151.3, 149.9, 149.4, 146.9, 146.7, 136.4, 135.6, 133.6, 132.4, 132.3, 132.0, 131.7, 131.2, 131.1, 130.7, 130.4, 130.0, 129.7, 129.3, 128.6, 128.5, 122.4, 114.8, 106.6, 69.3, 65.9, 32.7, 32.5, 30.4, 30.1, 29.9, 29.8, 29.6, 29.4, 29.2, 25.8, 23.4, 14.4$

ESI and MALDI: not found.

Triad **Ru(bpy)₃²⁺-BV²⁺-PZn**



Compound **BV⁺-PZn** (49.4 mg, 0.028 mmol) and complex **$\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpyBr})\square^{2+}$** (53.8 mg, 0.056 mmol) were dissolved in 4 mL of dry acetonitrile, 1 mL of dry chloroform and 1 mL of dry MeOH in

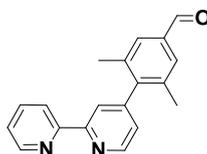
a sealed tube under argon atmosphere. The resulting mixture was then heated to 120°C for one day. After cooling to room temperature, water and dichloromethane were poured and the organic layer was washed with water twice and dried over anhydrous Na₂SO₄. After removal of the solvent, the crude product was purified by flash chromatography (silica gel, acetonitrile/water/KNO₃ sat., 40/4/1). Fractions containing the desired product were concentrated and the resulting salt was dissolved in as little H₂O as possible and then added dropwise to a saturated solution of NH₄PF₆ (2 mL). The purple precipitate was filtered off and finally further purified employing Sephadex® LH-20 (sigma Aldrich) in a mixture of methanol/chloroform (1/1) to furnish the demetallated compound. Zinc insertion in this product was carried out as usual with Zn(OAc)₂ · 2H₂O (7.5 mg, 0.040 mmol) in 6 mL of a mixture of methanol/dichloromethane (1/1) at reflux for 2 h. The reaction mixture was washed with H₂O twice and the organic layer was dried over Na₂SO₄. The solvent was removed under reduced pressure to give the corresponding zinc product as a purple solid (33 mg, 83%).

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN): δ_H = 9.28 (2H, d, ³J = 6.8 Hz), 9.06 (2H, d, ³J = 6.8 Hz), 8.80 (2H, d, ³J = 4.6 Hz), 8.77 (2H, d, ³J = 4.6 Hz), 8.73 (2H, d, ³J = 4.4 Hz), 8.72 (2H, d, ³J = 4.4 Hz), 8.56 (4H, m), 8.52-8.45 (5H, m), 8.40-8.33 (5H, m), 8.28 (2H, d, ³J = 8.0 Hz), 8.11-8.03 (4H, m), 7.89 (2H, d, ³J = 8.0 Hz), 7.83 (1H, d, ³J = 5.8 Hz), 7.76-7.68 (6H, m), 7.58 (1H, d, ³J = 5.8 Hz), 7.45-7.37 (5H, m), 7.29 (1H, d, ³J = 5.7 Hz), 7.07 (4H, d, ³J = 8.5 Hz), 6.18 (2H, s), 6.00 (2H, s), 3.91-3.79 (8H, m), 1.20-1.10 (8H, m), 1.10-0.92 (16H, m), 0.92-0.74 (28H, m), 0.70-0.58 (8H, m), 0.53-0.43 (8H, m), 0.43-0.32 (8H, m), 0.30-0.22 (8H, m), 0.22-0.11 (8H, m)

¹³C NMR (100 MHz, CD₃CN): δ_c = 161.0, 159.2, 158.0, 157.9, 153.6, 152.8, 152.7, 152.6, 152.5, 152.2, 152.0, 151.7, 151.6, 151.5, 151.3, 150.0, 149.9, 149.4, 147.4, 147.0, 146.6, 143.4, 138.9, 136.4, 135.6, 132.4, 132.3, 132.0, 131.8, 131.1, 129.9, 128.9, 128.8, 128.7, 128.6, 128.5, 127.9, 126.6, 125.3, 124.9, 122.4, 106.6, 69.3, 63.6, 32.6, 30.4, 30.1, 29.9, 29.8, 29.6, 29.5, 29.3, 25.8, 23.4, 14.4

ESI-LTQ-Orbitrap: m/z calculated for 789.68741 [M-3PF₆]³⁺, Found 789.68585 [M-3PF₆]³⁺, Δ = 2.0 ppm.

Compound 9

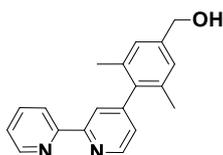


Bipyridine **8** (656 mg, 2.80 mmol), compound **6** (990 mg, 3.81 mmol) and barium hydroxide (1.77 g, 5.60 mmol) were placed in an oven-dried flask of 250 mL under argon. Then, a mixture of THF and water (8 mL, 3/1) was added and the resulting solution was freed from oxygen by argon bubbling while sonicating (15 min). Pd(PPh₃)₄ (162 mg, 0.140 mmol) was added and the solution was shielded from light and refluxed for 65 hours. After cooling to room temperature, water and dichloromethane were poured and the organic layer was washed with water twice and dried over anhydrous Na₂SO₄. After removal of the solvent, purification was managed on Combiflash® Rf with methanol gradient in dichloromethane (0.5 to 10 %). After concentration, the title compound was obtained as a white solid (160 mg, 20%).

Spectrum analyses were similar as previously described results¹³.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H = 9.93 (1H, s), 8.72 (1H, d, ³J = 4.9 Hz), 8.59 (1H, brd, ³J = 4.8 Hz), 8.42 (1H, d, ³J = 8.1 Hz), 8.18 (1H, brs), 7.79 (1H, dt, ³J = 7.7 Hz and ⁴J = 1.7 Hz), 7.57 (2H, brs), 7.26 (1H, ddd, ³J = 7.5 Hz, ³J = 4.8 Hz and ⁴J = 1.1 Hz), 7.06 (1H, dd, ³J = 4.9 Hz and ⁴J = 1.6 Hz), 2.07 (6H, s)

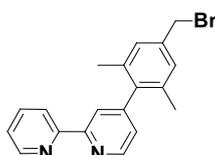
Compound 10



Synthesis adapted from previously published procedure¹³. Yield = 99 %.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_{H} = 8.74 (1H, d, ³J = 4.8 Hz), 8.65 (1H, brd, ³J = 4.1 Hz), 8.46 (1H, d, ³J = 8.0 Hz), 8.25 (1H, brs), 7.83 (1H, dt, ³J = 7.8 Hz and ⁴J = 1.8 Hz), 7.31 (1H, ddd, ³J = 7.4 Hz, ³J = 4.8 Hz and ⁴J = 0.9 Hz), 7.13 (3H, brs), 4.68 (2H, s), 2.07 (6H, s)

Compound Br**φ**bpy

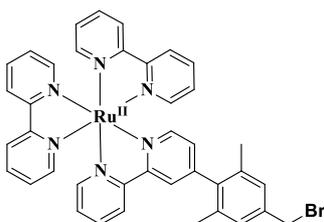


To a solution of compound **10** (47 mg, 0.162 mmol) in anhydrous Et₂O (5 mL) at 0 °C, PBr₃ (50 mg, 0.200 mmol) was added dropwise and the resulting solution was stirred for 3 h at room temperature. The mixture was treated with NaHCO₃, and extracted twice with Et₂O. The organic layer was dried over MgSO₄, and the solvent was removed *in vacuo* to give the title bipyridine (57 mg, 99%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_{H} = 8.74 (1H, d, ³J = 4.7 Hz), 8.65 (1H, brd, ³J = 4.1 Hz), 8.46 (1H, d, ³J = 8.0 Hz), 8.24 (1H, brs), 7.83 (1H, brt, ³J = 7.6 Hz), 7.30 (1H, brt, ³J = 5.1 Hz), 7.16 (2H, brs), 7.12 (1H, brs), 4.48 (2H, s), 2.05 (6H, s)

MALDI-TOF: m/z calculated for 353.0653 [M+H]⁺, Found 353.0667 [M+H]⁺, Δ = 4.0 ppm.

Complex Ru(bpy)₂(bpy**φ**Br)²⁺



.2 PF₆

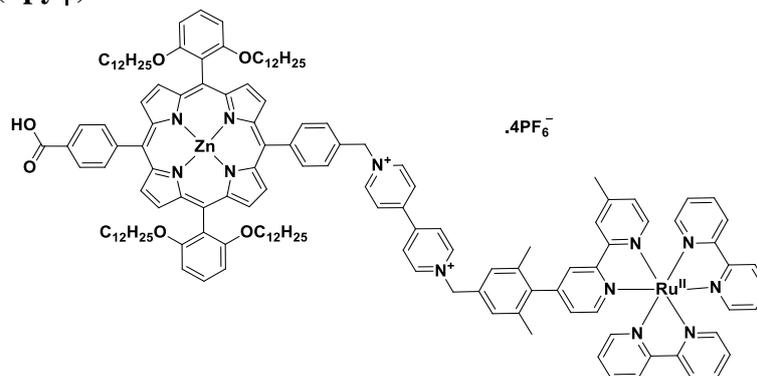
Ru(bpy)₂Cl₂ (80.3 mg, 0.154 mmol) and silver nitrate (52.4 mg, 0.309 mmol) were solubilized in 4 mL of MeOH and stirred at room temperature for 1 hour. Then, the AgCl precipitate was removed by filtration and the filtrate concentrated under vacuum. The crude was solubilized in 2 mL of MeOH and freed from oxygen by argon bubbling while sonicating (15 min) under argon atmosphere. Compound **Br**φ**bpy** (60.0 mg, 0.170 mmol) was solubilized in 6 mL of DCM, freed from oxygen by argon bubbling while sonicating (15 min) under argon atmosphere and added to the Ru(bpy)₂(NO₃)₂ solution. The resulting mixture was shielded from light and heated at 30°C for 4 hours. Then, the solution was concentrated under reduced pressure and the resulting salt was dissolved in as little H₂O as possible and then added dropwise to a saturated solution of NH₄PF₆ (2 mL). The orange precipitate was filtered off and dried overnight to yield the title compound (135 mg, 83%).

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN): δ_H = 8.55 (4H, brd, ³J = 8.2 Hz), 8.51 (1H, d, ³J = 8.1 Hz), 8.38 (1H, brs), 8.15-8.02 (5H, m), 7.85-7.75 (6H, m), 7.50-7.40 (5H, m), 7.32 (1H, brs), 7.30-7.25 (2H, m), 4.60 (2H, s), 2.20 (3H, s), 1.92 (3H, s)

¹³C NMR (100 MHz, CD₃CN): δ_C = 157.4, 157.1, 157.0, 151.8, 151.7, 150.4, 138.8, 137.8, 137.7, 137.3, 136.2, 136.0, 128.5, 128.4, 127.7, 127.6, 127.5, 125.2, 124.5, 124.3, 33.3, 19.9, 19.5

MALDI-TOF: m/z calculated for 766.0988 [M-2PF₆]⁺, Found 766.1000 [M-2PF₆]⁺, Δ = 1.6 ppm.

Triad Ru(bpy)₂(bpyφ)²⁺-BV²⁺-PZn



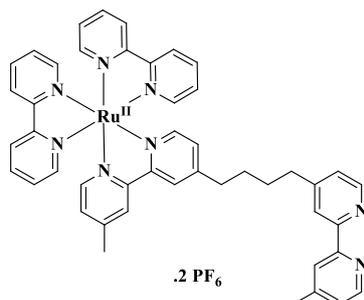
Compound **BV⁺-PZn** (80.0 mg, 0.045 mmol) and complex **Ru(bpy)₂(bpyφBr)²⁺** (95.3 mg, 0.090 mmol) were dissolved in 2 mL of dry acetonitrile, 1 mL of dry chloroform and 1 mL of dry MeOH in a sealed tube under argon atmosphere. The resulting mixture was then heated to 120°C for three days. After cooling to room temperature, water and dichloromethane were poured and the organic layer was washed with water twice and dried over anhydrous Na₂SO₄. After removal of the solvent, the crude product was purified by flash chromatography (silica gel, acetonitrile/water/KNO₃ sat., 40/4/1). Fractions containing the desired product were concentrated and the resulting salt was dissolved in as little H₂O as possible and then added dropwise to a saturated solution of NH₄PF₆ (2 mL). The purple precipitate was filtered off and finally further purified employing Sephadex® LH-20 (sigma Aldrich) in a mixture of methanol/chloroform (1/1) to furnish the demetallated compound. Zinc insertion in this product was carried out as usual with Zn(OAc)₂, 2H₂O (7.5 mg, 0.040 mmol) in 6 mL of a mixture of methanol/dichloromethane (1/1) at reflux for 2 h. The reaction mixture was washed with H₂O twice and the organic layer was dried over Na₂SO₄. The solvent was removed under reduced pressure to give the corresponding zinc product as a purple solid (13 mg, 10%).

¹H NMR (700 MHz, CD₃CN+ε MeOD-d₄): δ_H = 9.41 (2H, brs), 9.20 (2H, brs), 8.77 (4H, brs), 8.75-8.66 (5H, m), 8.64 (2H, brs), 8.58 (4H, d, ³J = 5.8 Hz), 8.43 (1H, brs), 8.39 (2H, brd, ³J = 6.9 Hz), 8.33 (2H, brs), 8.29 (2H, brd, ³J = 6.9 Hz), 8.14-8.03 (5H, m), 7.91 (2H, brs), 7.85-7.75 (6H, m), 7.72 (2H, t, ³J = 8.0 Hz), 7.50-7.39 (6H, m), 7.36 (1H, brs), 7.23 (1H, brs), 7.07 (4H, d, ³J = 8.0 Hz), 6.22 (2H, s), 5.89 (2H, s), 3.91-3.79 (8H, m), 2.22 (3H, s), 1.94 (1H, s), 1.20-1.10 (8H, m), 1.10-1.03 (8H, m), 1.03-0.95 (8H, m), 0.92-0.74 (28H, m), 0.74-0.67 (8H, m), 0.60-0.53 (8H, m), 0.48-0.37 (8H, m), 0.37-0.30 (8H, m), 0.30-0.20 (8H, m)

¹³C NMR (175 MHz, CD₃CN+ε MeOD-d₄): δ_C = 159.9, 157.5, 157.0, 151.8, 151.6, 151.5, 150.5, 150.3, 149.9, 149.0, 146.0, 145.9, 138.9, 137.9, 137.7, 137.2, 135.3, 134.5, 133.1, 131.6, 131.2, 131.1, 130.9, 130.6, 129.9, 129.4, 128.6, 128.1, 127.6, 127.5, 127.3, 125.0, 124.6, 124.3, 121.3, 113.4, 105.3, 68.3, 64.8, 31.5, 29.4, 29.1, 29.0, 28.9, 28.8, 28.7, 28.4, 28.3, 24.9, 22.3, 13.3

ESI-LTQ-Orbitrap: m/z calculated for 1226.0531 [M-3PF₆]²⁺, Found 1226.0526 [M-3PF₆]²⁺, Δ = 0.4 ppm.

Complex 16



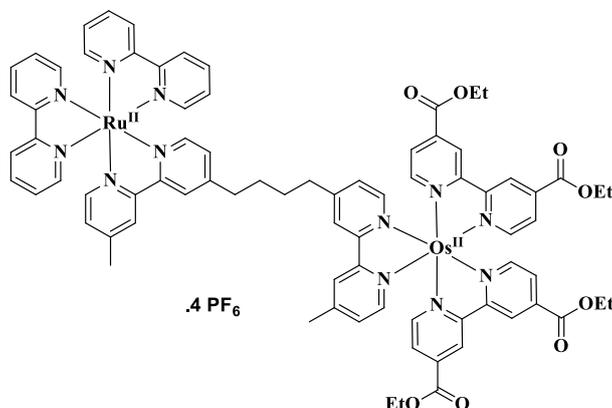
A stirred solution of $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ (107 mg, 0.206 mmol) and ligand **bibpy** (81.1 mg, 0.206 mmol) in a mixture of EtOH and water (34 ml, 4/1) freed from oxygen by argon bubbling while sonicating (15 min) under argon atmosphere was refluxed for 4 hours. The solvent was removed and the residual orange material purified by flash chromatography (silica gel, acetonitrile/water/ KNO_3 sat., 40/4/1). Fractions containing the desired product were concentrated and the resulting salt was dissolved in as little H_2O as possible and then added dropwise to a saturated solution of NH_4PF_6 (2 mL). The orange precipitate was filtered off and dried overnight to yield the title compound (104 mg, 46%).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): $\delta_{\text{H}} = 8.79$ (4H, d, $^3\text{J} = 8.4$ Hz), 8.71 (4H, m), 8.50 (2H, d, $^3\text{J} = 7.2$ Hz), 8.18 (4H, t, $^3\text{J} = 8.0$ Hz), 8.02 (4H, m), 7.83 (2H, q, $^3\text{J} = 5.6$ Hz), 7.55 (6H, m), 7.44 (1H, d, $^3\text{J} = 5.7$ Hz), 7.39 (1H, d, $^3\text{J} = 5.7$ Hz), 2.91 (4H, m), 2.60 (3H, s), 2.55 (3H, s), 1.86 (4H, m)

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CD_3CN): $\delta_{\text{C}} = 158.3, 158.2, 157.8, 157.7, 155.4, 152.7, 152.6, 152.0, 151.7, 151.4, 148.2, 147.6, 138.8, 129.5, 128.7, 127.6, 126.9, 126.1, 125.4, 125.3, 123.9, 123.2, 35.8, 35.5, 30.6, 21.6, 21.1$

MALDI-TOF: m/z calculated for 953.2212 $[\text{M}]^+$, Found 953.2205 $[\text{M}]^+$, $\Delta = 0.7$ ppm.

Dyad Ru-Os(dcebpy)



A stirred solution of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{bpy}(\text{PF}_6)_2$ (100 mg, 0.091 mmol) and $\text{Os}(\text{bpyCO}_2\text{Et})_2\text{Cl}_2$ (66.2 mg, 0.076 mmol) in a mixture of EtOH and water (22 ml, 1/1) was freed from oxygen by argon bubbling while sonicating (15 min) under argon atmosphere and then refluxed for 3 days. The solvent was removed and the residual brown material purified by flash chromatography (silica gel, acetonitrile/water/ KNO_3 sat./ NH_4OH , 40/4/1/0 to 40/4/1/4). The first brown fractions containing the desired product were concentrated and the resulting salt was dissolved in as little H_2O as possible and then added dropwise to a saturated solution of NH_4PF_6 (2 mL). The brown precipitate was filtered off and dried overnight to yield the title compound (30 mg, 18%). The second brown fractions containing the desired product with hydrolysed ester were concentrated and the resulting salt was dissolved in as little H_2O as possible and then added dropwise to a saturated solution of NH_4PF_6 (2 mL). The brown precipitate was filtered off and dried overnight to yield the hydrolysed compound (12 mg, 7%).

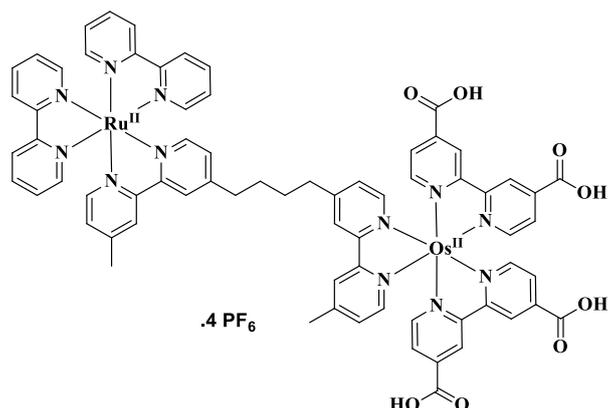
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): $\delta_{\text{H}} = 9.04$ (4H, m), 8.48 (4H, d, $^3\text{J} = 6.4$ Hz), 8.37 (4H, t, $^3\text{J} = 8.4$ Hz), 8.04 (4H, td, $^3\text{J} = 7.2$ Hz and $^4\text{J} = 0.8$ Hz), 7.84 (2H, t, $^3\text{J} = 4.4$ Hz), 7.78 (2H, m), 7.73 (6H, m), 7.65

(2H, dd, $^3J = 4.8$ Hz and $^4J = 1.2$ Hz), 7.55 (1H, d, $^3J = 4.8$ Hz), 7.53 (1H, d, $^3J = 4.8$ Hz), 7.39 (6H, m), 7.22 (4H, m), 4.46 (8H, m), 2.91 (2H, t, $^3J = 6.9$ Hz), 2.84 (2H, t, $^3J = 6.9$ Hz), 2.61 (3H, s), 2.52 (3H, s), 1.79 (4H, m), 1.41 (12H, m)

^{13}C NMR (100 MHz, CD_3CN): $\delta_c = 164.2, 164.1, 160.9, 160.5, 160.1, 158.6, 158.4, 158.1, 158.0, 157.7, 157.5, 156.3, 155.3, 153.3, 153.2, 152.8, 152.7, 152.6, 152.5, 152.4, 152.0, 151.8, 151.5, 151.3, 151.2, 140.2, 139.4, 139.3, 138.6, 130.0, 129.3, 129.2, 128.5, 128.4, 126.5, 126.0, 125.7, 125.3, 125.2, 125.1, 125.0, 124.9, 63.7, 35.4, 35.3, 30.7, 30.6, 21.3, 21.2, 14.5, 14.4$

ESI-LTQ-Orbitrap: m/z calculated for 945.1842 $[\text{M}]^{2+}$, Found 945.1851 $[\text{M}]^{2+}$, $\Delta = 0.9$ ppm.

Dyad Ru-Os(dcbpy)



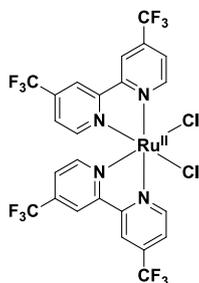
A stirred solution of **dyad Ru-Os(dcbpy)** (42 mg, 0.019 mmol) in HCl (4N) was refluxed for 16 hours under argon atmosphere. The solvent was concentrated to 2 mL and then added dropwise to a saturated solution of NH_4PF_6 (2 mL). The brown precipitate was filtered off and dried overnight to yield the title compound (30 mg, 75%).

^1H NMR (500 MHz, CD_3OD): $\delta_H = 9.09$ (4H, m), 8.65 (4H, d, $^3J = 7.9$ Hz), 8.49 (4H, m), 8.10 (4H, m), 7.87 (4H, m), 7.77 (8H, m), 7.60 (1H, d, $^3J = 5.9$ Hz), 7.57 (1H, d, $^3J = 5.8$ Hz), 7.45 (6H, m), 7.30 (4H, t, $^3J = 6.0$ Hz), 2.96 (2H, m), 2.88 (2H, m), 2.65 (3H, s), 2.56 (3H, s), 1.79 (4H, m)

^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): $\delta_c = 167.3, 167.2, 167.1, 161.0, 160.9, 160.6, 158.9, 158.7, 158.5, 158.4, 158.3, 158.2, 157.9, 157.7, 156.4, 155.8, 152.9, 152.7, 152.6, 152.4, 152.3, 152.2, 152.1, 151.8, 151.4, 151.0, 150.7, 141.8, 141.5, 139.0, 130.4, 129.7, 129.5, 128.9, 128.8, 128.6, 126.7, 126.2, 125.9, 125.4, 125.3, 125.1, 125.0, 35.7, 35.0, 30.6, 30.5, 21.3, 21.2$

ESI-LTQ-Orbitrap: m/z calculated for 889.12091 $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$, Found 889.12158 $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$, $\Delta = 0.75$ ppm.

Complex $\text{Ru}(\text{CF}_3\text{bpy})_2(\text{Cl})_2$

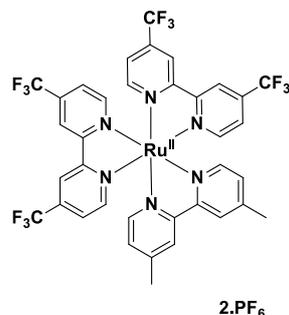


$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (103 mg, 0.393 mmol), CF_3bpy (241 mg, 0.825 mmol), hydroquinone (108 mg, 0.982 mmol) and dry LiCl (125 mg, 2.93 mmol) were solubilized in 5 mL of dry DMF under argon atmosphere. The resulting solution was freed from O_2 by three freeze-pump-thaw cycles and finally refluxed for 16 hours. During this time the solution turned to dark purple. Once cooled to room temperature, the solvent was removed under vacuum and the resulting solid was dissolved in DCM

and washed until the aqueous phase was slightly red. After dried over anhydrous Na_2SO_4 the solvent was evaporated to the title compound as purple solid (258 mg, 88%). This product was used without further purification.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_3Cl): $\delta_{\text{H}} = 10.50$ (2H, d, $^3\text{J} = 6.0$ Hz), 8.51 (2H, s), 8.36 (2H, s), 7.89 (2H, dd, $^3\text{J} = 6.0$ Hz and $^4\text{J} = 1.5$ Hz), 7.84 (2H, d, $^3\text{J} = 6.0$ Hz), 7.27 (2H, dd, $^3\text{J} = 5.9$ Hz and $^4\text{J} = 1.6$ Hz)

Complex $\text{Ru}(\text{CF}_3\text{bpy})_2(\text{Mebpy})$



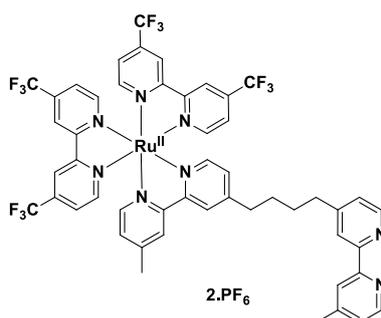
A stirred solution of $\text{Ru}(\text{CF}_3\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ (30 mg, 0.040 mmol) and 4, 4'- dimethyl-2,2'-dipyridyl (8.0 mg, 0.044 mmol) in a mixture of EtOH and water (7.5 ml, 1/2) freed from oxygen by argon bubbling while sonicating (15 min) under argon atmosphere was refluxed for 8 hours. The solvent was removed and the residual orange material was dissolved in as little H_2O as possible and then added dropwise to a saturated solution of NH_4PF_6 (2 mL). The red precipitate was filtered off and dried overnight to yield the title compound (42 mg, 91%).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): $\delta_{\text{H}} = 8.92$ (4H, d, $^3\text{J} = 4.3$ Hz), 8.39 (2H, brs), 7.98 (4H, m), 7.71 (2H, dd, $^3\text{J} = 5.9$ Hz and $^3\text{J} = 1.2$ Hz), 7.67 (2H, dd, $^3\text{J} = 5.9$ Hz and $^3\text{J} = 1.2$ Hz), 7.49 (2H, d, $^3\text{J} = 5.8$ Hz), 7.27 (2H, d, $^3\text{J} = 5.8$ Hz), 2.56 (6H, s)

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CD_3CN): $\delta_{\text{C}} = 158.7, 157.0, 155.0, 154.4, 152.8, 152.2, 139.7$ (4C, q, $^3\text{J} = 32.3$ Hz), 129.7, 126.4, 125.0, 124.8, 122.6, 122.1, 21.4

MALDI-TOF: m/z calculated for 870.0909 $[\text{M}]^+$, Found 870.0918 $[\text{M}]^+$, $\Delta = 1.0$ ppm.

Complex 17



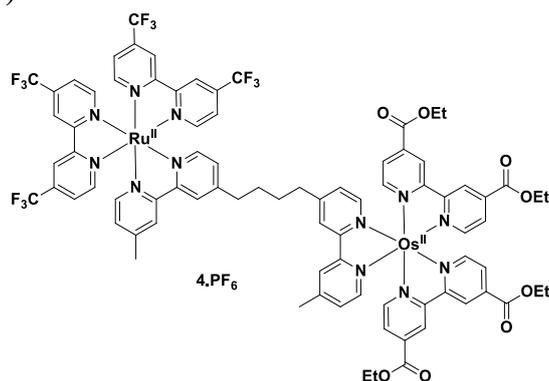
A stirred solution of $\text{Ru}(\text{CF}_3\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ (110 mg, 0.145 mmol) and ligand **bibpy** (57.4 mg, 0.145 mmol) in a mixture of EtOH and water (24 ml, 4/1) freed from oxygen by argon bubbling while sonicating (15 min) under argon atmosphere was refluxed for 8 hours. The solvent was removed and the residual orange material purified by flash chromatography (silica gel, acetonitrile/water/ KNO_3 sat., 40/4/1). Fractions containing the desired product were concentrated and the resulting salt was dissolved in as little H_2O as possible and then added dropwise to a saturated solution of NH_4PF_6 (2 mL). The orange precipitate was filtered off and dried overnight to yield the title compound (37 mg, 34%).

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN): δ_H = 8.92 (4H, brs), 8.65 (1H, d, ³J = 5.3 Hz), 8.62 (1H, d, ³J = 5.6 Hz), 8.40 (2H, d, ³J = 10.6 Hz), 8.32 (2H, d, ³J = 15.3 Hz), 7.99 (4H, m), 7.71-7.63 (6H, m), 7.52 (1H, d, ³J = 5.7 Hz), 7.49 (1H, d, ³J = 5.7 Hz), 7.28 (2H, t, ³J = 4.3 Hz), 2.94 (2H, t, ³J = 7.8 Hz), 2.89 (2H, t, ³J = 7.9 Hz), 2.62 (3H, s), 2.55 (3H, s), 1.83 (4H, m)

¹³C NMR (100 MHz, CD₃CN): δ_c = 160.3, 158.6, 157.6, 157.1, 157.0, 156.5, 154.9, 154.4, 152.8, 152.3, 152.1, 147.9, 147.8, 147.1, 146.1, 139.6 (2C, q, ³J = 35.0 Hz), 139.5 (2C, q, ³J = 35.0 Hz), 129.6, 128.9, 128.7, 128.0, 127.4, 126.3, 125.5, 124.9, 124.7, 124.6, 123.9, 122.5, 122.0, 35.9, 35.4, 30.2, 22.0, 21.3

ESI-LTQ-Orbitrap: m/z calculated for 1225.17076 [M-PF₆]⁺, Found 1225.17163 [M-PF₆]⁺, Δ = 0.71 ppm.

Dyad CF₃Ru-Os(dcebpy)



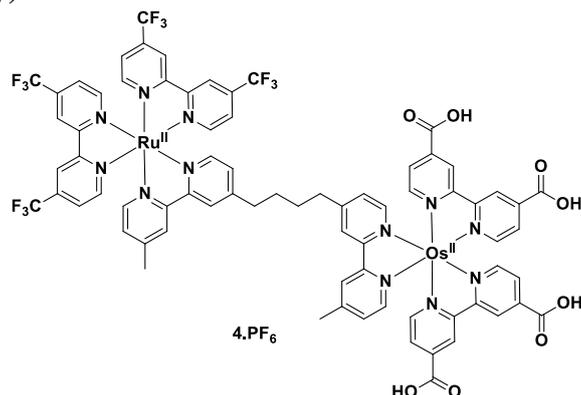
A stirred solution of [Ru(CF₃bpy)₂(bpy)]bpy(PF₆)₂ (57 mg, 0.042 mmol) and Os(bpyCO₂Et)₂Cl₂ (38 mg, 0.044 mmol) in a mixture of EtOH and water (13 ml, 1/1) freed from oxygen by argon bubbling while sonicating (15 min) under argon atmosphere was refluxed for 3 days. The solvent was removed and the residual brown material purified by flash chromatography (silica gel, acetonitrile/water/KNO₃ sat./NH₄OH, 40/4/1/0 to 40/4/1/4). The first brown fractions containing the desired product were concentrated and the resulting salt was dissolved in as little H₂O as possible and then added dropwise to a saturated solution of NH₄PF₆ (2 mL). The brown precipitate was filtered off and dried overnight to yield the title compound (34 mg, 33%). The second brown fractions containing the desired product with hydrolysed ester were concentrated and the resulting salt was dissolved in as little H₂O as possible and then added dropwise to a saturated solution of NH₄PF₆ (2 mL). The brown precipitate was filtered off and dried overnight to yield the hydrolysed compound (15mg, 15%).

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN): δ_H = 9.03 (4H, d, ³J = 9.8 Hz), 8.92 (4H, brs), 8.40 (4H, m), 7.98 (4H, m), 7.85 (2H, m), 7.79 (2H, m), 7.76-7.63 (8H, m), 7.52 (1H, d, ³J = 5.6 Hz), 7.49 (1H, d, ³J = 5.3 Hz), 7.36 (1H, d, ³J = 5.9 Hz), 7.34 (1H, d, ³J = 5.9 Hz), 7.27 (2H, d, ³J = 5.6 Hz), 7.21 (2H, brs), 4.45 (8H, m), 2.88 (4H, m), 2.61 (3H, s), 2.54 (3H, s), 1.80 (4H, brs), 1.40 (12H, m)

¹³C NMR (100 MHz, CD₃CN): δ_c = 164.1, 160.8, 160.4, 158.6, 158.5, 157.1, 157.0, 156.6, 156.3, 155.0, 154.4, 153.3, 152.8, 152.6, 152.5, 152.3, 152.1, 151.3, 151.1, 139.5 (2C, q, ³J = 35.9 Hz), 139.4 (2C, q, ³J = 35.3 Hz), 139.3, 139.2, 129.9, 129.6, 129.1, 128.8, 128.4, 126.5, 126.3, 125.7, 125.5, 124.9, 124.7, 122.5, 122.0, 63.6, 35.4, 35.3, 30.6, 30.5, 21.3, 21.2, 14.4

ESI-LTQ-Orbitrap: m/z calculated for 672.45105 [M-3PF₆]³⁺, Found 672.45166 [M-3PF₆]³⁺, Δ = 0.9 ppm.

Dyad CF₃Ru-Os(dcbpy)



A stirred solution of **dyad CF₃Ru-Os(dcbpy)** (49 mg, 0.020 mmol) in HCl (4N) was refluxed for 16 hours under argon atmosphere. The solvent was concentrated to 2 mL and then added dropwise to a saturated solution of NH₄PF₆ (2 mL). The brown precipitate was filtered off and dried overnight to yield the title compound (23 mg, 49%).

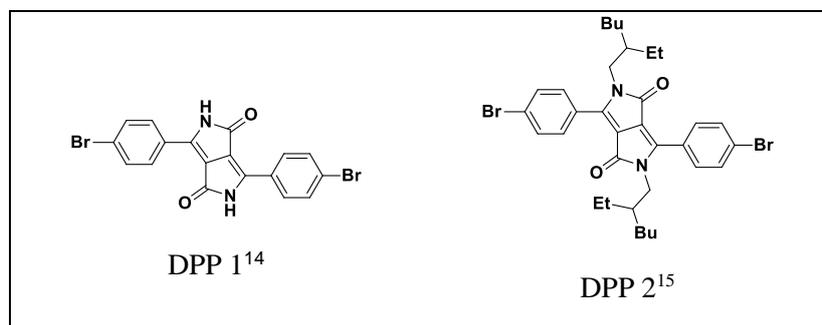
¹H NMR (500 MHz, CD₃OD): δ_H = 9.31 (4H, s), 9.09 (4H, brs), 8.64 (4H, brs), 8.18 (4H, m), 7.90-7.70 (12H, m), 7.66 (1H, brs), 7.61 (1H, brs), 7.48 (1H, brs), 7.37 (1H, brs), 7.30 (2H, brs), 2.94 (4H, m), 2.67 (3H, s), 2.60 (3H, s), 1.83 (4H, brs)

¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD): δ_c = 161.1, 160.7, 159.6, 159.5, 159.4, 159.3, 157.6, 157.5, 157.0, 156.0, 155.0, 154.8, 154.5, 154.4, 153.4, 152.5, 152.4, 151.9, 151.1, 150.9, 140.6 (2C, q, ³J = 34.4 Hz), 140.4 (2C, q, ³J = 35.5 Hz), 130.3, 130.2, 129.6, 129.5, 128.9, 127.0, 126.9, 126.8, 126.2, 126.1, 125.4, 124.7, 123.0, 122.5, 120.4, 36.0, 35.8, 31.0, 30.7, 21.3, 21.1

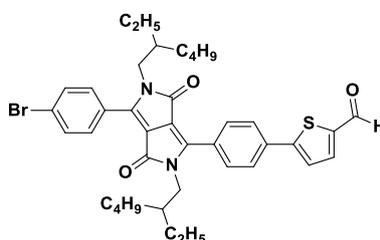
ESI-LTQ-Orbitrap / MALDI-TOF: found but not with enough signal to measure.

Chapter 4

The following compounds were prepared according to literature methods:



DPP 3⁸



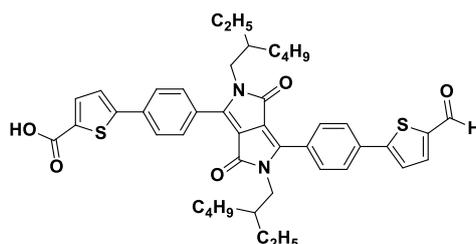
DPP 2 (199 mg, 0.30 mmol), Pd(PPh₃)₄ (24.0 mg, 0.02 mmol), and sodium carbonate (1.02 g, 5.3 mmol) were solubilised in 4 mL of THF and 2 mL of H₂O, under argon atmosphere. The blend was heated at 45 °C for 0.5 h and then a solution of 5-formyl-2-thienylboronic acid (53.0 mg, 0.34 mmol) in 4 mL of THF 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 MgSO₄, filtered and concentrated to give a red solid. The product was then purified on column chromatography (silica gel, dichloromethane). A yellow ring corresponding to the starting material was collected first, followed by an orange fraction corresponding to pure compound 2 (71.0 mg, 34%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H = 9.91 (1H, s), 7.84 (2H, d, J = 8.6 Hz), 7.76 (3H, m), 7.76 (2H, d, J = 8.5 Hz), 7.62 (4H, bs), 7.48 (1H, d, J = 4.0 Hz), 3.75 (2H, d, J = 7.8 Hz), 3.71 (2H, d, J = 7.6 Hz), 1.45 (2H, m), 1.08 (16H, m), 0.74 (12H, m).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ_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]⁺, Found: 701.2419 [MH]⁺, Δ = 1.7 ppm.

DPP-CN₂ intermediate



DPP 3 (70 mg, 0.100 mmol), Pd(PPh₃)₄ (8.0 mg, 0.007 mmol), and sodium carbonate (166 mg, 1.50 mmol) were solubilised in 3.0 mL of THF and 1.3 mL of H₂O, under argon atmosphere. The blend was heated at 45 °C for 0.5 h and then a solution of 5-carboxythiophene-2-boronic acid pinacol ester

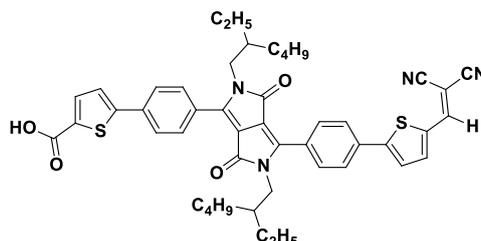
(50.7 mg, 0.200 mmol) in 2.0 mL of THF was added. The temperature was increased to 80 °C and maintained for 16 h. Once back to room temperature, water was poured and the crude extracted with dichloromethane. After two aqueous washings, the organic phase was dried on MgSO₄, filtered and concentrated to give a red solid. The product was then purified on column chromatography (silica gel, dichloromethane/methanol, 9/1) to afford the title compound as a red solid (23 mg, 31%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H = 9.87 (1H, s), 7.93 (4H, m), 7.80 (5H, m), 7.67 (1H, bs), 7.62 (1H, d, J = 3.8 Hz), 3.83 (4H, bd, J = 9.91 Hz), 1.45 (2H, m), 1.12 (16H, m), 0.76 (12H, m).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ_C = 182.8, 162.6, 152.3, 148.2, 147.7, 144.5, 137.9, 136.4, 135.8, 134.6, 130.4, 129.9, 129.2, 126.7, 126.3, 126.0, 125.4, 110.7, 45.0, 39.3, 30.1, 28.9, 23.5, 14.1, 10.6.

MALDI-TOF: m/z: Calculated for: 749.3077 [MH]⁺, Found: 749.3067 [MH]⁺, Δ = 1.3 ppm.

DPPCN₂



DPP-CN₂ intermediate (23 mg, 0.031 mmol) and malononitrile (6.0 mg, 0.092 mmol) were placed in dry acetonitrile (4 mL) before distilled triethylamine (few drops) was added. The solution was refluxed for 1 h. The solution's colour turned to deep red and the degree of advancement was followed by TLC. After concentration, the crude was purified by flash column chromatography (silica gel, dichloromethane/methanol, 9/1) to furnish a red solid (15 mg, 61%).

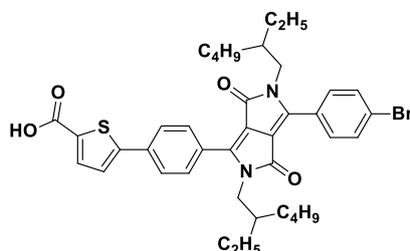
¹H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ_H = 8.26 (1H, s), 7.98 (2H, d, J = 8.44 Hz), 7.94 (2H, d, J = 8.40 Hz), 7.89 (2H, d, J = 8.40 Hz), 7.84 (1H, d, J = 4.16 Hz), 7.80 (2H, d, J = 8.28 Hz), 7.71 (1H, d, J = 3.88 Hz), 7.68 (1H, d, J = 3.88 Hz), 7.50 (1H, d, J = 3.88 Hz), 3.84 (4H, dd, J = 6.95 Hz and J = 2.49 Hz), 1.48 (2H, m), 1.13 (16H, m), 0.79 (6H, t, J = 6.30 Hz), 0.74 (6H, t, J = 7.34 Hz).

¹³C NMR (100 MHz, THF-d₈): δ_C = 162.7, 162.6, 154.6, 151.7, 149.8, 148.4, 147.4, 140.7, 136.5, 136.3, 135.0, 134.7, 130.6, 130.4, 129.3, 127.0, 126.4, 125.4, 114.7, 114.1, 111.1, 110.7, 78.0, 45.1, 39.4, 31.1, 30.4, 29.0, 24.5, 23.5, 14.1, 10.5.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 2223.6 (CN).

MALDI-TOF: m/z: Calculated for: 797.3190 [MH]⁺, Found: 797.3159 [MH]⁺, Δ = 3.9 ppm.

DPP-Br



DPP 2 (392 mg, 0.587 mmol), Pd(PPh₃)₄ (47.3 mg, 0.041 mmol), and sodium carbonate (111 mg, 1.05 mmol) were solubilised in 7.8 mL of THF and 3.9 mL of H₂O, under argon atmosphere. The blend was heated at 45 °C for 0.5 h and then a solution of 5-carboxythiophene-2-boronic acid pinacol ester (114 mg, 0.663 mmol) in 7.8 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 MgSO₄, filtered and

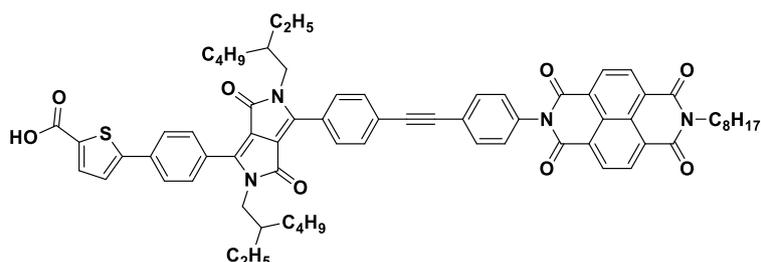
concentrated to give a red solid. The product was then purified on column chromatography (silica gel, dichloromethane/methanol, 9/1) to afford the title compound as a red solid (90 mg, 22%).

^1H NMR (400 MHz, MeOD- CDCl_3 (1/1, v/v)): δ_{H} = 7.68 (2H, d, J = 8.2 Hz), 7.66 (1H, bs), 7.60 (2H, d, J = 8.2 Hz), 7.50 (4H, bs), 7.25 (1H, bs), 3.67 (4H, dd, J = 16.0 Hz and J = 6.9 Hz), 1.32 (2H, m), 1.04 (16H, m), 0.71 (12H, m).

^{13}C NMR (100 MHz, MeOD- CDCl_3 (1/1, v/v)): δ_{C} = 163.2, 163.0, 149.3, 148.7, 148.4, 136.8, 134.2, 132.4, 130.7, 130.0, 128.2, 127.6, 126.2, 126.1, 125.2, 110.1, 109.9, 45.3, 45.1, 38.9, 38.8, 30.8, 28.7, 24.3, 23.2, 14.1, 10.7.

MS-ESI(+): m/z : Calculated for: 717.2356 $[\text{MH}]^+$, Found: 717.2348 $[\text{MH}]^+$, Δ = 1.1 ppm.

DPP-NDI



Under an argon atmosphere, **DPP-Br** (40 mg, 0.056 mmol), copper iodide (1.0 mg, 0.003 mmol) and **ethynyl-NDI** (45 mg, 0.095 mmol) were mixed in anhydrous tetrahydrofuran (6 mL) with triethylamine (3 mL). The resulting solution was freed from O_2 by three freeze-pump-thaw cycles and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (6.4 mg, 0.006 mmol) was added. Then the solution was heated to reflux for 16 h. Solvent was removed under vacuum and the crude was purified by flash column chromatography (silica gel, dichloromethane/methanol, 97/3) to afford a red solid (39.2 mg, 63%).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ_{H} = 8.40 (4H, m), 7.67 (3H, bd, J = 6.58 Hz), 7.62 (4H, d, J = 7.46 Hz), 7.48 (2H, d, J = 6.58 Hz), 7.39 (2H, d, J = 7.24 Hz), 7.21 (3H, bd, J = 7.68 Hz), 4.21 (2H, bt, J = 7.13 Hz), 3.72 (4H, m), 1.79 (2H, m), 1.25-1.49 (16H, m), 1.04-1.19 (14H, m), 0.90 (3H, t, J = 7.12 Hz), 0.66-0.83 (12H, m).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ_{C} = 162.8, 162.5, 148.4, 135.4, 134.3, 132.9, 131.6, 130.9, 130.6, 129.8, 129.0, 128.9, 128.2, 128.1, 127.0, 126.9, 126.7, 126.5, 125.5, 125.4, 124.2, 109.4, 91.0, 90.5, 44.7, 41.3, 38.3, 32.1, 32.0, 31.9, 30.6, 29.8, 29.7, 29.5, 29.4, 29.3, 28.4, 28.2, 27.3, 24.0, 23.1, 23.0, 22.8, 14.2, 14.1, 10.6.

MS-ESI(+): m/z : Calculated for: 1115.4981 $[\text{MH}]^+$, Found: 1115.4987 $[\text{MH}]^+$, Δ = 0.6 ppm.

Références

- (1) Pearson, A. J.; Gelormini, A. M. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4561.
- (2) Pearson, A. J.; Xiao, W. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2161.
- (3) Anderson, S. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4706.
- (4) Berg, Katja E.; Tran, A.; Raymond, Mary K.; Abrahamsson, M.; Wolny, J.; Redon, S.; Andersson, M.; Sun, L.; Styring, S.; Hammarström, L.; Toftlund, H.; Åkermark, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 1019.
- (5) Kent, C. A.; Liu, D.; Ma, L.; Papanikolas, J. M.; Meyer, T. J.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12940.
- (6) Burghart, A.; Kim, H.; Welch, M. B.; Thoresen, L. H.; Reibenspies, J.; Burgess, K.; Bergström, F.; Johansson, L. B. Å. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7813.
- (7) Singh-Rachford, T. N.; Haefele, A.; Ziessel, R.; Castellano, F. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16164.
- (8) 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.
- (9) Furue, M.; Maruyama, K.; Oguni, T.; Naiki, M.; Kamachi, M. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3792.
- (10) Ferrere, S.; Elliott, C. M. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5818.
- (11) Baron, A.; Herrero, C.; Quaranta, A.; Charlot, M.-F.; Leibl, W.; Vauzeilles, B.; Aukauloo, A. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11011.
- (12) López-Ogalla, J.; Saiz, G.; Palomo, F. E. *Org. Process Rev. Dev.* **2012**, *17*, 120.
- (13) Meylemans, H. A.; Hewitt, J. T.; Abdelhaq, M.; Vallett, P. J.; Damrauer, N. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11464.
- (14) Guo, E. Q.; Ren, P. H.; Zhang, Y. L.; Zhang, H. C.; Yang, W. J. *Chem. Commun.* **2009**, 5859.
- (15) Zhang, G.; Liu, K.; Li, Y.; Yang, M. *Polym. Int.* **2009**, *58*, 665.

Résumé : L'objectif de cette thèse consistait à développer des systèmes moléculaires et hybrides (molécules chimisorbées à la surface d'un semi-conducteur (SC) de type n et p) capables de convertir l'énergie solaire en une forme directement utilisable par l'Homme : énergie électrochimique et électrique.

Les deux premiers chapitres décrivent la conception et la synthèse de systèmes moléculaires artificiels en vue de reproduire pour la première fois la fonction du schéma en Z de l'appareil photosynthétique naturel. Pour accomplir cela, notre stratégie, analogue à celle de la Nature, a consisté à lier de façon covalente deux photosystèmes moléculaires distincts : **PS₁** et **PS₂**, capables d'engendrer chacun, deux processus photoinduits de séparations des charges. La génération des deux états à charges séparées évoqués ci-avant au sein de la même architecture moléculaire, permet alors l'évolution du système vers un état final à charges séparées comprenant un fort oxydant et un fort réducteur, par une réaction de recombinaison des charges entre une espèce réduite du **PS₂** et une oxydée du **PS₁**, à l'instar du schéma en Z naturel.

Le troisième chapitre porte sur les cellules photovoltaïques hybrides à colorant fondées sur l'emploi d'un SCp (NiO). En vue d'améliorer les performances de celles-ci par une meilleure compréhension des processus impliqués, trois colorants organiques fondés sur les dicétopyrrolopyrroles ont été synthétisés et testés dans des dispositifs photovoltaïques. L'ingénierie de l'interface « colorant-NiO » par passivation de la surface du SC a permis d'obtenir des rendements de photoconversion intéressants, offrant de nouvelles perspectives pour l'amélioration de ces cellules.

Mots-clés : Photosynthèse artificielle, Transfert d'électron photoinduit, TiO₂, Cellule photovoltaïque hybride à colorants, NiO, Complexe de ruthénium, Porphyrine, Dicétopyrrolopyrrole

TITRE EN ANGLAIS: Artificial molecular architectures for mimicking photosynthetic Z scheme and optimizing the performances of dye-sensitized solar cells

Abstract: The aim of this thesis concerns the development of new photomolecular and hybrid systems (molecules chemisorbed at the surface of a n- and p-type semiconductor) to convert solar energy into electrochemical and electrical energy.

The first two chapters involve the synthesis and the characterization of new molecular materials to mimic, for the first time, the Z scheme function of oxygenic photosynthesis. The concept proposed herein consists in electronically coupling two photoinduced charge separation processes brought about by two photons inside two distinct photomolecular systems: **PS₁** and **PS₂**. Inside the same molecular architecture, the formation of the two charge separated states noted above brings on the production of a final charges separated state containing a strong oxidant and a strong reductant, similar to what occurs in natural photosynthesis.

The final chapter deals with the sensitization of p-type semi-conductors for photovoltaic conversion. New organic dyes based on the diketopyrrolopyrrole unit were synthesized and characterized, allowing us to enhance NiO DSSC photoconversion efficiency. Moreover, the engineering of the "Dye-NiO" interface by a passivating layer offers the possibility to obtain higher photoconversion efficiency (PCE), and paving the way to new strategies to enhance the PCE of this type of device.

Keywords: Artificial photosynthesis, Photoinduced electron transfer, TiO₂, Dye-sensitized solar cells, NiO, ruthenium complex, Porphyrin, Diketopyrrolopyrrole