



HAL
open science

Ingénierie, synthèse et étude de chromophores organiques et organométalliques pour cellules solaires à colorant

Samuel de Sousa

► **To cite this version:**

Samuel de Sousa. Ingénierie, synthèse et étude de chromophores organiques et organométalliques pour cellules solaires à colorant. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013. Français. NNT : 2013BOR14928 . tel-00952228

HAL Id: tel-00952228

<https://theses.hal.science/tel-00952228>

Submitted on 26 Feb 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 4928

THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX 1

École Doctorale des Sciences Chimiques

par

Samuel DE SOUSA

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Chimie Organique

**Ingénierie, synthèse et étude de chromophores organiques et
organométalliques pour cellules solaires à colorant**

Soutenue le 5 Décembre 2013

Devant la commission d'examen formée de :

M. Fabrice ODOBEL	DR CNRS (CEISAM Nantes)	Rapporteur
M. Stéphane RIGAUT	Professeur, Université de Rennes 1	Rapporteur
M. Dario BASSANI	DR CNRS (ISM Bordeaux)	Examineur
M. Johann BOUCLÉ	Maître de Conférences, Université de Limoges	Examineur
M. Thierry TOUPANCE	Professeur, Université de Bordeaux 1	Directeur de thèse
Mme Céline OLIVIER	CR CNRS (ISM Bordeaux)	Co-directrice de thèse

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Thierry TOUPANCE, Professeur à l'Université Bordeaux I, pour m'avoir accueilli au sein du groupe de recherche Chimie Moléculaire et Matériaux de L'Institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux et pour la confiance qu'il m'a accordé en me confiant ce travail de doctorat.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame Céline OLIVIER, Chargée de Recherche au CNRS, ma co-directrice de thèse, avec qui j'ai eu le grand plaisir de travailler pendant ces trois années de doctorat. Je lui adresse ma gratitude pour sa disponibilité, ses conseils, ses encouragements, sa patience et son analyse critique de mon travail.

Je remercie Monsieur Johann BOUCLÉ, Maître de conférences à l'Université de Limoges, d'avoir accepté de juger ce travail de thèse, mais aussi de m'avoir accueilli à deux reprises au sein de l'Institut XLIM et de m'avoir formé à la conception de cellules « tout-solide » avec l'aide de Monsieur Hussein MELHEM, que je remercie également.

Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur Fabrice ODOBEL, Directeur de Recherche au CNRS, Monsieur Stéphane RIGAUT, Professeur à l'Université de Rennes 1 et à Monsieur Dario BASSANI, Directeur de Recherche au CNRS, pour avoir accepté de juger ce travail de thèse.

Une pensée va à l'équipe du CESAMO de l'ISM, surtout à Monsieur Noël PINAUD et à Monsieur Jean-Michel LASNIER, pour leur aide et leur disponibilité concernant les caractérisations RMN, mais aussi pour leur bonne humeur.

Je remercie Monsieur Lionel HIRSCH, Monsieur Sokha KHIEV et Monsieur Lionel DERUE, de l'IMS de Bordeaux, pour leur aide concernant les caractérisations photovoltaïques.

Je remercie également Monsieur Brice KAUFFMANN, de l'IECB, pour la résolution des structures cristallines par Diffraction des Rayons-X et pour le temps que cela a nécessité.

D'une manière générale, j'adresse mes remerciements à tous les membres du groupe de recherche Chimie Moléculaire et Matériaux, pour leur accueil, leur disponibilité et pour l'ambiance chaleureuse qui y règne.

Enfin, une pensée toute particulière va à mes amis et à ma famille pour leur soutien, aussi bien au niveau professionnel que personnel, ainsi que pour l'aide précieuse que certains d'entre eux ont pu m'apporter.

Sommaire

Introduction générale	p.1
Références bibliographiques	p.6
Chapitre I : La cellule photovoltaïque - Fonctionnement et description d'une technologie en plein essor	p.7
I.1. Généralités	p.9
<i>I.1.1. Contexte énergétique</i>	p.9
<i>I.1.2. Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques</i>	p.10
<i>I.1.3. Les paramètres clés d'une cellule solaire</i>	p.12
I.2. Évolution de la technologie	p.16
I.3. La cellule solaire à colorant	p.21
<i>I.3.1. Principe de fonctionnement</i>	p.21
<i>I.3.2. Description des différents constituants</i>	p.23
<i>I.3.2.1. La photoanode</i>	p.23
<i>I.3.2.2. L'oxyde métallique semi-conducteur</i>	p.23
<i>I.3.2.3. Le Colorant (ou Chromophore)</i>	p.25
<i>I.3.2.4. L'électrolyte</i>	p.27
<i>I.3.2.5. La contre-électrode</i>	p.29
<i>I.3.3. Exemples d'applications</i>	p.29
I.4. Optimisation des cellules à colorant	p.32
<i>I.4.1. Limites des dispositifs actuels</i>	p.32
<i>I.4.2. Améliorations possibles</i>	p.32
I.5. Références bibliographiques	p.34
Chapitre II : Étude bibliographique - Les DSCs : état de l'art sur les colorants et électrolytes	p.37
II.1. Colorants à base de complexes de coordination du ruthénium	p.40
<i>II.1.1. Chromophores de référence</i>	p.40
<i>II.1.2. Évolution des complexes de coordination du ruthénium (II)</i>	p.43
II.2. Colorants « push-pull »	p.50
<i>II.2.1. Les porphyrines, phthalocyanines, coumarines et indolines</i>	p.52

II.2.2. Les arylamines	p.62
II.3. Les principaux couples redox de l'électrolyte	p.76
II.3.1. Électrolyte à base de brome	p.78
II.3.2. Électrolyte à base de ferrocène	p.80
II.3.3. Électrolyte à base de cobalt	p.81
II.4. Conclusion et problématique de la thèse	p.82
II.5. Références bibliographiques	p.84
Chapitre III : Chromophores organiques basés sur un motif donneur d'électrons de type carbazole	p.91
III.1. Synthèse des chromophores SD1-5	p.96
III.1.1. Première partie de la voie de synthèse : obtention des têtes donneuses	p.96
III.1.1.1. Synthèse du diiodo-carbazolylbenzaldéhyde (6)	p.96
III.1.1.2. Synthèse des substituants di-tert-butylcarbazole et diméthoxy-carbazole (7 et 8)	p.97
III.1.1.3. Synthèse des têtes tricarbazole des chromophores comportant le groupement phényle en début d'espaceur π -conjugué	p.98
III.1.1.4. Synthèse des têtes donneuses des chromophores comportant le groupement naphthyle en début d'espaceur π -conjugué	p.99
III.1.2. Deuxième partie de la voie de synthèse : extension de l'espaceur π -conjugué	p.100
III.1.2.1. Ajout du premier motif thiophène	p.101
III.1.2.2. Ajout du deuxième motif thiophène	p.103
III.1.2.3. Introduction du groupement d'accroche	p.104
III.1.2.4. Caractérisation des chromophores	p.104
III.2. Caractérisations opto-électroniques	p.105
III.2.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible et d'émission de fluorescence	p.106
III.2.1.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible	p.106
III.2.1.2. Spectroscopie d'émission de fluorescence	p.107
III.2.2. Voltammétrie Cyclique	p.108
III.2.3. Récapitulatifs des propriétés optiques et électroniques en solution	p.110
III.2.4. Calculs théoriques	p.111
III.2.5. Caractéristiques optiques des chromophores chimisorbés sur TiO ₂	p.113

III.3. Mesures photovoltaïques	p.115
III.3.1. Descriptif de l'architecture de la cellule test et des techniques de mesures	p.115
III.3.2. Performances PV avec les électrolytes liquides	p.116
III.3.2.1. Performances PV avec un électrolyte à base d'iode/iodure	p.117
III.3.2.1.1 Performances PV en conditions standards	p.118
III.3.2.1.2 Performances PV avec des couches minces de TiO ₂	p.119
III.3.2.2. Performances PV avec des électrolytes à base de brome et de ferrocène	p.121
III.3.2.2.1. Performances PV avec le couple brome/bromure	p.121
III.3.2.2.2. Performances PV avec le couple ferrocène/ferrocénium	p.123
III.3.2.3. Performances PV avec un électrolyte à base de cobalt(II)/cobalt(III)	p.124
III.3.3. Performances PV avec un électrolyte solide	p.126
III.3.3.1. Description du dispositif	p.127
III.3.3.2. Résultats photovoltaïques	p.128
III.4. Conclusion	p.130
III.5. Références bibliographiques	p.131
Chapitre IV : Chromophores organométalliques de type Ruthénium-diacétylure	p.133
IV.1. Rappel bibliographique	p.135
IV.2. Première génération de chromophores	p.137
IV.2.1. Synthèse des chromophores cibles [Ru]1-3	p.137
IV.2.2. Caractérisations opto-électroniques des chromophores [Ru]1-3	p.143
IV.2.2.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible et d'émission de fluorescence	p.143
IV.2.2.2. Voltammétrie Cyclique	p.145
IV.2.2.3. Récapitulatifs des propriétés optiques et électroniques en solution	p.146
IV.2.3. Calculs théoriques	p.148
IV.2.4. Caractéristiques optiques des chromophores chimisorbés sur TiO ₂	p.149
IV.2.5. Mesures photovoltaïques	p.150

IV.3. Deuxième génération de chromophores organométalliques	p.153
IV.3.1. Synthèse des chromophores cibles [Ru]4-6	p.154
IV.3.2. Caractérisation des chromophores [Ru]4-6	p.156
IV.3.2.1. Structures cristallines	p.156
IV.3.2.2. Caractérisations opto-électroniques	p.157
IV.3.2.2.1. Spectroscopie UV-visible et d'émission de fluorescence	p.158
IV.3.2.2.2. Voltammétrie Cyclique	p.160
IV.3.2.2.3. Récapitulatifs des propriétés optiques et électroniques en solution	p.161
IV.3.2.3. Calculs théoriques	p.163
IV.3.2.4. Caractéristiques optiques des chromophores chimisorbés sur TiO ₂	p.164
IV.3.3. Mesures photovoltaïques	p.166
IV.4. Conclusion	p.170
IV.5. Références bibliographiques	p.172
Conclusion générale	p.173
Experimental part	p.179
Annexes	p.213
Abréviations	p.215
Article publié	p.217
Formulaire	p.221

Introduction générale

Énergie... au cours du siècle dernier, ce mot a peu à peu gagné en importance et en signification. Guerres, lobby pétrolier, or noir, risque nucléaire (Tchernobyl, Fukushima, ...), ère industrielle, marées noires, énergies fossiles, écologie, réchauffement climatique, transports, autonomie énergétique, etc... Depuis la fin du 20^{ième} siècle, l'énergie est au cœur de tous les débats et se révèle finalement, en ce début de nouveau millénaire, être l'un des défis majeurs que les sociétés développées doivent relever.

En effet, comme cela est illustré dans la Figure 1, la grande majorité de la consommation énergétique mondiale est assurée par l'exploitation de ressources fossiles non renouvelables, comme le pétrole, le gaz ou encore le charbon. Or, bien qu'encore abondantes à l'heure actuelle, l'épuisement inévitable de ce type de ressources pose, du fait de la demande énergétique mondiale grandissante, d'importants questionnements concernant la garantie de l'accès à l'énergie pour les générations futures.

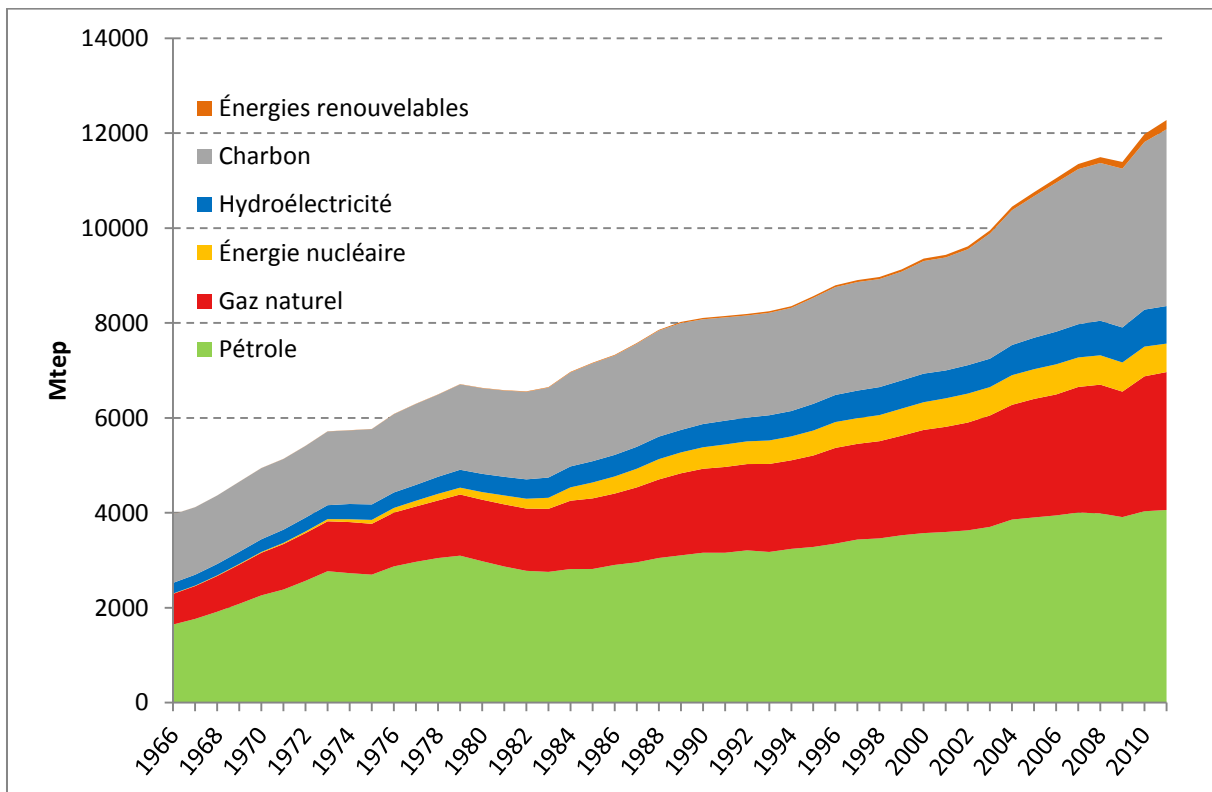


Figure 1 : Consommation énergétique mondiale par type de ressource^[1]

Dans ce contexte, les énergies renouvelables, dites vertes, comme les énergies éolienne, géothermique, hydroélectrique, ou solaire, font aujourd'hui l'objet d'un effort de recherche important. Parmi ces énergies, le photovoltaïque, consistant en la conversion directe de l'énergie solaire en électricité, a connu un essor important ces dernières années, avec des efficacités énergétiques de l'ordre de 15 à 18% pour les modules actuellement commercialisés

(à base de silicium cristallin). Cette énergie pourrait donc représenter à brève échéance une alternative viable aux énergies fossiles. Néanmoins, de nombreux progrès restent à réaliser dans le domaine, notamment au niveau du coût de production des modules. En effet, les cellules solaires "classiques" à base de silicium restent chères et sont handicapées par des méthodes de production fortement consommatrices d'énergie. Le degré de pureté et le contrôle de la morphologie requis pour les matériaux les plus performants limitent leur application dans le domaine "grand-public" du fait des coûts élevés des dispositifs. D'autre part, les cellules au silicium cristallin sont peu efficaces sous faible éclairage, notamment en lumière diffuse lors d'épisodes nuageux. Une attention croissante est donc actuellement portée au développement d'alternatives bon marché aux cellules solaires à base de silicium cristallin.

Parmi les nouveaux concepts étudiés, les cellules solaires sensibilisées à colorant constituent une technologie prometteuse pour le remplacement des cellules solaires classiques et ont suscité de nombreuses recherches depuis les premiers travaux pionniers de Grätzel et coll. en 1991.^[2] Mettant en jeu des matériaux hybrides organique-inorganique et des méthodes d'élaboration moins coûteuses, elles sont constituées d'oxydes métalliques semi-conducteurs photosensibilisés par un colorant. Des cellules photovoltaïques de ce type ont déjà montré une efficacité atteignant 12 % de conversion énergétique,^[3] ce qui en fait une excellente alternative aux cellules solaires à base de silicium commercialisées pour le grand public.

Cependant, bien que certains industriels développent actuellement des produits utilisant des cellules solaires à colorant, que ce soit à l'échelle de prototypes ou de produits commercialement viables, cette technologie reste encore freinée dans son développement à grande échelle, notamment du fait de rendements de conversion énergétique encore trop faibles. Différentes améliorations, directement liées aux constituants de ce type de dispositifs, sont ainsi étudiées pour remédier aux limitations actuelles de ces dispositifs et améliorer leurs performances. L'élaboration de nouveaux photosensibilisateurs, de manière à augmenter la collecte de la lumière solaire, constitue notamment l'un des principaux axes de recherche du domaine. Dans ce contexte, ce travail de thèse, réalisé au sein de l'Institut des Sciences Moléculaires (UMR-5255 CNRS, Université Bordeaux 1), vise le développement de nouveaux chromophores pour cellules solaires à colorant. L'objectif principal de cette thèse est donc d'imaginer, de synthétiser et de caractériser des colorants novateurs, puis d'évaluer leurs performances photovoltaïques une fois employés au sein d'une cellule prototype.

Ce mémoire est organisé en quatre chapitres principaux. Le premier chapitre présente le fonctionnement, la constitution et les différents paramètres qui caractérisent une cellule photovoltaïque, ainsi que l'évolution de cette technologie. Plus particulièrement, nous décrivons l'architecture générale d'une cellule hybride sensibilisée à colorant, en détaillant les caractéristiques des différents constituants qui la composent. Finalement, quelques exemples d'applications développées par les industriels sont mentionnés, montrant que cette technologie est d'ores et déjà commercialement viable.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons, au travers d'une étude bibliographique, un état de l'art sur les principaux chromophores et électrolytes développés dans le domaine des cellules solaires hybrides à colorant. Nous étudions ainsi, dans un premier temps, la famille des complexes de coordination du ruthénium qui ont été les premiers à permettre d'atteindre des rendements de conversion supérieurs à 10 %.^[4a-c] Puis, dans un second temps, nous présentons les chromophores organiques et organométalliques présentant une structure « push-pull » connue pour favoriser l'obtention de rendements de conversion élevés. Enfin, nous détaillons les différents électrolytes employés dans le domaine et les avantages et inconvénients que chacun d'eux apporte.

Dans le troisième chapitre, nous décrivons les travaux que nous avons réalisés sur le développement de chromophores « tout-organiques » de type « push-pull » basés sur un motif électro-donneur carbazole à potentiel d'oxydation élevé. Ces nouveaux colorants ayant été conçus dans le but d'être utilisés avec des électrolytes à potentiels d'oxydation supérieurs à celui du couple I/I_3^- .

Enfin, dans le quatrième chapitre, nous exposons un nouveau concept de chromophores organométalliques de type ruthénium-acétylure « push-pull » et leurs performances en cellules photovoltaïques à colorant. Ces chromophores ont été développés dans le but de combiner à la fois les propriétés avantageuses d'une structure de type Donneur-Accepteur, et les transferts de charges (MLCT) dus au motif $Ru(dppe)_2$, également connu pour constituer un excellent relai électronique.^[5]

Références bibliographiques

[¹] <http://www.eia.gov>

[²] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737.

[³] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, Md. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diao, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* **2011**, 334, 629.

[⁴] a) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6382. b) M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1788. c) A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6595.

[⁵] B. Kim, J. M. Beebe, C. Olivier, S. Rigaut, D. Touchard, J. G. Kushmerik, X. Y. Zhu, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 7521.

Chapitre I :
La cellule photovoltaïque -
Fonctionnement et description d’une
technologie en plein essor

I.1. Généralités

I.1.1. Contexte énergétique

Face à l'augmentation constante du prix du pétrole et aux graves problèmes environnementaux issus des moyens de production énergétique actuels (marées noires, accidents nucléaires, réchauffement climatique...), les énergies renouvelables font, depuis les trois dernières décennies, l'objet d'une attention grandissante à l'échelle mondiale (Figure I.1).

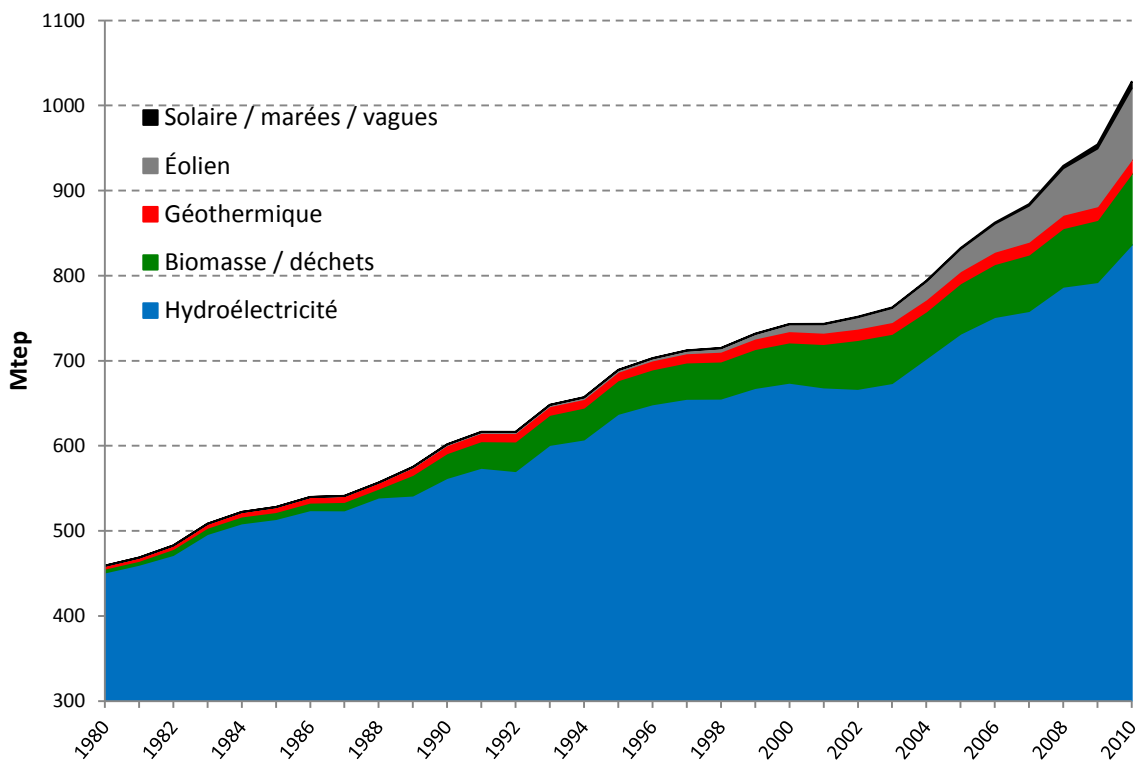


Figure I.1 : Production mondiale en énergie renouvelable par type de ressource^[1]

L'énergie hydroélectrique, l'une des plus anciennes productions électriques développées et qui bénéficie donc d'une grande maturité technologique, est aujourd'hui de très loin la première énergie renouvelable mondiale. Viennent ensuite les énergies issues de la biomasse et des déchets, l'énergie éolienne, la géothermie et enfin les énergies renouvelables issues de l'exploitation des courants de marée, de la force des vagues ou encore de la lumière du soleil. Bien que ne représentant encore qu'un faible pourcentage de la production énergétique actuelle, l'énergie solaire tend à se présenter comme une alternative viable aux énergies fossiles. En effet, en plus d'être répartie de manière relativement uniforme à la surface du globe, l'énergie fournie par le soleil est plus de 11 000 fois supérieure à la demande énergétique mondiale actuelle. Cette énergie peut être exploitée de diverses façons,

les plus connues étant le solaire thermique (chauffe-eau, chauffage solaire, centrales solaires thermodynamiques, ...) et la conversion photovoltaïque.

Le photovoltaïque, dont la technologie a réellement été développée au cours des années 1960 lors la conquête spatiale, a connu un important essor ces dernières années et permet d’atteindre aujourd’hui des efficacités énergétiques de l’ordre de 15 à 18 % pour les modules constitués de silicium cristallin actuellement commercialisés.

1.1.2. Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques

Principalement développée pour l’aérospatial, la technologie des cellules photovoltaïques à base de silicium permet, entre autres, de garantir le fonctionnement des satellites artificiels situés en orbite autour de la Terre, en convertissant l’énergie lumineuse du soleil en énergie électrique (Figure I.2).

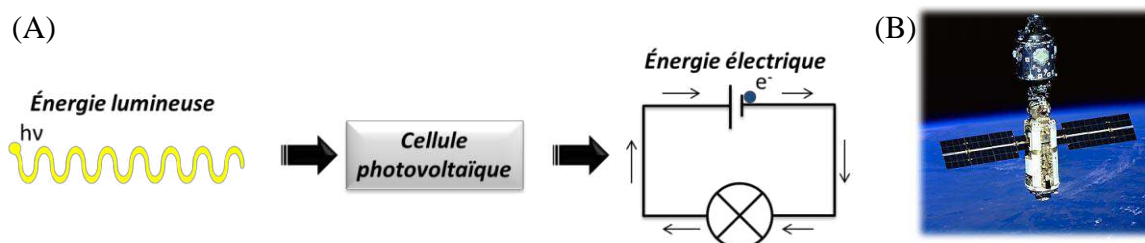


Figure I.2 : Schéma illustrant la conversion photovoltaïque (A) & photo d’un satellite météorologique alimenté par des panneaux solaires, en orbite autour de la Terre (B)

Cette technologie exploite les propriétés de matériaux dits semi-conducteurs tels que le silicium, qui est le plus couramment utilisé. Comme illustré sur la Figure I.3 (A), un semi-conducteur est un matériau intermédiaire entre un conducteur électrique et un isolant. Tout comme un matériau isolant, il possède une bande interdite (ou gap énergétique), entre sa bande de valence et sa bande de conduction. Certains matériaux semi-conducteurs possèdent un gap suffisamment faible permettant à un électron de passer de la bande de valence vers la bande de conduction du matériau, quand celui-ci est placé sous illumination solaire (Figure I.3 (B)). Des charges négatives (électrons) et des charges positives (trous) sont alors simultanément créées au sein de celui-ci. S’il existe un champ électrique dans le système permettant de séparer les paires électron-trou, les deux types de porteurs de charge, nommés p et n, peuvent être collectés à deux électrodes distinctes, donnant ainsi naissance à un courant. Ceci constitue l’effet photovoltaïque.

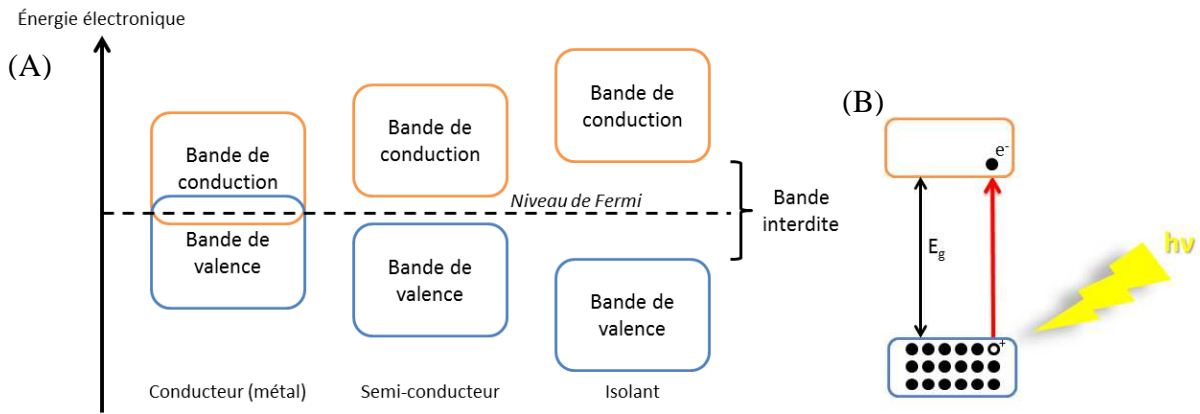


Figure I.3 : Schéma correspondant à la définition d'un semi-conducteur (A) & illustration représentant le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction d'un semi-conducteur après absorption d'un photon (B)

De manière à obtenir cette séparation de charges, les couches actives dans les cellules photovoltaïques classiques comportent deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites respectivement dopée de type n et dopée de type p. Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau n diffusent dans le matériau p, conduisant à une jonction (dite p-n). La zone initialement dopée n devient chargée positivement, et la zone initialement dopée p chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone n et les trous vers la zone p ce qui permet de réaliser la séparation de charges (Figure I.4).

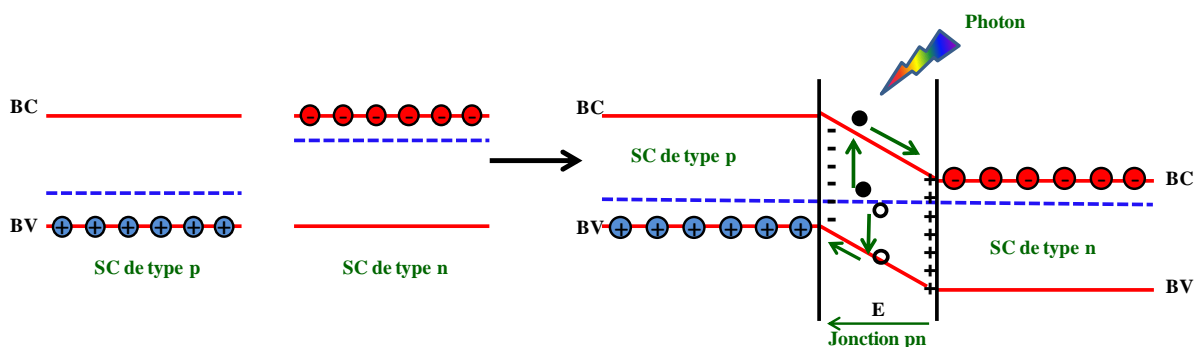


Figure I.4 : Principe simplifié d'une jonction p-n et application de cette jonction pour la séparation de charges

En ajoutant des contacts métalliques sur les zones n et p, une diode est obtenue. Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes, chacun fait passer un électron de la bande de valence dans la bande de conduction et laisse un trou capable de se mouvoir dans la bande de valence, engendrant ainsi une paire électron-trou. Si une charge est placée aux

bornes de la cellule, les électrons de la zone n rejoignent les trous de la zone p via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel et générant ainsi un courant (Figure I.5).

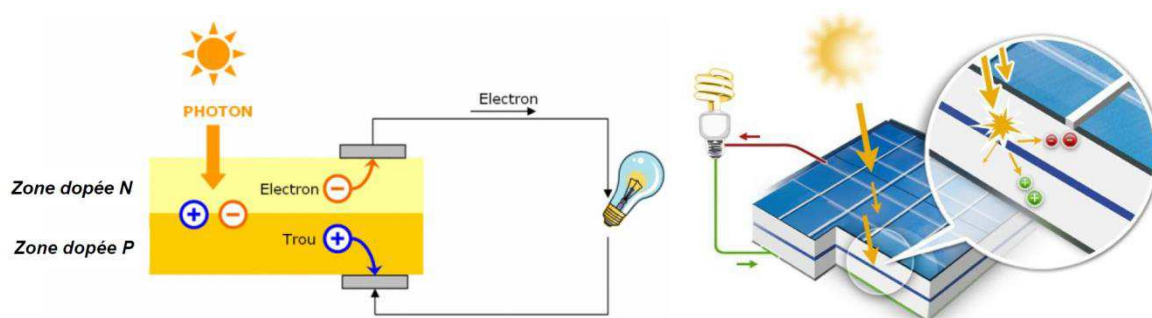


Figure I.5 : Illustrations de la génération de charges au sein d'une cellule photovoltaïque à jonction p-n sous illumination et de création du photocourant^[2a,b]

I.1.3. Les paramètres clés d'une cellule solaire

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus dans les différents laboratoires de recherche à travers le monde, il est nécessaire d'utiliser des techniques standardisées de caractérisation.

En premier lieu, l'éclairement sous lequel la cellule solaire est exposée doit être connu et contrôlé. Aux latitudes tempérées, le spectre solaire de référence correspond au spectre solaire global AM 1.5G, décrit par le standard ASTM G-173-03 (American Standard for Tests and Measurements), et qui correspond à une puissance d'éclairement de 100 mW.cm^{-2} (ou 1000 W.m^{-2}). Le sigle AM signifie « masse d'air » (en anglais « Air Mass »), le chiffre 1.5 indique la quantité relative de couche atmosphérique que le rayonnement lumineux doit traverser avant de toucher le sol et la lettre G signifie « Global », indiquant ainsi que l'ensemble des radiations, qu'elles soient directes ou diffusées, sont prises en compte. Le spectre solaire AM 0 correspond alors à une masse d'air nulle pour un rayonnement arrivant au-dessus de la couche atmosphérique à incidence normale, AM 1 pour un soleil à l'aplomb et AM 1.5 pour un rayonnement solaire arrivant à $48,2^\circ$ sur la surface de la Terre, ce qui correspond à l'éclairement reçu aux latitudes tempérées (Europe, Amérique du Nord).

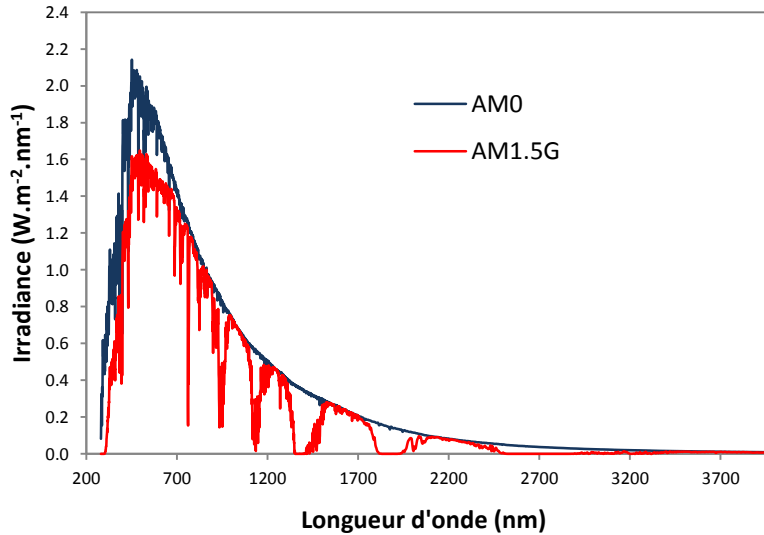


Figure I.6 : Spectre lumineux au-dessus de l'atmosphère terrestre (AM 0) et après traversée de 1,5 masse d'air (AM 1.5G)^[3]

Les différences que l'on observe entre le spectre AM 0 et le spectre AM 1.5G (Figure I.6) correspondent essentiellement aux raies d'absorption des constituants de notre atmosphère (O₃, H₂O, O₂, CO₂, ...). Le profil du spectre AM 1.5G est ainsi recréé de façon artificielle à l'aide d'un filtre présent dans le simulateur solaire servant à caractériser les cellules photovoltaïques.

Les principales caractéristiques d'une cellule solaire sont ensuite extraites de la courbe densité de courant/tension, notée J(V) (Figure I.7), obtenue en faisant varier la tension électrique aux bornes de la cellule quand celle-ci est placée sous le simulateur solaire.

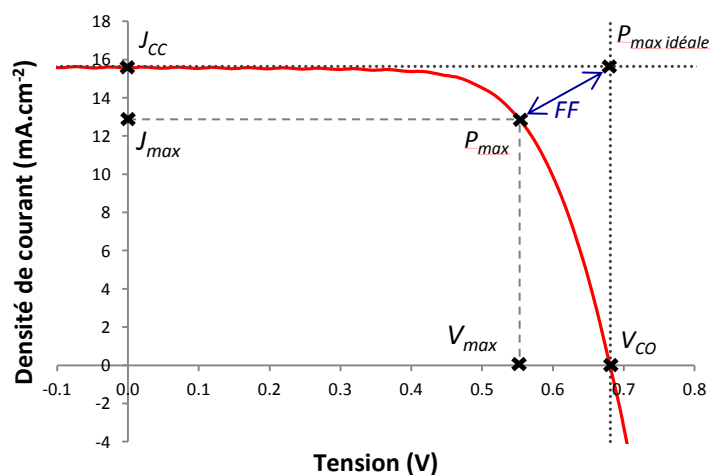


Figure I.7 : Courbe J(V) d'une cellule photovoltaïque

Cinq paramètres clés de la cellule peuvent être directement tirés de cette courbe :

➤ **La densité de courant de court-circuit**

La densité de courant de court-circuit, notée J_{CC} , correspond à la valeur du courant traversant une unité de surface de la cellule lorsqu’aucune différence de potentiel n’est appliquée aux bornes de celle-ci. Ce courant, qui est le courant photogénéré dans la cellule, est proportionnel à l’intensité lumineuse, la surface éclairée, et la mobilité des porteurs de charges.

➤ **La tension de circuit-ouvert**

La tension de circuit-ouvert, notée V_{CO} , correspond à la différence de potentiel mesurée aux bornes de la cellule sous éclairage lorsque celle-ci ne débite pas de courant dans le circuit extérieur. Elle est liée à la nature des matériaux qui constituent la couche active de la cellule, mais aussi aux cinétiques de recombinaison des porteurs au sein du dispositif.

➤ **La puissance maximale**

La puissance maximale de la cellule, notée P_{max} , correspond à la puissance maximale pouvant être délivrée par la cellule photovoltaïque et est le produit d’une tension notée V_{max} et d’un courant noté J_{max} .

$$P_{max} = V_{max} \times J_{max} \quad \text{Éq. I.1}$$

Graphiquement, P_{max} correspond à la surface du rectangle qui est défini à partir de l’origine du repère (0 ; 0) et du point de puissance maximale (V_{max} ; J_{max}). Tandis que la puissance maximale idéale de la cellule ($P_{max\text{ idéale}}$) correspond graphiquement à la surface du rectangle défini à partir de l’origine du repère (0 ; 0) et du point de puissance maximale idéale (V_{CO} ; J_{CC}).

➤ **Le facteur de forme**

Le facteur de forme (FF), nommé aussi facteur de remplissage (*Fill Factor*), est le rapport entre les surfaces de puissances maximales réelle (P_{max}) et idéale ($P_{max\text{ idéale}}$) définies précédemment et illustrées *Figure I.7*. Il est donc défini par la relation suivante :

$$FF = \frac{J_{max} \times V_{max}}{J_{CC} \times V_{CO}} = \frac{P_{max}}{P_{max\text{ idéale}}} \quad \text{Éq. I.2}$$

Plus la cellule solaire montre un comportement idéal, plus les surfaces des deux rectangles sont proches, et plus la valeur du facteur de forme augmente. L’écart par rapport au

cas idéal provient des résistances aux contacts, de la faible mobilité des porteurs de charges au sein du semi-conducteur, ou encore aux courants de fuite dans la cellule.

➤ **Le rendement de conversion de puissance**

Le rendement de conversion de puissance, noté η , est défini comme le rapport entre la puissance maximale (P_{max}) délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente (P_{in}), suivant la relation :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times V_{CO} \times J_{CC}}{P_{in}} \quad \text{Éq. I. 3}$$

Ce dernier paramètre caractéristique, rendant compte des performances globales du dispositif, est de manière générale celui qui est mis le plus en avant.

Une autre valeur peut, dans certains cas, être préférée au rendement de conversion de puissance pour évaluer les performances photovoltaïques d'une cellule, notamment lors de la comparaison de nouveaux matériaux absorbeurs de photons. Il s'agit du **rendement quantique externe** (ou EQE pour « External Quantum Efficiency »).

Également nommé IPCE, pour « Incident Photon-to-current Conversion Efficiency », cette caractéristique rend directement compte de la capacité du dispositif à générer des électrons dans le circuit extérieur par rapport au nombre de photons qu'il reçoit pour une longueur d'onde donnée. Présenté sous forme de graphique (*Figure I.8*), ce rendement quantique externe est défini par la relation suivante :

$$\text{IPCE}(\lambda) = \frac{h \times c}{e} \times \frac{J_{CC}(\lambda)}{\lambda \times \phi(\lambda)} = 1240 \times \frac{J_{CC}(\lambda)}{\lambda \times \phi(\lambda)} \quad \text{Éq. I. 4}$$

où λ est la longueur d'onde (nm), J_{CC} le courant de court-circuit ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), ϕ le flux incident ($\text{Watt}\cdot\text{cm}^{-2}$), h la constante de Planck (J.s), c la vitesse de la lumière ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) et e la charge électronique (C).

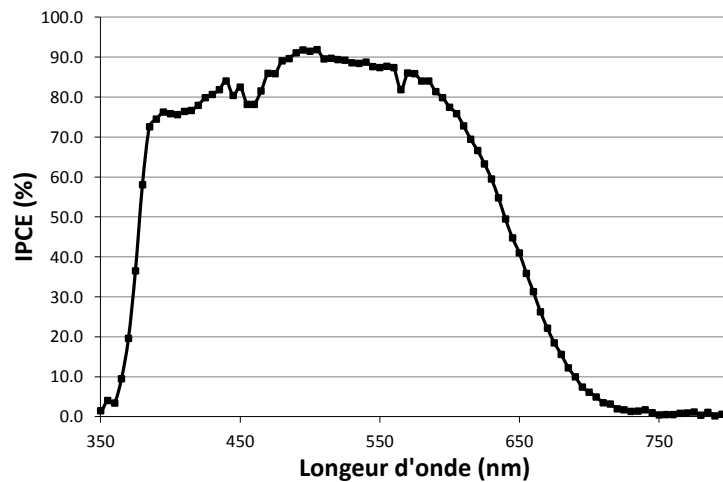


Figure I.8 : Courbe IPCE d'une cellule photovoltaïque

I.2. Évolution de la technologie

Depuis 1993, M. A. Green et coll. présentent et actualisent les meilleurs rendements de conversion certifiés pour les différents types de cellules photovoltaïques existants.^[4] Comme le montre la Figure I.9, les cellules développées à base de matériaux inorganiques (Si, Ga, As, Cd, Te, ...) présentent à ce jour les meilleurs rendements de conversion.

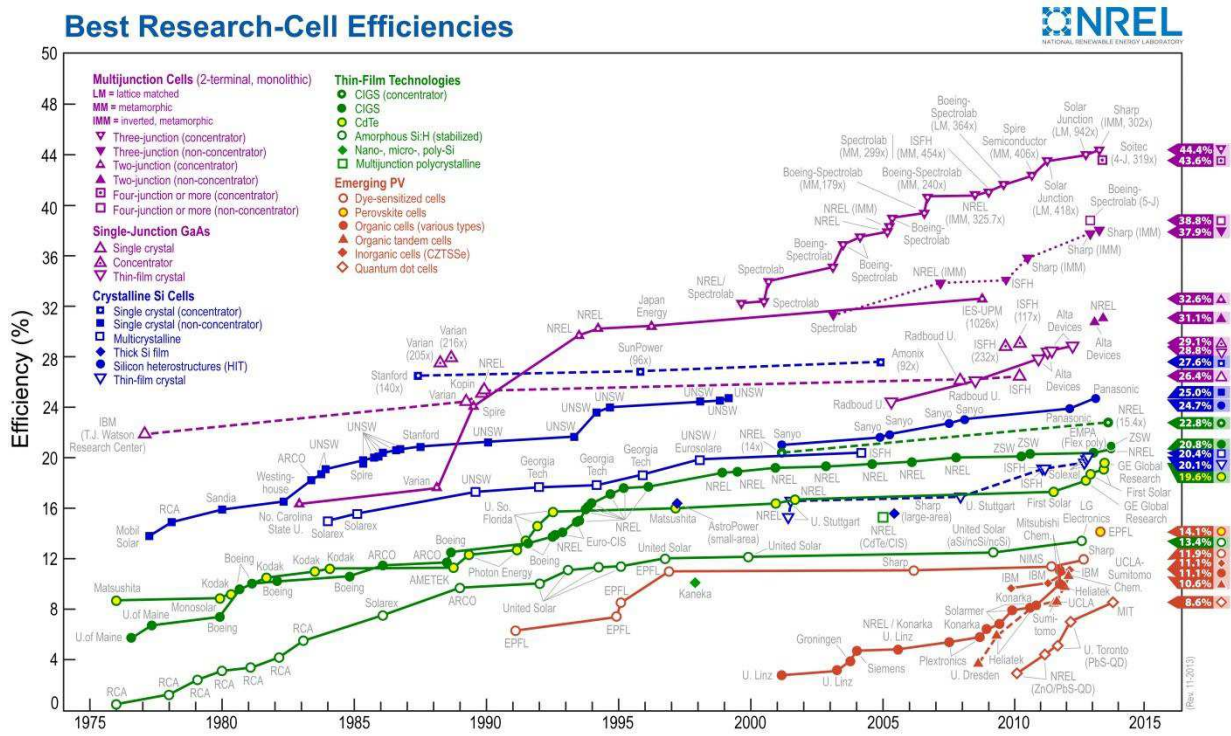


Figure I.9 : Comparaison des différentes technologies avec les meilleurs rendements obtenus pour des cellules solaires à l'échelle du laboratoire^[3]

Généralement on distingue trois générations de cellules photovoltaïques en fonction des développements technologiques. De façon simplifiée :

- La première génération regroupe les cellules solaires ayant un coût de production relativement élevé comparé à leur rendement de conversion.
- La seconde génération regroupe les cellules solaires présentant des rendements de conversion moindres mais étant moins chères à produire et plus polyvalentes en termes d'applications (mise en forme sur supports souples).
- La troisième génération regroupe les cellules solaires à très hauts rendements de conversion et les technologies émergentes. La plupart des technologies de cette génération sont encore au stade du développement et ne sont pas encore commercialisées, mais de nombreuses recherches sont menées dans ce domaine. Le but de cette dernière génération est de lier faibles coûts de production et rendements de conversion élevés.

➤ Première génération

La première génération de cellules solaires est essentiellement représentée par les cellules à base de silicium mono et multi-cristallin et présentant des rendements de conversion relativement élevés : 15 à 20 % pour les modules commerciaux.

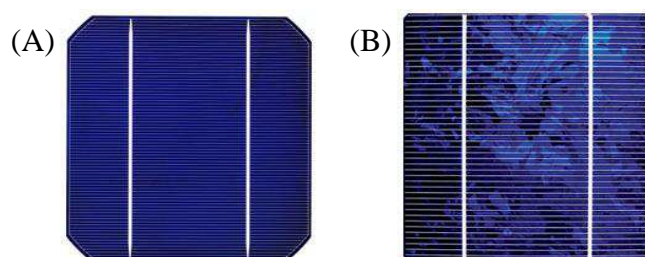


Figure I.10 : Cellules solaires à base de silicium monocristallin (A) et multi-cristallin (B)

La *Figure I.10* représente deux cellules solaires à base de silicium : l'une monocristalline (*Figure I.10 (A)*) et l'autre multi-cristalline (*Figure I.10 (B)*). La fabrication de cellules solaires à base de silicium monocristallin nécessite l'utilisation de silicium ultra-pur, qui rend leur coût de production très élevé, tandis que la technologie multi-cristalline est obtenue par la refonte de chutes de cristaux de silicium de l'industrie électronique et nécessite ainsi 2 à 3 fois moins d'énergie que la technologie précédente. Son rendement est généralement moindre mais son coût est plus avantageux.

Actuellement 85 % de l'ensemble des installations solaires dans le monde correspondent à des panneaux solaires de première génération. Néanmoins, ils présentent certains inconvénients tels que leur fabrication coûteuse et énergivore, leur poids élevé et leur caractère rigide. De plus des phénomènes d'échauffement apparaissant lors de leur

fonctionnement conduisent à une diminution sensible de leur rendement de conversion énergétique.

➤ **Deuxième génération**

Cette seconde génération de cellules solaires, aussi appelée filière « couches-minces », possède la particularité de pouvoir être mise en forme sur des supports souples comme illustré *Figure I.11*. On y retrouve principalement les cellules à base de silicium amorphe (*Figure I.11 (A) & (B)*), présentant des rendements de conversion allant de 5 à 9 % pour les modules commerciaux, ainsi que les cellules de type cuivre-indium-gallium-sélénium (CIGS) (*Figure I.11 (C)*). Ces dernières sont constituées d'un alliage semi-conducteur plus coûteux mais permettant d'obtenir de meilleurs rendements que le silicium amorphe du fait de leur haute capacité à absorber la lumière solaire (9 à 11 % pour les modules commerciaux en couches minces).

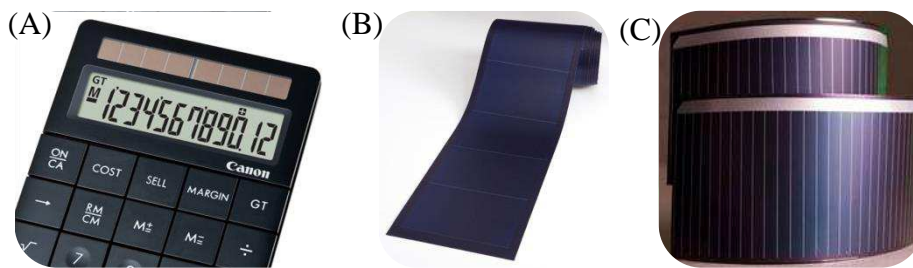


Figure I.11 : Exemples de cellules photovoltaïques de seconde génération^[5a-c]

Cette technologie en couches minces permet de fortement diminuer les coûts de fabrication et d'élargir le domaine d'application du photovoltaïque, grâce à une mise en forme sur supports souples possible, mais les rendements des cellules sont assez faibles.

➤ **Troisième génération**

Enfin, la troisième et dernière génération de cellules solaires regroupe plusieurs technologies émergentes. Parmi les multiples nouveaux concepts de cellules photovoltaïques développés, trois exemples principaux peuvent être cités :

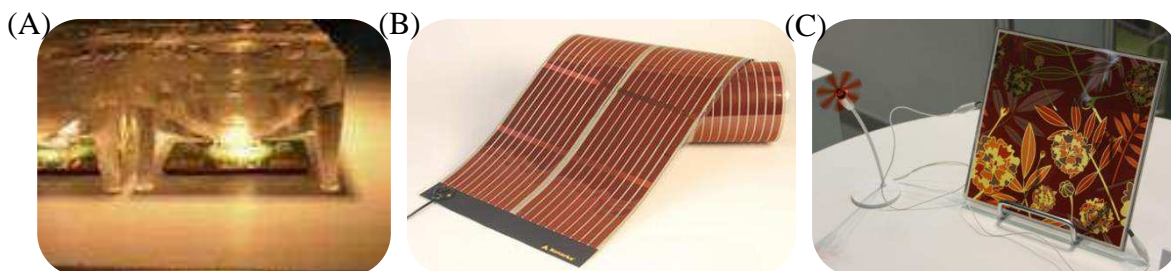


Figure I.12 : Exemples de cellules photovoltaïques de troisième génération^[6a-c]

- Les cellules solaires multi-jonction à concentration (*Figure I.12 (A)*) : les cellules solaires multi-jonctions servent aux applications spatiales depuis environ 20 ans et sont composées de différentes couches de semi-conducteurs qui permettent de convertir différentes parties du spectre solaire et ainsi d'atteindre des rendements très élevés. En laboratoire les rendements de conversion pour ce type de cellules dépassent actuellement les 37 %.^[4] Si les cellules multi-jonctions sont plus performantes que les cellules traditionnelles, leur fabrication est toutefois plus coûteuse. L'utilisation d'optiques à concentration pour capturer la lumière du soleil sur ces cellules multi-jonctions permet de réduire considérablement la surface de matériau semi-conducteur nécessaire à la fabrication de ces cellules et ainsi diminuer leur coût de fabrication. Encore au stade de développement, cette technologie à concentration a d'ores et déjà permis d'atteindre en laboratoire un rendement record de 44 % sous 942 soleils (1 soleil correspondant à une irradiance directe de 1000 W.m^{-2}).^[4]

- Les cellules solaires organiques (*Figure I.12 (B)*) : les OPVCs (pour « Organic PhotoVoltaic Cells ») possèdent la particularité d'utiliser de petites molécules organiques,^[7] ou des polymères organiques conjugués,^[8] capables de transporter des porteurs de charges et pouvant être déposés soit par évaporation, soit par dépôt liquide. Comme indiqué sur la *Figure I.9*, les premières cellules de ce type, ayant permis d'atteindre des rendements significatifs avec cette approche, ont été développées au début des années 2000^[9] et des progrès très importants sur les efficacités ont été décrits ces deux dernières années. Ainsi, des cellules « record » ont été rapportées, indépendamment selon ces deux principales technologies : i) des cellules solaires, à base de petites molécules et d'oligomères conjugués, produites par évaporation thermique contrôlée de multicouches (12,0 % certifiés, surface active de $1,1 \text{ cm}^2$, Heliatek GmbH, Dresde/Ulm, Allemagne);^[10] des cellules tandem, à base de polymères conjugués, mises en forme par voie liquide (10,6 % certifiés, surface active de $0,1 \text{ cm}^2$).^[11a,b] La voie liquide s'avère en particulier fortement attractive du fait de sa facilité de mise en forme et de son faible coût de fabrication (possibilité de produire des cellules photovoltaïques via des procédés d'impression), mais aussi, parallèlement à ces aspects économiques, grâce à la faible masse et à la flexibilité des matériaux qui la composent, des caractéristiques nécessaires, par exemple, à la production de cellules solaires dédiées aux

technologies nomades. Cependant, les problèmes de stabilité des matériaux, face aux variations de température (recristallisation des polymères ou des petites molécules) ou aux phénomènes d'oxydation et de réduction, diminuent fortement la durée de vie des cellules. Ces aspects représentent ainsi un frein au développement de modules performants, mais la technologies des OPVCs est encore jeune et reste donc très prometteuse.^[12]

- Les cellules solaires hybrides à colorant (*Figure I.12 (C)*) : mises au point en 1991 par le groupe du professeur M. Grätzel de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne,^[13] les DSCs (pour « Dye-sensitized Solar Cells ») sont constituées d'un oxyde semi-conducteur inorganique photosensibilisé par un colorant organique ou métallo-organique. Dans ce type de cellules, c'est le colorant qui garantit, après absorption d'un photon, la génération et la séparation de la paire électron-trou en injectant un électron directement dans la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur sur lequel il est greffé. Les principaux atouts qui caractérisent les DSCs sont : une fabrication nettement moins énergivore que les cellules à base de silicium, des performances qui ne sont pas affectées par la hausse de température, une mise en forme possible sur supports souples et un fonctionnement sous faible illumination ou sous lumière diffuse (ex : épisodes nuageux). Ces caractéristiques permettent notamment de fabriquer des panneaux solaires ayant une production énergétique uniforme sur une journée, mais aussi de garantir un temps d'amortissement énergétique beaucoup plus faible que dans le cas des panneaux solaires à base de silicium. Le temps nécessaire pour qu'un module génère l'équivalent de l'énergie qu'il a fallu dépenser pour le produire est ainsi estimé à quelques mois pour un panneau solaire de type DSCs, contre deux à quatre ans pour un panneau solaire à base de silicium.^[14] Les meilleurs rendements de conversion de puissance obtenus en laboratoire pour ce type de technologie dépassent actuellement les 12 %^[15] et atteignent les 10 % pour les modules, ce qui en fait potentiellement une excellente alternative aux cellules solaires à base de silicium amorphe. Dans les sections suivantes, nous décrirons plus en détail le fonctionnement, la composition et les différents domaines d'application des cellules hybrides sensibilisées à colorant, objet de ce travail de thèse.

I.3. La cellule solaire à colorant

I.3.1. Principe de fonctionnement

Comme représenté sur la *Figure I.13*, le dispositif est constitué d’un film mésoporeux (au sens de la classification IUPAC^[16]) d’oxyde métallique semi-conducteur photosensibilisé par un colorant qui est en contact direct avec un électrolyte liquide contenant un couple redox. L’ensemble est encapsulé entre deux électrodes de verre conducteur pour former une cellule solaire à colorant fonctionnelle, également nommée « cellule Grätzel », du nom de son inventeur. Notons que sur la *Figure I.13*, la nature de l’oxyde métallique utilisé est précisée, il s’agit du dioxyde de titane (TiO_2). Ce choix est justifié par le fait que le TiO_2 est à ce jour le semi-conducteur qui permet d’atteindre les meilleurs rendements pour ce type de cellules.^[3] Le dioxyde de titane est donc considéré comme l’oxyde semi-conducteur de référence dans le domaine et l’ensemble des dispositifs que nous avons été amenés à mettre en forme au cours de ce travail de thèse utilise exclusivement cet oxyde métallique comme semi-conducteur.

Le principe général de fonctionnement d’une cellule solaire à colorant est également illustré sur la *Figure I.13*. Après absorption d’un photon (A), le colorant (ou chromophore) se retrouve dans un état excité qui résulte du passage d’un électron de son orbitale frontière HOMO (pour « Highest Occupied Molecular Orbital ») vers sa LUMO (pour « Lowest Unoccupied Molecular Orbital ») (A’). Le chromophore est alors en mesure d’injecter cet électron dans la bande de conduction de l’oxyde métallique semi-conducteur sur lequel il est greffé (B). Après diffusion dans la couche de TiO_2 (B’), l’électron injecté est collecté par le circuit extérieur via l’électrode transparente conductrice : la photoanode. Le chromophore oxydé est ensuite réduit par le médiateur redox contenu dans l’électrolyte au sein du dispositif, il retrouve alors son état fondamental (C). La forme réduite du couple redox est à son tour régénérée au niveau de la contre-électrode de platine qui apporte un électron du circuit externe (C’). Au final, aucune espèce n’est consommée ou formée lors du fonctionnement de la cellule. Seuls des électrons sont mis en mouvement de la photoanode vers la contre-électrode sous l’action de la lumière, générant ainsi un photocourant dans le circuit extérieur de la cellule.

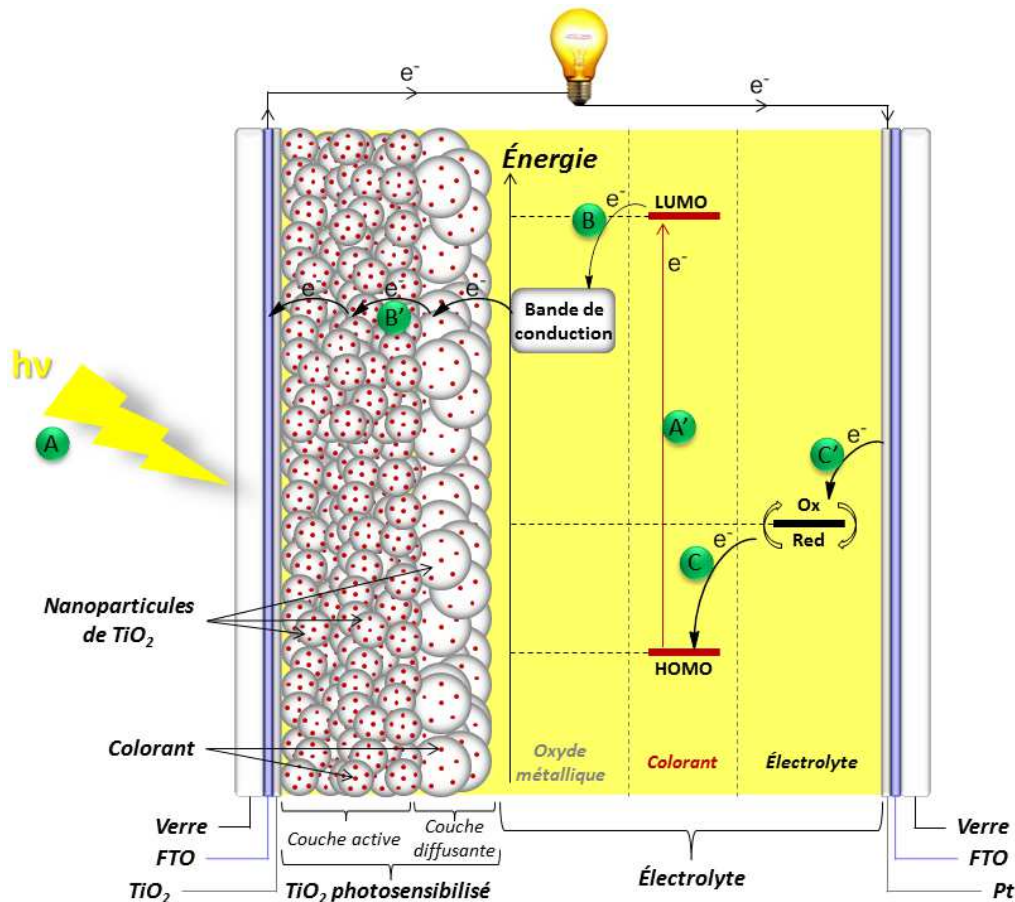


Figure I.13 : Composition et principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant

La force motrice de ce système est la tension apparaissant sous éclairage lorsqu'un électron du colorant (à l'état excité) est injecté dans la bande de conduction du semi-conducteur. Conséquence directe de l'écart d'énergie existant entre le niveau énergétique de cette dernière et le potentiel chimique du couple redox de l'électrolyte, la valeur théorique maximale de la tension de circuit-ouvert du dispositif (V_{CO}^{max}) est définie par la différence de potentiel entre le bas de la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur et le potentiel redox du couple contenu dans l'électrolyte.

Le choix des différents constituants d'une telle cellule est donc crucial pour garantir le bon fonctionnement du dispositif. Le colorant devra par exemple répondre à un certain nombre de critères (niveaux d'énergie, gamme d'absorption lumineuse, stabilité chimique, ...) dépendant également du couple redox de l'électrolyte employé et de l'oxyde métallique semi-conducteur sur lequel il doit être greffé. La structure globale de la cellule, optimisée au fil des années et l'étant encore à l'heure actuelle, possède également son importance.

Un certain nombre de critères ont ainsi été établis pour permettre la mise en forme de cellules références utilisant le TiO_2 comme semi-conducteur.^[17] Il est de ce fait intéressant de

décrire plus en détail les caractéristiques des différents constituants de la cellule solaire à colorant telle que nous avons été amenés à la concevoir.

1.3.2. Description des différents constituants

1.3.2.1. La photoanode

Située sur la gauche du schéma représenté *Figure 1.13*, la photoanode correspond au substrat où est déposé la couche de semi-conducteur. Dans le cas de DSCs rigides, elle est constituée d'un verre rendu conducteur par dépôt d'une couche d'oxyde conducteur transparent (TCO pour « Transparent Conductive Oxide »). Deux types d'oxyde conducteur sont principalement utilisés : l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) et l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) ($\text{SnO}_2:\text{F}$).

Une électrode conductrice transparente adaptée pour une utilisation photovoltaïque doit présenter une transparence maximale dans le domaine du visible, mais doit également posséder une conductivité électrique élevée. Bien que, pour des épaisseurs de TCO comparables, le verre ITO soit plus conducteur que le verre FTO,^[18] ce dernier possède une meilleure stabilité thermique, caractéristique non négligeable sachant que le procédé de mise en forme des cellules solaires à colorant, utilisant le TiO_2 comme semi-conducteur, nécessite plusieurs étapes de recuit à haute température (500°C).

Du fait de cette contrainte de stabilité thermique, la photoanode des cellules solaires à colorant est donc généralement constituée d'un substrat de verre conducteur de type FTO. La couche FTO d'environ 600 nm d'épaisseur lui confère une faible résistivité, de l'ordre d'une dizaine d'ohms par unité de surface.

Dans le cas du développement de DSCs souples, la nature du support de type plastique contraint à utiliser des procédés de mise en forme à basse température. Ceci rend alors l'utilisation de l'ITO possible, voire même préférable au FTO car la couche de TCO oppose alors moins de résistance au passage du courant. Des photoanodes de type polyéthylène téréphtalate-ITO (PET-ITO) ou polyéthylène naphtalate-ITO (PEN-ITO) sont ainsi généralement employées pour la mise en forme de cellules solaires à colorant sur support plastique.^[19,20]

1.3.2.2. L'oxyde métallique semi-conducteur

Le film de TiO_2 , déposé sur la photoanode avant sensibilisation par le colorant, est composé de trois parties distinctes :

- Une couche de TiO₂ dense obtenue par un traitement chimique avec une solution aqueuse de TiCl₄. Ce film de TiO₂ dense, d'une centaine de nanomètres d'épaisseur, permet : d'une part, d'améliorer l'adhésion entre la surface FTO et le film de TiO₂ poreux, et d'autre part, d'éviter le contact direct entre l'électrolyte et la couche conductrice FTO de la photoanode, éliminant ainsi les courts-circuits qui pourraient être générés à cette interface.

- Une couche poreuse constituée de nanoparticules de TiO₂ d'un diamètre de l'ordre de 20 nm, formant un film de TiO₂ mésoporeux (taille des pores comprise entre 2 et 50 nm), d'une épaisseur d'environ 10 μm et possédant une surface spécifique importante. Cette partie est nommée couche active car c'est elle qui concentre la quasi-totalité des molécules de colorant, une fois le semi-conducteur sensibilisé, du fait de sa grande surface spécifique de l'ordre de 80 m².g⁻¹ [17].

- Une deuxième couche poreuse, nommée couche diffusante, constituée de nanoparticules de TiO₂ d'un diamètre de l'ordre de 200 à 400 nm. Cette partie du film de TiO₂, d'une épaisseur proche de 5 μm, permet de piéger une quantité plus importante de photons lors du fonctionnement de la cellule. En effet, du fait de la taille importante des nanoparticules qui la constituent, contrairement à la couche active qui est transparente lorsqu'elle n'est pas sensibilisée, la couche diffusante est de couleur blanche et réfléchit donc la lumière. Les photons n'ayant pas été absorbés en traversant la couche active, sont ainsi renvoyés vers cette dernière, augmentant de ce fait la probabilité globale qu'ils rencontrent une molécule de colorant. Des molécules de colorant se greffent également sur cette couche de TiO₂, permettant ainsi de piéger la lumière à ce niveau, mais cela reste négligeable par rapport à la quantité de chromophores présents au niveau de la couche active.

Lors du procédé de mise en forme des substrats, un traitement par TiCl₄ est réalisé avant sensibilisation de l'oxyde métallique par le colorant. Il a été démontré que ce deuxième traitement TiCl₄ permettait d'obtenir un facteur de rugosité de surface plus élevé, tout en améliorant la coalescence des nanoparticules de TiO₂, augmentant ainsi la quantité de molécules chimisorbées à la surface de ces dernières et, de ce fait, le photocourant du dispositif.^[21]

La *Figure I.14* correspond à une vue en coupe, obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB), d'une photoanode après dépôt du film de TiO₂. De gauche à droite on y

distingue : la couche diffusante, la couche active, la couche conductrice FTO et le substrat de verre.

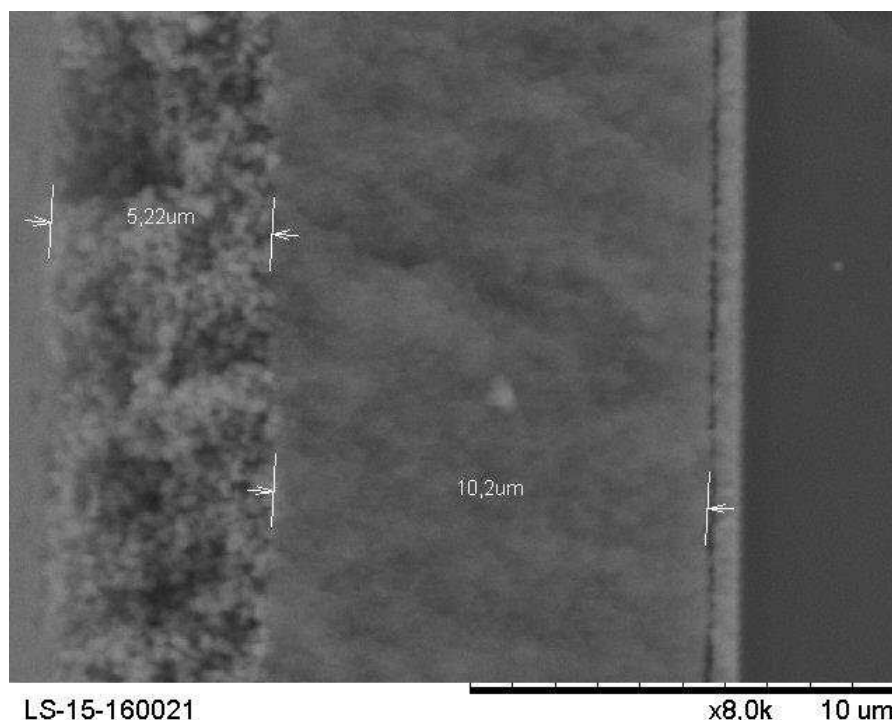


Figure I.14 : Cliché MEB d'une photoanode portant la couche poreuse de TiO_2 (vue en coupe)

1.3.2.3. Le Colorant (ou Chromophore)

Le chromophore peut être considéré comme étant le cœur de ce système. C'est, en effet, essentiellement de sa capacité à absorber efficacement les photons, que dépendra le rendement total de la cellule photovoltaïque. De très nombreux exemples de colorants pour les cellules à oxyde photosensibilisé existent dans la littérature, les deux principales familles représentées étant les colorants à base de complexes de coordination de ruthénium comme le **N3** ou le **N719** (Figure I.15), références dans le domaine,^[22,23] et les colorants de type « push-pull » (donneur-accepteur) comme le **YD2-o-C8**, une porphyrine de zinc, et le **Y123** un chromophore dit « tout organique » de la famille des triarylamines (Figure I.16). Ces deux derniers chromophores sont ceux qui ont permis d'atteindre le meilleur rendement de conversion en laboratoire à ce jour.^[3]

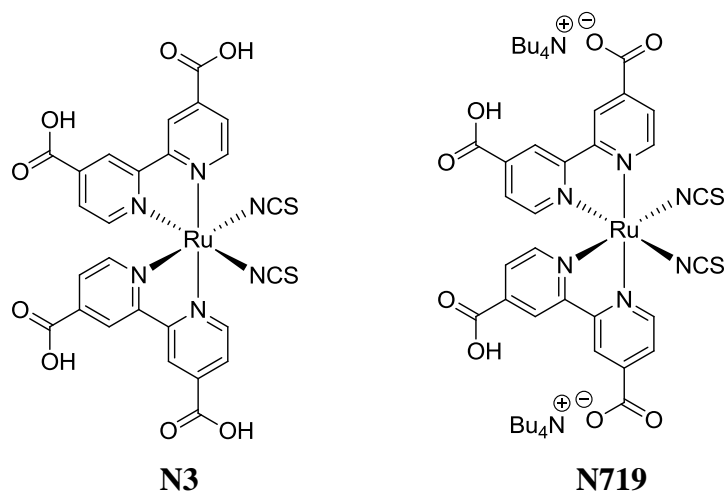


Figure I.15 : Chromophores de référence dans le domaine des DSCs

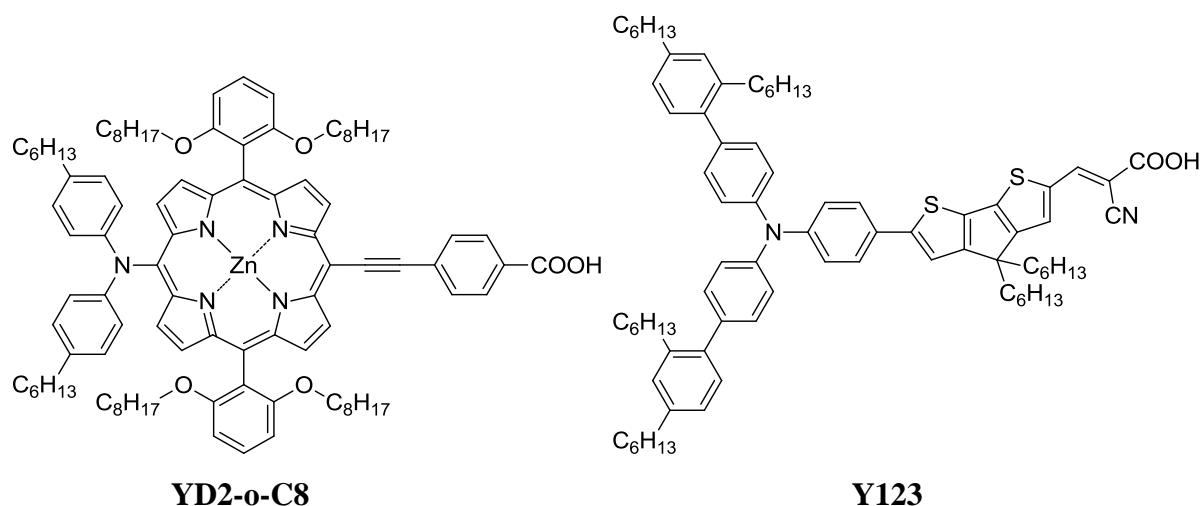


Figure I.16 : Couple de chromophores ayant permis d'atteindre le rendement record de 12,3 %

La majorité des recherches menées dans le but d'augmenter l'efficacité de telles cellules porte principalement sur l'amélioration de chromophores existants, ou l'élaboration de colorants innovants. Un certain nombre de caractéristiques doivent cependant être respectées pour qu'un chromophore puisse convenir à une utilisation en DSCs. Ainsi, le chromophore idéal pour la confection de cellules photovoltaïques de ce type doit :

- être capable d'absorber toute la lumière du visible jusqu'au proche infrarouge ($400 \text{ nm} < \lambda < 920 \text{ nm}$), plus de 40 % de l'énergie solaire étant émise dans ce domaine.
- porter un groupement lui permettant de se fixer sur l'oxyde métallique semi-conducteur. Dans la très grande majorité des cas, le groupement acide carboxylique est utilisé comme fonction d'ancrage du colorant sur la couche poreuse d'oxyde semi-conducteur. Les acides carboxyliques peuvent se lier de

différentes façons à la surface d'un oxyde métallique,^[24] mais en règle générale ils se coordinent au TiO₂ en formant des liaisons covalentes de type ester (également nommé unidentate) ou bidentate favorisant ainsi un fort ancrage du colorant ainsi qu'une bonne communication électronique entre les deux matériaux (Figure I.17).

- une fois excité, transférer les électrons à l'électrode d'oxyde métallique avec un rendement de 100 %.
- avoir son niveau d'énergie à l'état excité supérieur au plus bas niveau d'énergie de la bande de conduction du semi-conducteur.
- avoir son potentiel d'oxydation supérieur à celui de l'électrolyte, afin d'être efficacement régénéré par celui-ci et éviter ainsi les pertes par recombinaison entre le colorant oxydé et l'électron injecté dans l'oxyde.
- être suffisamment stable thermiquement et photochimiquement dans le temps pour supporter 10⁸ cycles, ce qui correspond à environ 20 ans de fonctionnement sous exposition lumineuse naturelle.

Sur la base de ces exigences, plusieurs types de colorants photosensibilisateurs ont été conçus, synthétisés et étudiés ces deux dernières décennies.

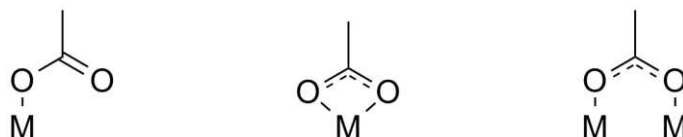


Figure I.17 : Représentation des principaux modes de greffage d'un groupe -COOH sur un oxyde métallique tel que le TiO₂ (de gauche à droite : liaison de type unidentate, bidentate chélatant, bidentate pontant)^[25]

1.3.2.4. L'électrolyte

L'électrolyte joue un rôle essentiel dans le fonctionnement de la cellule : il assure la régénération du chromophore après que celui-ci ait injecté un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur. Les systèmes les plus performants utilisent un électrolyte liquide où le médiateur redox est dissous dans un solvant organique polaire de faible viscosité, permettant une grande mobilité des ions en solution et donc des processus de régénération rapides. Des agents de passivation de surface, comme la 4-*tert*-butylpyridine (t-BP) qui est l'additif le plus fréquemment utilisé, sont généralement ajoutés à l'électrolyte : en s'adsorbant sur le semi-conducteur, la t-BP forme une couche organique bloquant les phénomènes de

recombinaison électronique entre le semi-conducteur et le système redox, ceci se traduit par un rehaussement du niveau d'énergie de la bande de conduction de l'oxyde métallique et une augmentation du V_{CO} du système.^[26]

Les électrolytes liquides les plus utilisés contiennent un système redox de type iode/iodure, le couple I/I_3^- possédant en effet un potentiel standard adapté à la régénération d'une majorité des colorants utilisés pour les DSCs. L'utilisation de ce système redox présente néanmoins quelques inconvénients : une fraction significative de la lumière est absorbée en dessous de 500 nm, d'autre part il est corrosif à long terme pour certains constituants de la cellule et il peut réagir avec le colorant.

D'autres électrolytes ont également été développés pour les DSCs, on retrouve ainsi des électrolytes à base de ferrocène (Fc/Fc^+),^[27] de cobalt ($Co^{II/III}$),^[28,29] ou encore de brome (Br^-/Br_3^-).^[30,31] Le potentiel d'oxydation de ces systèmes redox étant plus élevé que celui du couple I/I_3^- , les recherches menées sur ces différents types d'électrolytes visent principalement, comme nous le verrons par la suite, à augmenter le V_{CO} des cellules développées et de ce fait le rendement de conversion de ces dernières.

Bien que les cellules solaires à colorant atteignant les plus hauts rendements de conversion à ce jour utilisent un électrolyte liquide, celui-ci présente un inconvénient majeur : son solvant. En effet, la volatilité de ce dernier, associée aux températures de fonctionnement qu'une DSC peut atteindre ($> 60\text{ }^\circ\text{C}$), rend inévitable son évaporation au fil du temps. Même hermétiquement scellée, une cellule solaire à colorant utilisant un électrolyte liquide verra donc ses performances diminuer assez rapidement dans des conditions d'utilisation réelles. Des alternatives à ces électrolytes liquides ont donc également été développées, comme par exemple : i) le remplacement du solvant volatil par un liquide ionique ; ii) la gélification de l'électrolyte à l'aide de petites molécules ou de polymères ; iii) l'utilisation de matériaux transporteurs de trous.

Dans les deux premiers cas, l'espèce redox reste le couple I/I_3^- , mais les mobilités réduites des ions, du fait de la viscosité du milieu, conduisent à des efficacités de conversion énergétique plus faibles (8-9 %).^[32,33,34] De même, la difficulté d'insertion du conducteur de trous (comme le spiro-OMeTAD^[35]) dans les couches poreuses de TiO_2 , nécessite de réduire l'épaisseur de ces couches et donc diminuer le pouvoir absorbant de la cellule, ce qui affecte les rendements de conversion énergétique, atteignant 7,2 % dans le meilleur des cas.^[36]

1.3.2.5. La contre-électrode

Située sur la droite du schéma représenté *Figure I.13*, la contre-électrode (CE) a pour rôle de régénérer la forme réduite du couple redox à partir de la forme oxydée venant elle-même de régénérer le chromophore. En fonction du substrat employé (rigide ou souple) et/ou de l'électrolyte utilisé dans le dispositif, différentes contre-électrodes et mises en forme adaptées ont été développées et étudiées au fil des années.^[37,38]

En qualité de standard dans le domaine des DSCs, un verre conducteur de type FTO recouvert d'une fine couche de platine, déposée par voie thermique, est généralement employé pour constituer la contre-électrode du système. Ce métal montre en effet une forte conductivité, favorisant les transferts d'électrons, mais aussi une cinétique d'échange électronique élevée avec le médiateur redox, notamment dans le cas où un électrolyte de type iode/iodure est employé. Le platine est cependant un matériau relativement coûteux, ce qui incite au développement de contre-électrodes de substitution, comme par exemple des CEs à base de carbone (sous forme pyrolytique ou de nanotubes), matériau moins onéreux et présentant de plus une grande stabilité chimique.^[39,40]

1.3.3. Exemples d'applications

Lors de ces deux dernières décennies, les DSCs ont connu de nombreuses améliorations, notamment concernant la stabilité des composants, mais aussi en termes de performance globale des systèmes développés. Les rendements à l'échelle du module ayant atteint des valeurs de l'ordre de 10 %, ^[4] certains industriels développent actuellement des produits utilisant des DSCs, que ce soit à l'échelle de prototypes ou de produits commercialement viables. Quelques exemples d'applications actuellement développées et/ou commercialisées sont présentés ici :

➤ DSCs pour l'habitat et la décoration intérieure

La *Figure I.18* présente un exemple d'utilisation des DSCs dans le bâtiment : ici des fenêtres semi-transparentes, développées par la compagnie australienne Dyesol, sont directement intégrées à la structure de la maison et permettent de générer de l'électricité pour les besoins de l'habitat.



Figure I.18 : Fenêtres DSCs semi-transparentes intégrées à la façade d’un bâtiment : « House of the Future », Parc Olympique de Sydney (Australie)^[41]

Des lampions dont les façades en DSCs permettent de recharger une batterie le jour et faisant fonctionner une lampe la nuit ont été développés par Sony (*Figure I.19*). Les représentations de plantes rappellent la photosynthèse imitée par les cellules solaires à colorant. Ceci démontre la grande diversité de « design » accessible avec cette technologie.



Figure I.19 : Lampions décoratifs développés par Sony^[42]

➤ DSCs pour les technologies nomades

De par leurs caractéristiques, les cellules solaires à colorant sont de très bonnes candidates pour toutes les applications mobiles (chargeurs portatifs pour téléphones portables, ordinateurs ou encore baladeurs audio). D’une part, leur faible poids et leur possible flexibilité mécanique permettent un transport aisé, et d’autre part, leur rendement correct en lumière diffuse permet une utilisation en intérieur ou en cas de faible ensoleillement. De plus, l’adaptabilité de ce type de cellules permet de les intégrer sur n’importe quel objet : un exemple de sac à dos développé par la société G24 Innovations Limited (G24i) est représenté *Figure I.20 (A)*. Par ailleurs, ces cellules offrent également une multitude de possibilités en termes de design pour appareils électroniques portatifs. Ceci est parfaitement illustré par un prototype de chargeur pour baladeur mp3 développé par Sony (*Figure I.20 (B)*), dont la cellule photovoltaïque de couleur pourpre est décorée avec un motif floral.

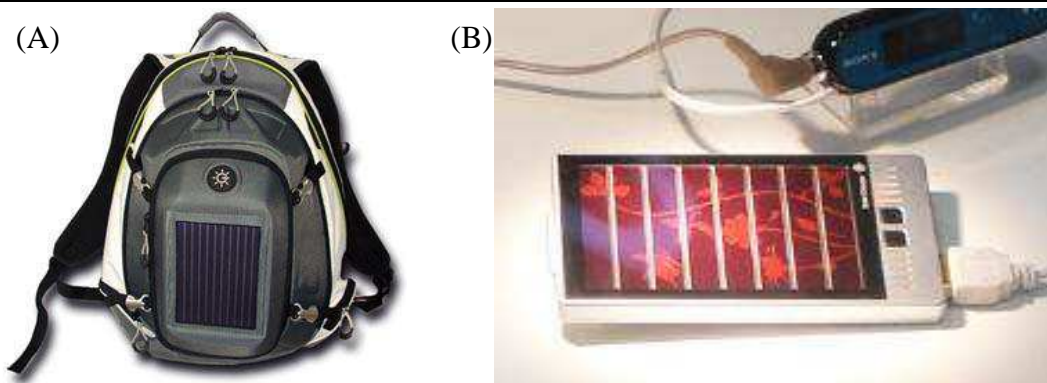


Figure I.20 : Sac à dos avec DSCs intégrées développé par G24i (A) & chargeur pour baladeur mp3 développé par Sony (B)^[43]

Enfin, les sociétés G24i et Logitech ont collaboré pour créer et commercialiser un clavier sans fil autoalimenté par des DSCs (*Figure I.21*) et la première housse pour tablette numérique (iPad et iPad2) à clavier photovoltaïque intégré (*Figure I.22*). Ces produits représentent la première application à grande échelle de la technologie des DSCs dans le domaine de l'électronique grand public.



Figure I.21 : Clavier solaire sans fil K760^[44]



Figure I.22 : Housses de protection pour tablette numérique avec clavier solaire intégré Folio^[44]

1.4. Optimisation des cellules à colorant

1.4.1. Limites des dispositifs actuels

A ce stade il est intéressant de récapituler les points forts et les points faibles de ces cellules hybrides et de les comparer avec les technologies photovoltaïques déjà existantes sur le marché. Les principaux points forts sont : i) un procédé de fabrication peu énergivore ; ii) une stabilité des performances à haute température et au cours du temps ; iii) un fonctionnement possible en lumière diffuse ou avec un faible éclaircissement ; iv) la possibilité de réaliser des panneaux souples et légers ; v) le caractère esthétique lié à la transparence et à la couleur modulable des cellules. Certains points faibles existent cependant, notamment un rendement maximal limité (12 % en laboratoire, contre 25 % pour une cellule silicium monocristallin classique) et l'absence de retour d'expérience à l'échelle industrielle.

Cette technologie présente donc bien des avantages, mais reste encore freinée dans son développement à grande échelle par les rendements de conversion énergétique qu'elle permet d'atteindre. Le contexte énergétique mondial actuel, favorisant grandement le financement de recherches dans le domaine des énergies renouvelables et donc du photovoltaïque, ne devrait cependant qu'accélérer les découvertes permettant de surmonter cet obstacle.

1.4.2. Améliorations possibles

Les principaux axes d'études développés actuellement dans le domaine des DSCs peuvent être répartis selon le paramètre de la cellule qu'ils visent à améliorer. Des améliorations peuvent être ainsi apportées au niveau :

- Du courant de court-circuit (J_{CC}) : cet axe d'étude concerne principalement les recherches concernant l'ingénierie et la synthèse de nouveaux chromophores pour les DSCs. En effet, le chromophore est, comme nous avons pu le mentionner plus haut, à la base de la photogénération de courant. Ainsi, s'il absorbe les photons sur une plus large plage du spectre lumineux, ou si sa structure permet de favoriser l'injection de l'électron généré vers l'oxyde métallique, le J_{CC} du système se verra augmenter. Les familles de colorants suscitant le plus d'intérêt sont les complexes polypyridyle de ruthénium (tels que le **N3** ou le **N719**), les colorants dits « tout organique » (comme le **Y123**) ou encore les phtalocyanines et les porphyrines de zinc (comme le **YD-20-C8**).

- Du potentiel de circuit-ouvert (V_{CO}) : ici sont regroupées les recherches visant plutôt à modifier les électrolytes ou encore l'oxyde métallique employés. En

effet, le V_{CO}^{\max} de la cellule étant défini par la différence de potentiel entre le bas de la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur et le potentiel redox du couple contenu dans l'électrolyte, la modification de l'un ou l'autre de ces constituants, dans le but d'augmenter cet écart énergétique, aurait pour conséquence une augmentation du V_{CO}^{\max} et donc théoriquement du V_{CO} effectif de la cellule. Comme mentionné précédemment, des électrolytes à base de cobalt, de ferrocène, ou de brome ont ainsi été développés dans ce but. Et, concernant l'oxyde métallique, il est question de recherches visant à modifier la morphologie (ex : structure en nanofils^[45]) ou l'état de surface du TiO_2 (passivation inorganique ou organique), ou tout simplement de recherches portant sur l'étude de nouveaux oxydes métalliques (ZnO , SnO_2 , Zn_2SnO_4 , WO_3 , ...).

Ces deux axes d'étude ne regroupent cependant pas la totalité des améliorations qu'il est possible d'amener au système, l'ensemble des constituants d'une cellule pouvant faire l'objet d'optimisations, mais ils représentent toutefois la majorité des recherches réalisées dans le domaine des DSCs.

L'objectif de ce travail de thèse se trouve donc lié au premier axe d'étude mentionné, c'est à dire l'ingénierie et la synthèse de nouveaux chromophores, mais il rejoint également le deuxième axe d'étude par les essais que nous avons menés sur des systèmes employant nos chromophores et des électrolytes autres que l'électrolyte référence de type iode/iodure. Ainsi, le chapitre suivant présentera, au travers d'une étude bibliographique, un état de l'art sur les principaux chromophores et électrolytes développés dans le domaine des cellules solaires hybrides à colorant.

I.5. Références bibliographiques

- [¹] <http://www.eia.gov>
- [²] a) <http://www.photovolt.fr> ; b) <http://www.photovoltaique.info>
- [³] <http://www.nrel.gov>
- [⁴] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2013**, *21*, 1.
- [⁵] a) <http://www.ldlc.com> ; b) <http://www.lqtrade.com> ; c) <http://www.genitronsviluppo.com>
- [⁶] a) <http://www.ef4.be> ; b) <http://www.univ-pau.fr> ; c) <http://www.gadgetreview.com>
- [⁷] A. Mishra, P. Bäuerle, *Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020.
- [⁸] G. Li, R. Zhu, Y. Yang, *Nature Photon.* **2012**, *6*, 153.
- [⁹] S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J.C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 841.
- [¹⁰] <http://optics.org/news/4/1/36>
- [¹¹] a) L. Dou, J. You, J. Yang, C.-C. Chen, Y. He, S. Murase, T. Moriarty, K. Emery, G. Li, Y. Yang, *Nature Photon.* **2012**, *6*, 180. b) J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C.-C. Chen, J. Gao, Y. Yang, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1446.
- [¹²] N. Yeh, P. Yeh, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2013**, *21*, 421.
- [¹³] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737.
- [¹⁴] H. S. Jung, J.-K. Lee, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1682.
- [¹⁵] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, Md. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* **2011**, *334*, 629.
- [¹⁶] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- [¹⁷] S. Ito, T. N. Murakami, P. Compte, P. Liska, C. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 4613.
- [¹⁸] <http://www.solems.com>
- [¹⁹] T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, H. Arakawa, *Chem. Commun.* **2007**, 4767.
- [²⁰] T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, T. Nagai, H. Arakawa, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2010**, *94*, 812.
- [²¹] S. Ito, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, P. Péchy, Md. K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2005**, 4351.
- [²²] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.
- [²³] Md. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, Christian-H. Fischer, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6298.
- [²⁴] E. Galoppini, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1283.
- [²⁵] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595.
- [²⁶] S. Zhang, X. Yang, Y. Numata, L. Han, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1443.

- [27] T. Daeneke, T.-H. Kwon, A. B. Holmes, N. W. Duffy, U. Bach, L. Spiccia, *Nature Chem.* **2011**, *3*, 211.
- [28] S. M. Feldt, E. A. Gibson, E. Gabrielsson, L. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16714.
- [29] J.-H. Yum, E. Baranoff, F. Kessler, T. Moehl, S. Ahmad, T. Bessho, A. Marchioro, E. Ghadiri, J.-E. Moser, C. Yi, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 631.
- [30] C. Teng, X. Yang, C. Yuan, C. Li, R. Chen, H. Tian, S. Li, A. Hagfeldt, L. Sun, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5542.
- [31] C. Teng, X. Yang, S. Li, M. Cheng, A. Hagfeldt, L.-z. Wu, L. Sun, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13127.
- [32] Y. Cao, J. Zhang, Y. Bai, R. Li, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13775.
- [33] Y. Bai, Y. Cao, J. Zhang, M. Wang, R. Li, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Nature Mat.* **2008**, *7*, 626.
- [34] S.-H. Park, I. Y. Song, J. Lim, Y. S. Kwon, J. Choi, S. Song, J.-R. Lee, T. Park, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1559.
- [35] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Nature* **1998**, *395*, 583.
- [36] J. Burschka, A. Dualeh, F. Kessler, E. Baranoff, N.-L. Cevey-Ha, C. Yi, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18042.
- [37] T. N. Murakami, M. Grätzel, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 572.
- [38] F. Hao, P. Dong, Q. Luo, J. Li, J. Lou, H. Lin, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2003.
- [39] C.-T. Hsiao, S.-Y. Lu, T.-Y. Tsai, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1358.
- [40] G.-r. Li, F. Wang, Q.-w., Wang, X.-p. Gao, P.-w. Shen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3653.
- [41] <http://www.dyesol.com>
- [42] <https://msc.sony.jp>
- [43] a) <http://news.cnet.com> ; b) <http://www.sony.net>
- [44] <http://www.logitech.com>
- [45] X. Yu, H. Wang, Y. Liu, X. Zhou, B. Li, L. Xin, Y. Zhou, H. Shen, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2110.

Chapitre II :
Étude bibliographique - Les DSCs :
état de l'art sur les colorants et
électrolytes

Comme cela a été mentionné dans le chapitre précédent, le colorant est un des constituants clés d'une DSC et doit répondre à une série de caractéristiques qui sont essentielles au bon fonctionnement de la cellule. En se basant sur ces exigences, une multitude de chromophores, incluant des complexes de métaux de transition, des porphyrines et des phtalocyanines, ou encore différentes familles de colorants « tout-organiques », ont été imaginés, synthétisés et testés en DSC au cours de ces deux dernières décennies.

Les colorants à base de complexes de coordination du ruthénium, famille de colorants que nous détaillerons dans un premier temps, ont été les premiers à permettre d'atteindre des rendements de conversion supérieurs à 10 %.^[1a-c] Ils constituent un axe majeur de recherche en tant que chromophores pour DSC et ces complexes, associés au dioxyde de titane et au médiateur rédox I/I_3^- , sont longtemps restés inégalés en termes de performances. Parallèlement, le développement de chromophores « tout-organiques » a fait l'objet d'un intérêt grandissant au fil des années. En effet, ils présentent une alternative moins coûteuse et plus durable aux complexes polypyridyles de ruthénium (absence d'un métal rare dans leur composition). En outre, leurs coefficients d'absorption molaire sont généralement plus élevés et ils offrent une plus grande liberté en termes d'ingénierie moléculaire. Ainsi, pour atteindre des efficacités de conversion énergétique élevées en DSCs, les colorants « tout-organiques » doivent remplir plusieurs conditions : i) une absorption large dans le domaine du visible et du proche IR avec des coefficients d'extinction molaire élevés pour assurer une collecte efficace de l'énergie solaire, notamment dans le cas de films minces d'oxyde métallique ; ii) le niveau d'énergie de la LUMO du colorant doit être situé au-dessus du bas de la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur, et sa densité électronique doit être localisée proche du groupe d'ancrage pour favoriser une injection rapide des électrons dans l'oxyde ; iii) le niveau d'énergie de la HOMO du colorant doit être situé au-dessous du potentiel redox de l'électrolyte, ou du conducteur de trou, pour favoriser une régénération rapide du colorant oxydé, et sa densité électronique doit être localisée loin de la surface de l'oxyde semi-conducteur pour minimiser les phénomènes de recombinaison entre les électrons injectés dans ce dernier et les colorants sous forme oxydée ; iv) la décroissance non-radiative du premier état excité vers l'état fondamental doit être limitée en minimisant l'agrégation des colorants sur la surface de l'oxyde semi-conducteur.

Les premiers colorants organiques testés, tels que des dérivés du pérylène ou de la coumarine,^[2,3] possédaient une structure relativement symétrique et n'ont fourni que des rendements de conversion énergétique modestes.^[3] Une percée dans le domaine a en revanche

été effectuée avec des chromophores organiques « push-pull » de type donneur-espaceur- π -accepteur (D- π -A), possédant un espaceur à structure π -délocalisée étendue. Cette architecture, qui a fait l'objet de plusieurs articles de revue ces dernières années,^[4a-c] exalte l'absorption dans le domaine du visible et assure une excellente séparation de charges dans l'état excité, favorisant ainsi l'injection d'électrons vers le semi-conducteur tout en minimisant les recombinaisons. Les succès obtenus en DSC avec cette structure ont conduit à sa généralisation à l'ensemble des familles de chromophores comme nous l'illustrerons dans un second temps.

II.1. Colorants à base de complexes de coordination du ruthénium

II.1.1. Chromophores de référence

Les complexes de ruthénium II (Ru (II)), du fait de leur large domaine d'absorption et de leurs remarquables propriétés photophysiques, figurent parmi les chromophores les plus étudiés dans le domaine des DSCs au cours des deux dernières décennies. La capacité de ce type de complexes à absorber la lumière dans le domaine du visible provient essentiellement d'un transfert de charge, de l'atome métallique central vers les ligands situés en périphérie, suite à une excitation par un photon d'énergie appropriée. Ce phénomène de transfert de charge est nommé MLCT pour « Metal-to-Ligand Charge Transfer ». La structure de ces complexes favorise également la séparation spatiale des charges au sein du chromophore. En effet, lorsque celui-ci absorbe un photon, un électron migre alors du « cœur » de la molécule vers la périphérie où se trouve(nt) le (ou les) groupement(s) de greffage du chromophore, facilitant de ce fait l'injection d'un électron vers l'oxyde métallique semi-conducteur. L'atome métallique central de ces complexes joue donc un rôle crucial dans les propriétés photophysiques des chromophores, mais ces dernières peuvent également être modulées par des modifications apportées aux ligands comme nous le décrirons par la suite.

C'est en 1991 que Michael Grätzel et Brian O'Regan ont rapporté le premier rendement de conversion photovoltaïque notoire dans le domaine des DSCs, en utilisant comme chromophore un complexe trimétallique de ruthénium à ligands bipyridyles (**1**), représenté *Figure II.1.*^[5] Déjà décrit dans la littérature auparavant,^[6,7] ce colorant, innovant de par sa structure à antennes regroupant potentiellement l'absorption de trois chromophores en un, avait alors été utilisé pour sensibiliser des films de TiO₂ présentant une surface de type fractale. Bien qu'augmentant la quantité de chromophores pouvant se greffer par unité de

surface (comparé à une surface de TiO₂ plane), la surface spécifique de ces films restait encore insuffisante pour garantir une absorption satisfaisante de la lumière. La principale innovation introduite par M. Grätzel et B. O'Regan a donc été de développer des films de TiO₂ nanoporeux de surface spécifique élevée, permettant d'avoir une plus grande densité de colorants chimisorbés par unité de surface. Un rendement global de conversion de 7,1 % a ainsi pu être obtenu en sensibilisant ces films mésoscopiques d'oxyde semi-conducteur avec le chromophore **1**, ce qui a constitué une percée majeure dans le domaine des DSCs, sachant que les performances obtenues jusque-là étaient inférieures à un pourcent.

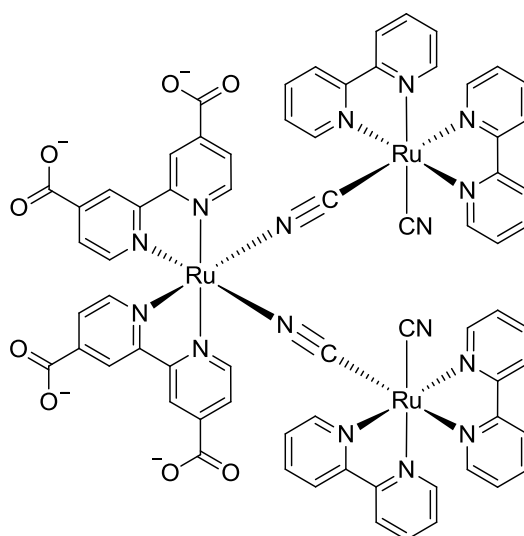


Figure II.1 : Structure du chromophore **1**

Suite à ces travaux, Grätzel et coll. ont publié en 1993 une série de complexes bipyridyles de ruthénium mononucléaires, de formule générale *cis*-(X)₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)Ru(II) (où X = Cl, Br, I, CN, ou SCN), incluant le colorant **N3** (X = SCN) représenté *Figure II.2*.^[1a]

Le colorant **N3** possède plusieurs caractéristiques avantageuses : une large gamme d'absorption dans le domaine du visible conduisant à un spectre IPCE s'étendant au-delà de 700 nm, une durée de vie de l'état excité relativement longue (≈ 20 ns), permettant de favoriser l'injection électronique, et une capacité d'adsorption forte sur le TiO₂, potentiellement assurée par quatre groupements acide carboxylique situés sur les ligands bipyridyles. Du fait de ces propriétés remarquables, la sensibilisation d'un film mésoporeux d'oxyde de titane de haute surface spécifique par le **N3**, a permis d'atteindre pour la première fois un rendement de conversion supérieur à 10,0 % en DSC.

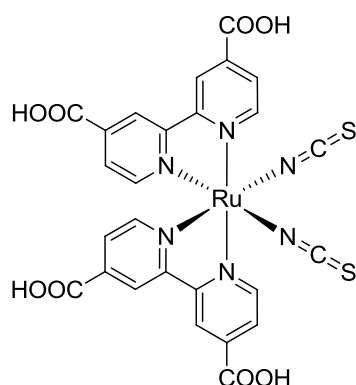


Figure II.2 : Structure du chromophore N3

De nombreux efforts ont par la suite été menés afin d'améliorer les propriétés optiques de ces chromophores, notamment en essayant d'augmenter la réponse spectrale des systèmes dans le domaine du rouge et du proche infra-rouge (proche-IR). En 1997, Grätzel et coll. ont ainsi proposé un nouveau colorant : le **N749** (Figure II.3),^[8] aussi connu sous le nom de « **Black-dye** », en référence à son caractère panchromatique. Ce complexe de Ru(II), possédant un ligand terpyridine et trois ligands thiocyanato, présente un profil IPCE en DSC s'étendant jusqu'à 920 nm pour un rendement global de conversion de 10,4 % rapporté en 2001, obtenu sous les conditions standards d'illumination (AM 1.5G, 100 mW.cm⁻²).^[9]

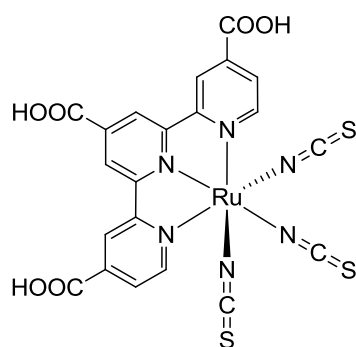


Figure II.3 : Structure du chromophore Black-dye (N749)

Nazeeruddin et coll. ont par la suite étudié l'effet que pouvait avoir la déprotonation des différentes fonctions acide carboxylique du chromophore **N3**, sur les paramètres caractéristiques d'une cellule solaire à colorant.^[10,11] Les résultats concordent sur le fait que la forme entièrement protonée (**N3**) permet d'obtenir des J_{CC} élevés mais des V_{CO} relativement faibles, tandis que la forme entièrement déprotonée fait varier les paramètres de manière totalement opposée. Finalement, l'intermédiaire doublement déprotoné (**N719**), représenté

Figure II.4, s'est avéré être l'espèce la plus favorable à l'obtention, à la fois d'un J_{CC} et d'un V_{CO} élevés. Des travaux supplémentaires, notamment d'optimisation des paramètres de greffages (temps d'immersion, solvant, concentration), ont permis dans un second temps d'obtenir un rendement de 11,2 %, ^[12] parmi les plus élevés décrits à ce jour pour des DSCs.

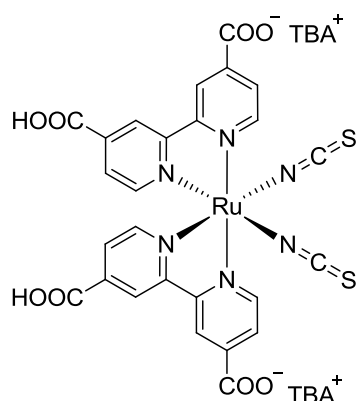


Figure II.4 : Structure du chromophore N719

Les chromophores **N3**, **N719** et **N749**, développés au cours de la première décennie qui a suivi la publication de M. Grätzel et B. O'Regan en 1991, sont à ce jour considérés comme des références dans le domaine et ont inspiré de nombreuses équipes de recherche à travers le monde pour la mise au point de nouveaux chromophores de structures similaires.

II.1.2. Évolution des complexes de coordination du ruthénium (II)

De nombreux exemples de complexes de ruthénium possédant des ligands polypyridyles, plus ou moins modifiés par l'ajout de substituants, ont été décrits au cours de ces dix dernières années. Un large panel de chromophores, aux propriétés variables, dont nous illustrerons ici les exemples les plus pertinents, a ainsi pu être généré.

Au début des années 2000, des chromophores de type amphiphile ont été développés en ajoutant de longues chaînes alkyles sur l'un des ligands bipyridyles du complexe. L'objectif était de limiter la désorption du chromophore de la surface de TiO_2 , due aux traces éventuelles d'eau dans l'électrolyte, grâce au caractère hydrophobe des chaînes alkyles. ^[13,14] Le **Z907**, dont la structure est présentée Figure II.5, a ainsi démontré une grande stabilité en DSC, mais son faible coefficient d'extinction molaire ($11\,500\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), comparé au **N3** ($14\,200\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), est l'une des causes expliquant un rendement global de conversion plus faible, de l'ordre de 8 %.

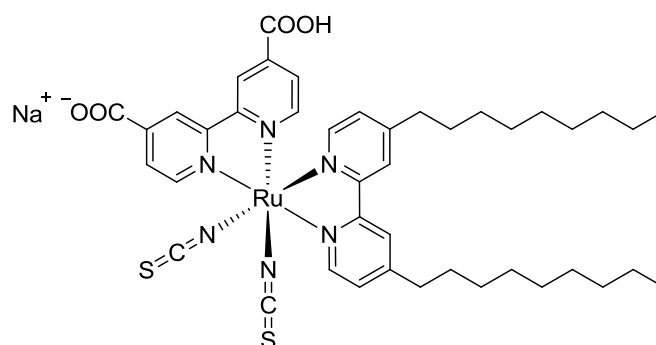


Figure II.5 : Structure du chromophore Z907

Malgré leur large domaine d'absorption s'étendant de l'ultra-violet (UV) jusqu'au proche-IR, le coefficient d'extinction molaire (ϵ) des chromophores polypyridyles de ruthénium, au niveau de la bande d'absorption située dans le domaine du visible et correspondant à la MLCT, est généralement bien inférieur à celui des chromophores organiques. Par exemple, le colorant référence **N719** présenté précédemment, possède un coefficient d'extinction molaire (ϵ) de $14\,700 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, tandis que l' ϵ d'un chromophore organique varie généralement entre $15\,000$ et $60\,000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Une solution pour améliorer les performances des DSCs utilisant ces chromophores à faible coefficient d'absorption serait donc d'augmenter la quantité de colorants greffés par unité de surface en employant des couches mésoporeuses de TiO_2 plus épaisses. Cependant, une épaisseur de film d'oxyde métallique semi-conducteur trop grande engendre des phénomènes de recombinaison plus importants entre l'électron injecté dans le TiO_2 et l'espèce redox de l'électrolyte, diminuant de ce fait le V_{CO} de la cellule. Par conséquent, afin d'augmenter la capacité d'absorption d'une DSC tout en gardant une épaisseur de film de TiO_2 suffisamment fine pour limiter les pertes en V_{CO} , il s'est avéré nécessaire de développer des chromophores possédant des ϵ plus élevés.

Afin d'augmenter le coefficient d'extinction molaire des colorants inspirés des références **N3**, **N719** et **N749**, une stratégie consistant à introduire des substituants π -conjugués sur les ligands polypyridyles s'est avérée prometteuse. Ainsi, en 2006, un nouveau complexe de ruthénium hétéroleptique (**N945H**, Figure II.6), proposé par Grätzel, Lever, Nazeeruddin et coll.,^[15] a montré une valeur d' ϵ de $18\,900 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, qui est significativement plus élevée que celle du chromophore **N719** dont il est directement dérivé. Le colorant **N945H**, qui a permis d'obtenir un rendement global de conversion de 9,6 %, possède deux groupements 2,5-diméthoxystyryle comme substituants sur le ligand bipyridyle

qui n'est pas en contact avec la surface de TiO₂. Cette dissymétrie, associée au caractère électro-donneur des substituants, permet de créer, lors de l'excitation du chromophore, une directionnalité favorable à l'obtention de rendements de conversion élevés.

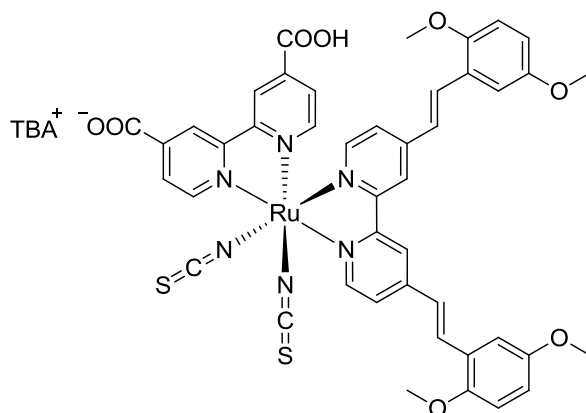


Figure II.6 : Structure du chromophore N945H

En appliquant cette même stratégie qui consiste à augmenter la capacité d'absorption des chromophores en étendant le système π -conjugué de l'un des ligands, différents substituants ont été proposés pour des complexes présentant une structure semblable au **N945H**.^[16]

Wang et coll. ont ainsi développé une série de chromophores, nommés **C101** à **C106**, combinant stabilité, grâce à l'ajout de longues chaînes alkyles, et coefficient d'extinction molaire élevé, dû à l'extension du système π -conjugué de l'un des ligands bipyridyles.^[17a-e] Les chromophores **C101** et **C106**, représentés *Figure II.7*, ont ainsi permis d'atteindre les rendements records de 11,0 et 11,3 %, avec des ϵ de 17 500 et 18 700 L.mol⁻¹.cm⁻¹, respectivement.^[17a,17d] Ces deux colorants présentent également une excellente stabilité thermique et photochimique : les DSCs les utilisant, et incorporant un électrolyte de type liquide ionique non volatile, conservent plus de 90 % de leur rendement global de conversion après 1 000 h sous illumination à une température de 60°C.

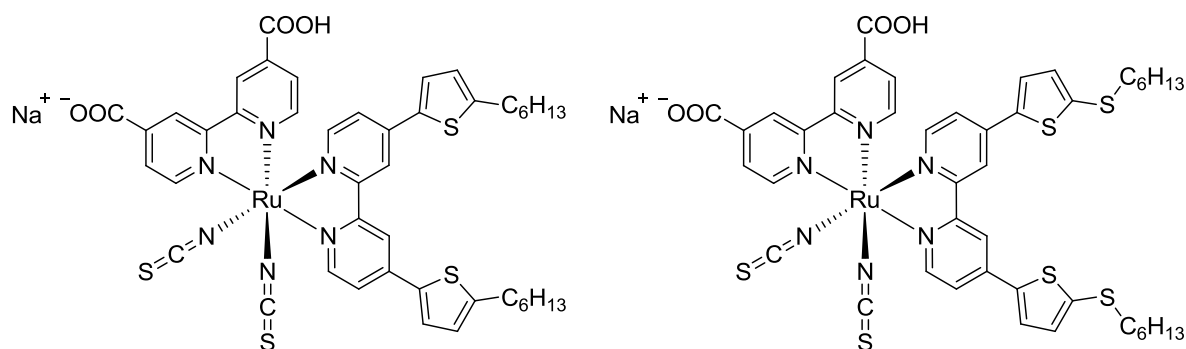


Figure II.7 : Structure des chromophores C101 (gauche) et C106 (droite)

Parallèlement, Zakeeruddin, Grätzel et coll. ont proposé un chromophore similaire au **C106**, mais comportant deux motifs thiophènes au lieu d'un seul au niveau des substituants du ligand ne portant pas le groupement d'accroche. Le chromophore **CYC B-11**, représenté *Figure II.8*, a permis d'atteindre un rendement de 11,5 % en DSC, légèrement supérieur à celui obtenu pour le colorant **C106**.^[18] Cette amélioration des performances peut être en partie expliquée par une augmentation de l' ϵ passant de 18 700 à 24 200 L.mol⁻¹.cm⁻¹.

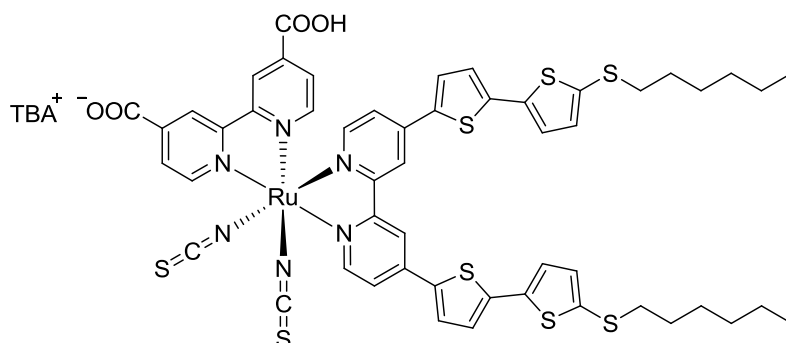


Figure II.8 : Structure du chromophore CYC B-11

D'autres ligands dérivés de la bipyridine ont également été étudiés. Le chromophore **AR20**, représenté *Figure II.9*, développé par Kasuga, Kitao et coll., possède par exemple un ligand phénanthroline et a permis d'atteindre un rendement global de conversion de 6,7 %.^[19] Ce rendement, inférieur à celui obtenu pour le chromophore **N719** dans les mêmes conditions, peut être expliqué en partie par un coefficient d'extinction molaire plus faible (12 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹ pour **AR20**, contre 15 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹ pour **N719**), mais également par un V_{CO} plus faible (650 mV pour **AR20** contre 730 mV pour **N719**) dénotant certainement une durée de vie des électrons photogénérés plus courte, éventuellement due à des phénomènes de

recombinaison électronique plus importants dans le cas de l'utilisation du ligand phénanthroline.

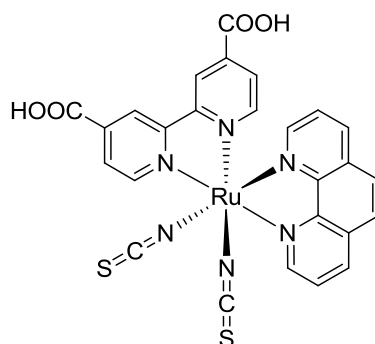


Figure II.9 : Structure du chromophore AR20

Lu, Lin et coll. ont quant à eux récemment proposé une série de chromophores nommés **JF-2**, **-5**, **-6** et **-7** possédant un ligand imidazolo-phénanthroline sur lequel différents substituants de type oligothiophène combinés à une longue chaîne alkyle hydrophobe ont été ajoutés.^[20,21] Parmi cette série, le chromophore **JF-5** (Figure II.10), présentant une succession de deux motifs thiophènes comme substituants, est celui qui a conduit au meilleur rendement de conversion, de 9,5 % en DSC.^[21] L'analyse des propriétés optiques et photovoltaïques des différents chromophores développés montre qu'un substituant constitué de deux thiophènes semble être le bon compromis entre ϵ élevé (J_{CC} élevé) et faible taux de recombinaison électronique (V_{CO} élevé).

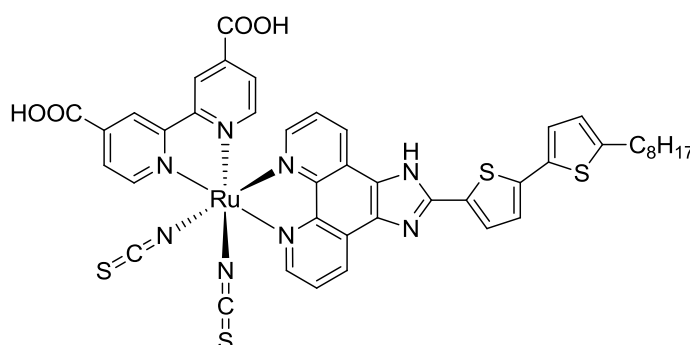


Figure II.10 : Structure du chromophore JF-5

En 2009, Ko et coll. ont proposé deux nouveaux chromophores basés sur un ligand secondaire dipyridylamine.^[22] L'ajout de substituants de type thiophène ou thiénothiophène, afin d'augmenter le coefficient d'extinction molaire et d'élargir le domaine d'absorption du chromophore, a ainsi été étudié. Il s'est avéré que le chromophore le plus performant de cette

série était celui possédant les motifs thiénothiophènes : **JK-86** représenté *Figure II.11*. Ce colorant a ainsi permis d'atteindre un rendement global de conversion de 9,0 % grâce à un ϵ relativement élevé pour un complexe de ruthénium ($27\,340\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 418 nm), se traduisant par un J_{CC} élevé de $18,32\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Il est également observé dans cette étude que les chaînes hexyles permettent d'accroître la stabilité du chromophore face à un stress lumineux ou thermique prolongé : une conservation de plus de 96 % des performances initiales d'une DSC utilisant le chromophore **JK-86**, combiné à un électrolyte de type gel, a pu être constatée suite à 1 000 h d'illumination sous simulateur solaire, à une température de 85°C.

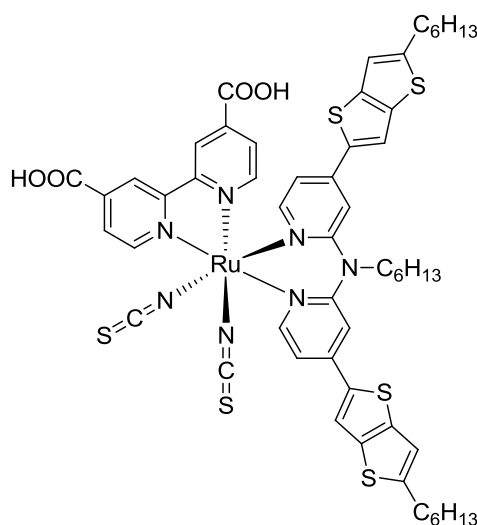


Figure II.11 : Structure du chromophore JK-86

Les complexes **N719**, **C106** ou encore **CYC B11** font partis des chromophores les plus performants à ce jour. Cependant, ils possèdent tous trois deux ligands thiocyanatos qui sont souvent considérés comme étant le point faible de ce type de colorants en termes de stabilité chimique.^[23] En effet, le caractère faible de la liaison Ru-NCS est suspecté d'être à l'origine d'une dégradation du chromophore lors du fonctionnement des DSCs.^[24]

Partis de ce constat, Chou, Chi et coll. ont conçu divers chromophores de type complexes de coordination du ruthénium mais ne possédant pas de ligand thiocyanatos.^[24,25a-b]

Le chromophore **TF-3** (*Figure II.12*), qui combine un ligand terpyridine, portant les fonctions d'accroche acide carboxylique, et un ligand secondaire 2,6-dipyrzolylypyridine, portant des substituants afin d'améliorer la réponse spectrale, a permis d'atteindre le rendement global de conversion le plus élevé de la série, de 10,7 %.

Dans le même objectif de développer des chromophores de type complexes de coordination du ruthénium ne possédant pas de ligand thiocyanato, van Koten et coll., ainsi que Berlinguette et coll., ont été parmi les premiers à développer des chromophores Ru-cyclométallés.^[26a,b] Grätzel et coll. ont également proposé en 2009 et 2013 des chromophores organométalliques, possédant une liaison Ru-C.^[23,27] Le chromophore **Complex 1**, représenté *Figure II.12*, a notamment permis d'atteindre un rendement de conversion de 10,1 %.^[23]

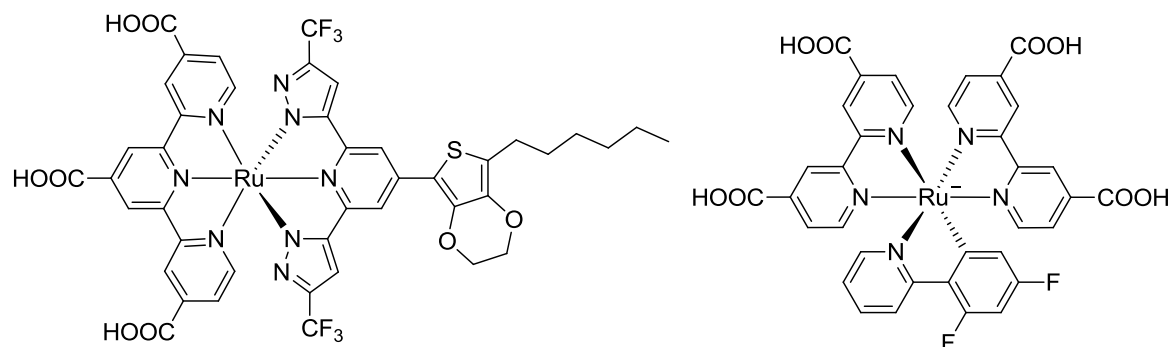


Figure II.12 : Structure des chromophores TF-3 (gauche) et Complex 1 (droite)

Malgré la multitude de chromophores de ce type développés au cours des deux dernières décennies, aucun d'eux n'a réellement surpassé les performances atteintes avec les références comme le **N719** ou le **Black-dye**. Face à ce constat, Han et coll. ont proposé en 2012 une nouvelle stratégie consistant à co-sensibiliser le colorant **Black-dye** (*Figure II.3*) avec un chromophore tout-organique simple de type « push-pull ».^[28] Ils ont ainsi atteint un rendement de 11,4 %, augmentant les performances initiales du **Black-dye** de 1,0 %. Le chromophore employé comme coadsorbant (**Y1**, représenté *Figure II.13*) a été imaginé de petite taille et possédant deux chaînes butyles à son extrémité, afin de limiter au mieux les interactions entre molécules de **Black-dye**, sans gêner la chimisorption de ce dernier sur la surface de TiO₂, et de pouvoir former une monocouche compacte empêchant les recombinaisons électroniques à l'interface TiO₂/électrolyte. Enfin, le choix d'utiliser un chromophore tout-organique « push-pull » comme coadsorbant n'est pas anodin, ce type de colorants permet en effet d'atteindre très vite des ϵ élevés (ici 30 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹ pour **Y1**) même pour des molécules simples. Le coadsorbant **Y1** permet ainsi, non seulement de diminuer les phénomènes d'agrégation du chromophore **Black-dye**, mais aussi d'augmenter la réponse spectrale de la DSC en convertissant également une partie de la lumière incidente.

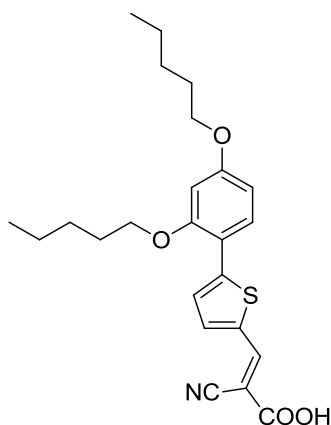


Figure II.13 : Structure du coadsorbant Y1 associé au Black-dye

L'étude présentée ci-dessus est l'exemple même de l'intérêt que porte la communauté scientifique aux structures « push-pull » dans le domaine des chromophores organiques pour DSC. En effet, cette structure se caractérise par une bonne séparation spatiale des charges quand le chromophore absorbe un photon (orbitales frontières HOMO/LUMO spatialement éloignées). Or, dès le début du développement de chromophores pour DSC, il est apparu que cette séparation de charges était nécessaire à l'obtention de hauts rendements de conversion photovoltaïque : les complexes de coordination du ruthénium présentent cette séparation de charges par le biais de la MLCT.

Dans le cas des autres familles de colorants, que ce soit les porphyrines, les phtalocyanines, les coumarines ou encore les triarylamines, des structures « push-pull » D- π -A, garantissant cette séparation de charges, ont été développées de manière à obtenir de bonnes propriétés photovoltaïques, comme nous le décrirons ci-dessous.

II.2. Colorants « push-pull »

La structure « push-pull », représentée de façon schématique *Figure II.13*, est constituée d'une partie donneuse d'électrons et d'une partie acceptrice d'électrons, toutes deux séparées par une chaîne (ou espaceur) π -conjuguée. Dans le cadre du développement de chromophores pour DSCs, la partie acceptrice d'électrons est toujours située au niveau de la fonction de greffage acide carboxylique (la plus utilisée), qui présente elle-même un caractère électro-attracteur, même si celui-ci n'est pas très prononcé. Du fait de la présence de l'espaceur π -conjugué, la partie donneuse d'électrons est spatialement éloignée de la surface du semi-conducteur.



Figure II.13 : Représentation schématique d'une structure de type « push-pull »

Cette configuration a pour conséquence de séparer spatialement les orbitales frontières HOMO et LUMO du chromophore. La densité électronique de la HOMO est généralement localisée au niveau de la partie donneuse d'électrons, tandis que la densité électronique de la LUMO est localisée au niveau de la partie acceptrice d'électrons, proche de la fonction de greffage et donc du semi-conducteur. Lors de l'excitation du colorant par un photon d'énergie appropriée, un électron va être promu de la HOMO vers la LUMO, l'électron est alors délocalisé vers l'oxyde semi-conducteur, favorisant ainsi l'injection de charges du chromophore vers ce dernier, comme illustré *Figure II.14*.

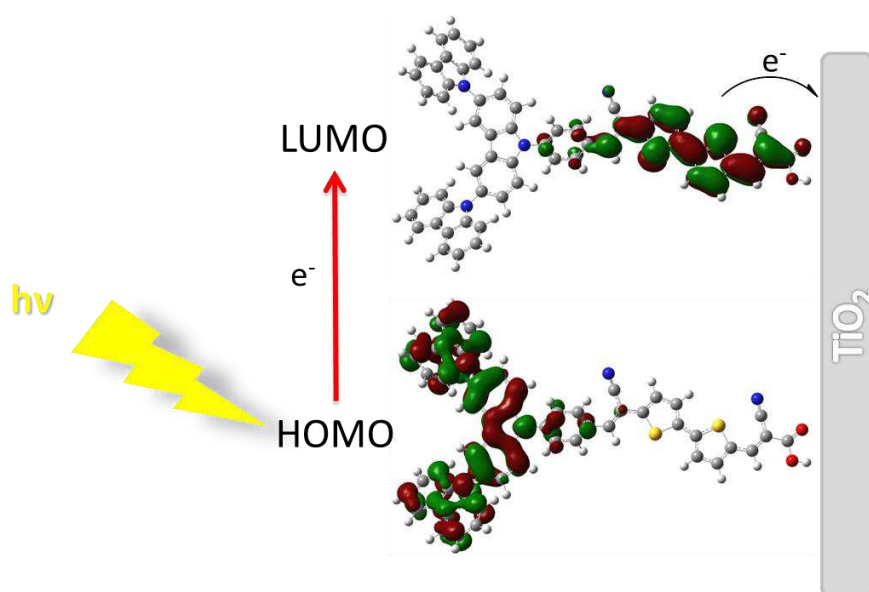


Figure II.14 : Représentation schématique du transfert de charge se produisant lors du passage d'un électron de l'état fondamental (HOMO) vers l'état excité de première énergie (LUMO), illustré par les distributions spatiales des orbitales frontières issues de calculs DFT

En favorisant le transfert de charge, la structure « push-pull » réduit par conséquent les risques de recombinaison électronique inter-chromophore mais accélère aussi la régénération du colorant par l'électrolyte.

Bien que caractérisant principalement les chromophores « tout-organiques », du fait de ses propriétés, la structure « push-pull » devient peu à peu incontournable dans le domaine

des colorants pour DSCs. L'ensemble des familles de chromophores développées à ce jour ont ainsi naturellement évoluées vers des structures de type D- π -A au fil des années. Dans les paragraphes suivants, nous illustrerons ceci au travers de différents exemples caractérisant les plus importantes familles de chromophores étudiés : à savoir les porphyrines, les phtalocyanines, les coumarines, les indolines et de manière plus générale la famille des arylamines, très largement développée.

II.2.1. Les porphyrines, phtalocyanines, coumarines et indolines

Porphyrines/phtalocyanines

Les porphyrines et les phtalocyanines ont été parmi les premiers chromophores à être utilisés en DSC. Ceci peut s'expliquer par le fait que les porphyrines sont des dérivés de la chlorophylle, le colorant naturel jouant un rôle clé dans la photosynthèse, et les phtalocyanines sont dérivées d'un colorant industriel utilisé depuis le début du 20^{ième} siècle dans la composition des encres.

Les premières porphyrines utilisées en DSC ont été proposées par le groupe de M. Grätzel et coll. en 1993.^[29] L'étude consistait à évaluer les performances photovoltaïques de six chromophores dérivés de la chlorophylle. Le colorant **Cu-2- α -oxymesoisochlorin e₄**, représenté *Figure II.15*, dérivé de la chlorophylle possédant un atome de cuivre en son centre, s'est avéré être le plus performant de la série en permettant d'atteindre un rendement global de conversion de 2,6 %. Une assez faible stabilité des performances a pu cependant être observée pour ce colorant, celles-ci diminuant de moitié après 18 h laissé sous illumination. Cependant, la technologie des DSCs n'étant qu'à ses débuts à cette époque, la mise en forme des cellules n'était pas encore totalement bien maîtrisée et cette chute rapide des performances a pu être attribuée à un mauvais scellement du dispositif.

Peu de temps après, Shen et coll. ont proposé d'utiliser une phtalocyanine comme sensibilisateur lors d'une étude portant sur la fabrication et la caractérisation d'électrodes de TiO₂ microporeuses pour DSCs.^[30] Ils ont ainsi employé le chromophore nommé **ZnPc** (*Figure II.15*) comme sensibilisateur et ont obtenu un rendement global de conversion de 4,0 % en DSC. Bien que ce colorant présente une absorption intense dans le domaine du rouge-proche-IR, la bande d'absorption correspondante est très étroite et ne permet de convertir que très faiblement la lumière entre 500 et 650 nm.

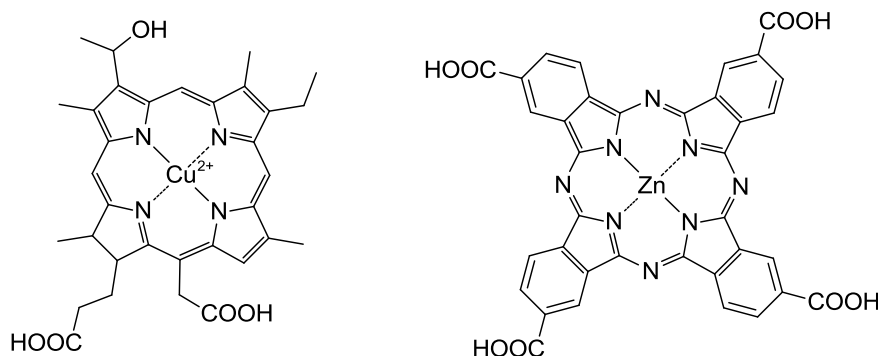


Figure II.15 : Structure des chromophores Cu-2- α -oxymesoisochlorin e₄ (gauche) et ZnPc (droite)

Les phtalocyanines ont également suscité un fort intérêt dans le domaine des nanomatériaux, notamment du fait de leur capacité à s'auto-assembler entre elles via des interactions π - π .^[31] Cette caractéristique n'est cependant pas avantageuse pour une utilisation en DSC, l'agrégation des chromophores étant fortement défavorable à l'obtention de bonnes performances photovoltaïques. L'introduction de groupements périphériques encombrants, comme des groupements *tert*-butyle ou 2,6-diphénylphénoxy, a ainsi été proposée par plusieurs groupes de recherche afin de limiter ces phénomènes d'agrégation.^[32,33]

Nazeeruddin et coll. ont notamment développé le chromophore **PCH001** (Figure II.16) présentant trois groupements *tert*-butyle en périphérie, engendrant une dissymétrisation de la molécule, qui montre alors des caractéristiques proches d'une structure « push-pull ». Malgré cela, le chromophore **PCH001** n'a permis d'atteindre qu'un rendement de conversion de 3,1 % en DSC. Mais il a été constaté que la création d'une directionnalité semble effectivement favorable à l'amélioration des performances photovoltaïques des phtalocyanines.

Un constat similaire a été fait concernant les chromophores de type porphyrine,^[34] justifiant également pour cette famille le développement de structures asymétriques ayant un caractère « donneur/accepteur ».^[35,36] Officer et coll. ont ainsi proposé en 2007, la porphyrine **ZnPorph-4-méthylPh**, représentée Figure II.16, qui a permis d'atteindre un rendement global de conversion de 7,1 %.

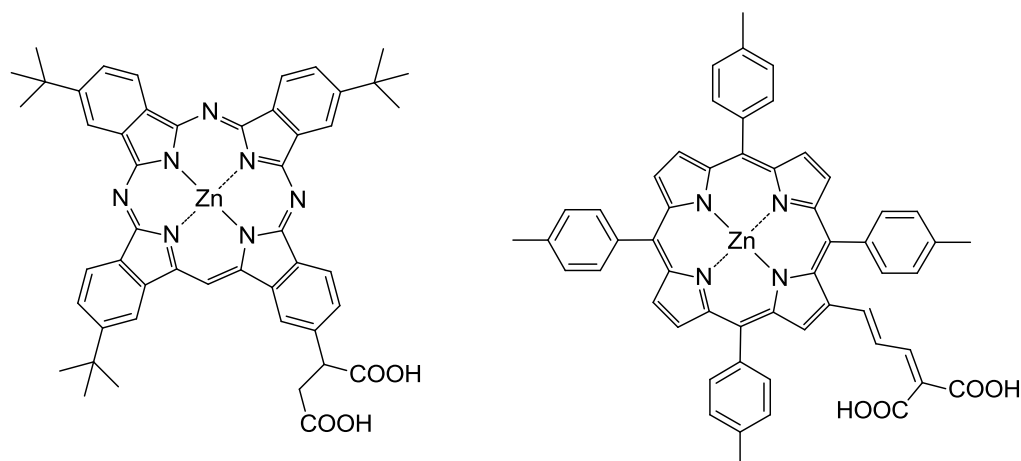


Figure II.16 : Structure des chromophores PCH001 (gauche) et ZnPorph-4-méthylPh (droite)

Que ce soit les phtalocyanines ou les porphyrines, ces deux types de chromophores présentent des ϵ très élevés dans le domaine du visible : $191\,000\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 692 nm pour **PCH001** et $159\,000\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 443 nm pour **ZnPorph-4-méthylPh**. Ceci fait d'eux d'excellents candidats comme chromophores pour les DSCs, mais la forte symétrie de ces molécules,^[34] engendrant une moins grande séparation spatiale des orbitales frontières HOMO et LUMO, semble conduire à des temps de vie de l'état excité plus courts que dans le cas des complexes de ruthénium.

Le développement de structures « push-pull », permettant une meilleure séparation des charges, s'est donc avéré nécessaire pour l'obtention de rendements photovoltaïques supérieurs avec les chromophores de type porphyrine et phtalocyanine.

Torres, Nazeeruddin, Diaz et coll. ont ainsi proposé en 2012 deux chromophores de type phtalocyanine « push-pull ».^[37] Le chromophore **ZnPc-1**, représenté *Figure II.17*, possède ainsi trois substituants électro-donneurs de type triphénylamine, conférant au colorant une réponse spectrale très étendue, mais le rendement global de conversion atteint pour une DSC utilisant le **ZnPc-1** reste inférieur à $3,0\%$.

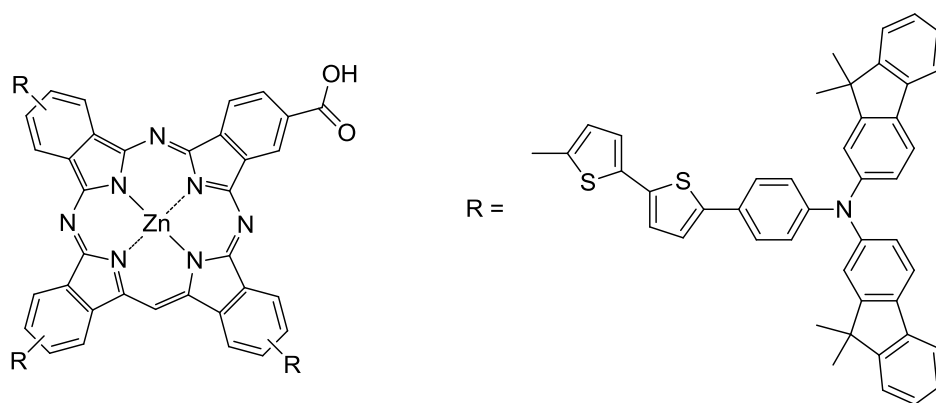


Figure II.17 : Structure du chromophore ZnPc-1

Finalement, malgré les efforts menés pour optimiser la structure des chromophores à base de phtalocyanine, un rendement maximal de seulement 4,6 % a pu être atteint à ce jour.^[33] La limitation de ces chromophores reste, semble-t-il, toujours être due à des problèmes d'agrégations qui ne paraissent pas poser de problème dans le cas des porphyrines, qui sont pourtant de structure très proche.

En effet, dans le cas des porphyrines, Yeh, Diau et coll. ont récemment décrit toute une série de porphyrines de type « push-pull ».^[3,38,39] Les chromophores **YD20** et **YD2-o-C8**, représentés *Figure II.18*, ont notamment permis d'atteindre des rendements de conversion de 8,1 et 11,9 %, respectivement, sous AM 1.5G. Il est important de noter que dans l'étude concernant le chromophore **YD2-o-C8**, l'électrolyte utilisé était basé sur le couple redox $\text{Co}^{\text{II/III}}$, de plus fort potentiel d'oxydation que le couple classiquement utilisé I^-/I_3^- , et permettant ainsi d'atteindre un V_{CO} très élevé de 965 mV.

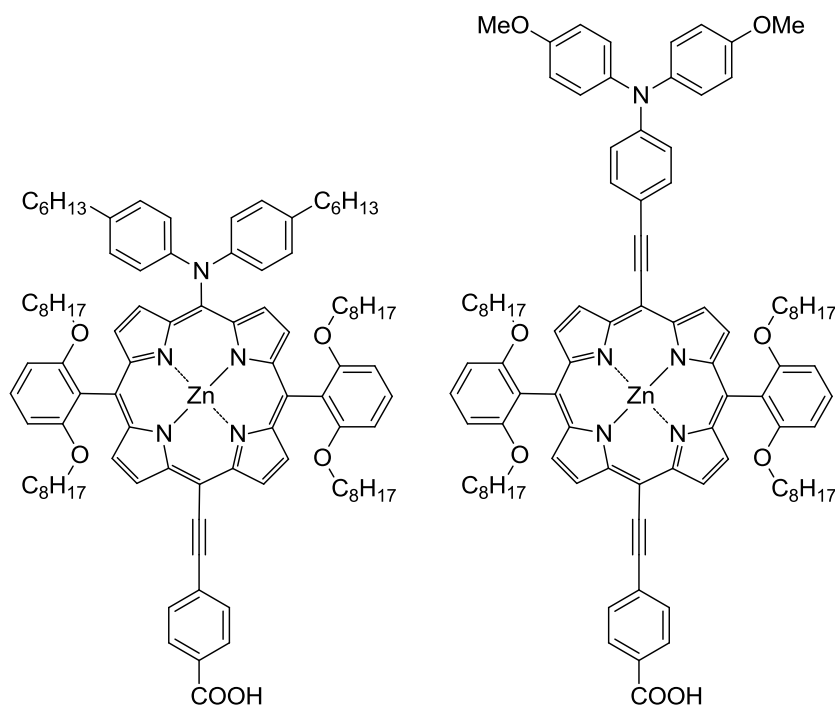


Figure II.18 : Structures des chromophores YD2-*o*-C8 (gauche) et YD20 (droite)

Enfin, concernant les porphyrines, des structures de type antenne ont également été développées dans le but d'augmenter au maximum la réponse spectrale des chromophores proposés et ainsi leur conférer un caractère panchromatique.^[40,41] En effet, des chromophores de type antenne, ou plus simplement des dyades, sont généralement proposées afin de combiner les propriétés optiques de différents chromophores, ou de chromophores identiques, en un seul et même chromophore.^[6,42,43] Ainsi, Odobel et coll. ont proposé en 2012 le chromophore **D+A1**, représenté *Figure II.19*.

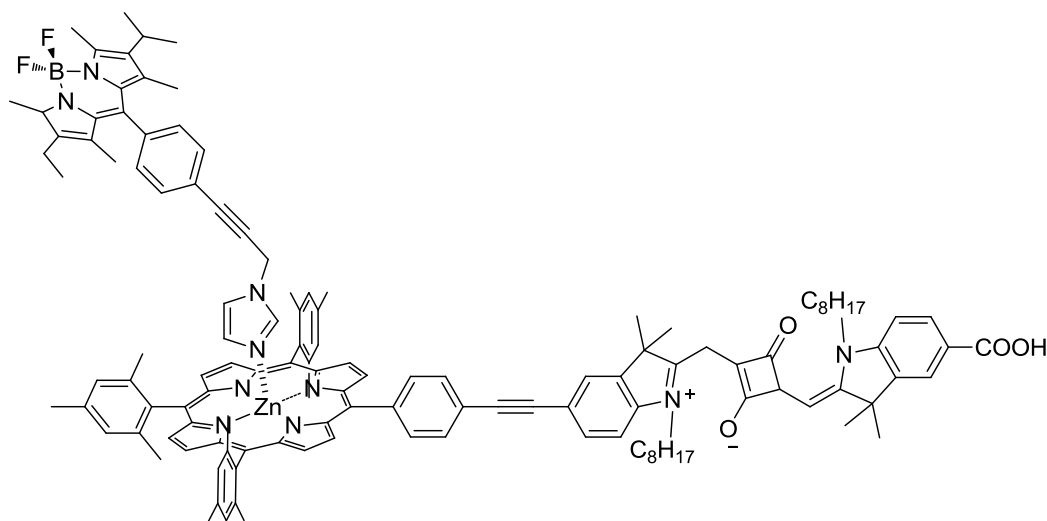


Figure II.19 : Structure du chromophore D+A1

Ce chromophore combine ainsi un colorant de type porphyrine (**D**) possédant un motif squaraine dans son espaceur π -conjugué et un colorant antenne de type borondipyrrométhène (**A1**). Le spectre d'absorption du colorant **D** présente une large bande entre 600 et 700 nm tandis que le chromophore de type antenne **D+A1** présente une bande d'absorption supplémentaire entre 500 et 550 nm et couvre alors la totalité du spectre visible. Un rendement global de conversion de 3,9 % a ainsi été obtenu pour une DSC utilisant **D+A1**, contre 3,6 % pour une cellule employant le colorant **D** simple. Cette augmentation du rendement de conversion est notamment due à une valeur du J_{CC} augmentant de $0,4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, engendrée par le caractère panchromatique du colorant antenne **D+A1**.

Coumarines

Les chromophores de type coumarine, comme le **C343** proposé en 1996 par McLendon et coll. (*Figure II.20*), ont très vite été considérés comme d'excellents candidats pour une utilisation en DSC. Ils présentent en effet une très bonne efficacité d'injection de charges dans le semi-conducteur sur lequel ils sont greffés.^[44] Le rendement global de conversion atteint pour une DSC utilisant le **C343** comme sensibilisateur, reste cependant très faible (< 1 %) comparé aux rendements déjà atteints à l'époque. Ces faibles performances photovoltaïques ont été imputées notamment à une trop faible absorption de la lumière dans le domaine du visible.

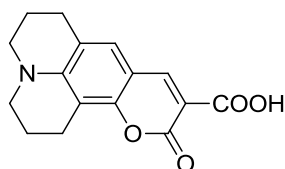


Figure II.20 : Structure du chromophore C343

Afin d'augmenter la réponse spectrale de ce type de chromophores, Hara et coll. ont proposé une série de chromophores à base de coumarines présentant une extension de la conjugaison de la molécule, induisant un déplacement bathochrome du maximum d'absorption (davantage décalé dans le visible).^[45,46,47] L'ajout d'une chaîne π -conjuguée, mais également du groupement cyano, électro-attracteur, au niveau de la fonction d'accroche acide carboxylique de ces chromophores, leur confère une structure « push-pull » favorable à l'obtention de meilleurs rendements de conversion.

L'ensemble des études menées par Hara et coll. ont permis de déterminer que l'utilisation des motifs thiophènes pour constituer l'espaceur π -conjugué était préférable à une simple chaîne carbonée insaturée (-C=C-C=C-) du point de vue de la stabilité du colorant et de la réponse spectrale. Ainsi, le chromophore **NKX-2677** (Figure II.21), dont l'espaceur π -conjugué est constitué de deux motifs thiophènes, présente une absorption forte dans le visible ($\epsilon = 64\,300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 510 nm), pour un rendement global de conversion de 7,7 % en DSC, et une bonne stabilité photochimique.^[47]

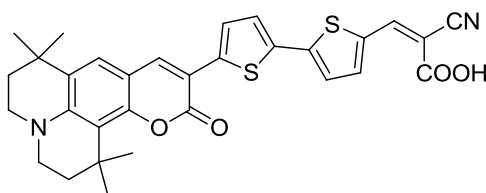


Figure II.21 : Structure du chromophore **NKX-2677**

Plus tard, Hara, Wang et coll. ont étudié l'effet que pouvait apporter l'élongation de la chaîne π -conjuguée du chromophore **NKX-2677** en ajoutant une double liaison C=C, soit entre les thiophènes, soit avant mais associée à un groupement électro-attracteur cyano.^[48,49] Les chromophores **NKX-2700** et **NKX-2883** (Figure II.22) ont ainsi permis d'atteindre des rendements de conversion de 8,2 et 7,6 %, respectivement. Dans le cas du **NKX-2700**, le léger déplacement bathochrome observé, accompagné d'une augmentation de l' ϵ ($70\,000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 525 nm), explique le gain en termes de rendement. Concernant le **NKX-2883**, l'ajout d'un deuxième groupement cyano en début d'espaceur π -conjugué avait pour but de diminuer le gap entre la HOMO et la LUMO du chromophore et ainsi générer également un déplacement bathochrome du maximum d'absorption. Il s'est avéré que l'ajout du deuxième groupement cyano a non seulement eu les effets escomptés ($\epsilon = 97\,400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 552 nm), mais a également permis d'obtenir une très bonne stabilité photochimique : la première DSC stable dans le temps a ainsi été produite et présentait un rendement de conversion de 6,0 %, stable sous simulateur solaire pendant 1000 h, en utilisant un électrolyte non-volatile. Le rendement de conversion plus faible obtenu pour **NKX-2883** dans le cas d'une DSC à électrolyte liquide volatile, est manifestement dû à une valeur de V_{CO} légèrement inférieure à celle du **NKX-2700**.

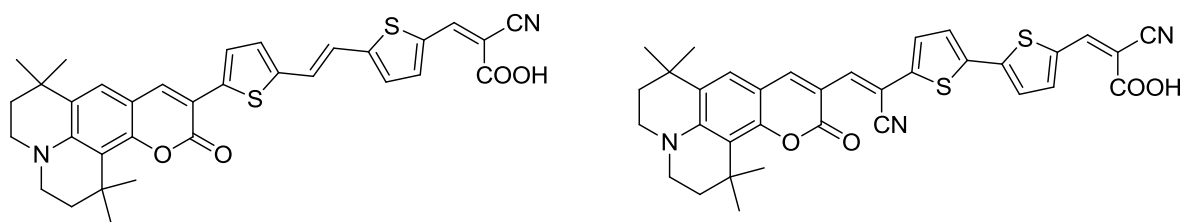


Figure II.22 : Structure des chromophores NKX-2700 (gauche) et NKX-2883 (droite)

Plus récemment Yu, Liu et coll. ont proposé une structure de type « push-pull » à double-donneur (2D- π -A) basée sur des motifs donneurs coumarine + fluorène ou coumarine + carbazole.^[50] Cette structure était supposée encore une fois déplacer le maximum d'absorption vers les plus hautes longueurs d'onde, mais aussi assurer une meilleure photostabilité comparée à une structure D- π -A linéaire classique. Les chromophores **MS-F** et **MS-C**, représentés *Figure II.23*, ont cependant permis d'atteindre des rendements de conversion de seulement 4,0 et 5,5 % respectivement.

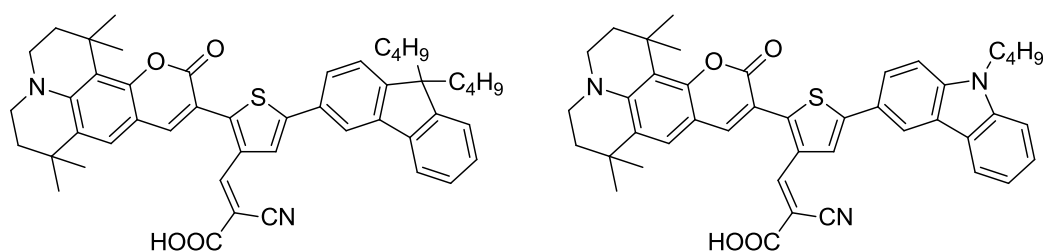


Figure II.23 : Structure des chromophores MS-F (gauche) et MS-C (droite)

Indolines

Uchida, Horiuchi et coll. ont décrit en 2003 l'une des premières indolines utilisées en DSC (**Ind 1**, *Figure II.24*).^[51] Cette famille de chromophores s'est très vite montrée attractive du fait de la facilité de préparation des colorants, de leurs ϵ élevés et de leurs performances photovoltaïques prometteuses. Le chromophore **Ind 1**, présente un rendement global de conversion de 6,1 % pour un ϵ de 55 800 L.mol⁻¹.cm⁻¹ à 491 nm. Cependant, il a été observé dans cette étude que les indolines présentaient une instabilité face à la tert-butylpyridine (t-BP) contenue dans l'électrolyte, le V_{CO} obtenu avec un électrolyte sans t-BP (604 mV) est donc inférieur à celui qui aurait pu être obtenu pour un électrolyte contenant cet additif, comme c'est généralement le cas.

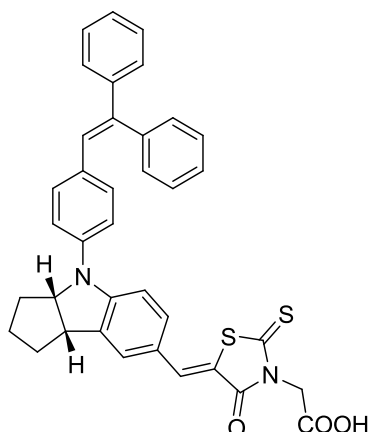


Figure II.24 : Structure du chromophore Ind 1

Uchida et coll. ont par la suite désiré augmenter la réponse spectrale du chromophore **Ind 1** en ajoutant un second motif rhodanine au niveau de la partie électro-attractrice.^[52] Le chromophore **D149** proposé (Figure II.25), présente ainsi un rendement globale de conversion de 8,0 % pour un ϵ de 68 700 L.mol⁻¹.cm⁻¹ à 526 nm. Plus tard, une optimisation de l'épaisseur du film de TiO₂ a encore permis d'améliorer le rendement de conversion pour ce même chromophore, le portant à 9,0 %.^[53]

Par la suite, Ito et coll. ont ajouté une chaîne alkyle plus longue au niveau du deuxième motif rhodanine dans le but de diminuer les phénomènes d'agrégation.^[54] Le chromophore **D205** ainsi obtenu (Figure II.25), présente un V_{CO} supérieur à son homologue **D149** (710 mV contre 644 mV respectivement) et a permis d'atteindre un rendement global de conversion de 9,5 %, ce qui constitue actuellement le record pour la famille des indolines.

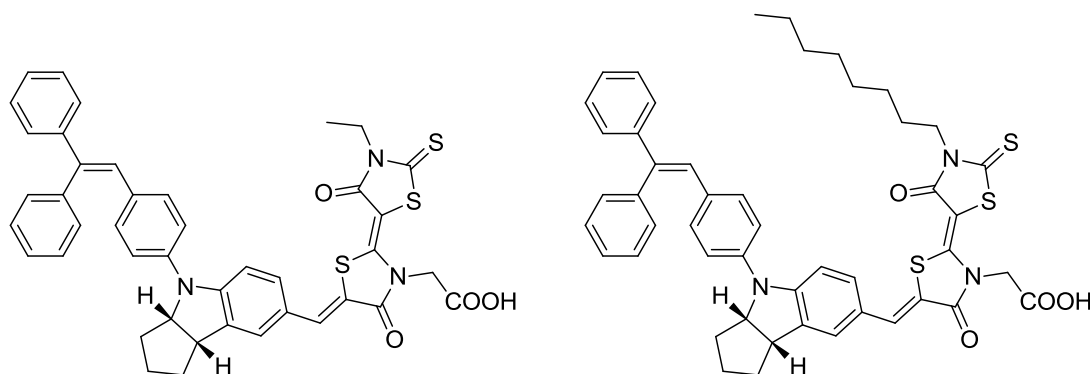


Figure II.25 : Structure des chromophores D149 (gauche) et D205 (droite)

L'un des problèmes récurrents rencontrés avec les chromophores de type indoline se trouve être la désorption du chromophore au cours du temps.^[55,56] Wang et coll. ont proposé

une stratégie consistant à développer des chromophores de structure « push-pull » D-A- π -A, supposée plus stable qu'une structure « push-pull » classique D- π -A.^[57,58] Des rendements de conversion de 8,7% et 8,0 % ont ainsi été atteints avec les colorants **WS-2** et **WS-5** (Figure II.26) respectivement. La présence de la chaîne alkyle du **WS-5** permet d'améliorer la stabilité du chromophore, notamment face à d'éventuelles traces d'eau contenues dans l'électrolyte (hydrophobie accrue du chromophore), mais aussi de diminuer les recombinaisons de charges et donc d'améliorer le V_{CO} de la DSC. Une DSC utilisant le chromophore **WS-5** possède ainsi un V_{CO} de 780 mV, contre 615 mV dans le cas du **WS-2**. Néanmoins, le rendement de conversion plus faible obtenu pour **WS-5** peut être imputé à une légère perte en J_{CC} , vraisemblablement due à un déplacement hypsochrome du maximum d'absorption (496 nm pour **WS-5** contre 533 nm pour **WS-2**)

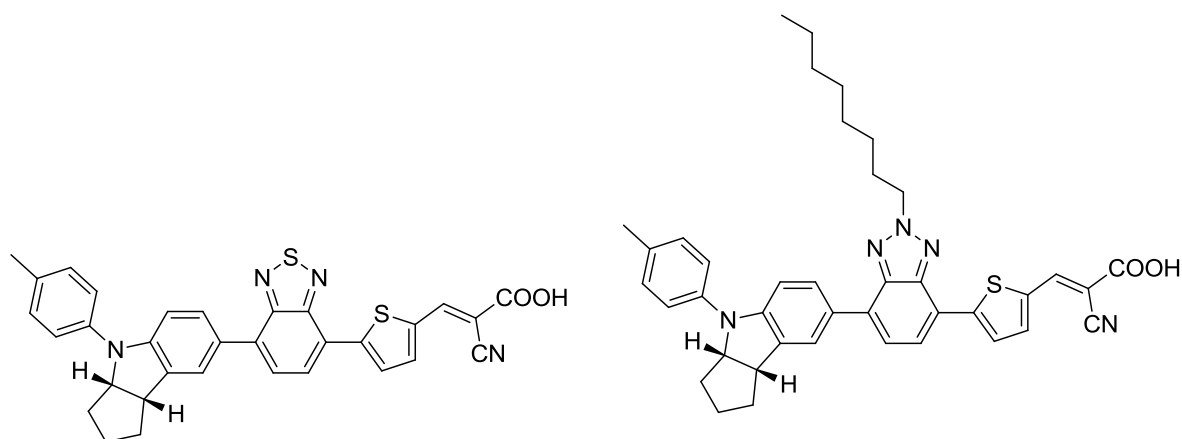


Figure II.26 : Structure des chromophores **WS-2** (gauche) et **WS-5** (droite)

Toujours dans le but de diminuer les recombinaisons électroniques, Xue, Liang et coll. ont développé en 2013 un nouveau chromophore de type indoline, le **XS41** (Figure II.27),^[59] comportant sur l'azote un motif fluorène encombrant. Associé à un co-adsorbant de type triphénylamine spécialement développé pour cette étude (**TC2**, représenté Figure II.27), le **XS41** a permis d'atteindre un rendement global de conversion de 8,2 %, pour un V_{CO} de 770 mV. Cette valeur élevée de la tension de court-circuit montre que les recombinaisons électroniques ont été efficacement réduites.

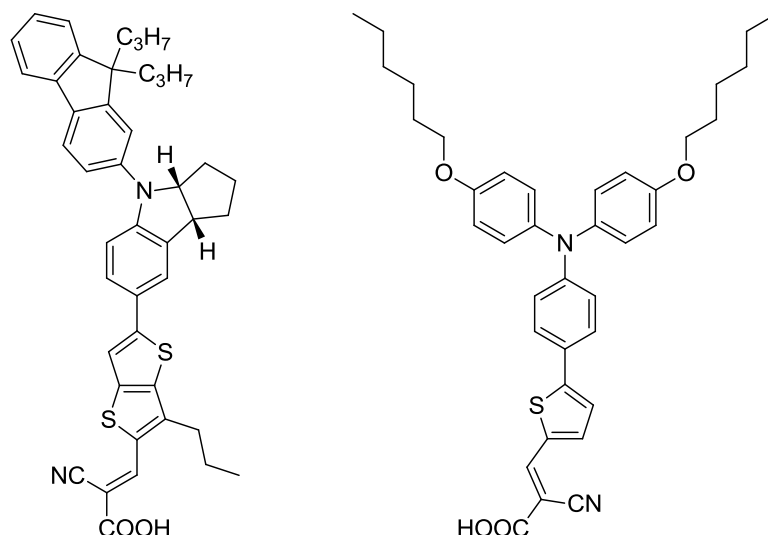


Figure II.27 : Structures du chromophore XS41 (gauche) et du coadsorbant TC2 associé (droite)

Contrairement à l'acide chénodésoxycholique (CHENO ou CDCA) classiquement utilisé, le coadsorbant **TC2**, employé lors de cette dernière étude, ne se contente pas de diminuer les interactions entre chromophores, il est lui-même un colorant permettant de convertir une partie de la lumière incidente. Le **TC2** est en effet un chromophore de type triphénylamine qui fait partie, tout comme les indolines, de la famille des arylamines.

Les dérivés de type arylamine sont des composés électro-donneurs bien connus et communément employés dans le domaine de l'électronique organique (OLEDs, transistors organiques, ...).^[4c] Leurs excellentes propriétés opto-électroniques en font également d'excellents candidats pour une utilisation en DSC,^[60] comme nous allons l'illustrer dans la section suivante.

II.2.2. Les arylamines

La famille des arylamines regroupe les chromophores de type triphénylamine (TPA), TPA substituée, triarylamine, N,N-dialkylaniline, tetrahydroquinoline, phenothiazine (PTZ)/phenoxazine (POZ) et carbazole.^[61]

Nous détaillerons ici principalement l'évolution des chromophores de type triphényl/triarylamine et carbazole : familles de chromophores sur lesquelles nous avons été amenés à travailler.

Triphényl/triarylamines

Yanagida et coll. sont les premiers à avoir introduit le motif TPA en tant que donneur d'électrons dans un chromophore organique pour DSC, en 2004.^[62] Les chromophores **1** et **2**, représentés *Figure II.28*, ont permis d'atteindre des rendements de conversion de 3,3 % et 5,3 % respectivement. Le meilleur rendement, obtenu pour le chromophore **2**, peut être expliqué par l'allongement de la chaîne π -conjuguée, engendrant un déplacement du maximum d'absorption vers les plus hautes longueurs d'onde ($\lambda_{\text{max}} = 417$ nm pour **2** contre $\lambda_{\text{max}} = 386$ nm pour **1**), ayant pour effet d'augmenter le photocourant généré.

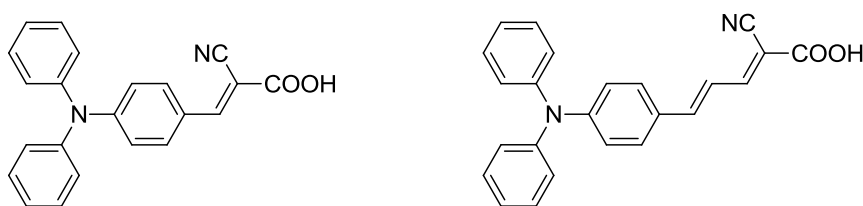


Figure II.28 : Structure des chromophores **1** (gauche) et **2** (droite)

Toujours dans l'optique d'augmenter la longueur de la chaîne π -conjuguée, Sun, Wang, Yang et coll. ont étudié l'effet que peut avoir l'ajout d'une triple liaison dans l'espaceur π d'un chromophore, à l'instar de motifs vinyle, thiophényle ou phényle étudiés classiquement.^[63] La comparaison des propriétés optiques, électroniques et photovoltaïques des chromophores **3** et **4** (*Figure II.29*) avec leurs homologues sans triple liaison, n'a cependant pas réellement permis de démontrer un effet positif de l'ajout d'une triple liaison dans la chaîne π -conjuguée de ces colorants.

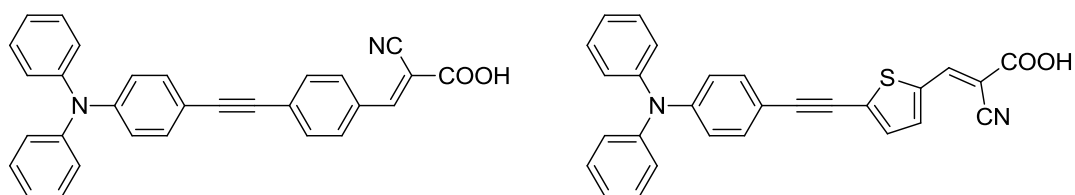


Figure II.29 : Structure des chromophores **3** (gauche) et **4** (droite)

De nombreux travaux ont néanmoins porté sur l'optimisation de l'espaceur π -conjugué de ces chromophores de type TPA. Ainsi, Yang, Hagfeldt, Sun et coll., mais également Park, Kim et coll., ont par exemple développé différents chromophores de type TPA intégrant un groupement phénylène substitué.^[64,65,66] Il s'est avéré que l'utilisation de substituants électro-attracteurs (Br, Cl, CN) sur le groupement phénylène de l'espaceur π -conjugué assurait,

comme recherché, le déplacement bathochrome du λ_{\max} d'absorption des chromophores. Cependant, de tels groupements engendraient une diminution de la force d'injection électronique de la LUMO du colorant vers la bande de conduction du TiO_2 , néfaste à l'obtention de rendements de conversion élevés. En revanche, le chromophore **5**, représenté *Figure II.30*, qui présente des substituants électro-donneurs de type méthoxy, a permis d'atteindre un rendement global de conversion de 6,5 %.

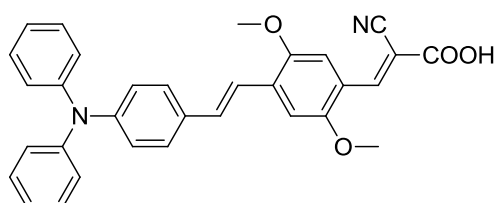


Figure II.30 : Structure du chromophore **5**

Hagfeldt, Sun et coll. ont mené des recherches sur l'ajout de groupements thiophènes,^[67] ces derniers ayant déjà démontré qu'il permettait d'étendre efficacement la conjugaison du système π du colorant, produisant ainsi un effet bathochrome, tout en assurant une bonne stabilité photochimique.^[47] Les chromophores proposés dans cette étude, et dont les structures sont décrites *Figure II.31*, ont permis d'obtenir les réponses spectrales souhaitées ($373 \text{ nm} \leq \lambda_{\max} \leq 463 \text{ nm}$ et $36\,000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1} \leq \epsilon_{\max} \leq 62\,000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), mais n'ont pas permis d'atteindre des rendements de conversion très élevés ($\leq 3\%$), expliqués par de forts taux de recombinaison électronique entre les chromophores et l'électrolyte, liés notamment à la longueur de l'espaceur π -conjugué trop importante dans certain cas.

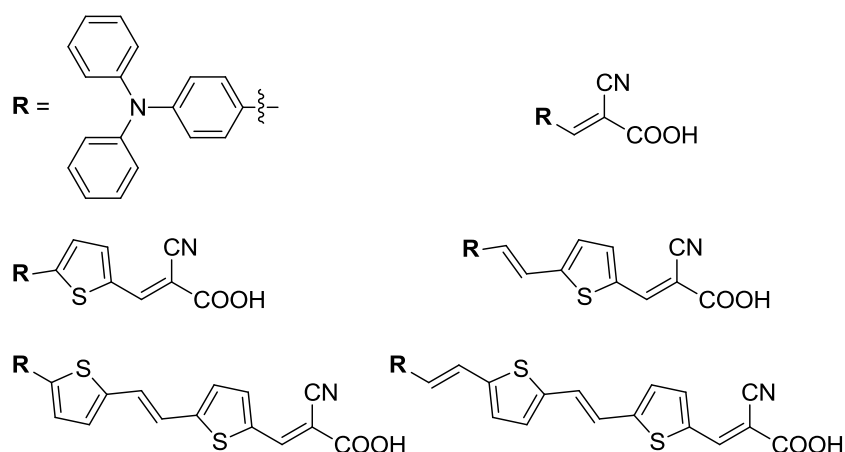


Figure II.31 : Structure des chromophores développés par Hagfeldt, Sun et coll.

Parallèlement, Chi, Chou et coll. ont également imaginé et synthétisé des chromophores contenant des dérivés du thiophène, comme le 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) ou le 3,4-bis[2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy]thiophène (BMEET).^[68] Le colorant **6**, représenté *Figure II.32* et contenant un groupement EDOT dans l'espaceur π -conjugué, a ainsi permis d'atteindre un rendement de conversion de 7,3 %, supérieur à celui de son homologue contenant un motif thiophène simple (5,2 %). Cette amélioration du rendement global de conversion pour le chromophore **6** peut être expliquée par une plage d'absorption plus large, mais aussi probablement par une meilleure séparation de charges lors de l'excitation du chromophore.

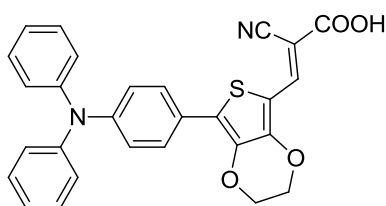


Figure II.32 : Structure du chromophore **6**

Mori, Yamashita et coll. ont quant à eux développé des chromophores à chaînes alkyles encombrantes dans le but de réduire les phénomènes de recombinaison électronique entre chromophores et à l'interface chromophore/électrolyte. La réduction de ces phénomènes de recombinaison permettrait dès lors d'augmenter la durée de vie des électrons photogénérés et finalement d'améliorer le V_{CO} des DSCs.^[69] Le chromophore **7** (*Figure II.33*) présente ainsi un V_{CO} supérieur à son homologue sans chaîne alkyle et un rendement global de conversion également supérieur : 720 mV et 6,3 %, contre 610 mV et 5,4 %, respectivement.^[70]

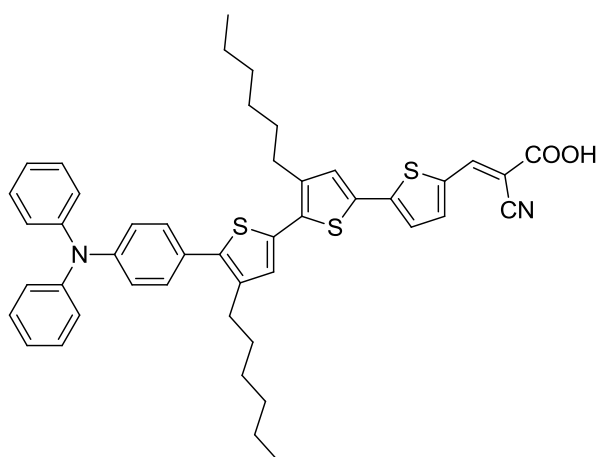


Figure II.33 : Structure du chromophore **7**

D'autres groupes ont également mené des recherches similaires en étudiant l'effet que pouvait avoir l'ajout de chaînes alkyles au niveau des motifs constituant l'espaceur π -conjugué, ou des phényles de la partie donneuse d'électrons TPA.^[71,72,73] Il s'est avéré qu'en règle générale, l'utilisation de motifs thiophènes stériquement encombrés avait pour effet de prévenir les phénomènes d'agrégation entre chromophores, permettant éventuellement de s'affranchir du co-adsorbant habituellement utilisé pour limiter ces agrégations. Les chromophores **8** et **9**, représentés *Figure II.34*, ont ainsi permis d'atteindre des rendements de conversion de 7,2 % et 6,3 %, respectivement, sans utilisation de co-adsorbant, et avec des V_{CO} relativement élevés (> 700 mV).^[72]

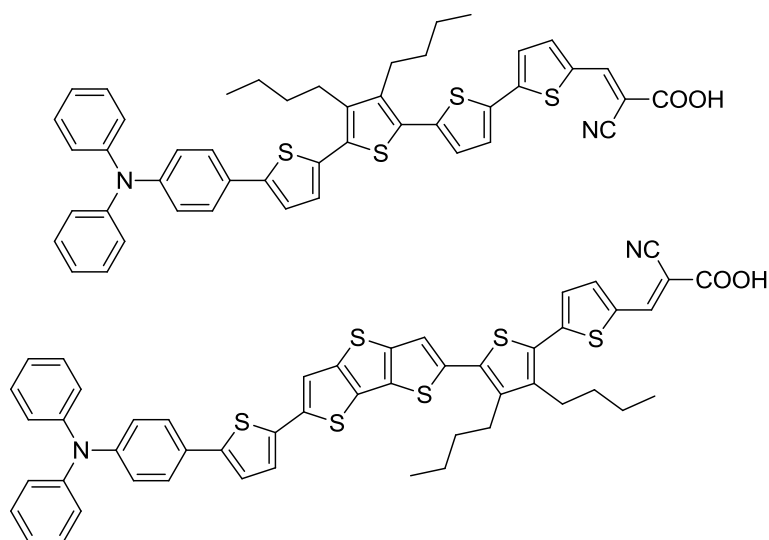


Figure II.34 : Structure des chromophores 8 (haut) et 9 (bas)

L'emploi de longues chaînes alkyles hydrophobes, au niveau des groupements phényles de la partie donneuse d'électrons du colorant, s'est quant à lui avéré favorable à la stabilité du dispositif, notamment en réduisant les risques de désorption engendrés par la présence de traces d'eau dans l'électrolyte.^[73] Le chromophore **10**, représenté *Figure II.35*, a ainsi pu permettre d'atteindre un rendement global de conversion de 7,1 % stable (1000 h sous illumination AM 1.5G) dans un dispositif dit quasi-solide, utilisant un électrolyte de type gel.

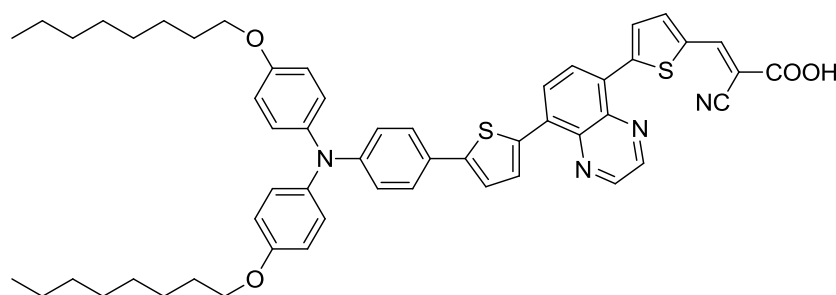


Figure II.35 : Structure du chromophore 10

D'autre part, en utilisant un électrolyte liquide classique, le chromophore **10** a permis d'atteindre un rendement parmi les plus élevés des chromophores organiques de type « push-pull » à base de TPA, de 8,3 %.^[73] Il constitue ainsi un exemple illustrant l'intérêt que peut représenter une modification du groupement donneur TPA. Du fait de sa symétrie, le motif TPA peut en effet être modulé afin d'obtenir les qualifications requises pour correspondre au groupement donneur idéal : à savoir un caractère électro-donneur fort lié à une structure tridimensionnelle permettant de réduire les recombinaisons électroniques et les phénomènes d'agrégation intermoléculaire.

L'ajout de longues chaînes alkyles en tant que substituants sur la TPA, comme pour le chromophore **10**, a également montré qu'il permettait d'améliorer la stabilité des DSCs en réduisant les risques de désorption du chromophore. De surcroît, l'utilisation d'une chaîne alkoxy améliore le caractère donneur de la TPA et permet donc d'augmenter la capacité du chromophore à absorber la lumière. Wang et coll ont décrit une famille complète de chromophores de type TPA substituée par des groupements méthoxy, hexyloxy ou encore (2-éthylhexyl)oxy.^[74a-i] Les différentes études menées se concentraient essentiellement sur la modification de l'espaceur π -conjugué par différents dérivés du thiophène, substitués ou non par des chaînes alkyles encombrantes. Leurs objectifs étaient entre autres d'augmenter le coefficient d'extinction molaire des chromophores, de supprimer les phénomènes d'agrégation, ou encore d'optimiser leur potentiel redox en modulant le niveau d'énergie de la HOMO. Le chromophore **11**, représenté *Figure II.36*, a permis d'atteindre l'un des plus hauts rendements de conversion en DSC pour les composés de type TPA (10,3 %).^[74g]

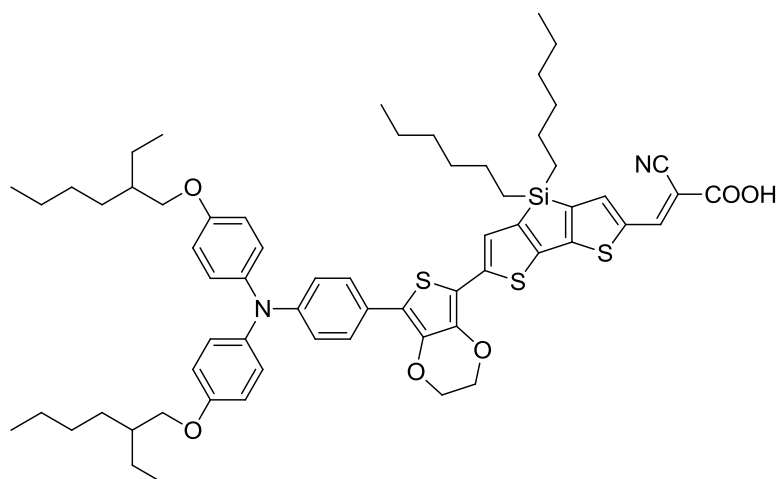


Figure II.36 : Structure du chromophore 11

Dans ce même but d'améliorer les caractéristiques des chromophores à base de TPA, Tian et coll. ont développé une série de colorants « push-pull » basés cette fois sur une structure de type « antenne » D-D- π -A, consistant à ajouter deux groupements donneurs supplémentaires sur les phényles de la tête donneuse TPA.^[75,76,77] Cette configuration D-D- π -A a permis d'obtenir des performances supérieures à celles obtenues pour une structure correspondante de type D- π -A, notamment en termes d'absorption (coefficient d'extinction molaire accru et déplacement bathochrome du λ_{\max}) et de stabilité thermique des chromophores. Le colorant **12**, représenté Figure II.37, a ainsi permis d'obtenir un rendement de conversion de 6,0 % en DSC, avec des groupements carbazoles au niveau de la partie donneuse d'électrons (contre 5,8 % obtenus pour le chromophore TPA simple correspondant).^[75]

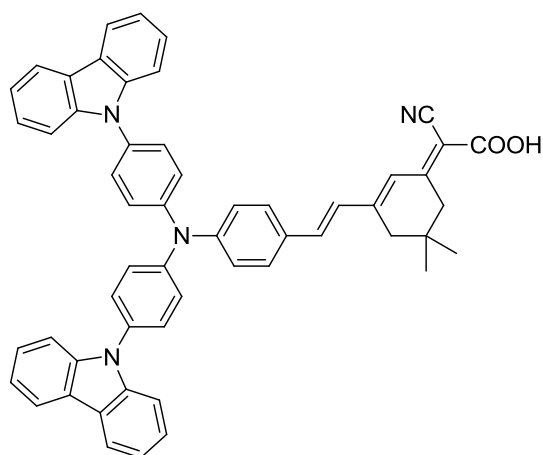


Figure II.37 : Structure du chromophore 12

Parallèlement, des chromophores correspondant de façon plus générale à des triarylamines ont été développés. Ils présentent d'autres motifs aromatiques comme par exemple des fluorènes ou des naphthalènes.

Ko et coll. ont été parmi les premiers à développer des chromophores de type triarylamines à base de fluorène.^[78a-m] De manière générale, le motif électro-donneur bisfluoréneaniline (BFA) de ces chromophores assure une bonne résistance à la photodégradation et à la chaleur comparé aux arylamines simples comme les TPA. De plus, la structure tridimensionnelle du BFA permet de supprimer les phénomènes d'agrégation en défavorisant les empilements inter-moléculaires. En 2006, le chromophore **13** (Figure II.38) a ainsi été proposé et a permis d'atteindre un rendement global de conversion de 8,0 % en DSC à électrolyte liquide.^[78a] Le V_{CO} relativement élevé obtenu pour ce colorant (760 mV) témoigne de l'efficacité de la structure du BFA à limiter les phénomènes d'agrégation. De plus, des essais en DSC « quasi-solide » à électrolyte de type gel, ont démontré la stabilité thermique et photochimique du colorant, les cellules solaires testées gardant 80 % de leur efficacité initiale après 1200 h sous simulateur solaire à une température de 60°C.

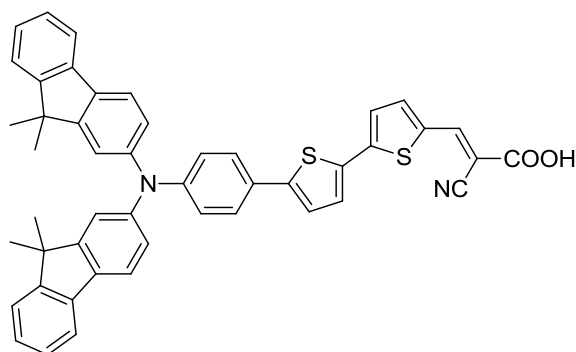


Figure II.38 : Structure du chromophore 13

Dans cette étude, un homologue du chromophore **13**, mais ne possédant qu'un seul motif thiophène dans la chaîne π -conjuguée, n'a permis d'atteindre quant à lui qu'un rendement global de conversion de 7,2 %. L'efficacité plus élevée, liée à une valeur du J_{CC} plus grande, obtenue dans le cas du chromophore **13** démontre l'effet bénéfique de l'ajout de plusieurs motifs thiophènes sur le photocourant, du fait de l'augmentation de la réponse spectrale dans le rouge.

Plus tard, le même groupe de recherche a développé cette idée d'augmenter la réponse spectrale du chromophore en ajoutant dans l'espaceur π -conjugué des motifs thiénothiophènes. Le chromophore **14** (Figure II.39) possède également plusieurs chaînes

aliphatiques permettant de maintenir la planéité de l'espaceur et ainsi d'assurer une bonne conjugaison électronique sur toute sa longueur. Ces chaînes hexyles permettent aussi d'augmenter le caractère hydrophobe du chromophore et assurent une meilleure stabilité de la cellule. Un rendement de conversion de 9,1 % a ainsi été atteint avec ce colorant, présentant un profil IPCE supérieur à 80 % de 400 à 640 nm.^[78j] Des tests de durée de vie des DSCs, utilisant le chromophore **14** avec un électrolyte de type liquide ionique, ont également montré une excellente stabilité du dispositif sous illumination pendant 1000 h à 60°C.

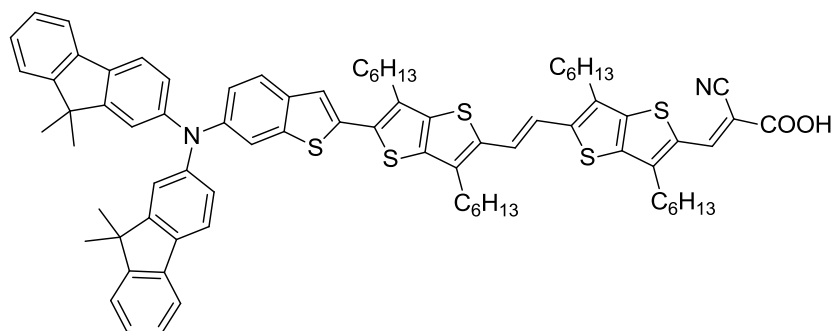


Figure II.39 : Structure du chromophore 14

Parallèlement des chromophores intégrant un motif benzothiadiazole dit à « faible bande interdite » (« low-band gap ») ont été développés. L'utilisation d'un tel motif avait pour but encore une fois d'augmenter la réponse spectrale dans le domaine du rouge et ainsi d'obtenir des photocourants plus élevés. Le chromophore **15** (Figure II.40) présente un profil IPCE large s'étendant jusqu'à 700 nm pour un J_{CC} de 15 mA.cm⁻², correspondant à un rendement global de conversion, en DSC à électrolyte liquide, de 8,2 %.^[79]

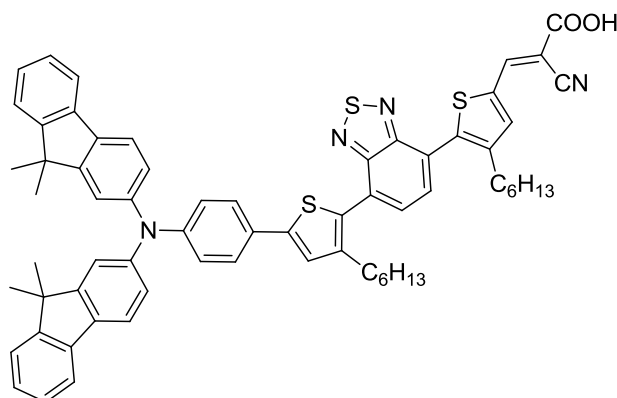


Figure II.40 : Structure du chromophore 15

Enfin, de manière à obtenir un chromophore de type triarylamine à base de fluorène ayant une réponse panchromatique, l'ajout d'un motif squaraine asymétrique au sein de l'espaceur π -conjugué a été proposé.^[80,81] Ko et coll. ont ainsi proposé le chromophore **16** (Figure II.41) présentant une forte absorption dans le domaine du proche-IR ($\epsilon = 93\,400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 669 nm). Ce chromophore a permis d'atteindre un rendement de conversion de 6,3 % en DSC, efficacité relativement élevée pour une cellule absorbant dans cette gamme de longueurs d'onde.^[81]

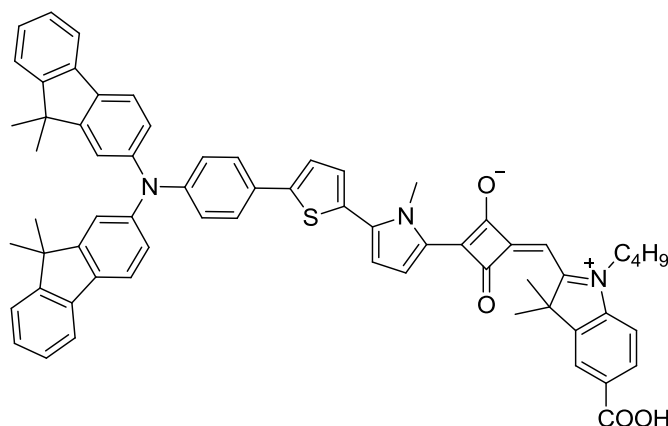


Figure II.41 : Structure du chromophore 16

Chow et coll. ont quant à eux développé une série de colorants basés sur un groupement donneur d'électron N,N-diphénylnaphtalène-1-amine.^[82] Le chromophore **17** (Figure II.42), basé sur ce motif donneur, présente des performances photovoltaïques supérieures à celles obtenues pour le chromophore de type TPA correspondant. Un rendement global de conversion de 7,1 % a ainsi été atteint pour le colorant **17**, contre 5,3 % pour son homologue TPA. Cette hausse des performances peut en partie être expliquée par une absorbance accrue, ainsi que, comme le suggère les auteurs, par le caractère encombrant du motif naphtalène qui permet certainement de diminuer les phénomènes d'aggrégation.

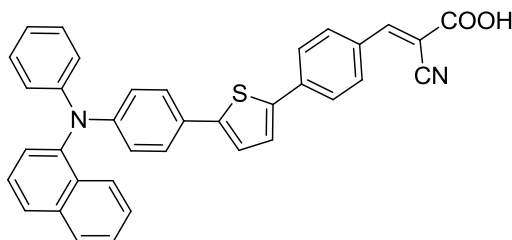


Figure II.42 : Structure du chromophore 17

Une série de chromophores de type triarylamine a également été développée au sein de notre groupe (Figure II.43).^[83] Le but était d'étudier la relation entre la position des groupements naphtyles et la réponse spectrale du chromophore, les niveaux d'énergie de leurs orbitales frontières HOMO / LUMO et de comparer leurs propriétés photovoltaïques avec celles obtenues pour leur homologue de type TPA simple ayant le même espaceur π -conjugué, le **C212** développé par Wang et coll.^[84] Il s'est avéré que la présence du motif naphtyle au sein de l'espaceur π -conjugué permet d'augmenter à la fois le coefficient d'extinction molaire du chromophore, mais également la durée de vie des électrons photogénérés. Le chromophore **18**, présentant un ϵ_{\max} de 42 700 L.mol⁻¹.cm⁻¹ (**C212** : ϵ_{\max} = 39 800 L.mol⁻¹.cm⁻¹), a ainsi permis d'atteindre un rendement global de conversion de 6,6 % en DSC.

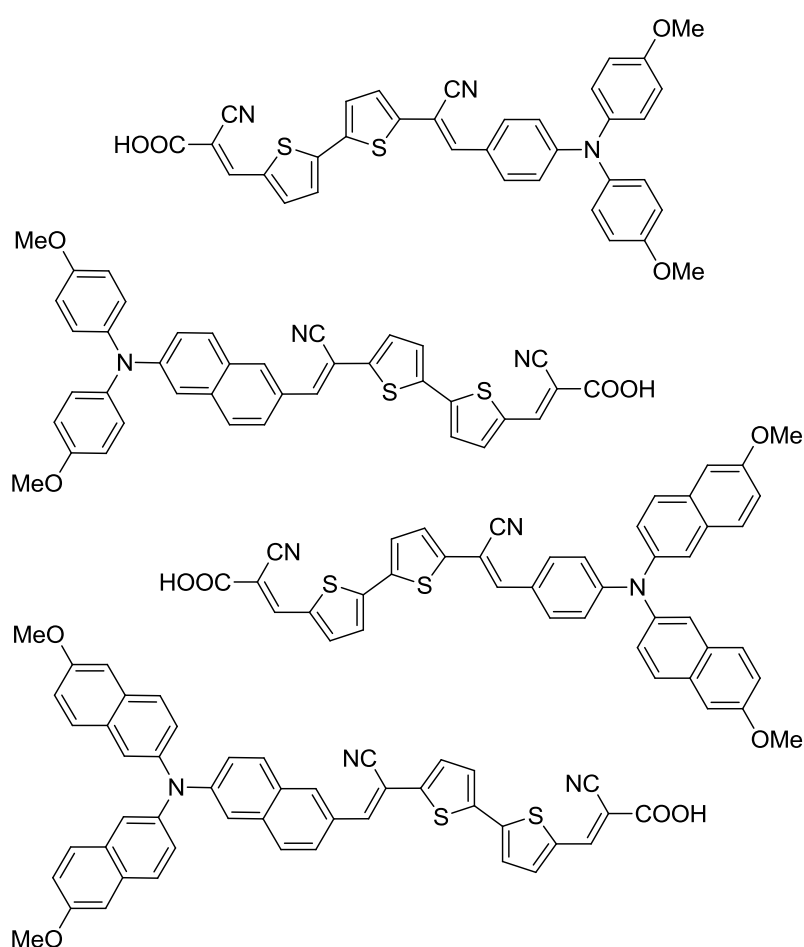


Figure II.43 : Structure des chromophores (de haut en bas) : C212, 18, 19 et 20

Carbazoles :

Le motif carbazole, reconnu comme étant photochimiquement stable,^[77] s'est également avéré être un bon candidat pour constituer la partie donneuse d'électrons de chromophores « push-pull » utilisables en DSC. Koumura, Hara et coll. ont ainsi développé toute une série de chromophores basés sur le motif carbazole.^[85a-e] Leurs études portaient essentiellement sur l'influence de l'ajout de chaînes alkyles sur différents espaceurs π -conjugués de type oligothiophène.

En analysant les données issues des différentes études menées sur ces chromophores, Koumura, Hara et coll. ont abouti à la conclusion que l'ajout de chaînes alkyles sur les unités thiophènes de l'espaceur π -conjugué avait pour effet de limiter l'accès aux ions de l'électrolyte à la surface de TiO_2 . Ceci limitant dès lors les phénomènes de recombinaison électronique à l'interface électrolyte/semi-conducteur, augmentant de ce fait la durée de vie des électrons photogénérés, et finalement le V_{CO} de la cellule solaire. Cependant, ils se sont également aperçus qu'un espaceur π -conjugué trop long (quatre unités thiophènes), bien qu'utile pour augmenter la réponse spectrale du colorant, avait un effet négatif car cela favorisait les phénomènes d'agrégation entre chromophores à la surface du TiO_2 .^[85a]

En prenant en considération ces observations, Koumura, Hara et coll. ont développé le chromophore **21**, représenté *Figure II.44*. La composition de l'espaceur π -conjugué se limite ici à trois motifs thiophènes avec des chaînes alkyles pour éviter l'agrégation des colorants, et un substituant hexyloxyphényle, sur le carbazole, afin d'augmenter la réponse spectrale du chromophore en enrichissant le caractère électro-donneur du carbazole. Un rendement global de conversion de 8,1 % a ainsi été obtenu pour ce chromophore, pour un V_{CO} relativement élevé de 710 mV (confirmant la réduction des phénomènes de recombinaison) et un large profil IPCE s'étendant jusqu'à près de 800 nm.^[85d]

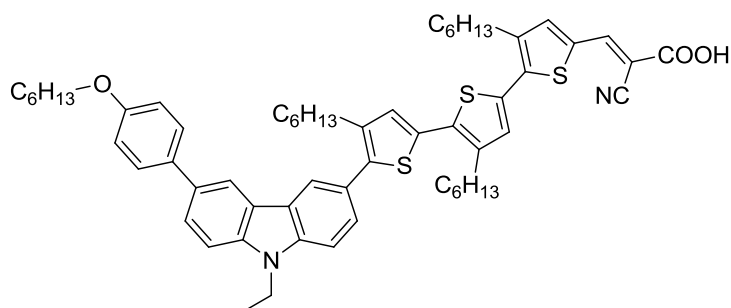


Figure II.44 : Structure du chromophore 21

En 2012, Li, Fang et coll. ont proposé le chromophore **22** (Figure II.45), présentant une structure originale en zigzag, combinée à l'ajout de chaînes alkyles sur les motifs carbazole, afin de limiter à la fois l'agrégation entre chromophores et les phénomènes de recombinaison électronique diminuant habituellement la durée de vie des électrons photogénérés. Un rendement global de conversion de 6,3 % a ainsi été obtenu,^[86] pour un V_{CO} élevé de 796 mV confirmant l'efficacité de la structure du chromophore à limiter les recombinaisons électroniques. Le rendement de conversion atteint pour ce chromophore reste cependant limité par ses propriétés optiques qui ne sont pas optimales : $\epsilon = 34\,400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 444 nm, ce qui reste assez faible au vu de la longueur de la chaîne π -conjuguée, et un profil IPCE ne s'étendant pas au-delà de 650 nm.

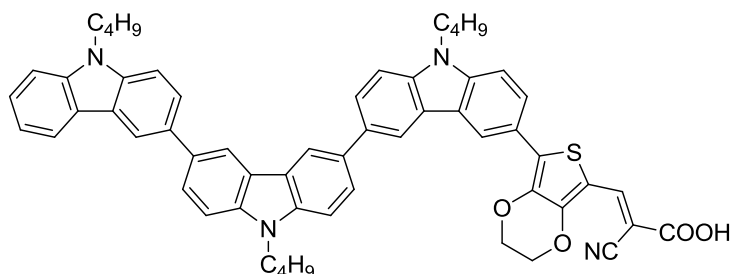


Figure II.45 : Structure du chromophore 22

Parallèlement, des essais d'optimisation structurale des chromophores à base de carbazole ont été menés en tentant de remplacer les chaînes alkyles par des groupements stériquement plus encombrants comme des motifs *tert*-butylbenzène ou encore 9,9-diméthylfluorène.^[87,88,89] Le chromophore **23** (Figure II.46), présentant un groupement donneur d'électrons de type carbazole substitué par un groupement encombrant *tert*-butylphénylène a ainsi montré un rendement global de conversion de 6,7 % en DSC. Dans cette étude, Chow et coll. ont démontré que la présence du substituant *tert*-butylbenzène, augmentait non seulement le caractère donneur du motif carbazole, mais permettait également de limiter les phénomènes d'agrégation inter-moléculaires.^[88]

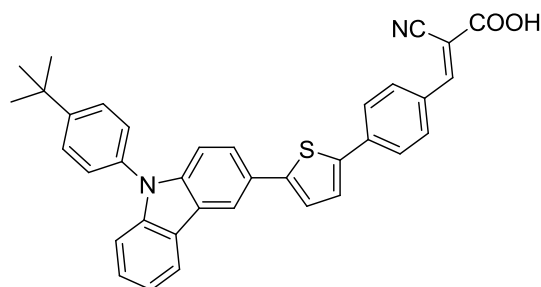


Figure II.46 : Structure du chromophore 23

Sun, Yang et coll. ont également proposé un chromophore présentant des substituants encombrants tert-butyle sur la partie donneuse d'électrons de type carbazole.^[90] Le chromophore **24**, représenté *Figure II.47*, a permis d'obtenir un rendement de conversion de 4,1 %, en DSC utilisant un électrolyte liquide de type I^-/I_3^- .

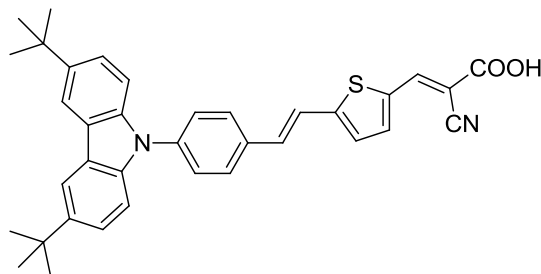


Figure II.47 : Structure du chromophore 24

Cependant, l'étude menée par Sun, Yang et coll. avait comme principal objectif de tester, non pas un nouveau chromophore, d'où la structure relativement simple du chromophore **24**, mais un nouvel électrolyte basé sur le couple redox Br^-/Br_3^- , ayant un potentiel d'oxydation supérieur à celui du couple redox I^-/I_3^- : 1,1 V vs ENH,^[91] contre 0,4 V vs ENH,^[92] respectivement. Ici, l'emploi du motif carbazole n'est pas anodin, ce groupement présente en effet un potentiel d'oxydation élevé, caractéristique nécessaire pour une utilisation en association avec un électrolyte à haut potentiel redox, sachant que pour assurer la régénération du chromophore il faut que le potentiel d'oxydation de ce dernier soit supérieur à celui de l'électrolyte utilisé.

Le V_{CO} maximal théorique de la cellule solaire à colorant étant délimité par le quasi-niveau de Fermi de l'électron dans la bande de conduction de TiO_2 et le potentiel d'oxydation de l'électrolyte utilisé, l'emploi d'un électrolyte à plus fort potentiel d'oxydation permet d'augmenter la valeur théorique du V_{CO} maximal du dispositif, et ainsi d'espérer une augmentation du rendement global de conversion, ce dernier étant directement proportionnel à la valeur du V_{CO} .

Le chromophore **24**, utilisé en association avec un électrolyte de type Br^-/Br_3^- , a ainsi permis d'atteindre un rendement de conversion de 5,2 % (contre 4,1 % avec I^-/I_3^-) et ce grâce à une augmentation de plus de 300 mV de la valeur du V_{CO} , (939 mV avec Br^-/Br_3^- et 621 mV avec I^-/I_3^-).

Avec le même objectif d'augmenter le V_{CO} du dispositif, limité dans la majeure partie des cas par le potentiel redox de l'électrolyte à base d' Γ/I_3^- , d'autres systèmes à potentiels d'oxydation plus élevés ont été proposés en parallèle du développement de chromophores ayant des niveaux d'énergie adéquats, ce que nous illustrons dans la section suivante.

II.3. Les principaux couples redox de l'électrolyte

Tout comme le colorant, l'électrolyte est un élément clé de la cellule solaire à colorant. En effet, une modification du couple redox de l'électrolyte affecte directement la régénération du colorant, la vitesse de diffusion des ions dans l'électrolyte, les phénomènes de recombinaison électronique, ou encore la vitesse de transfert de charges au niveau de la contre-électrode.^[93]

Comme cela a été rappelé précédemment, la grande majorité des recherches portant sur les DSCs consiste en des dispositifs utilisant le couple redox Γ/I_3^- , qui est la référence dans le domaine. Qui plus est, ce médiateur redox a permis d'atteindre les premiers rendements de conversion supérieurs à 10 %.

Le mécanisme complet de régénération du colorant par le couple Γ/I_3^- fait encore débat, mais les premières étapes sont généralement décrites suivant les équations suivantes.^[94]

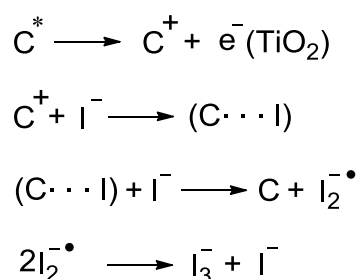


Figure II.48 : Premières étapes de régénération du chromophore (C) par le couple Γ/I_3^-

Comme cela est indiqué dans les équations *Figure II.48*, la régénération de la forme oxydée du colorant conduit à la formation du radical diiodure ($I_2^{\cdot -}$). Le potentiel redox du couple $\Gamma/I_2^{\cdot -}$ doit donc être pris en compte lorsque l'on considère la force motrice de régénération du chromophore qui est alors plus faible si l'on considère ce couple plutôt que le couple Γ/I_3^- , comme illustré sur le diagramme *Figure II.49*.

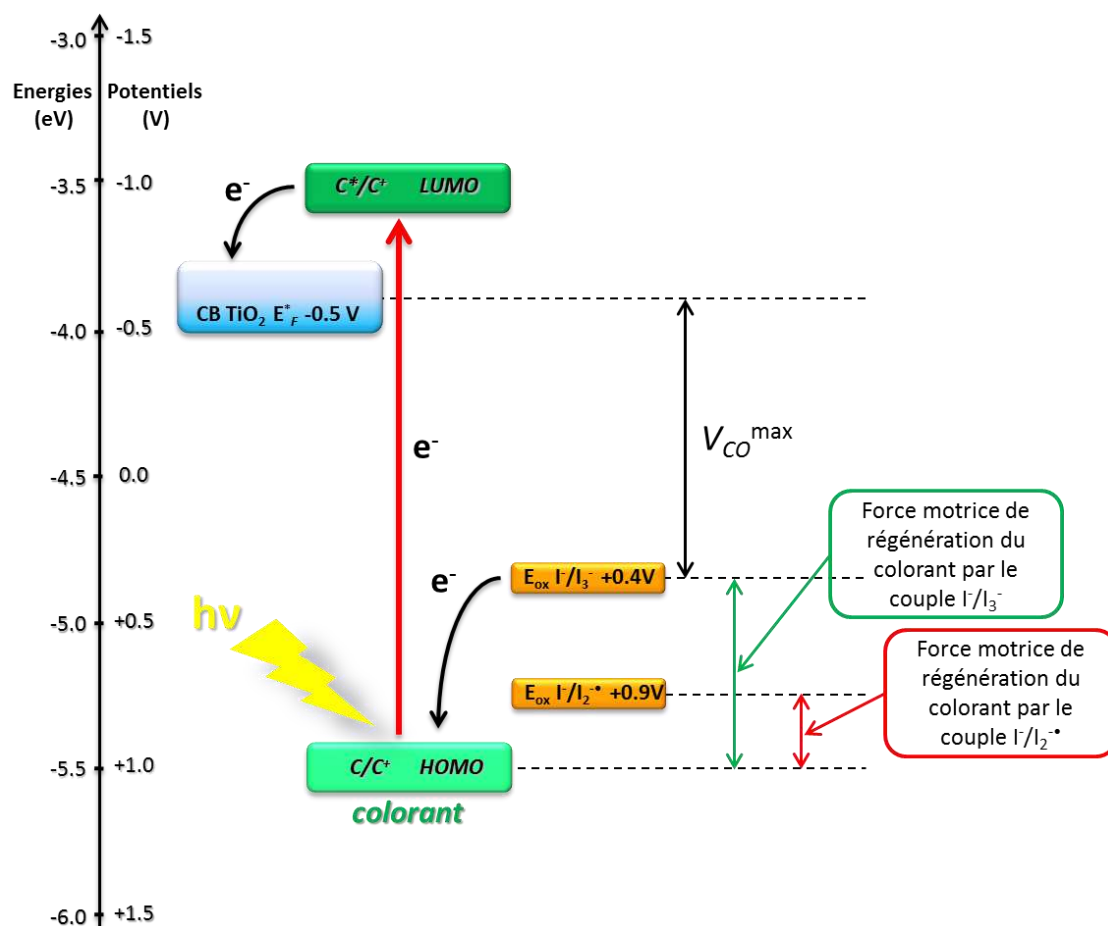


Figure II.49 : Diagramme d'énergie des différents constituants d'une DSC

Cette perte en force motrice peut alors conduire à une mauvaise régénération du chromophore. Ce phénomène peut être encore accentué au cours du fonctionnement de la cellule, le radical diiodure pouvant être généré photochimiquement à partir de l'ion triiodure présent dans l'électrolyte (Figure II.50).

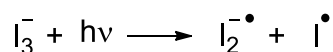


Figure II.50 : Formation du radical diiodure par absorption d'un rayonnement lumineux (hv) par l'ion triiodure

En plus de cette éventuelle perte en force motrice de régénération du colorant, les électrolytes utilisant le couple redox I^-/I_3^- présentent également d'autres inconvénients, comme par exemple l'absorption d'une partie de la lumière incidente par l'ion I_3^- (couleur jaune-marron de la solution) ou encore leur caractère corrosif diminuant la durée de vie des DSCs.

C'est donc pour ces raisons, associé au fait de vouloir augmenter le V_{CO} des DSCs, que des recherches portant sur le développement d'autres types d'électrolytes ont été menées. On trouve notamment des électrolytes à base de brome, de ferrocène ou encore de complexes de cobalt, dont nous décrivons quelques exemples dans les paragraphes suivants.

II.3.1. Électrolyte à base de brome

Le couple redox $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$, qui est probablement le plus proche analogue du couple I^-/I_3^- , est apparu comme une alternative prometteuse à ce dernier car il permet d'augmenter le V_{CO}^{max} des DSCs grâce à son potentiel d'oxydation plus élevé (1,1 V vs ENH pour $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$, contre 0,4 V vs ENH pour I^-/I_3^-).

En 2005, Sugihara, Wang et coll. ont ainsi proposé d'utiliser ce nouveau médiateur redox en association avec le chromophore **Eosin Y** (Figure II.51), présentant un potentiel d'oxydation suffisamment élevé (énergie de sa HOMO : 1,15 V vs ENH), pour pouvoir être régénéré par le couple $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$.^[95]

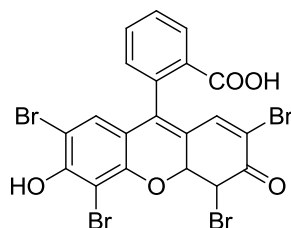


Figure II.51 : Structure du chromophore Eosin Y

Cette étude constitue le premier exemple où une DSC utilisant un électrolyte alternatif a permis d'atteindre un rendement de conversion plus élevé qu'avec un électrolyte à base de I^-/I_3^- : $\eta = 1,67\%$ pour un électrolyte de type I^-/I_3^- et $\eta = 2,61\%$ pour un électrolyte de type $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$.

Les auteurs ont attribué l'amélioration du V_{CO} à une augmentation de la différence de potentiel entre E_{redox} (le potentiel du couple redox) et E_f (le quasi-niveau de Fermi du semi-conducteur), mais aussi à une suppression des recombinaisons de charges pouvant se produire entre l'électron injecté dans le TiO_2 et l'électrolyte, phénomène semblant être limité dans le cas du couple $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$. La légère perte de courant est quant à elle attribuée à une force de régénération un peu faible, le niveau d'énergie de la HOMO du colorant étant relativement proche du potentiel d'oxydation du couple redox.

Comme cela a été mentionné précédemment, Sun, Yang et coll. ont par la suite proposé toute une série de chromophores de type carbazole, nommés **TC301** à **TC310**, présentant des potentiels d'oxydation allant de 1,12 à 1,59 V vs ENH et spécialement conçus pour une utilisation avec un électrolyte de type $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$.^[90,96] Au cours de cette étude, les auteurs ont cherché à faire varier la composition de l'électrolyte (variation de la concentration en ions Li^+) et à comprendre l'impact que cela pouvait avoir sur les paramètres photovoltaïques. Une comparaison avec les performances obtenues avec un électrolyte de type I^-/I_3^- a également été effectuée et une augmentation a pu être observée dans la quasi-totalité des cas quand l'électrolyte au brome est utilisé. Il s'est avéré que l'utilisation du couple $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$ permettait systématiquement d'augmenter la valeur du V_{CO} des DSCs (exemple pour **TC301** : 696 mV avec I^-/I_3^- contre 1 156 mV avec $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$), mais que l'ajout d'ions Li^+ , ayant un impact sur le quasi-niveau de Fermi de la bande de conduction du TiO_2 et du niveau d'énergie de la LUMO du colorant, était nécessaire afin d'éviter une perte importante du J_{CC} dans certains cas.

Récemment, et toujours dans le but d'augmenter les valeurs de potentiel de circuit-ouvert, Hanaya et coll. ont présenté une DSC utilisant le chromophore **SFD-5** ($E_{\text{HOMO}} = 1,15$ V, représenté *Figure II.52*) en association avec un électrolyte de type $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$, atteignant un V_{CO} remarquablement élevé de 1,21 V.^[97]

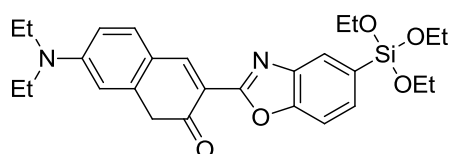


Figure II.52 : Structure du chromophore SFD-5

Bien que cette valeur de V_{CO} soit très élevée, et qu'en règle générale l'utilisation d'un électrolyte de type $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$ permette d'obtenir des V_{CO} supérieurs à ceux obtenus pour un électrolyte de type I^-/I_3^- , le J_{CC} obtenu dans le meilleur des cas ne dépasse pas $9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ces valeurs de courant relativement faibles limitent fortement l'obtention de rendements de conversion élevés pour les DSCs utilisant un électrolyte à base de brome.

De plus, au même titre que les électrolytes de type I^-/I_3^- , les électrolytes à base de brome présentent également un caractère très corrosif, néfaste à la mise en forme de dispositifs à longue durée de vie. D'autres types d'électrolytes présentant des potentiels

d'oxydation élevés ont donc été étudiés pour constituer une alternative aux électrolytes à base d'iode.

II.3.2. Électrolyte à base de ferrocène

Un autre couple redox a été présenté comme une excellente alternative possible au couple Γ/Γ_3^- , il s'agit du couple ferrocène/ferrocénium (Fc/Fc^+). Ce médiateur redox, qui est un couple redox de référence recommandé par la nomenclature IUPAC, est en effet non-corrosif et présente des propriétés électrochimiques plus favorables que le couple Γ/Γ_3^- ($E_{\text{ox}} = 0,62 \text{ V vs ENH}$). Malgré ces caractéristiques attrayantes, le couple Fc/Fc^+ n'a été que peu cité dans la littérature.^[98,99,100]

L'exemple le plus notoire a été présenté par Spiccia et coll. en 2011, où l'utilisation d'un électrolyte de type Fc/Fc^+ combiné au chromophore **Carbz-PAHTDIT** (Figure II.53) a permis d'obtenir un rendement global de conversion de 7,5 % en DSC pour un V_{CO} de 842 mV et un J_{CC} de $12,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, comparable aux J_{CC} obtenus pour une cellule utilisant le couple Γ/Γ_3^- .

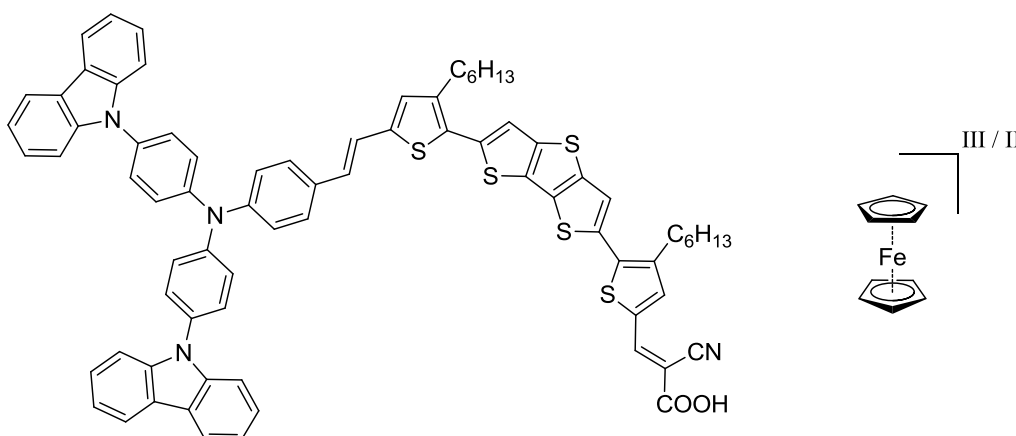


Figure II.53 : Structure du chromophore Carbz-PAHTDIT (gauche) et du complexe de ferrocène (droite)

Bien que les résultats présentés dans cette étude démontrent le caractère prometteur que peuvent avoir les électrolytes de type Fc/Fc^+ , la faible quantité de publications rapportant l'utilisation de ce couple redox dénote les contraintes dont il est nécessaire de s'affranchir pour obtenir des résultats probants : notamment une mise en forme des cellules et une préparation de l'électrolyte entièrement réalisées en boîte à gants, peu adaptées à une production à grande échelle

II.3.3. Électrolyte à base de cobalt

La meilleure alternative aux électrolytes à base d'iode proposée à ce jour se trouve être les complexes polypyridyles de cobalt (III/II) substitués. Grätzel, Nusbaumer et coll. ont été les premiers à développer et tester en DSC des électrolytes à base de complexes de cobalt ($\text{Co}^{\text{II/III}}$) en remplacement du couple redox I^-/I_3^- .^[101,102]

Dans ces études, un rendement global de conversion de 2,2 % a été atteint sous AM 1.5G, pour une DSC sensibilisée avec le colorant **N3** et utilisant le couple redox basé sur le complexe cobalt 2,6-bis(1'-butylbenzimidazol-2'-yl)pyridine, $[\text{Co}(\text{dbbip})_2]^{\text{II/III}}$ (Figure II.54).

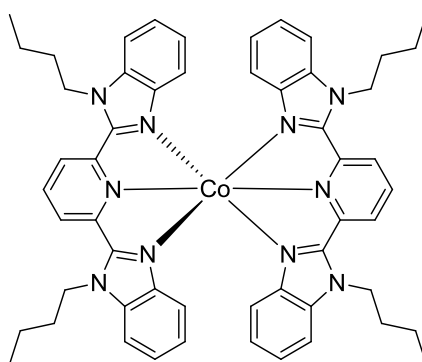


Figure II.54 : Structure du médiateur redox $[\text{Co}(\text{dbbip})_2]^{\text{II/III}}$

Bien que ce rendement soit bien inférieur à celui obtenu dans le cadre de l'utilisation d'un électrolyte de type I^-/I_3^- , ces résultats ont permis de démontrer que le couple $\text{Co}^{\text{II/III}}$ pouvait être un médiateur redox alternatif viable, la perte de performance étant essentiellement attribuée à des problèmes de vitesse de transport de charge directement liés à la taille du complexe de cobalt.

Le caractère non-corrosif, associé une absorption réduite de la lumière incidente par l'électrolyte, et à la possibilité de moduler le potentiel d'oxydation ou de réduire les phénomènes de recombinaison électronique par des modifications au niveau des ligands du complexe,^[103,104] présentaient le couple redox $\text{Co}^{\text{II/III}}$ comme très prometteur pour la mise au point de DSCs à haut rendement de conversion. Malgré cela, entre les années 2003 et 2009, peu d'intérêt a été porté au développement de nouveaux complexes de cobalt, une fréquence moyenne de seulement une publication par an pouvant être rapportée pour cette période.

En 2010, Feldt et coll. ont cependant rapporté une DSC présentant un rendement global de conversion de 6,7 % sous AM 1.5G en utilisant un complexe de cobalt tris-bipyridine ($[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{\text{II/III}}$) comme couple redox et un chromophore organique comme

sensibilisateur.^[105] Cette importante percée dans le domaine a permis de démontrer qu'il était possible d'obtenir des rendements de conversion élevés avec un médiateur redox de type $\text{Co}^{\text{II/III}}$.

Fin 2011, Grätzel et coll. ont présenté deux études où le complexe $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{\text{II/III}}$ et le complexe $[\text{Co}(\text{bpy-pz})_2]^{\text{II/III}}$, représentés *Figure II.55*, ont été utilisés comme médiateurs redox.^[106,38] Le chromophore « tout-organique » **Y123** combiné à un électrolyte basé sur le couple $[\text{Co}(\text{bpy-pz})_2]^{\text{II/III}}$ a ainsi permis d'atteindre un rendement de conversion de 8,9 % sous AM 1.5G, tandis que la co-sensibilisation du **Y123** et de la porphyrine de zinc **YD2-o-C8**, associée à l'utilisation du complexe $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{\text{II/III}}$ comme médiateur redox de l'électrolyte, a permis d'atteindre l'actuel record, en termes de rendement global de conversion pour les DSCs à électrolyte liquide, de 12,3 % sous AM 1.5G.

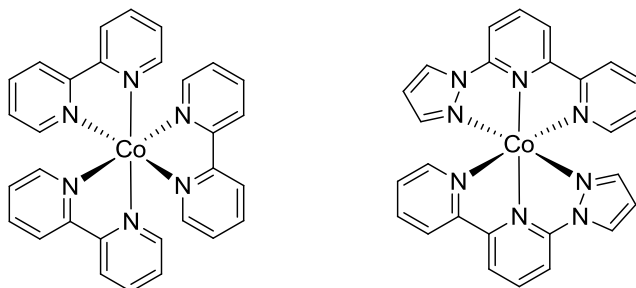


Figure II.55 : Structure des médiateur redox $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{\text{III}}$ (gauche) et $[\text{Co}(\text{bpy-pz})_2]^{\text{III}}$ (droite)

Suite à cela, un réel engouement concernant les médiateurs redox de type $\text{Co}^{\text{II/III}}$ a pu être observé, les exemples de DSCs utilisant ce type d'électrolyte étant de plus en plus nombreux ces dernières années.^[107a-g]

II.4. Conclusion et problématique de la thèse

Depuis la mise au point en 1991 par Michael Grätzel et Brian O'Regan de films de TiO_2 nanoporeux de surface spécifique élevée, des centaines d'exemples de chromophores ont été imaginés, synthétisés et testés en DSCs. Les complexes de coordination du ruthénium, premiers chromophores à avoir permis d'atteindre des rendements de conversion supérieurs à 10 %, sont rapidement devenus des références dans le domaine et sont restés longtemps inégalés en termes de performances photovoltaïques.

Les complexes de coordination du ruthénium ont ainsi fait l'objet de nombreuses études visant soit à améliorer les chromophores déjà existants, soit à proposer de nouveaux complexes basés sur d'autres ligands.

Parallèlement à ces recherches, des chromophores organométalliques ou organiques ont vu le jour et ont suscité, au fil des années, un intérêt de plus en plus important, du fait de leurs propriétés optiques avantageuses combinées à une grande variété structurale. Il a fallu cependant près de deux décennies afin d'égaliser, et finalement dépasser, les rendements de conversion atteints avec les chromophores de référence de type complexe de ruthénium. Ceci dénote la complexité du fonctionnement d'une DSC, chaque constituant de la cellule à colorant ayant son rôle à jouer, mais étant dans le même temps intimement lié aux autres constituants du dispositif. Ainsi, c'est en combinant les améliorations faites, à la fois sur la partie chromophore de la cellule et la partie électrolyte, que le rendement record de 12,3 % a pu être atteint en 2011.

L'optimisation de ce type de système interconnecté prend donc beaucoup de temps, car l'amélioration d'un paramètre peut avoir un effet négatif sur un autre ou inversement.

Concernant le développement de nouveaux chromophores pour DSC, il est donc nécessaire de continuer à imaginer de nouveaux colorants, afin de déterminer de façon la plus exhaustive possible les propriétés que peut apporter telle ou telle structure ; cela en tenant compte des études passées et des améliorations possibles pouvant être apportées aux autres constituants, pour se diriger peu à peu vers des dispositifs plus performants.

L'objectif de cette thèse était donc d'imaginer, de synthétiser et tester en DSC de nouveaux chromophores de type « push-pull », structure qui, comme nous l'avons illustré précédemment, est devenue incontournable dans le domaine pour garantir de hauts rendements de conversion photovoltaïque. Comme nous le décrirons par la suite, ce travail de thèse ne se limitait pas simplement au développement de chromophores. En effet, grâce à la maîtrise de la mise en forme du dispositif de DSC, utilisé pour déterminer les paramètres photovoltaïques des colorants synthétisés, nous avons été amenés, au cours de ce travail de thèse, à associer nos chromophores à différents types d'électrolytes.

Nous décrirons ainsi dans un premier temps les travaux réalisés sur le développement de chromophores « tout-organiques » de type « push-pull » basés sur un motif électro-donneur carbazole. Ces nouveaux colorants ont été conçus dans le but d'être utilisés avec des électrolytes à potentiels d'oxydation supérieurs à celui du couple I/I_3^- .

Puis dans un second temps nous détaillerons les travaux engagés sur un nouveau type de chromophores organométalliques de type ruthénium-acétylure « push-pull ». Ceux-ci ont été développés dans le but de combiner à la fois les propriétés avantageuses d'une structure de

type Donneur-Accepteur, et les transferts de charges (MLCT) dus au motif Ru(dppe)₂, également connu pour constituer un excellent relai électronique.^[108]

II.5. Références bibliographiques

- ^[1] a) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382. b) M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788. c) A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595.
- ^[2] S. Ferrere, B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7602.
- ^[3] T. Ripolles-Sanchis, B.-C. Guo, H-P Wu, T.-Y. Pan, H.-W. Lee, S. R. Raga, F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, C.-Y. Yeh, E. W.-G. Diau, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4368.
- ^[4] a) A. Mishra, M. K. . Fisher, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474. b) Y. Ooyama, Y. Harima, *ChemPhysChem.* **2012**, *13*, 4032. c) H. Yan, P. Lee, N. R. Armstrong, A. Graham, G. A. Evmenenko, P. Dutta, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3172.
- ^[5] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737.
- ^[6] R. Amedelli, R. Argazzi, C. A. Bignozzi, F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7099.
- ^[7] M. K. Nazeeruddin, P. Liska, J. Moser, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 1788.
- ^[8] M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Grätzel, *Chem. Comm.* **1997**, 1705.
- ^[9] M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shlover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613.
- ^[10] M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shlover, C.-H. Fischer, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6298.
- ^[11] M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8981.
- ^[12] M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16835.
- ^[13] S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Péchy, P. Quagliotto, C. Barolo, G. Viscardi, M. Grätzel, *Langmuir* **2002**, *18*, 952.
- ^[14] M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, J.-J. Lagref, P. Liska, P. Comte, C. Barolo, G. Viscardi, K. Schenk, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1317.
- ^[15] M. K. Nazeeruddin, Q. Wang, L. Cevey, V. Aranyos, P. Liska, E. Figgemeier, C. Klein, N. Hirata, S. Koops, S. A. Haque, J. R. Durrant, A. Hagfeldt, A. B. P. Lever, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 787.
- ^[16] J.-F. Yin, M. Valayudham, D. Bhattacharya, H.-C. Lin, K.-L. Lu, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 3008.
- ^[17] a) F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10720. b) F. Gao, Y. Wang, J. Zhang, D. Shi, M. Wang, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. K. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Chem.*

Commun. **2008**, 2635. c) F. Gao, Y. Cheng, Q. Yu, S. Liu, D. Shi, Y. Li, P. Wang, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2664. d) Y. Cao, Y. Bai, Q. Yu, Y. Cheng, S. Liu, D. Shi, F. Gao, P. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 6290. e) Q. Yu, S. Liu, M. Zhang, N. Cai, Y. Wang, P. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 14559.

[18] C.-Y. Chen, M. Wang, J.-Y. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C.-h. Ngoc-le, J.-D. Decoppet, J.-H. Tsai, C. Grätzel, C.-G. Wu, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *ACS Nano* **2009**, 3, 3103.

[19] N. Onozawa-Komatsuzaki, O. Kitao, M. Yanagida, Y. Himeda, H. Sugihara, K. Kasuga, *New J. Chem.* **2006**, 30, 689.

[20] J. F. Yin, D. Bhattacharya, Y. C. Hsu, C. C. Tsai, K. L. Lu, H. C. Lin, J. G. Chen, K. C. Ho, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 7036.

[21] J.-F. Yin, J.-G. Chen, Z.-Z. Lu, K.-C. Ho, H.-C. Lin, K.-L. Lu, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 4392.

[22] J.-J. Kim, H. Choi, C. Kim, M.-S. Kang, H. S. Kang, J. Ko, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 5719.

[23] T. Bessho, E. Yoneda, J.-H. Yum, M. Guglielmi, I. Tavernelli, H. Imai, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5930.

[24] C.-C. Chou, K.-L. Wu, Y. Chi, W.-P. Hu, S. J. Yu, G.-H. Lee, C.-L. Lin, P.-T. Chou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2054.

[25] a) C.-W. Hsu, S.-T. Ho, K.-Lin, Wu, Y. Chi, S.-H. Liu, P.-T. Chou, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 7549. b) K.-L. Wu, C.-H. Li, Y. Chi, J. N. Clifford, L. Cabau, E. Palomares, Y.-M. Cheng, H.-A. Pan, P.-T. Chou, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 7488.

[26] a) K. C. D. Robson, P. G. Bomben, C. P. Berlinguette, *Dalton Transactions* **2012**, 41, 7814. b) S. H. Wadman, J. M. Kroon, K. Bakker, M. Lutz, A. L. Spek, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Chem. Commun.* **2007**, 1907.

[27] L. E. Polander, A. Yella, B. F. E. Curchod, N. A. Astani, J. Teuscher, R. Scopelliti, P. Gao, S. Mathew, J.-E. Moser, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, J. Frey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 8731.

[28] L. Han, A. Islam, H. Chen, C. Malapaka, B. Chiranjeevi, S. Zhang, X. Yang, M. Yanagida, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 6057.

[29] A. Kay, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. C* **1993**, 97, 6272.

[30] Y.-c. Shen, L. Wang, Z. Lu, Y. Wei, Q. Zhou, H. Mao, H. Xu, *Thin Solid Films* **1995**, 257, 144.

[31] G. de la Torre, C. G. Claessens, T. Torres, *Chem. Commun.* **2007**, 2000.

[32] P. Y. Reddy, L. Giribabu, C. Lyness, H. J. Snaith, C. Vijaykumar, M. Chandrasekharam, M. Lakshmikantam, J.-H. Yum, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 373.

[33] S. Mori, M. Nagata, Y. Nakahata, K. Yasuta, R. Goto, M. Kimura, M. Taya, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 4054.

[34] A. J. Mozer, P. Wagner, D. L. Officer, G. G. Wallace, W. M. Campbell, M. Miyashita, K. Sunahara, S. Mori, *Chem. Commun.* **2008**, 4741.

[35] L. Schmidt-Mende, W. M. Campbell, Q. Wang, K. W. Jolley, D. L. Officer, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *ChemPhysChem* **2005**, 6, 1253.

- [36] W. M. Campbell, K. W. Jolley, P. Wagner, K. Wagner, P. J. Walsh, K. C. Gordon, L. Schmidt-Mende, M. K. Nazeeruddin, Q. Wang, M. Grätzel, D. Officer, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11760.
- [37] M. Ince, F. Cardinali, J.-H. Yum, M. V. Martinez-Diaz, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, T. Torres, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6343.
- [38] T. Bessho, S. M. Zakeeruddin, C.-Y. Yeh, E. W.-G. Diau, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6646.
- [39] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Science* **2011**, *334*, 629.
- [40] J. Warnan, F. Buchet, Y. Pellegrin, E. Blart, F. Odobel, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3944.
- [41] J. Warnan, Y. Pellegrin, E. Blart, F. Odobel, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 675.
- [42] C. Siegers, J. Hohl-Ebinger, B. Zimmermann, U. Würfel, R. Mülhaupt, A. Hinsch, R. Hagg, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1548.
- [43] C. Yeon Lee, J. T. Hupp, *Langmuir* **2010**, *26*, 3760.
- [44] J. M. Rehm, G. L. McLennan, Y. Nagasawa, K. Yoshihara, J. Moser, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9577.
- [45] K. Hara, Y. Tachibana, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2003**, *77*, 89.
- [46] K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 597.
- [47] K. Hara, M. Kurashige, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 783.
- [48] Z.-S. Wang, Y. Cui, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, K. Hara, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7224.
- [49] Z.-S. Wang, Y. Cui, K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1138.
- [50] B. Liu, R. Wang, W. Mi, X. Lia, H. Yu, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 15379.
- [51] T. Horiuchi, H. Miura, S. Uchida, *Chem. Commun.* **2003**, 3036.
- [52] T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12218.
- [53] S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida, M. Grätzel, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1202.
- [54] S. Ito, H. Miura, S. Uchida, M. Takata, K. Sumioka, P. Liska, P. Comte, P. Péchy, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2008**, 5194.
- [55] A. Konno, G. R. A. Kumara, S. Kaneko, B. Onwona-Agyeman, K. Tennakone, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 716.
- [56] H. Qin, S. Wenger, M. Xu, F. Gao, X. Jing, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9202.
- [57] W. Zhu, Y. Wu, S. Wang, W. Li, X. Li, J. Chen, Z.-S. Wang, H. Tian, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 756.

- [58] Y. Cui, Y. Wu, X. Lu, X. Zhang, G. Zhou, F. B. Miapéh, W. Zhu, Z.-S. Wang, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4394.
- [59] G. Li, M. Liang, H. Wang, Z. Sun, L. Wang, Z. Wang, S. Xue, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1713.
- [60] B. Lim, Y.-C. Nah, J.-T. Hwang, J. Ghim, D. Vak, J.-M. Yun, D.-Y. Kim, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2380.
- [61] M. Liang, J. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3453.
- [62] T. Kitamura, M. Ikeda, K. Shigaki, T. Inoue, N. A. Anderson, X. Ai, T. Lian, S. Yanagida, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1806.
- [63] C. Teng, X. Yang, C. Yang, H. Tian, S. Li, X. Wang, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11305.
- [64] H. Tian, X. Yang, R. Chen, R. Zhang, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11023.
- [65] S. Hwang, J. H. Lee, C. Park, H. Lee, C. Kim, C. Park, M.-H. Lee, W. Lee, J. Park, K. Kim, N.-G. Park, C. Kim, *Chem. Commun.* **2007**, 4887.
- [66] H. Im, S. Kim, C. Park, S.-H. Jang, C.-J. Kim, K. Kim, N.-G. Park, C. Kim, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1335.
- [67] D. P. Hagberg, T. Marinado, K. M. Karlsson, K. Nonomura, P. Qin, G. Boschloo, T. Brinck, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9550.
- [68] W.-H. Liu, I.-C. Wu, C.-H. Lai, C.-H. Lai, P.-T. Chou, Y.-T. Li, C.-L. Chen, Y.-Y. Hsu, Y. Chi, *Chem. Commun.* **2008**, 5152.
- [69] J.-I. Nishida, T. Masuko, Y. cui, K. Hara, H. Shibuya, M. Ihara, T. Hosoyama, R. Goto, S. Mori, Y. Yamashita, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 17920.
- [70] K. R. J. Thomas, Y.-C. Hsu, J. T. Lin, K.-M. Lee, K.-C. Ho, C.-H. Lai, Y.-M. Cheng, P.-T. Chou, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1830.
- [71] T.-H. Kwon, V. Armel, A. Nattestad, D. R. McFarlane, U. Bach, S. J. Lind, K. C. Gordon, W. Tang, D. J. Jones, A. B. Holmes, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 4088.
- [72] E. Kozma, I. Concina, A. Braga, L. Borgese, L. E. Depero, A. Vomiero, G. Sberveglieri, M. Catellani, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13785.
- [73] X. Lu, Q. Feng, T. Lan, G. Zhou, Z.-S. Wang, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3179.
- [74] a) M. Xu, R. Li, N. Pootrakulchote, D. Shi, J. Guo, Z. Yi, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19770. b) G. Zhang, Y. Bai, R. Li, D. Shi, S. Wenger, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 92. c) R. Li, X. Lv, D. Shi, D. Zhou, Y. Cheng, G. Zhang, P. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7469. d) G. Zhang, H. Bala, Y. Cheng, D. Shi, X. Lv, Q. Yu, P. Wang, *Chem. Commun.* **2009**, 2198. e) R. Li, J. Liu, N. Cai, M. Zhang, P. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 4461. f) J. Liu, R. Li, X. Si, D. Zhou, Y. Shi, Y. Wang, X. Jing, P. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1924. g) W. Zeng, Y. Cao, Y. Bai, Y. Wang, Y. Shi, M. Zhang, F. Wang, C. Pan, P. Wang, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1915. h) J. Liu, D. Zhou, F. Wang, F. Fabregat-Santiago, S. G. Miralles, X. Jing, J. Bisquert, P. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 14425. i) J. Liu, D. Zhou, M. Xu, X. Jing, P. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3545.
- [75] Z. J. Ning, Q. Zhang, W. J. Wu, H. C. Pei, B. Liu, H. Tian, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3791.

- [76] J. Tang, W. Wu, J. Hua, J. Li, X. Li, H. Tian, *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 982.
- [77] J. Tang, J. Hua, W. Wu, J. Li, Z. Jin, Y. Long, H. Tian, *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 1736.
- [78] a) S. Kim, J. K. Lee, S. O. Kang, J. Ko, J. H. Yum, S. Frantacci, F. D. Angelis, D. D. Censo, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16701. b) I. Jung, J. K. Lee, K. H. Song, K. Song, S. O. Kang, J. Ko, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 3652. c) H. Choi, J. K. Lee, K. Song, S. O. Kang, J. Ko, *Tetrahedron* **2007**, 63, 3115. d) S. Kim, H. Choi, D. Kim, K. Song, S. O. Kang, J. Ko, *Tetrahedron* **2007**, 63, 9206. e) H. Choi, J. K. Lee, K. Song, S. O. Kang, J. Ko, *Tetrahedron* **2007**, 63, 3115. f) H. Choi, C. Baik, S. O. Kang, J. Ko, M. S. Kang, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 327. g) C. Kim, H. Choi, S. Kim, C. Baik, K. Song, M. S. Kang, S. O. Kang, J. Ko, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 7072. h) S. Kim, D. Kim, H. Choi, M. S. Kang, K. Song, S. O. Kang, J. Ko, *Chem. Commun.* **2008**, 4951. i) S. Ko, H. Choi, M. S. Kang, H. H. Wang, H. Ji, J. Kim, J. Ko, Y. J. Kang, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 2391. j) H. Choi, I. Raabe, D. Kim, F. Teocoli, C. Kim, K. Song, J. H. Yum, J. Ko, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 1193. k) S. Paek, H. Choi, H. Choi, C. W. Lee, M. S. Kang, K. Song, M. K. Nazeeruddin, J. Ko, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 14646. l) K. Lim, C. Kim, J. Song, T. Yu, W. Lim, K. Song, P. Wang, N. N. Zu, J. Ko, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 22640. m) S. Q. Fan, C. Kim, B. Fang, K. X. Liao, G. J. Yang, C. J. Li, J. J. Kim, J. Ko, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 7747.
- [79] J. J. Kim, H. Choi, J. W. Lee, M. S. Kang, K. Song, S. O. Kang, J. Ko, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 5223.
- [80] H. Choi, J.-J. Kim, K. Song, J. Ko, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 3280.
- [81] S. Paek, H. Choi, C. Kim, N. Cho, S. So, K. Song, Md. K. Nazeeruddin, J. Ko, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2874.
- [82] Y. J. Chang, T. J. Chow, *Tetrahedron* **2009**, 65, 4726.
- [83] C. Olivier, F. Sauvage, L. Ducasse, F. Castet, M. Grätzel, T. Toupance, *ChemSusChem* **2011**, 4, 731.
- [84] D. Shi, Y. Cao, N. Pootrakulchote, Z. Yi, M. Xu, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 17478.
- [85] a) N. Koumura, Z.-S. Wang, S. Mori, M. Miyashita, E. Suzuki, K. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14256. b) Z.-S. Wang, N. Koumura, Y. Cui, M. Takahashi, H. Sekiguchi, A. Mori, T. Kubo, A. Furube, K. Hara, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3993. c) K. Hara, Z.-S. Wang, Y. Cui, A. Furube, N. Koumura, *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 1109. d) N. Koumura, Z.-S. Wang, M. Miyashita, Y. Uemura, H. Sekiguchi, Y. Cui, A. Mori, K. Hara, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 4829. e) X.-H. Zhang, Z.-S. Wang, Y. Cui, N. Koumura, A. Furube, K. Hara, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 13409.
- [86] H. Lai, J. Hong, P. Liu, C. Yuan, Y. X. Li, Q. Fang, *RSC Adv.* **2012**, 2, 2427.
- [87] D. Kim, J. K. Lee, S. O. Kang, J. Ko, *Tetrahedron* **2007**, 63, 1913.
- [88] Y. J. Chang, P. T. Chou, S. Y. Lin, M. Watanabe, Z. Q. Liu, J. L. Lin, K. Y. Chen, S. S. Sun, C. Y. Liu, T. J. Chow, *Chem. Asian J.* **2012**, 7, 572.
- [89] T. Duan, K. Fan, C. Zhong, T. Y. Peng, J. G. Qin, X. G. Chen, *RSC Adv.* **2012**, 2, 7081.
- [90] C. Teng, X. Yang, C. Yuan, C. Li, R. Chen, H. Tian, S. Li, A. Hagfeldt, L. Sun, *Org. Lett.* **2009**, 11, 5542.

- ^[91] Z. Wang, K. Sayama, H. Sugihara, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22449.
- ^[92] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49.
- ^[93] T. W. Hamann, J. W. Ondersma, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 370.
- ^[94] G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1819.
- ^[95] Z.-S. Wang, K. Sayama, H. Sugihara, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22449.
- ^[96] C. Teng, X. Yang, S. Li, M. Cheng, A. Hagfeldt, L.-z. Wu, L. Sun, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13127.
- ^[97] K. Kakiage, T. Tokutome, S. Iwamoto, T. Kyomen, M. Hanaya, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 179.
- ^[98] S. M. Feldt, U. B. Cappel, E. M. J. Johansson, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10551.
- ^[99] T. Daeneke, T.-H. Kwon, A. B. Holmes, N. W. Duffy, U. Bach, L. Spiccia, *Nature Chemistry* **2011**, *3*, 211.
- ^[100] S. Sönmezoglu, C. Akyürek, S. Akin, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2012**, *45*, 425101.
- ^[101] H. Nusbaumer, J.-E. Moser, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10461.
- ^[102] H. Nusbaumer, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, M. Grätzel, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3756.
- ^[103] S. Cazzanti, S. Caramori, R. Argazzi, C. M. Elliott, C. A. Bignozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9996.
- ^[104] T. W. Hamann, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3111.
- ^[105] S. M. Feldt, E. A. Gibson, E. Gabrielsson, L. Sun, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16714.
- ^[106] J.-H. Yum, E. Baranoff, F. Kessler, T. Moehl, S. Ahmad, T. Bessho, A. Marchioro, E. Ghadiri, J.-E. Moser, C. Yi, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nature Commun.* **2012**, *3*, 631.
- ^[107] a) X. Zong, M. Liang, T. Chen, J. Jia, L. Wang, Z. Sun, S. Xue, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6645. b) H. N. Tsao, P. Comte, C. Yi, M. Grätzel, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 2976. c) K. B. Aribia, T. Moehl, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 454. d) N. Cai, R. Li, Y. Wang, M. Zhang, P. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 139. e) M. K. Kashif, M. Nippe, N. W. Duffy, C. M. Forsyth, C. J. Chang, J. R. Long, L. Spiccia, U. Bach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5527. f) T. Uchiyama, T. N. Murakami, N. Yoshii, Y. Uemura, N. Koumura, N. Masaki, M. Kimura, S. Mori, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 453. g) L. E. Polander, A. Yella, B. F. E. Curchod, N. A. Astani, J. Teuscher, R. Scopelliti, P. Gao, S. Mathew, J.-E. Moser, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, J. Frey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8731.
- ^[108] B. Kim, J. M. Beebe, C. Olivier, S. Rigaut, D. Touchard, J. G. Kushmerik, X. Y. Zhu, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 7521.

Chapitre III :
Chromophores organiques basés sur un
motif donneur d'électrons de type carbazole

Les cellules solaires à colorant sont des systèmes complexes constitués de différents composants interconnectés les uns aux autres. Ceci implique que la modification de l'un d'eux, par exemple le photosensibilisateur, nécessite généralement une adaptation de la mise en forme de la cellule (quantité de co-adsorbant, temps de greffage, ...) ou des autres constituants, comme l'électrolyte (composition, nature du médiateur redox), afin de garantir une efficacité de fonctionnement optimale pour le nouveau chromophore.

Le premier objectif de ce travail était de synthétiser de nouveaux chromophores afin de les utiliser en association avec des électrolytes présentant des potentiels redox plus élevés que ceux à base d'iode/iodure.

Comme cela a été souligné dans le chapitre précédent, le motif carbazole présente un potentiel d'oxydation élevé. Sachant que pour assurer la régénération du chromophore, le potentiel d'oxydation de ce dernier doit être supérieur à celui de l'électrolyte utilisé, cette caractéristique est donc nécessaire pour une utilisation avec un électrolyte à haut potentiel redox. Comme cela est illustré *Figure III.1*, une telle association permet d'augmenter la tension de circuit-ouvert maximale (V_{CO}^{max}) de la DSC, et donc potentiellement celle mesurée, et ainsi l'efficacité de conversion énergétique de la cellule. En effet, cette dernière est directement proportionnelle au V_{CO} si l'on se réfère à l'*Équation III.1*.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times V_{CO} \times J_{CC}}{P_{in}} \quad \text{Éq. III. 1}$$

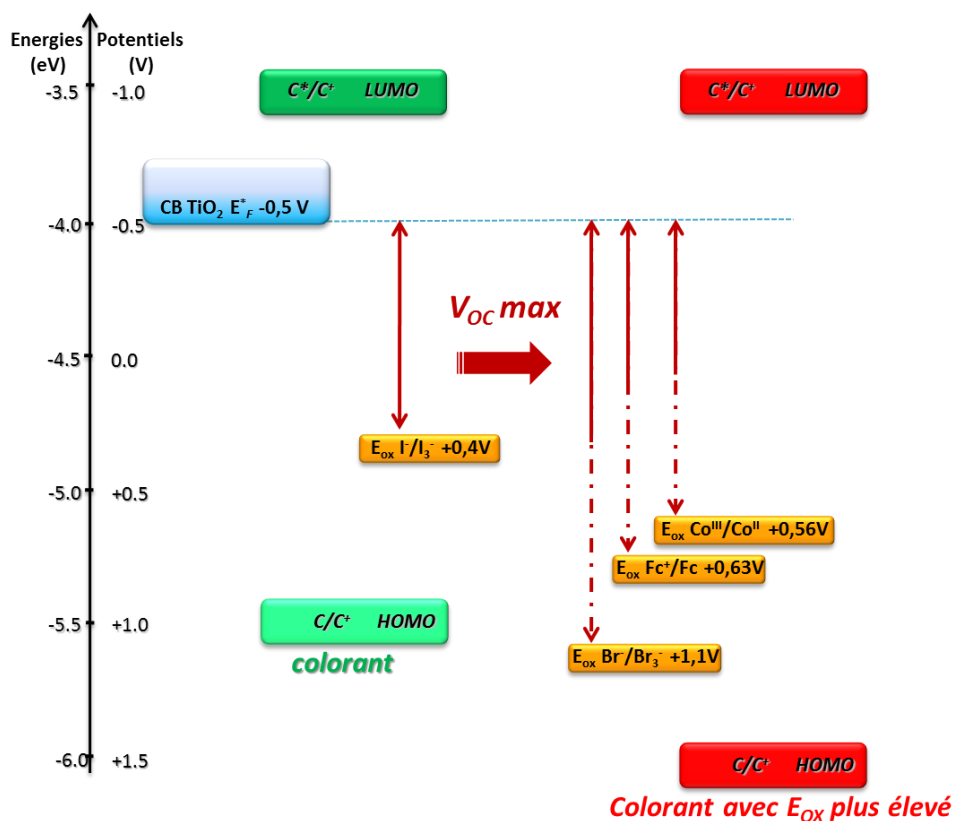


Figure III.1 : Diagramme d'énergie des différents constituants d'une DSC

Dans ce but, nous avons synthétisé et testé en cellules hybrides à colorant cinq chromophores basés sur le motif électro-donneur carbazole, les cinq colorants obtenus sont représentés *Figure III.2*.

Afin d'assurer une bonne réponse spectrale des chromophores imaginés, deux stratégies ont été développées : combiner plusieurs motifs chromophores en une même molécule, et introduire un groupement naphthyle à la place du cycle phényle de l'espaceur π -conjugué (cas des chromophores **SD4** et **SD5**). En effet, le motif naphthyle est reconnu pour favoriser les transferts de charges intramoléculaires,^[1] et a notamment permis d'obtenir une amélioration du coefficient d'extinction molaire pour des photosensibilisateurs similaires.^[2] La partie donneuse d'électrons des chromophores **SD1-5** est ainsi basée sur le motif carbazole, qui permet d'assurer de bonnes propriétés d'absorption de la lumière, mais aussi de garantir un niveau énergétique de l'état fondamental des molécules (orbitale moléculaire frontière HOMO) adapté à l'utilisation d'électrolytes à potentiel d'oxydation élevé.^[3,4a-b] Et, à l'autre extrémité des colorants, le motif acide cyanoacrylique joue le rôle à la fois d'accepteur d'électrons et de groupement d'accroche. Ces deux parties, donneuse et acceptrice d'électrons, sont enfin reliées par un espaceur π -conjugué contenant un motif bis-thiophène.

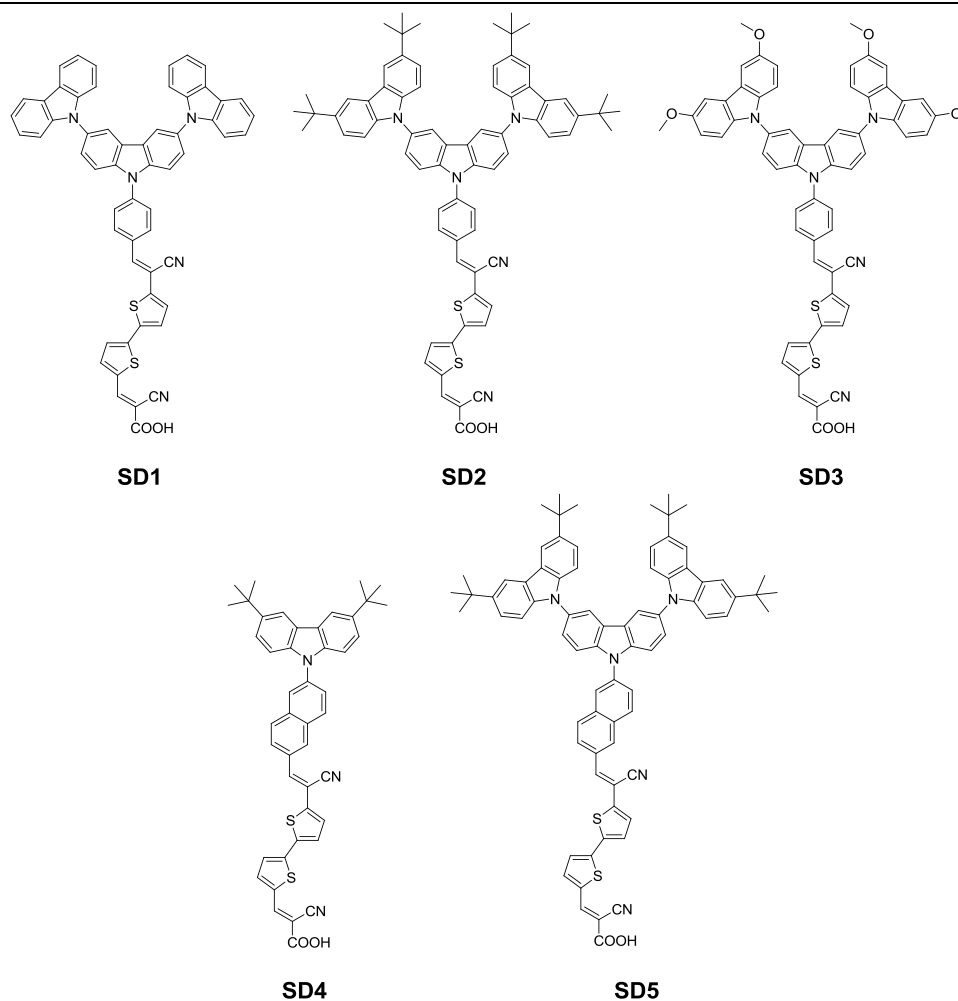


Figure III.2 : Structure des cinq chromophores organiques de type carbazole synthétisés

La voie de synthèse envisagée pour préparer ces colorants s'inspire de la synthèse du chromophore **C212** proposée par Wang et coll. ainsi que des travaux effectués au sein de notre laboratoire.^[2,5] Cette voie de synthèse multi-étapes a pour point de départ une réaction de Knoevenagel entre une tête donneuse carbazole, portant une fonction aldéhyde et le début de l'espaceur π -conjugué, se présentant sous la forme d'un dérivé acétonitrile (Figure III.3).

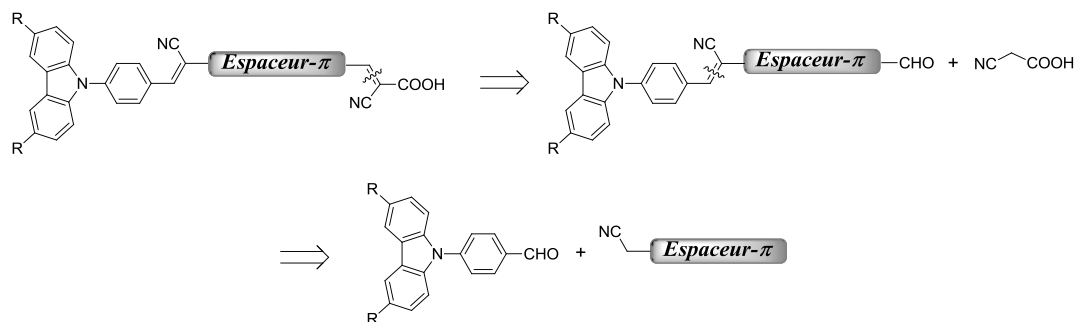


Figure III.3 : Schéma rétro-synthétique inspiré de la littérature^[2,5]

Dans ce chapitre, nous détaillerons dans un premier temps les différentes étapes de synthèse de ces chromophores, puis nous présenterons leurs caractéristiques opto-électroniques et enfin, les résultats photovoltaïques obtenus en utilisant ces chromophores en cellules à électrolyte liquide en présence de différents médiateurs redox, ou en cellules solides utilisant un matériau transporteur de trous. Ce dernier venant remplacer l'électrolyte liquide classiquement utilisé.

III.1. Synthèse des chromophores SD1-5

L'élaboration de ces cinq composés a nécessité la mise au point de voies de synthèse multi-étapes. Chacune d'elles comporte une première phase, propre à chaque chromophore, qui consiste en l'élaboration de la partie donneuse d'électrons. La deuxième phase, commune à tous les chromophores, correspond à l'introduction d'un espaceur bis-thiophène comportant des groupements attracteurs cyanovinyle ainsi qu'une fonction acide carboxylique située en bout de chaîne, permettant le greffage du chromophore sur les surfaces d'oxyde métallique.

III.1.1. Première partie de la voie de synthèse : obtention des têtes donneuses

III.1.1.1. Synthèse du diiodo-carbazolylbenzaldéhyde (6)

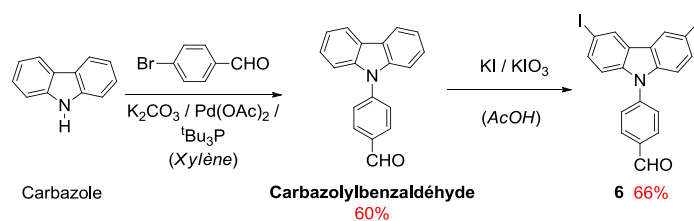


Figure III.4 : Synthèse du diiodo-carbazolylbenzaldéhyde (6)

La réaction de couplage permettant de former les motifs tricarbazole fait intervenir un dérivé carbazole diodé et la fonction amine d'un autre dérivé carbazole.^[6] Il nous a donc semblé nécessaire, dans un premier temps, de rendre inaccessible l'azote du carbazole diodé afin d'éviter une éventuelle polymérisation. Pour ce faire, nous avons d'abord synthétisé le **carbazolylbenzaldéhyde** par une réaction de couplage de Buchwald-Hartwig entre le carbazole et le bromobenzaldéhyde.^[4a] Ceci permet non seulement d'assurer la protection de la fonction amine du carbazole central, mais également d'introduire le début de l'espaceur π -

conjugué. La fonction aldéhyde servira par la suite à greffer le reste de la molécule, lors de la deuxième étape de la voie de synthèse.

Le **carbazolybenzaldéhyde** a été obtenu avec un rendement de 60 % après purification par chromatographie sur gel de silice.

L'iodation du **carbazolybenzaldéhyde** par un mélange KI/KIO₃ en milieu acide permet ensuite d'obtenir le diiodo-carbazolybenzaldéhyde (**6**) avec un rendement de 66 % après purification par simple recristallisation.^[6]

Nous nous sommes ensuite intéressés à la synthèse des dérivés carbazole non commerciaux, le di-tert-butylcarbazole (**7**) et le diméthoxycarbazole (**8**).

III.1.1.2. Synthèse des substituants di-tert-butylcarbazole et diméthoxycarbazole (**7** et **8**)

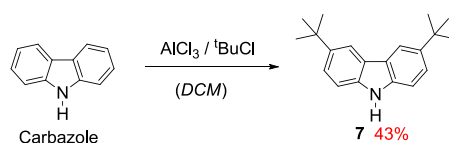


Figure III.5 : Synthèse du di-tert-butylcarbazole (**7**)

La synthèse du di-tert-butylcarbazole (**7**) a été réalisée par réaction de Friedel-Craft entre le carbazole et le chlorure de tert-butyle en présence de chlorure d'aluminium, un acide de Lewis couramment utilisé dans ce type de réaction.^[6] Après purification par recristallisation dans l'éther de pétrole, le composé **7** a été obtenu avec un rendement de 43 %, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature.

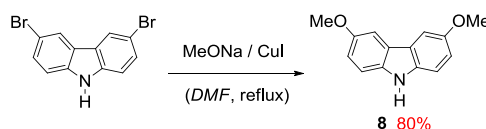


Figure III.6 : Étape de synthèse du diméthoxycarbazole (**8**)

L'obtention du diméthoxycarbazole (**8**) a présenté quelques difficultés. Peu décrite dans la littérature, la synthèse de ce dérivé peut se faire par réaction entre le 3,6-dibromocarbazole commercial, et le méthanolate de sodium en présence de CuI.^[7,8] Cette réaction a nécessité plusieurs tentatives avant d'obtenir le produit souhaité. Comme détaillé

dans le *Tableau III.1*, trois essais ont été nécessaires afin de trouver les meilleures conditions réactionnelles.

Essai	Méthode	Remarques	Résultats
N°1	MeONa solide	-	Dégradation du réactif : formation de carbazole
N°2	Na / MeOH	Dissolution partielle du sodium avant ajout des autres réactifs	Aucune réaction
N°3	Na / MeOH	Dissolution totale du sodium avant ajout des autres réactifs	Formation du produit souhaité Rdt = 80 %

Tableau III.1 : Essais concernant la synthèse du composé 8

La première méthode consistait à utiliser du méthanolate de sodium sous forme solide et dissout directement dans le DMF. L'emploi de ce réactif commercial présentait l'avantage d'éviter d'avoir à manipuler du sodium métallique afin de générer le méthanolate de sodium in-situ par dissolution dans le méthanol. Ce premier essai n'a malheureusement pas été concluant, seule la dégradation du réactif ayant été observée.

Lors d'un deuxième essai, un protocole issu de la littérature, consistant à générer le méthanolate de sodium au sein du milieu réactionnel, a été suivi. Aucune réaction n'a pu être observée. Cependant, nous avons constaté que l'ajout de l'iodure de cuivre avant dissolution totale du sodium dans le méthanol avait pour effet de réduire le cuivre (I) en cuivre (0), qui ne pouvait alors plus jouer son rôle de catalyseur de la réaction.

Lors d'une troisième tentative, la dissolution totale du sodium dans le méthanol a été attendue avant ajout des autres réactifs. Le composé **8** a ainsi pu être obtenu avec un rendement de 80 % après purification par chromatographie sur gel de silice.

III.1.1.3. Synthèse des têtes tricarbazole des chromophores comportant le groupement phényle en début d'espaceur π -conjugué

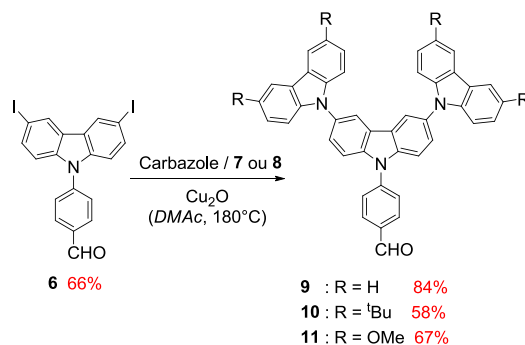


Figure III.7 : Synthèse des têtes tricarbazole 9, 10 et 11

La synthèse des trois premiers motifs tricarbazole a été effectuée par couplage entre le diiodo-carbazolybenzaldéhyde (**6**) et les différents substituants dérivés du carbazole obtenus précédemment. Ce couplage a été réalisé dans le diméthylacétamide à reflux pendant 24 h en présence d'oxyde de cuivre (I) (Cu_2O), comme indiqué *Figure III.7*.

Étant donné qu'il est nécessaire d'introduire un excès de substituant pour assurer un bon avancement réactionnel du couplage, un essai sur une faible quantité du composé **6**, mis en réaction avec du carbazole commercial, a été effectué dans un premier temps. Ceci a permis de s'assurer du bon fonctionnement de la réaction et d'affiner la proportion de substituant utile à celle-ci.

Une fois les conditions optimales déterminées, les composés tricarbazole **9**, **10** et **11** ont pu être synthétisés puis isolés par colonne chromatographique avec un rendement de 84 %, 58 % et 67 %, respectivement.

III.1.1.4. Synthèse des têtes donneuses des chromophores comportant le groupement naphthyle en début d'espaceur π -conjugué

Dans le cas du chromophore **SD5**, une stratégie différente a dû être employée pour la synthèse de la tête donneuse. En effet, le motif naphthyle en début d'espaceur π -conjugué, ne peut être ici employé comme groupement protecteur du carbazole, car dans ce cas, l'étape d'halogénéation aromatique suivante pourrait ne pas se limiter aux seuls cycles du carbazole. En nous inspirant de la littérature,^[9] une étape de protection classique par un groupement protecteur BOC (*tert*-butoxycarbonyle) a donc été réalisée pour obtenir la tête donneuse tricarbazole du composé **SD5**, comme illustré sur la *Figure III.8*.

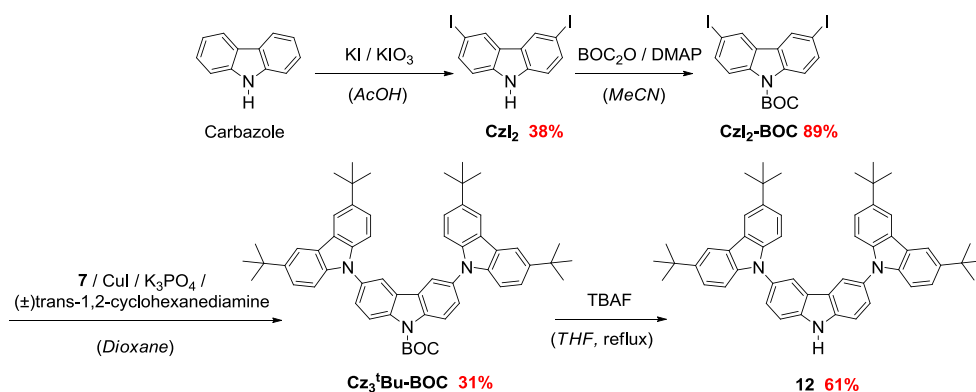


Figure III.8 : Synthèse du composé **12**

La déprotection de la fonction amine par le TBAF (fluorure de tétra-*n*-butylammonium) permet d'obtenir la tête donneuse tricarbazole désirée **12**. Celle-ci peut ensuite subir un couplage de Buchwald-Hartwig avec le méthyl 6-bromo-2-naphthoate commercial, afin d'introduire le motif naphthyle du début de l'espaceur π -conjugué. Deux étapes successives de réduction et d'oxydation de l'ester de méthyle permettent ensuite d'obtenir la fonction aldéhyde nécessaire à la suite de la voie de synthèse. Ces étapes, décrites sur la *Figure III.9*, sont communes aux chromophores **SD4** et **SD5**.

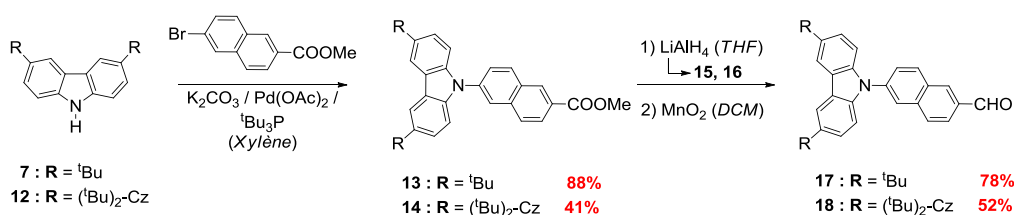


Figure III.9 : Étapes de synthèse des composés **17** et **18**

III.1.2. Deuxième partie de la voie de synthèse : extension de l'espaceur π -conjugué

Une fois la première étape de synthèse terminée pour les cinq molécules cibles, nous sommes intéressés à l'ajout du motif π -conjugué bis-thiophène, des groupements nitrile électro-attracteurs et de la fonction acide carboxylique terminale. La présence d'un groupement électro-attracteur nitrile en début d'espaceur π -conjugué permet d'obtenir une structure « push-pull » finale de type D-A- π -A. Comme cela a pu être mentionné dans le Chapitre II, la présence d'un groupement cyano en début d'espaceur π -conjugué permet de diminuer le gap HOMO/LUMO du chromophore et ainsi de générer un déplacement bathochrome du maximum d'absorption, mais également d'obtenir une bonne stabilité photochimique du chromophore.^[10] De plus, cet espaceur ayant déjà été utilisé au sein de notre groupe de recherche afin d'obtenir des chromophores de type triarylamine de la famille du **C212**,^[5,2] nous avons suivi la même voie de synthèse. Celle-ci consiste à effectuer une réaction de Knoevenagel pour ajouter le premier motif thiophène, puis un couplage de Suzuki pour greffer le deuxième thiophène. Enfin, une seconde réaction de Knoevenagel permet d'introduire le groupement électro-attracteur terminal et la fonction acide carboxylique nécessaire pour le greffage du colorant sur TiO₂.

III.1.2.1. Ajout du premier motif thiophène

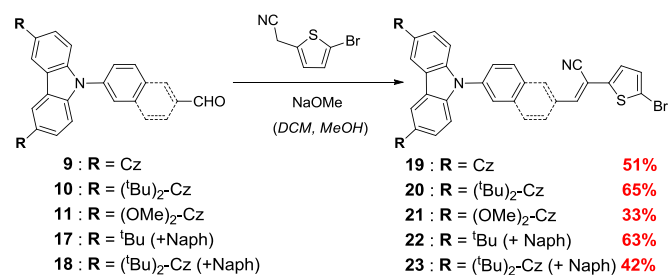


Figure III.10 : Première condensation de Knoevenagel

L'introduction du premier motif thiophène, ainsi que du premier groupement électro-attracteur nitrile, se fait, comme indiqué *Figure III.10*, par condensation de Knoevenagel entre les dérivés à fonction aldéhyde précédemment obtenus et le 2-bromo-5-acétonitrile-thiophène,^[11,12] préalablement synthétisé par bromation du 2-acétonitrile-thiophène par le NBS (N-Bromosuccinimide).^[13]

La réactivité des composés nouvellement synthétisés étant inconnue, il est apparu judicieux de procéder pas à pas, en se basant sur les conditions réactionnelles des composés triarylamine dont nous nous étions inspirés.^[2] Les intermédiaires **9** et **10**, disponibles en plus grande quantité, ont ainsi permis de déterminer les meilleures conditions réactionnelles pour l'ensemble de la série. Un suivi par CCM de l'avancement réactionnel a permis de déterminer, après trois essais, le meilleur protocole à appliquer pour cette réaction.

Essai	Base	Solvant	Observations
N°1	NaOH en solution dans EtOH absolu	EtOH absolu / DCM	Réaction lente (> 30 h) et incomplète
N°2	NaOH en solution dans MeOH distillé	MeOH distillé / DCM	Réaction lente (>30 h) et incomplète
N°3	NaOMe solide	MeOH distillé / DCM	Réaction rapide (≈ 5 h) et quantitative

Tableau III.2 : Essais concernant la première condensation de Knoevenagel

Comme indiqué dans le *Tableau III.2*, les essais ont consisté à faire varier la nature de la base (ajout sous forme solide ou en solution) ainsi que le mélange de solvants employé. Lors du premier essai, une solution de soude dans l'éthanol absolu a été utilisée pour introduire la base dans le milieu réactionnel et un mélange éthanol absolu/dichlorométhane a été choisi pour favoriser la dissolution du composé tricarbazole, relativement peu soluble dans l'éthanol pur. Cette première méthode n'a malheureusement pas été concluante : après une

trentaine d'heures, seule une faible quantité de produit s'était formée et la réaction n'évoluait plus. Étant donné que l'eau est un sous-produit de la condensation de Knoevenagel,^[14] ce faible avancement réactionnel pouvait être dû à des traces d'eau restantes dans l'éthanol absolu. Lors d'un deuxième essai, l'utilisation de méthanol séché sur CaH₂ et redistillé a donc été préférée à celle de l'éthanol absolu. Les résultats obtenus ont cependant été similaires au premier essai et le protocole n'a donc pas été retenu. Enfin, au cours d'un troisième essai, l'ajout de méthanolate de sodium solide directement dans le milieu réactionnel a permis d'obtenir des résultats satisfaisants, en effet une évolution rapide de la réaction a été observée et un rendement quantitatif apparent (consommation de la totalité du réactif limitant) a été atteint au bout de 5 h.

Les composés **19** et **20** ont pu être ainsi synthétisés, mais d'importants problèmes de purification ont fortement réduit le rendement de la réaction lors des premiers essais : 11 % pour la synthèse du composé **19**, et 13 % pour la synthèse du composé **20**. Une impureté était éluee en même temps que le produit désiré sur les colonnes chromatographiques, plusieurs recristallisations lentes ont donc été nécessaires pour isoler au mieux les produits, mais ceci au détriment des quantités de matière récupérées.

Nous avons également observé que les solutions des composés **19** ou **20** purs, évoluaient spontanément vers des solutions contenant l'impureté observée après purification par colonne chromatographique, si elles étaient laissées à la lumière un certain temps. Cette photo-dégradation peut donc expliquer les problèmes de purification de ces deux composés. Une analyse par RMN ¹H (Résonance Magnétique Nucléaire du proton) a permis de déterminer que cette impureté provenait vraisemblablement d'une photo-isomérisation Z/E de la double liaison éthylénique portant le groupement nitrile des composés.

Par la suite, en protégeant de la lumière les milieux réactionnels et les colonnes chromatographiques pour cette étape, ainsi que pour les étapes de synthèse suivantes, nous avons pu améliorer notablement les rendements de réaction, passant de 11 à 51 % de rendement pour le composé **19** et de 13 à 65 % pour le composé **20**. Les composés **21**, **22** et **23** ont été obtenus de la même façon.

III.1.2.2. Ajout du deuxième motif thiophène

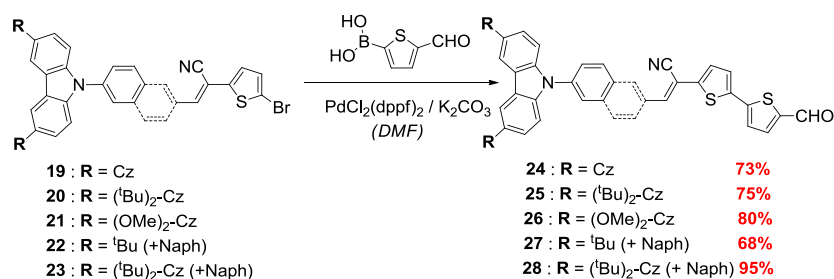


Figure III.11 : Couplage de Suzuki

L'introduction du deuxième motif thiophène se fait par un couplage de Suzuki.^[15] Ce couplage fait intervenir la fonction acide boronique du composé commercial acide 5-formylthiophène-2-boronique et la liaison C–Br des molécules précédemment obtenues. Cette réaction a lieu en présence d'une base et d'un catalyseur, le [bis(diphénylphosphino)ferrocène] dichloropalladium, comme indiqué Figure III.11. Ici encore, en jouant sur la base et le solvant utilisés, les meilleures conditions expérimentales pour ce couplage de Suzuki ont été déterminées. Les essais effectués sont résumés dans le Tableau III.3.

Essai	Base	Solvant	Observations
N°1	K ₂ CO ₃ solide	DMSO	Produit non désiré
N°2	K ₂ CO ₃ aqueux	DMSO	Pas de réaction
N°3	K ₂ CO ₃ solide	DMF	Formation du produit

Tableau III.3 : Essais concernant le couplage de Suzuki

Le premier essai de couplage a été effectué sur le composé **19**. Pour cet essai le DMSO a été utilisé comme solvant et la base, le carbonate de potassium, introduite directement sous forme solide dans le milieu réactionnel. La formation d'un produit a effectivement pu être observée, mais après purification et analyse par RMN, il s'est avéré que le produit majoritaire ne correspondait pas à celui attendu.

La faible solubilité du carbonate de potassium dans le DMSO pouvant expliquer qu'une réaction secondaire soit cinétiquement favorisée, lors d'un deuxième essai, une solution aqueuse de K₂CO₃ a préalablement été préparée pour faciliter la dispersion de la base dans le milieu réactionnel. Aucune réaction n'a cependant pu être observée lors de cet essai. Enfin, lors d'un troisième essai, le DMF a été utilisé comme solvant et le K₂CO₃, présentant

une bonne solubilité dans ce solvant, introduit dans le milieu réactionnel directement sous forme solide. Après purification par chromatographie sur gel de silice du produit majoritaire de la réaction, le composé **24** attendu, a été isolé avec un rendement de 73 %.

Le protocole du troisième essai a donc été appliqué à l'ensemble de la série et des rendements équivalents ou supérieurs ont été obtenus comme indiqué *Figure III.11*.

III.1.2.3. Introduction du groupement d'accroche

La dernière étape de la voie de synthèse permet, par réaction de Knoevenagel avec l'acide cyanoacétique, d'introduire en bout de chaîne à la fois un deuxième groupement électro-attracteur de type nitrile et le groupement d'accroche acide carboxylique.

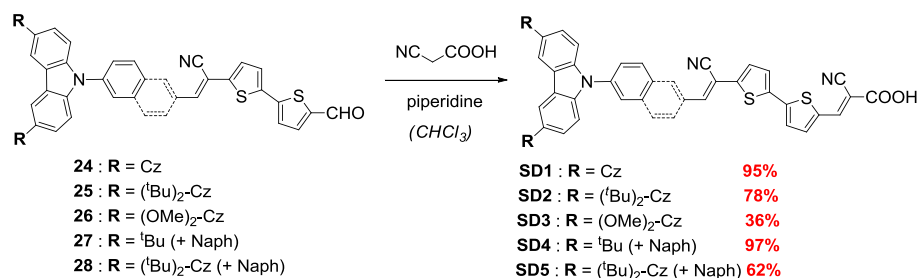


Figure III.12 : Deuxième condensation de Knoevenagel

Cette réaction, réalisée dans le chloroforme fraîchement distillé, nécessite l'utilisation d'une base capable d'arracher un des protons méthyléniques de l'acide cyanoacétique. Pour cela, nous avons utilisé la pipéridine, base moins forte que le méthanolate employé lors de la première réaction de Knoevenagel, mais suffisante dans le cas présent car les protons méthyléniques de l'acide cyanoacétique sont plus labiles que ceux du composé **18**.

III.1.2.4. Caractérisation des chromophores

Au cours des différentes étapes de synthèse, chaque produit de réaction a été caractérisé par RMN ¹H, ¹³C, spectroscopie infra-rouge (IR), point de fusion et spectroscopie de masse haute résolution, comme détaillé dans la partie expérimentale de ce manuscrit. La structure cristalline du chromophore **SD1** a également été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristaux (*Figure III.13*). Ainsi nous avons pu observer que les angles de torsion entre les unités carbazole, et entre le carbazole central et le phényle de la molécule,

sont compris entre 54°-76° dans le premier cas et 46°-57° dans le second. Ceci permet d'affirmer qu'il y a un bon maintien de la conjugaison entre les unités constituant la tête donneuse. De plus, cette structure révèle un espaceur π -conjugué plan, favorable aux transferts de charges intramoléculaires.

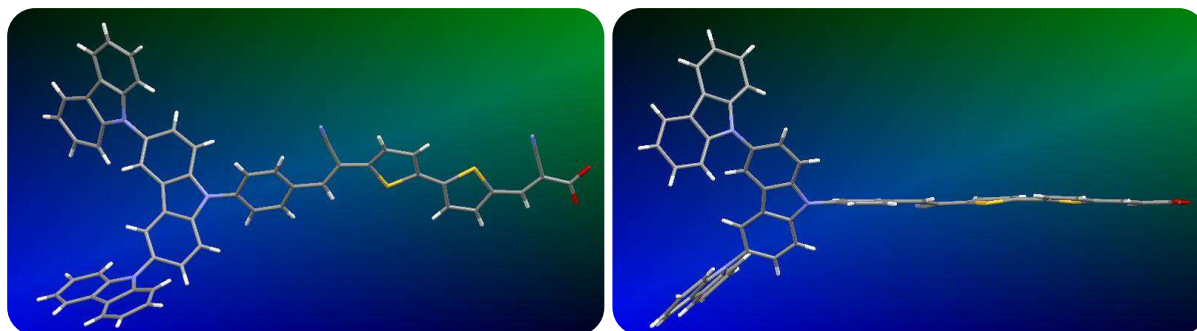


Figure III.13 : Structure cristalline du chromophore SD1

Les caractéristiques optiques et électroniques des chromophores ont ensuite été déterminées par spectroscopie UV-visible, fluorescence et voltammétrie cyclique. Ces propriétés seront décrites dans la section suivante.

III.2. Caractérisations opto-électroniques

Afin de vérifier si les propriétés optiques et électroniques des nouveaux chromophores correspondaient effectivement à nos attentes, il était nécessaire de les déterminer expérimentalement. Ainsi, les propriétés optiques, à savoir le maximum d'absorption, le coefficient d'extinction molaire et le maximum d'émission, ont été déterminées par spectroscopie UV-visible et par émission de fluorescence. Les propriétés électroniques des chromophores, c'est-à-dire les niveaux d'énergie de leurs orbitales frontières HOMO et LUMO, ont été déterminées par une combinaison judicieuse des informations obtenues par voltammétrie cyclique (potentiel de première oxydation afin d'évaluer l'énergie de la HOMO) et des données de spectroscopie UV-visible d'absorption/émission (gap optique correspondant à l'écart énergétique entre la HOMO et la LUMO).

III.2.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible et d'émission de fluorescence

Les spectres d'absorption UV-visible et d'émission de fluorescence ont été enregistrés en solution dans le dichlorométhane pour les colorants **SD1** à **SD4** et dans un mélange dichlorométhane/méthanol (94/6) pour le colorant **SD5** pour des raisons de solubilité.

III.2.1.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption des cinq chromophores de type carbazole nouvellement synthétisés sont représentés *Figure III.14*.

Tous les chromophores présentent une absorption intense dans le domaine du visible, centrée entre 450 et 470 nm. Une large bande d'absorption, s'étendant de 400 jusqu'à 550 nm, est observée dans tous les cas, ce qui permet donc d'envisager une photo-génération de charges relativement élevée pour les cellules solaires sensibilisées avec ces colorants. Les coefficients d'absorption molaire élevés, donnés *Tableau III.4*, sont comparables à ceux obtenus pour des chromophores organiques (ex. : **C212**, $\epsilon = 39\,800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$),^[5] et même supérieurs à ceux obtenus pour d'autres chromophores de type carbazole (ex. : **TC306**, $\epsilon = 20\,900 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$),^[4a] ce qui valide l'approche développée dans le cas des colorants **SD1-5**.

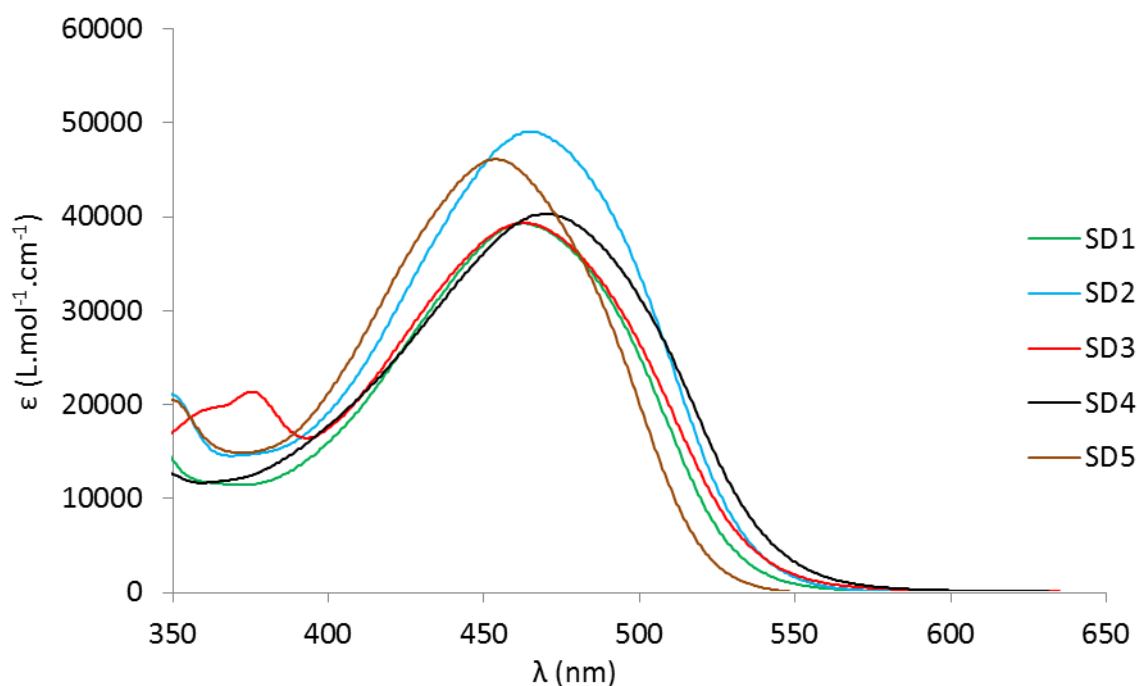


Figure III.14 : Spectre d'absorption UV-visible des chromophores SD1-5

	λ_{max} d'absorption (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
SD1	462	39 000
SD2	465	49 000
SD3	465	39 000
SD4	470	40 000
SD5	454	46 000

Tableau III.4 : Caractéristiques optiques issues des spectres UV-visible (Solvant : SD1-4 : DCM ; SD5 : DCM/MeOH (96/4). Concentration : $\approx 5.10^{-5}$ mol.L⁻¹)

III.2.1.2. Spectroscopie d'émission de fluorescence

Les spectres d'émission de fluorescence ont également été enregistrés afin de connaître le point d'intersection entre les courbes d'absorption et d'émission normalisées. En effet, la longueur d'onde du point d'intersection des deux courbes, correspond au gap d'énergie optique (ΔE) existant entre les orbitales HOMO et LUMO de la molécule en solution.^[16] A titre d'exemple les courbes d'absorption et d'émission du chromophore **SD4** sont représentées *Figure III.15*. Les spectres d'émission de fluorescence ont été mesurés sur les solutions utilisées pour l'acquisition des spectres UV-visible ($\lambda_{\text{excitation}} = \mathbf{SD1}$: 467 nm, **SD2** : 463 nm, **SD3** : 464 nm, **SD4** : 467 nm, **SD5** : 467 nm).

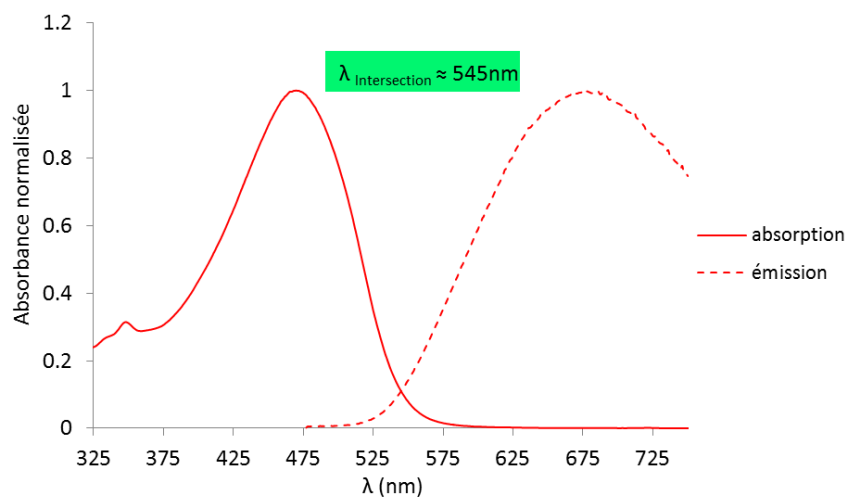


Figure III.15 : Spectres d'absorption et d'émission du chromophore SD4

Comme indiqué dans le *Tableau III.5*, les gaps optiques (ΔE) ainsi déterminés sont compris entre 2,3 eV et 2,5 eV pour l'ensemble de la série. Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles des chromophores classiques utilisés avec un électrolyte à base d'iode, mais restent en accord avec les exigences énergétiques du système, comme illustré *Figure III.1*. De plus, si l'on augmente le potentiel d'oxydation sans trop modifier le niveau d'énergie de la LUMO, ce qui pourrait être défavorable à une bonne injection de charges dans

le semi-conducteur, on peut alors s'attendre à une légère augmentation du gap HOMO/LUMO.

	λ d'intersection (nm)	ΔE (eV)
SD1	519	2,39
SD2	522	2,38
SD3	520	2,39
SD4	545	2,28
SD5	505	2,46

Tableau III.5 : Caractéristiques optiques déduites des spectres d'absorption et d'émission des chromophores

III.2.2. Voltammétrie Cyclique

Une fois les gaps optiques des chromophores connus, la détermination de leur potentiel d'oxydation s'avère nécessaire afin de connaître les niveaux d'énergie HOMO et LUMO, et ainsi savoir si les colorants nouvellement synthétisés répondent bien aux contraintes énergétiques imposées par le dispositif.

La voltammétrie cyclique a été employée pour mesurer ces potentiels d'oxydation. Cette méthode consiste à oxyder un composé en appliquant une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans une solution de ce composé et contenant également un sel de fond permettant d'assurer la conductivité du milieu. Dans notre cas, les expériences ont été réalisées dans le dichlorométhane (DCM), excepté dans le cas du chromophore **SD5** où un mélange DCM/MeOH (94/6) a été utilisé pour des raisons de solubilité, et le sel de fond employé était le hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (Bu_4NPF_6). La référence interne utilisée était le ferrocène et les potentiels mesurés ont été recalculés par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène (ENH). Les voltammogrammes obtenus pour les chromophores **SD2** et **SD4** sont présentés comme exemple *Figure III.16* et les résultats de l'ensemble de la série sont rapportés dans le *Tableau III.6*.

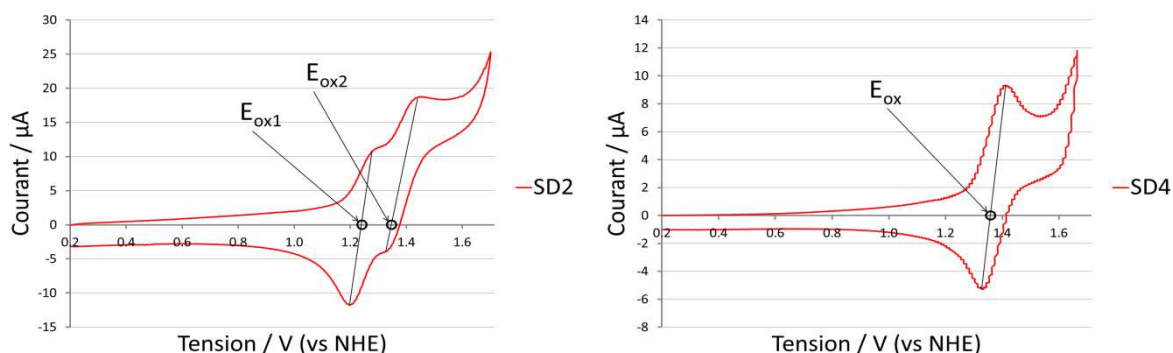


Figure III.16 : Voltammogrammes des chromophores SD2 et SD4

Nous avons observé une différence remarquable entre les voltammogrammes des colorants **SD2** et **SD4** : le premier présente deux vagues d'oxydation, tandis que le second n'en présente qu'une seule dans la zone étudiée accessible dans le DCM. Cette différence peut être expliquée par le fait que le chromophore **SD2** possède une tête tricarbazole et donc potentiellement trois sites d'oxydation : le carbazole central et les deux substituants. Le composé **SD4** ne possède quant à lui qu'une tête carbazole simple et donc un unique site d'oxydation, d'où la présence d'une seule vague dans son cas. On note enfin que, dans tous les cas, les phénomènes d'oxydation observés sont totalement réversibles.

Nos colorants ayant une tête tricarbazole présentent ainsi deux vagues d'oxydation dans la gamme de tension étudiée, excepté le chromophore **SD3** qui présente des groupements OMe sur les substituants carbazoles. La deuxième vague d'oxydation de ce dernier doit donc se situer hors de la fenêtre de tension accessible dans le DCM. Une explication possible de cette particularité du chromophore **SD3** est apportée par les calculs théoriques des orbitales frontières, présentés dans la section suivante. En effet, comparé aux autres chromophores de type tricarbazole étudiés ici, la répartition spatiale de la HOMO du **SD3**, correspondant à la probabilité de présence des électrons de valence de la molécule, montre une faible densité électronique sur le carbazole central. Ceci expliquerait donc que ce dernier soit plus difficile à oxyder et que la seconde vague d'oxydation ne puisse être observée.

	E_{OX} (V vs ENH) (Niveau d'énergie de la HOMO)	$E_{\text{OX}} - \Delta E$ (V) (Niveau d'énergie de la LUMO)
SD1	1,43	-0,96
SD2	1,22	-1,16
SD3	1,06	-1,33
SD4	1,37	-0,91
SD5	1,30	-1,16

**Tableau III.6 : Caractéristiques électroniques déterminées à partir des voltammogrammes et des ΔE obtenus précédemment (Solvant : SD1-4 : DCM ; SD5 : $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (98/2).
Concentration : $\approx 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$)**

Le *Tableau III.6* résume les potentiels des premières vagues d'oxydation des chromophores nouvellement synthétisés (dans le cas où deux vagues ont été observées). La première vague d'oxydation renseigne en effet sur la quantité d'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron de valence et correspond donc au niveau d'énergie de la HOMO de la molécule,^[16] que l'on cherche à déterminer afin de connaître l'ensemble des propriétés électroniques des colorants avant de les tester en DSC. Ensuite, en considérant le potentiel d'oxydation d'une molécule (correspondant au niveau d'énergie de sa HOMO) et le ΔE

déterminé précédemment (correspondant au gap énergétique entre la HOMO et la LUMO), il est alors possible de calculer le niveau d'énergie de la LUMO selon l'équation : $E_{LUMO} = E_{HOMO} - \Delta E$.

III.2.3. Récapitulatifs des propriétés optiques et électroniques en solution

Pour une meilleure visibilité et une comparaison plus aisée des caractéristiques de ces nouveaux chromophores organiques de type carbazole, les valeurs obtenues ont été rassemblées dans le *Tableau III.7*, et leurs niveaux d'énergie HOMO et LUMO reportés sur le diagramme d'énergie *Figure III.17*.

	E_{ox} (HOMO) (V)	ΔE (eV)	$E_{ox} - \Delta E$ (LUMO) (V)	λ_{max} absorption (nm)	λ_{max} émission (nm)	$\epsilon_{\lambda_{max}}$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
SD1	1,43	2,39	-0,96	462	591	39 000
SD2	1,22	2,38	-1,16	465	580	49 000
SD3	1,06	2,39	-1,33	465	568	39 000
SD4	1,37	2,28	-0,91	470	675	40 000
SD5	1,30	2,46	-1,16	454	562	46 000

Tableau III.7 : Récapitulatif des propriétés optiques et électroniques des chromophores SD1-5

Sur le diagramme présenté *Figure III.17* figurent également les caractéristiques des autres constituants d'une cellule solaire à colorant afin de mieux visualiser la correspondance avec les exigences du dispositif.

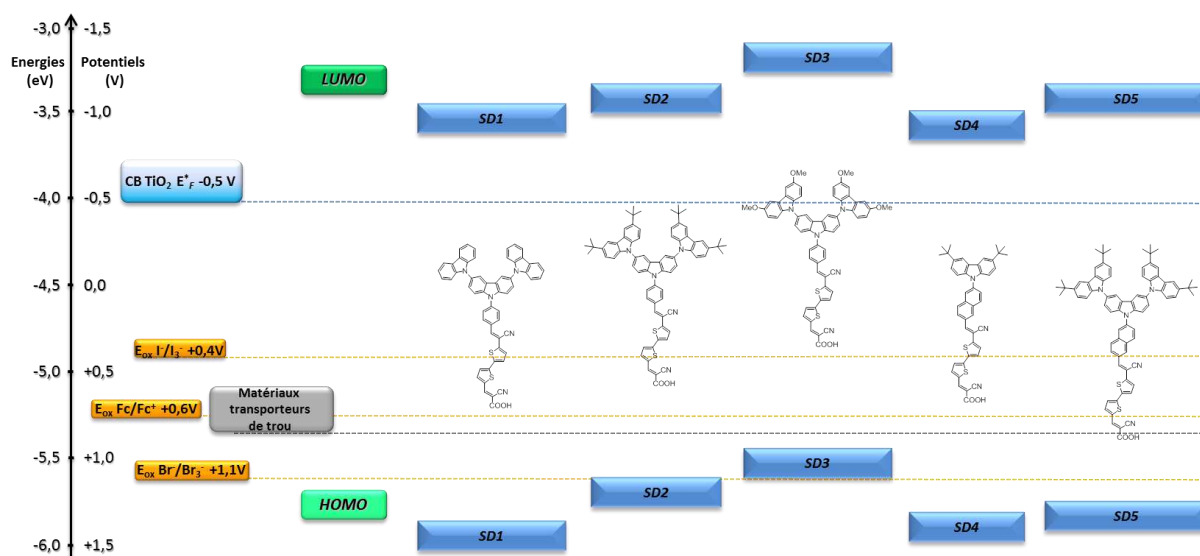


Figure III.17 : Distribution énergétique des niveaux HOMO et LUMO des chromophores SD1-5 corrélés aux niveaux d'énergie des autres constituants d'une DSC

Nous avons ainsi constaté que seuls quatre des cinq chromophores présentaient effectivement des potentiels suffisamment élevés pour permettre leur utilisation avec un électrolyte de type $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$. Néanmoins, ils pouvaient tous potentiellement être utilisés avec d'autres types d'électrolytes, ayant un potentiel d'oxydation supérieur au couple I^-/I_3^- , tels que des électrolytes à base de ferrocène, de complexes de cobalt, ou encore des matériaux transporteurs de trous, tel que le spiro-OMeTAD, pouvant remplacer l'électrolyte liquide dans les cellules solaires à colorant.

III.2.4. Calculs théoriques

Les surfaces d'isodensité théoriques des orbitales moléculaires (OM) frontières des cinq chromophores **SD1-5** ont été déterminées par calculs DFT (pour « Density Functional Theory »). Ces calculs théoriques montrent qu'il existe une bonne séparation spatiale des OM frontières dans tous les cas, comme cela est illustré dans le *Tableau III.8* présentant l'ensemble des résultats obtenus. On remarque qu'à l'état fondamental, la densité électronique de la HOMO pour les chromophores possédant une tête tricarbazole, est principalement localisée sur cette partie donneuse, tandis que pour le cas du chromophore **SD4**, qui possède une tête donneuse monocarbazole, la densité électronique est également délocalisée sur le naphthyle de l'espaceur π -conjugué. À l'inverse, la LUMO des chromophores est systématiquement centrée sur la partie opposée de la molécule, le groupement cyanoacrylique portant la plus importante contribution de l'orbitale, mais avec une forte délocalisation sur l'espaceur π -conjugué. Cette distribution spatiale des OM frontières, observée pour l'ensemble des chromophores, favorise la séparation de charges intramoléculaire et améliore l'efficacité d'injection de l'électron du colorant à l'état excité vers l'oxyde semi-conducteur, limitant ainsi les phénomènes de recombinaison de charges.

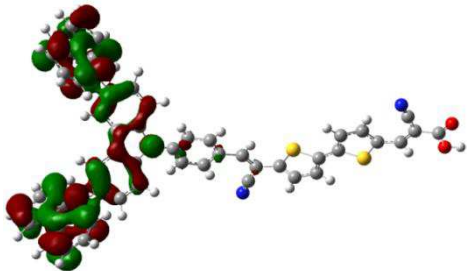
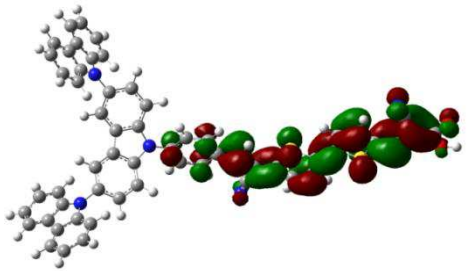
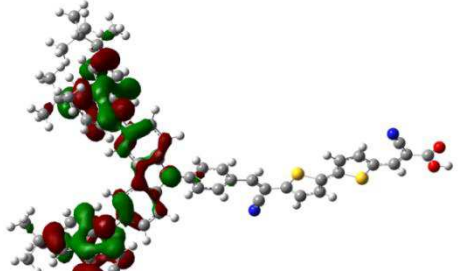
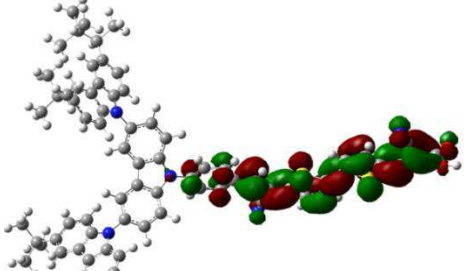
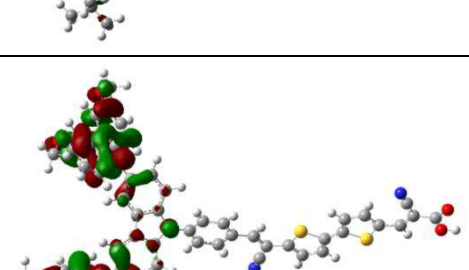
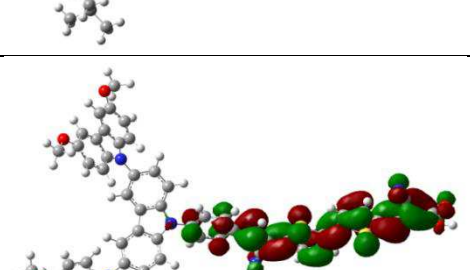
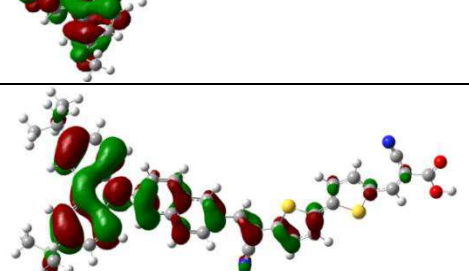
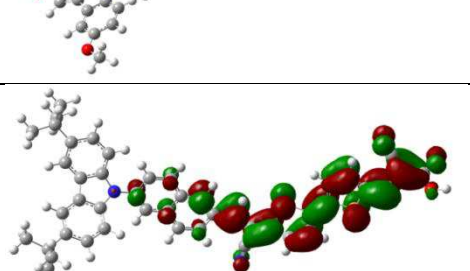
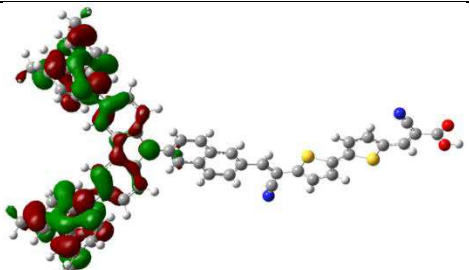
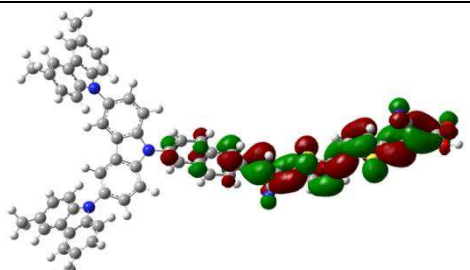
Colorant	HOMO	LUMO
SD1		
SD2		
SD3		
SD4		
SD5		

Tableau III.8 : Représentation des orbitales moléculaires frontières des chromophores SD1-5 déterminées par calculs DFT

III.2.5. Caractéristiques optiques des chromophores chimisorbés sur TiO_2

Une fois les chromophores caractérisés et leurs propriétés optiques et électroniques déterminées en solution, leur chimisorption sur TiO_2 a été étudiée par spectroscopie UV-visible (*Figure III.18*) et spectroscopie Infra-Rouge (*Figure III.19*).

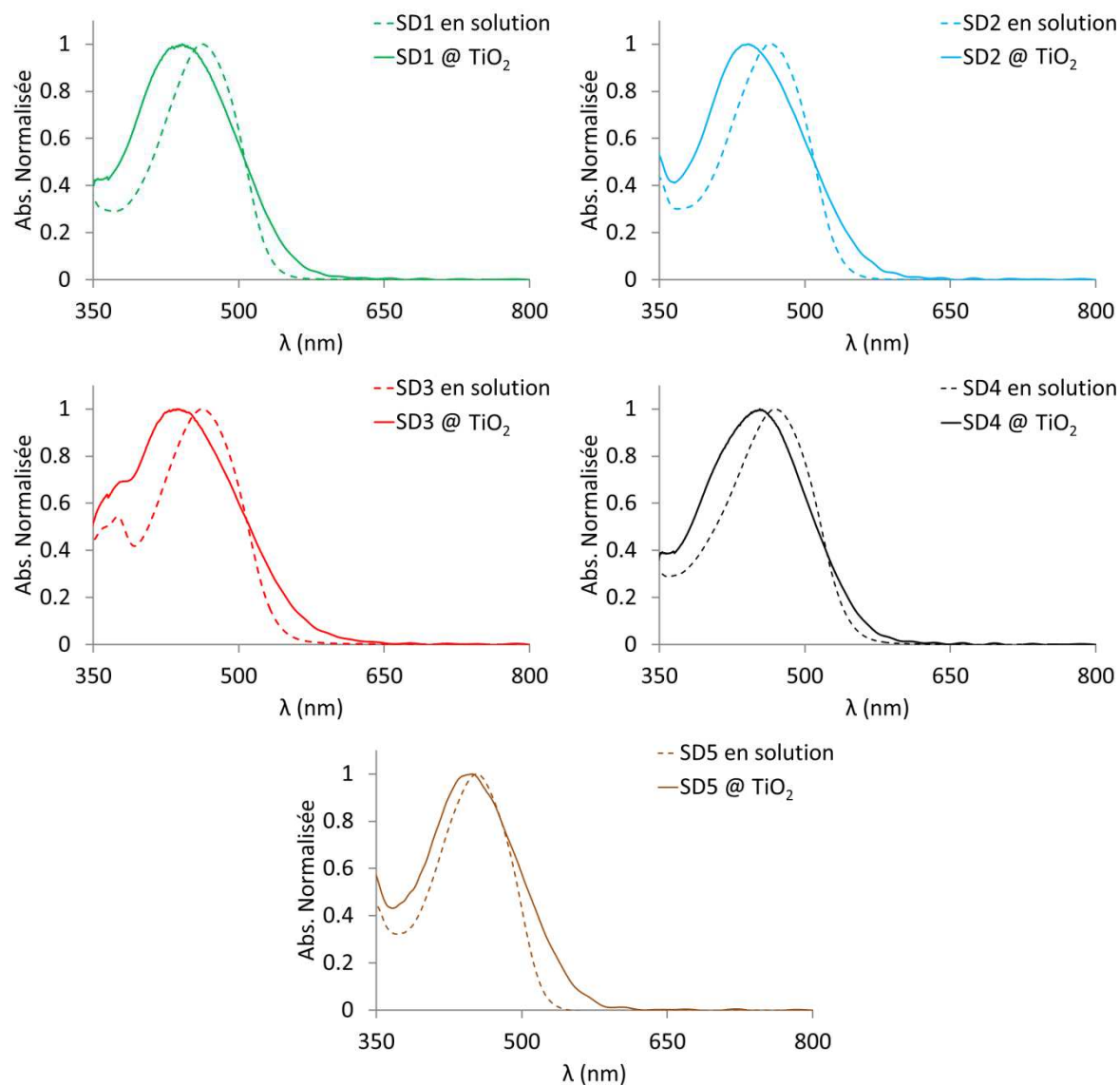


Figure III.18 : Spectres d'absorption des chromophores SD1-5, en solution et après greffage sur TiO_2 avec 2 mM de co-adsorbant (CHENO)

Les spectres représentés *Figure III.18* montrent que le greffage des chromophores à la surface du semi-conducteur conduit systématiquement à un léger déplacement hypsochrome du maximum d'absorption des colorants comparé à celui obtenu en solution. Ce phénomène peut être attribué à l'éventuelle agrégation des chromophores à la surface du semi-conducteur et/ou à un caractère électro-attracteur diminué de la forme carboxylate du groupement

d'accroche, une fois le chromophore adsorbé sur TiO_2 (en comparaison avec la forme acide carboxylique du chromophore non greffé).

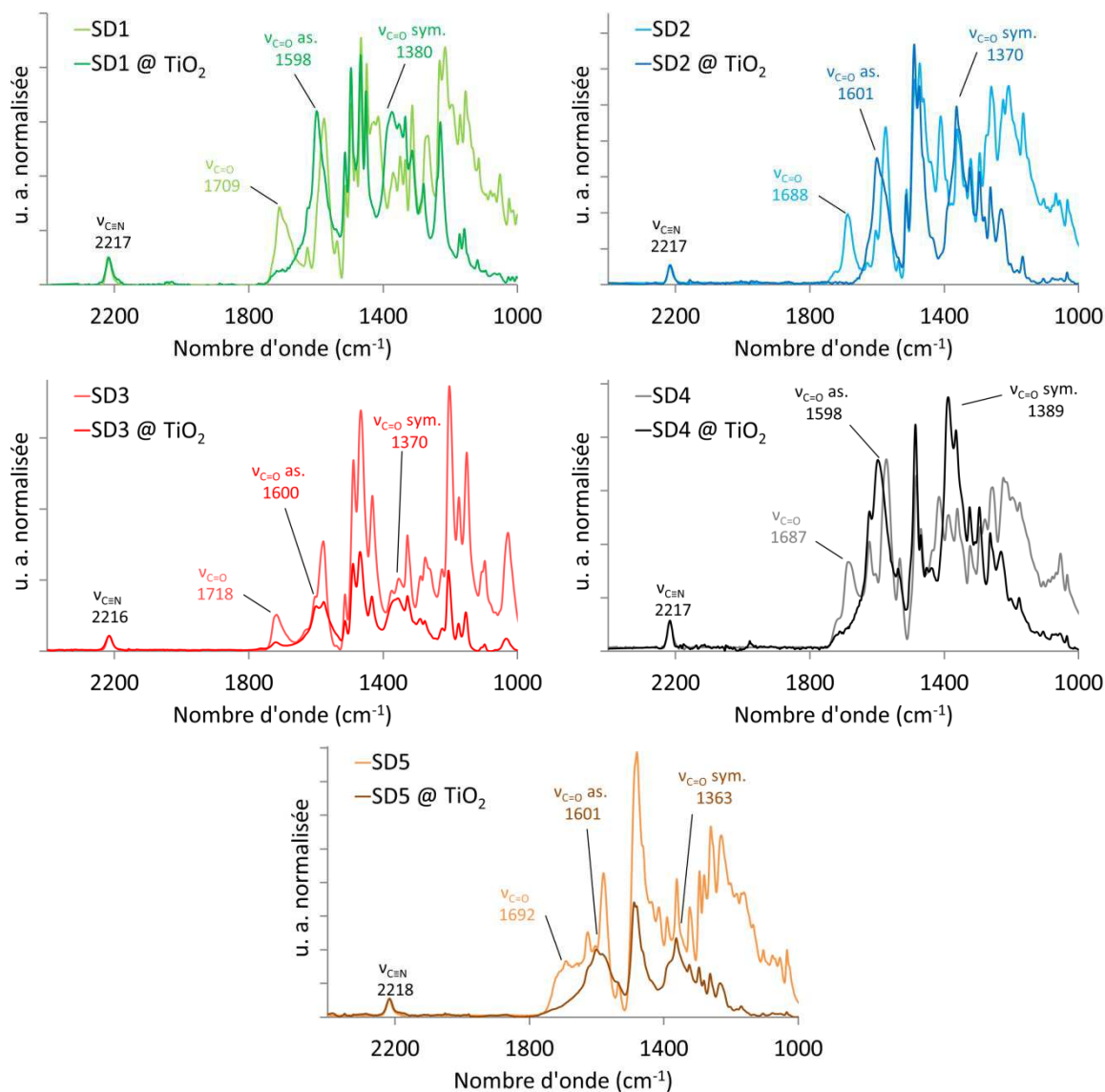


Figure III.19 : Spectres IR des chromophores SD1-5, pur et après greffage sur TiO_2

Les spectres Infra-Rouge présentés *Figure III.19* ont été enregistrés en mode ATR (pour « Attenuated Total Reflectance ») sur des poudres des colorants seuls et de semi-conducteur préalablement sensibilisé avec nos chromophores. Les spectres IR des colorants non greffés présentent tous une bande correspondant à la vibration de valence du groupement carbonyle de la fonction acide carboxylique vers $\approx 1718\text{-}1687\text{ cm}^{-1}$. La disparition de cette bande est systématiquement observée une fois le chromophore greffé sur TiO_2 et s'accompagne de l'apparition de deux bandes aux environs de 1600 et 1380 cm^{-1} attribuées respectivement aux modes de vibration anti-symétrique et symétrique du groupement

carboxylate des chromophores greffés. L'apparition de ces deux bandes indique que les fonctions acide carboxylique sont bien déprotonées et participent au greffage de la molécule sur la surface d'oxyde métallique via un mode bidentate chélatant ou pontant.^[17] Par ailleurs, l'étude théorique de la chimisorption du **C212** sur un cluster modèle de TiO₂ suggère que le mode pontant est énergétiquement favorisé et donc beaucoup plus probable.^[18]

III.3. Mesures photovoltaïques

Ces nouveaux chromophores à tête carbazole ayant les caractéristiques requises pour une utilisation en cellule solaire à colorant, que ce soit en termes de niveaux énergétiques, structures ou domaines d'absorption, des essais en DSC ont été effectués afin de connaître leur aptitude à convertir la lumière en électricité avec un tel dispositif.

III.3.1. Descriptif de l'architecture de la cellule test et des techniques de mesures

La mise en forme des cellules tests a été entièrement réalisée au laboratoire et est décrite en détails dans la partie expérimentale de ce manuscrit. Concernant la photoanode, les dépôts de TiO₂ poreux ont été réalisés par la méthode « screen-printing », sur verre conducteur FTO. Ce film d'oxyde métallique semi-conducteur a ensuite été sensibilisé par immersion dans une solution de colorant. La contre-électrode a été fabriquée par calcination d'un complexe de platine sur une lame de verre FTO, puis les deux électrodes ont été assemblées à l'aide d'un joint thermo-fusible. L'électrolyte a ensuite été introduit dans l'interstice existant entre la photoanode et la contre-électrode puis la cellule a été hermétiquement scellée (*Figure III.20*). Enfin, un dépôt d'alliage métallique conducteur a été déposé aux extrémités des électrodes afin de garantir un bon contact électrique lors des mesures et donc une collecte optimale des électrons photogénérés.

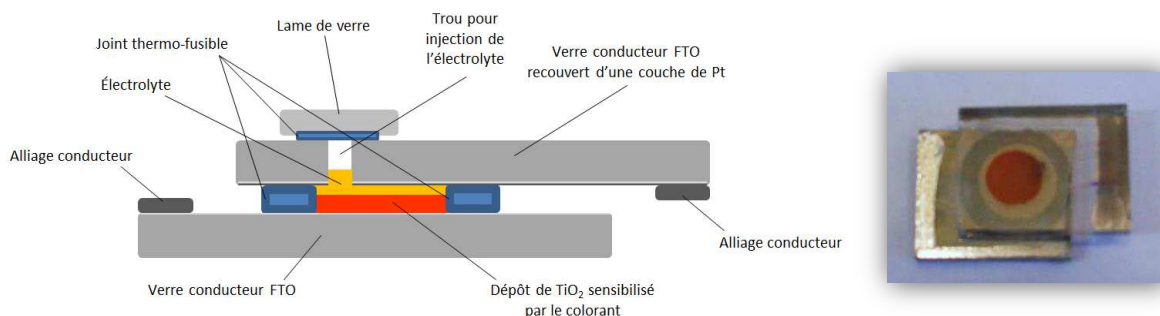


Figure III.20 : Architecture d'une DSC test réalisée au laboratoire

Les mesures photovoltaïques ont ensuite été effectuées sous simulateur solaire (Figure III.21) dans des conditions standards d'illumination : AM 1.5G (100 mW/cm^2). Un masque délimitant la surface illuminée à $0,159 \text{ cm}^2$ a été utilisé pour chaque mesure.



Figure III.21 : Représentation d'un simulateur solaire et de l'installation nécessaire aux mesures photovoltaïques^[19]

Dans tous les cas, une phase d'optimisation a été effectuée en faisant varier les paramètres suivants : la composition de l'électrolyte, la concentration en co-adsorbant, la durée d'immersion et la nature du solvant utilisé pour l'étape de photosensibilisation.

Les résultats photovoltaïques obtenus sont présentés dans les paragraphes suivants. Ils sont regroupés en fonction des différents types d'électrolytes (liquide) ou transporteur de trous (solide) testés, et dans le cas des électrolytes liquides, suivant le médiateur redox employé.

III.3.2. Performances PV avec les électrolytes liquides

Les cinq chromophores de type carbazole nouvellement synthétisés ont d'abord été testés en association avec un électrolyte liquide utilisant le médiateur redox iode/iodure afin de pouvoir comparer leurs performances avec les chromophores décrits dans la littérature (le couple I/I_3^- étant la référence dans le domaine des DSCs à électrolyte liquide).

Les niveaux d'énergie des colorants **SD1-5** permettant d'envisager une utilisation avec des électrolytes à plus fort potentiel d'oxydation, des électrolytes à base de brome, de ferrocène ou encore de complexe de cobalt ont été également employés lors de cette étude.

III.3.2.1. Performances PV avec un électrolyte à base d'iode/iodure

L'électrolyte de type I^-/I_3^- retenu pour cette étude est codé **Z960**^[20] et sa composition est détaillée dans le *Tableau III.8*.

Solvant	Acétonitrile / Valéronitrile (85 / 15)
1,3-dimethylimidazolium iodide	1,00
I₂	0,03
^tBu-Pyridine	0,50
Guanidinium Thiocyanate	0,10
LiI	0,05

Tableau III.8 : Concentration (en mol.L⁻¹) des différents constituants de l'électrolyte Z960

Les chromophores devant être testés par la suite avec un électrolyte à base de complexe de cobalt ou en DSCs dites « tout-solide » (ou ss-DSCs pour « solid-state Dye-sensitized Solar Cells »), deux situations distinctes ont été étudiées préalablement avec l'électrolyte **Z960** : 1) en conditions standards, avec une épaisseur de dépôt de TiO₂ d'environ 15 µm ; 2) avec des dépôts de TiO₂ qualifiés de « couche-mince » présentant une épaisseur réduite de moitié. L'utilisation d'un film de TiO₂ plus fin dans le cas d'un électrolyte à base de complexe de cobalt est justifiée par une faible mobilité du médiateur redox et donc un risque de recombinaison électronique accru avec des couches de semi-conducteur trop épaisses. Dans le cas des ss-DSCs, une épaisseur plus fine est également nécessaire pour faciliter la pénétration du transporteur de trous solide dans l'ensemble des pores de la couche active comme cela sera détaillé par la suite.

III.3.2.1.1. Performances PV en conditions standards

Les différents chromophores ont donc d'abord été testés dans des conditions standards, c'est-à-dire avec un électrolyte à base d'iode et dans une DSC dont la photoanode est constituée d'un dépôt de TiO_2 poreux d'une épaisseur d'environ $15 \mu\text{m}$ (Figure III.22).

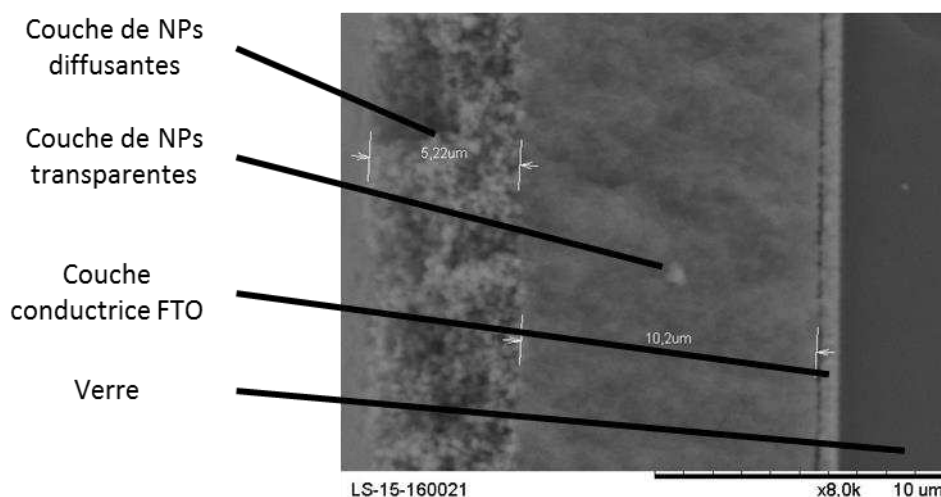


Figure III.22 : Cliché MEB d'un dépôt de TiO_2 sur verre conducteur (vue en coupe)

Sur ce cliché MEB, on distingue clairement les deux types de dépôts utilisés pour réaliser la couche active : les nanoparticules de 20 nm de diamètre constituant une couche transparente d'environ $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur, et les nanoparticules présentant des diamètres de l'ordre de 200 à 400 nm constituant une couche diffusante d'environ $5 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

Les courbes $J(V)$ et IPCE issues des mesures photovoltaïques réalisées pour les chromophores **SD1-5** sont représentées Figure III.23. Elles présentent, pour tous les chromophores, des profils caractéristiques de cellules solaires avec des J_{CC} aux alentours de $12 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour les chromophores **SD1** et **SD5**, et aux alentours de $14 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour les chromophores **SD2-4**. Les valeurs de V_{CO} sont quant à elles proches de $0,6 \text{ V}$, ce qui est en moyenne classiquement observé pour ce type de colorants en présence d'un électrolyte de type I^-/I_3^- .^[21] D'autre part, les courbes IPCE permettent de constater que les chromophores présentent tous une bonne capacité de conversion de la lumière en courant, et ce sur une large partie du spectre visible. Le profil IPCE du chromophore **SD3** s'étend notamment jusqu'à plus de 700 nm , ce qui est en total accord avec le courant de court-circuit de $14,33 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ obtenu pour ce colorant, qui se trouve justement être le J_{CC} le plus élevé de la série.

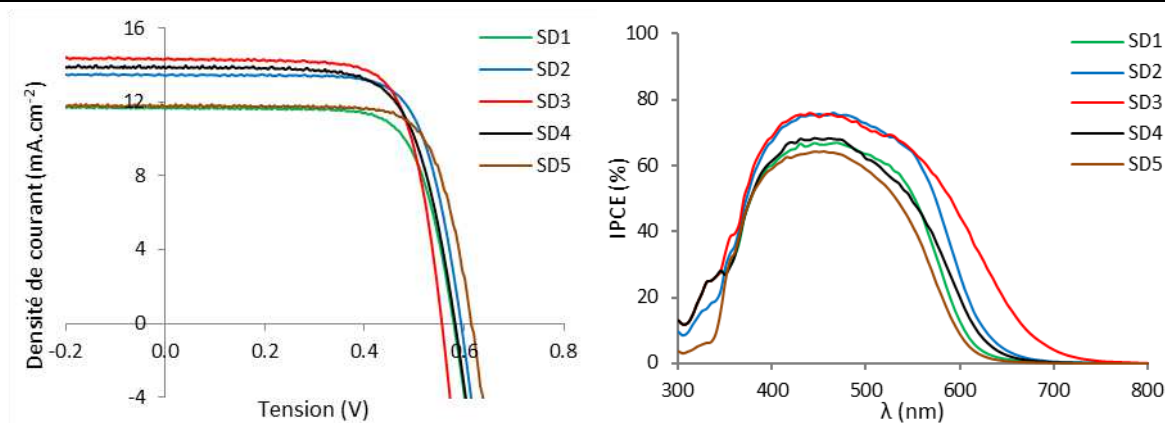


Figure III.23 : Courbes J(V) (gauche) et IPCE (droite) issues des mesures photovoltaïques

Les rendements de conversion ainsi que l'ensemble des paramètres PV obtenus pour cette série de colorants sont rapportés dans le *Tableau III.9*. Les rendements sont compris entre 4,9 et 5,8 %, ce qui constitue des résultats très encourageants, supérieurs à ceux rapportés dans la littérature pour des chromophores similaires à base de carbazole, comme la série **TC301-310** rapportée par Sun et coll., en présence d'électrolyte de type I/I_3^- .^[4b] Les chromophores **SD1-5** permettent notamment d'atteindre de bien meilleures valeurs de J_{CC} , ces dernières oscillant entre 4,13 et 9,39 $mA.cm^{-2}$ pour la série **TC301-310**.

Chromophore	J_{CC} ($mA.cm^{-2}$)	V_{Co} (V)	FF (%)	η (%)
SD1	11,68	0,58	72	4,9
SD2	13,45	0,59	72	5,8
SD3	14,33	0,56	72	5,8
SD4	13,83	0,58	69	5,6
SD5	11,76	0,62	74	5,4

Tableau III.9 : Caractéristiques photovoltaïques des chromophores SD1-5 en DSC utilisant un électrolyte de type I/I_3^- et une épaisseur de film de TiO_2 de 15 μm

III.3.2.1.2. Performances PV avec des couches minces de TiO_2

Les colorants **SD1-5** ont également été testés dans des DSCs possédant des couches poreuses de TiO_2 plus fines, toujours en association avec un électrolyte à base d'iode. Un cliché MEB d'une photoanode de ces DSCs dites à « couche-mince » est présenté *Figure III.24*. Les films de TiO_2 réalisés dans ce cas présentent une épaisseur d'environ 7 μm .

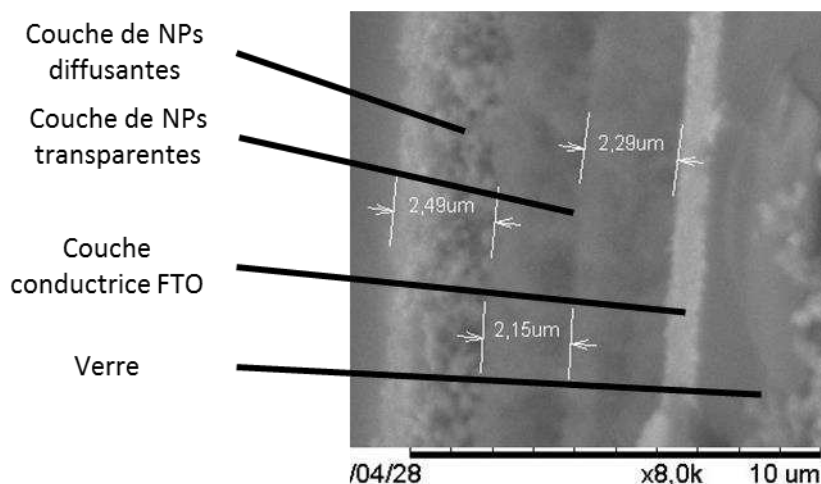


Figure III.24 : Cliché MEB d'un dépôt de TiO_2 de type « couche-mince » sur verre conducteur (vue en coupe)

Les résultats photovoltaïques obtenus dans ce cas sont rapportés dans le *Tableau III.10* (pour une comparaison directe les données précédentes ont également été réintroduites). La principale remarque qui peut être faite est que, malgré une diminution de l'épaisseur de la couche poreuse de TiO_2 de moitié, les DSCs conservent environ 90 % des performances obtenues sur des films de TiO_2 d'épaisseur standard, la diminution observée étant essentiellement liée à une baisse modérée du J_{CC} . Cette faible perte en J_{CC} peut s'expliquer par le fait que les chromophores **SD1-5** présentent tous les cinq des coefficients d'extinction molaire élevés, compris entre 40 000 et 50 000 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Précisons qu'au cours de cette étude, une DSC employant le colorant de référence **N719** ($\epsilon = 13\,600 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) a également été réalisée et que les performances de cette cellule ont chuté de 30 % pour une cellule en « couche-mince ».

Chromophore	Épaisseur des films (μm)	J_{CC} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{CO} (V)	FF (%)	η (%)
SD1	7	10,08	0,60	72	4,3
	15	11,68	0,58	72	4,9
SD2	7	10,94	0,60	74	4,9
	15	13,45	0,59	72	5,8
SD3	7	12,81	0,57	71	5,2
	15	14,33	0,56	72	5,8
SD4	7	12,03	0,58	70	4,9
	15	13,83	0,58	69	5,6
SD5	7	11,90	0,58	70	4,8
	15	11,76	0,62	74	5,4
N719	7	13,50	0,69	64	6,0
	15	16,10	0,72	73	8,5

Tableau III.10 : Caractéristiques photovoltaïques des chromophores SD1-5 et N719 en DSC utilisant un électrolyte de type I^-/I_3^- et deux épaisseurs de film de TiO_2

Les rendements de conversion obtenus avec l'électrolyte à base d'iode étant satisfaisants par rapport à la littérature, nous avons alors poursuivi l'étude des propriétés photovoltaïques de nos chromophores avec d'autres électrolytes, présentant des potentiels d'oxydation plus élevés.

III.3.2.2. Performances PV avec des électrolytes à base de brome et de ferrocène

III.3.2.2.1. Performances PV avec le couple brome/bromure

Le premier électrolyte à haut potentiel d'oxydation que nous avons testé était un électrolyte de type $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$ ($E_{\text{ox}} = 1,1 \text{ V}$). En s'inspirant de la littérature, divers électrolytes, dont les compositions sont détaillées dans le *Tableau III.11*, ont été mis au point. Notons que l'utilisation de tert-butylpyridine (t-BP), composé également présent dans les électrolytes de type I^-/I_3^- , a pour effet de rehausser le quasi-niveau de Fermi du semi-conducteur, TiO_2 , provoquant ainsi une légère augmentation du V_{CO} du dispositif.^[22]

Electrolyte	Br_2	LiBr	t-BP	DMBIBr	solvant
EIBr (A)	0,05	0,40	x	x	Acétonitrile
EIBr (B)	0,05	0,50	0,20	x	Acétonitrile
EIBr (C)	0,08	0,80	0,50	0,90	Acétonitrile / Valéronitrile (85/15)
EIBr (D)	0,08	0,80	0,50	0,90	Acétonitrile

Tableau III.11 : Concentration (en mol.L^{-1}) des constituants pour 4 électrolytes différents, de type $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$

En présence de t-BP, le quasi-niveau de Fermi du TiO_2 devrait être ici environ égal à celui d'un dispositif utilisant l'électrolyte **Z960** à base d'iode. Les électrolytes à base de brome possédant un potentiel redox plus élevé que l'iode, on s'attend donc à une augmentation du V_{CO} .

En étudiant les caractéristiques photovoltaïques détaillées dans le *Tableau III.12*, on observe en effet une nette augmentation du V_{CO} (jusqu'à 0,86V) avec les électrolytes contenant de la t-BP. Par ailleurs, la valeur de V_{CO} plus faible, obtenue avec l'électrolyte A, correspond à ce que l'on pouvait attendre. En effet le quasi-niveau de Fermi du TiO_2 n'étant pas rehaussé, l'éventuel gain en tension dû à l'utilisation d'un électrolyte à potentiel redox plus élevé est compensé par une perte au niveau du semi-conducteur, lorsque l'électrolyte ne contient pas de t-BP.

Électrolyte / Chromophore	J_{CC} (mA.cm ⁻²)	V_{CO} (V)	FF (%)	η (%)
EIBr (A) / SD4	3,43	0,60	69	1,4
EIBr (B) / SD2	2,39	0,85	72	1,5
EIBr (C) / SD1	1,34	0,86	64	0,7
EIBr (D) / SD4	1,61	0,86	69	1,0

Tableau III.12 : Exemples de caractéristiques photovoltaïques obtenues en présence de différents électrolytes de type Br⁻/Br₃⁻

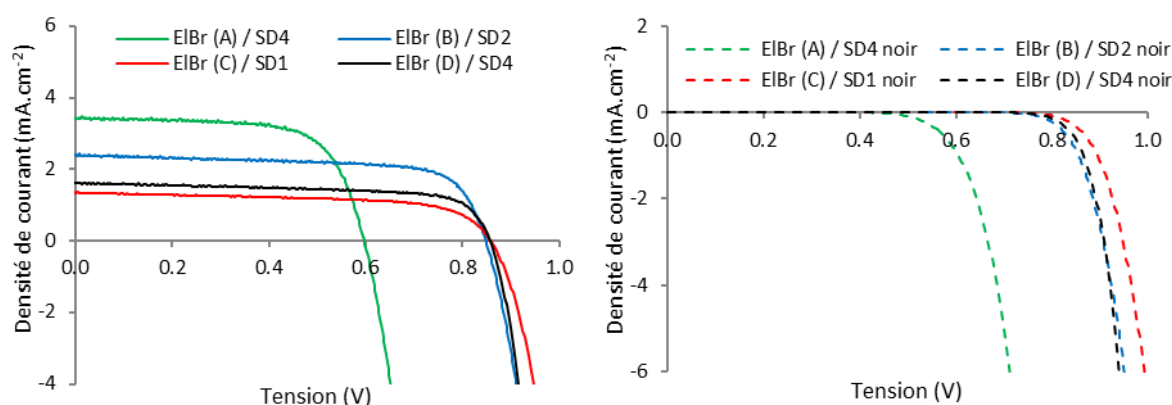


Figure III.25 : Courbes J(V) obtenues avec les électrolytes de type Br⁻/Br₃⁻, sous illumination (gauche) et dans l'obscurité (droite)

On constate néanmoins, comme cela est illustré par les courbes J(V) sous illumination de la Figure III.25, que les valeurs de courant de court-circuit (J_{CC}) sont largement inférieures à celles obtenues avec l'électrolyte de type I⁻/I₃⁻, un rendement maximal de seulement 1,5 % a ainsi été obtenu pour une cellule sensibilisée par le colorant **SD2** et utilisant l'électrolyte nommé EIBr (B). En comparant ces résultats avec ceux obtenus lors de l'étude de Sun et coll. sur des chromophores de même type,^[23] nous pouvons observer que les FF que nous obtenons sont similaires et que le gain en V_{CO} est également comparable ($\approx +300$ mV), tandis que la chute des valeurs de J_{CC} , lorsque l'on passe d'un électrolyte à base d'iode à un électrolyte à base de brome, est nettement plus importante dans notre cas : de l'ordre de -10 mA.cm⁻², contre -3 mA.cm⁻² au maximum pour l'étude réalisée par Sun et coll..

Cette forte perte de J_{CC} peut vraisemblablement être attribuée à des phénomènes de recombinaison électronique ou encore à une mauvaise régénération du colorant par le couple Br⁻/Br₃⁻. Cependant, les facteurs de forme (FF) relativement élevés et les courbes J(V) enregistrées dans l'obscurité (Figure III.25), suggèrent que le problème se situe principalement au niveau de la capacité du médiateur redox à régénérer le colorant. En effet, les courbes J(V) enregistrées dans l'obscurité fournissent des informations intéressantes sur les phénomènes se produisant à l'interface TiO₂/colorant/électrolyte. Les variations de la tension de seuil d'apparition du courant d'obscurité sont effectivement fortement liées aux

recombinaisons entre les électrons présents dans l'oxyde semi-conducteur et le médiateur redox. Or dans le cas présent, les tensions de seuil observables sur les courbes dans le noir sont élevées, notamment dans les cas des électrolytes B, C et D. Ceci traduit l'existence de phénomènes de recombinaison similaires à ceux observés dans le cas de l'utilisation d'un électrolyte de type I/I_3^- , ces phénomènes de recombinaison ne permettent donc pas d'expliquer la forte chute de J_{CC} observée dans le cas de l'utilisation d'électrolyte de type Br^-/Br_3^- .

III.3.2.2.2. Performances PV avec le couple ferrocène/ferrocénium

Comme nous l'avons décrit dans le Chapitre II, le ferrocène possède toutes les qualités requises pour remplacer l'iode au sein de l'électrolyte et présente en outre un potentiel d'oxydation plus élevé que ce dernier ($E_{ox} = 0,62$ V vs ENH).^[24]

Bien que peu d'exemples soient présents dans la littérature pour corroborer ces qualités, l'avantage potentiel que représente l'utilisation du ferrocène en tant que médiateur redox dans les DSCs nous a poussé à tester ce type d'électrolytes. Les compositions des électrolytes élaborés sont détaillées dans le *Tableau III.13*.

Electrolyte	FcPF ₆	Fc	Solvant
EIFc (A)	0,05	0,10	Acétonitrile
EIFc (B)	0,05	0,10	Carbonate de propylène
EIFc (C)	0,05	0,10	Méthoxy propionitrile

Tableau III.13 : Concentration (en mol.L⁻¹) des constituants pour 3 électrolytes différents à base de ferrocène

Malheureusement, malgré les nombreuses DSCs réalisées et les différentes conditions testées, aucun de ces électrolytes n'a permis d'obtenir de réelles performances photovoltaïques. En tenant compte du caractère encombrant du ferrocène, et donc de la mobilité réduite des porteurs de charges, des essais avec des films minces de TiO₂ ont également été effectués mais aucune amélioration n'a pu être observée. Les courbes J(V) mesurées présentent ainsi toutes un profil de DSC court-circuitée, comme cela est illustré *Figure III.26*.

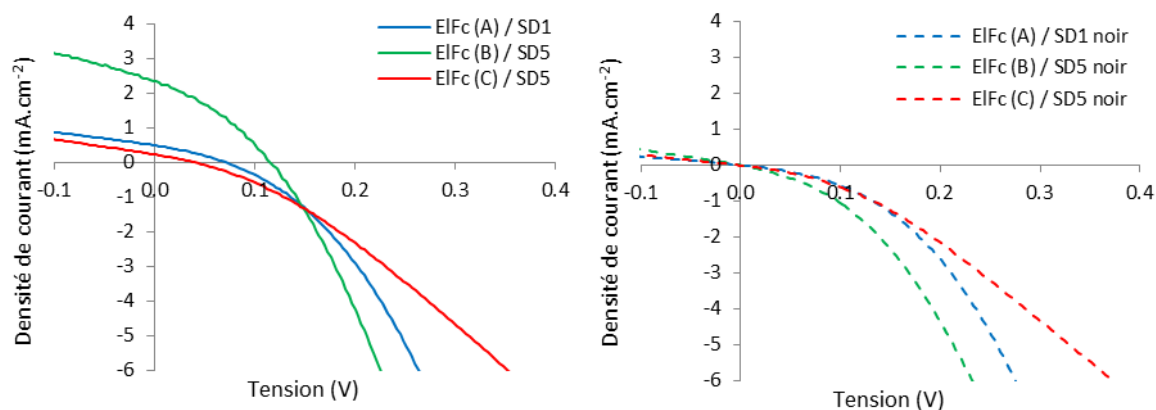


Figure III.26 : Exemples de courbes J(V) obtenues avec les électrolytes à base de ferrocène, sous illumination (gauche) et dans l'obscurité (droite)

L'étude des courbes obtenues sous illumination et dans l'obscurité, combinée aux observations faites lors de la fabrication des cellules, nous ont permis d'émettre deux hypothèses pouvant expliquer les résultats obtenus pour cet électrolyte : i) la quasi absence de tension de circuit ouvert laisse suggérer que le couple redox ne joue pas son rôle au sein du dispositif et ne permet donc pas de régénérer le chromophore, cette hypothèse est de plus appuyée par le fait que l'électrolyte semble présenter une forte instabilité à l'air, un changement rapide de couleur de l'électrolyte étant observé lors de l'injection de ce dernier entre les deux électrodes de la cellule prototype ; ii) l'absence de tension de seuil sur les courbes obtenues dans l'obscurité permet d'affirmer qu'il y a de fortes recombinaisons électroniques à l'interface TiO₂/colorant/électrolyte, suggérant un contact direct entre le TiO₂ et l'électrolyte. Cette dernière hypothèse a pu être corroborée par une décoloration systématique des films de TiO₂ des DSCs réalisées, montrant bien que nos chromophores ont tendance à se désorber de la surface du semi-conducteur en présence de ce type d'électrolyte.

Une comparaison avec le protocole d'assemblage des cellules proposé par Spiccia et coll.,^[24] suggère qu'un assemblage réalisé entièrement sous atmosphère inerte est souhaitable lors de l'utilisation de ce type d'électrolyte. Ce conditionnement sous atmosphère inerte n'a pas été réalisable dans notre cas, ce qui est probablement la principale cause des mauvais résultats obtenus.

III.3.2.3. Performances PV avec un électrolyte à base de cobalt(II)/cobalt(III)

Le couple redox tris(2,2'-bipyridine)cobalt^{II/III} ($E_{ox} = 0,56$ V), qui présente un potentiel standard supérieur à celui du couple I^{+/I₃⁻}, s'est également avéré être un bon candidat pour une utilisation avec nos chromophores. L'avantage d'un électrolyte à base de cobalt est qu'il

permet de minimiser les phénomènes de corrosion et de diminuer l'absorption de la lumière par l'électrolyte, problèmes rencontrés avec des électrolytes à base d'iode ou de brome. Cependant, la faible mobilité de ce médiateur redox, représenté *Figure III.27*, nécessite l'utilisation d'une couche poreuse de TiO₂ plus mince pour pallier aux problèmes de vitesse de transport de charges.^[25] Des dépôts de TiO₂ de type « couche-mince » (7 μm) ont donc été utilisés pour les dispositifs utilisant l'électrolyte à base de cobalt dont la composition est décrite *Tableau III.12*. Les résultats des mesures photovoltaïques réalisées, pour chacun des cinq chromophores, avec des DSCs utilisant le médiateur redox tris(2,2'-bipyridine)cobalt^{II/III} sont détaillés dans le *Tableau III.13*. Les courbes J(V) correspondantes sont représentées *Figure III.28*.

Solvant	Acétonitrile
[Co ^{II} (bpy) ₃](PF ₆) ₂	0,22
[Co ^{III} (bpy) ₃](PF ₆) ₃	0,03
LiClO ₄	0,10
t-BP	0,20

Tableau III.12 : Concentration (en mol.L⁻¹) des constituants de l'électrolyte à base de complexe de cobalt

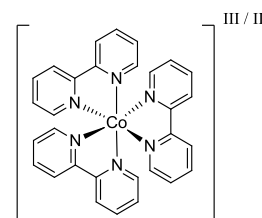


Figure III.27: Médiateur redox tris(2,2'-bipyridine)cobalt^{II/III}

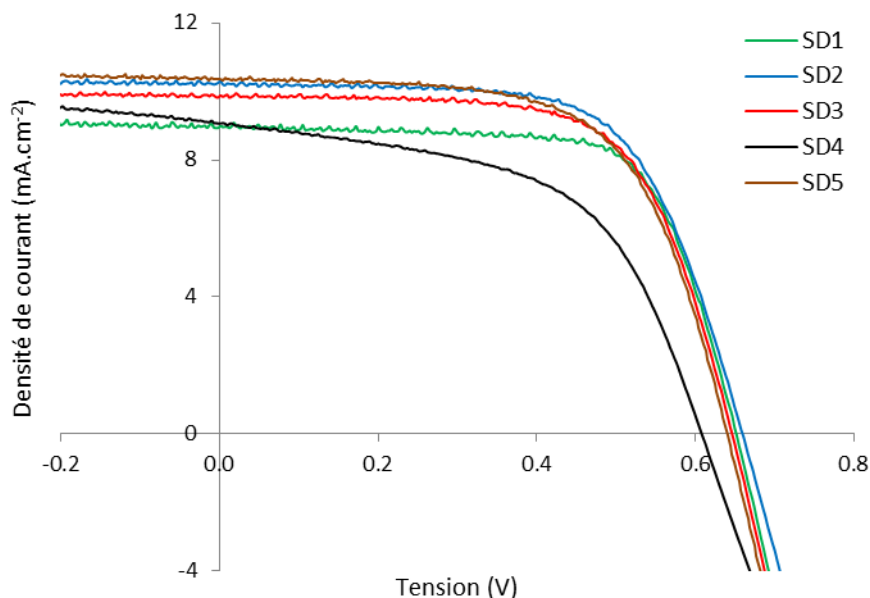


Figure III.28 : Courbes J(V) obtenues avec l'électrolyte à base de complexe de cobalt

Chromophore	J_{CC} (mA.cm ⁻²)	V_{CO} (V)	FF (%)	η (%)
SD1	9,00	0,65	70	4,1
SD2	10,31	0,66	72	4,4
SD3	9,88	0,65	66	4,3
SD4	9,07	0,61	55	3,0
SD5	10,38	0,64	63	4,2

Tableau III.13 : Caractéristiques photovoltaïques des chromophores testés avec l'électrolyte à base de complexe de cobalt

Comme attendu, une augmentation du V_{CO} , variant de 30 à 90 mV suivant les chromophores, a été observée pour l'ensemble de la série. En revanche, en comparant ces résultats avec ceux obtenus pour des films de même épaisseur combinés à un électrolyte de type iode/iodure (Tableau III.10), nous pouvons noter que les valeurs du J_{CC} sont sensiblement plus faibles. Cette perte en J_{CC} peut être reliée à la faible vitesse de transport de charges du médiateur redox combinée à une porosité de la photoanode certainement non optimale.^[25]

En conclusion, cette série de nouveaux chromophores a permis d'atteindre des rendements de conversion photovoltaïque allant jusqu'à 4,4 % pour le colorant **SD2** avec un électrolyte utilisant un complexe de cobalt comme médiateur redox, et ce malgré la nécessité de réaliser des dépôts de TiO₂ poreux en « couche-mince ». Ces performances, liées aux forts coefficients d'extinction molaire de ces colorants, en font de bons candidats pour des essais dans d'autres applications nécessitant un dépôt de TiO₂ fin, comme par exemple les ss-DSCs que nous avons eu l'occasion de tester au cours de cette thèse.

III.3.3. Performances PV avec un électrolyte solide

L'un des principaux obstacles au développement industriel à grande échelle des DSCs est l'utilisation d'électrolytes liquides, comme présentés jusqu'ici, les meilleurs dispositifs pouvant souffrir de problèmes d'étanchéité ou de phénomènes de corrosion. Afin de contourner cet inconvénient, des matériaux transporteurs de trous, organiques ou inorganiques, ont été proposés pour remplacer l'électrolyte liquide, permettant ainsi de créer des cellules solaires à colorant dites « tout-solide », des ss-DSCs.^[26,27,28] Différents transporteurs de trous, comme l'iodure de cuivre,^[29] des thiocyanates de cuivre,^[30] des polymères dopés à l'iode,^[31,32] ou encore un transporteur de trous organique, le spiro-OMeTAD,^[33,34,35,36] ont été testés avec succès. Afin de garantir une bonne pénétration du

matériau transporteur de trous dans le film d'oxyde semi-conducteur, des techniques de déposition en solution sont habituellement employées et nécessitent un film poreux de faible épaisseur pour assurer un remplissage optimal des pores de ce dernier. De façon générale, le spiro-OMeTAD permet d'obtenir les meilleurs rendements de conversion dans le domaine des ss-DSCs, ceux-ci pouvant atteindre 7 %. Ainsi, en exploitant les propriétés d'absorption remarquables d'un film de TiO₂ de 2 µm d'épaisseur sensibilisé avec un chromophore de type « push-pull », Grätzel et coll. ont rapporté une efficacité de conversion de 7,2 % en utilisant un colorant de type triarylamine et un mélange de spiro-OMeTAD et d'un complexe de cobalt comme matériau transporteur de trous.^[36] Plus récemment, l'association du spiro-OMeTAD avec un photosensibilisateur inorganique (CH₃NH₃PbI₂Cl perovskite) a permis d'obtenir des rendements supérieurs à 8 %.^[37] Des progrès très récents portant les efficacités de ces cellules hybrides à 14-15 %.^[38]

Dans le cadre d'une collaboration avec le Dr. Johann Bouclé du laboratoire XLim de l'Université de Limoges, des essais préliminaires concernant l'utilisation de nos chromophores en ss-DSCs, utilisant le spiro-OMeTAD comme matériau transporteur de trous, ont été réalisés fin 2011. Cette étude a ensuite été finalisée fin 2012 lors d'un second séjour au laboratoire XLim (cette mission de deux semaines a été financée par une bourse de mobilité obtenue auprès du LabEx Amadeus).

III.3.3.1. Description du dispositif

D'une structure similaire à celle des DSCs classiques à électrolyte liquide, les ss-DSCs se distinguent par l'emploi d'un électrolyte solide. Il s'agit d'un matériau organique (ou verre moléculaire) transporteur de trous, tel que le spiro-OMeTAD ($E_{ox} = 0,72$ V) qui est le plus couramment utilisé et dont la structure est représentée *Figure III.29*. Cet électrolyte solide de nature organique possède la capacité de transporter des charges positives, encore appelées « trous », comme illustré *Figure III.30*.

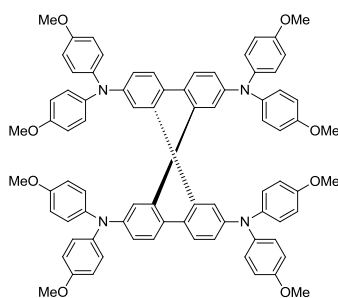


Figure III.29 : Structure du spiro-OMeTAD

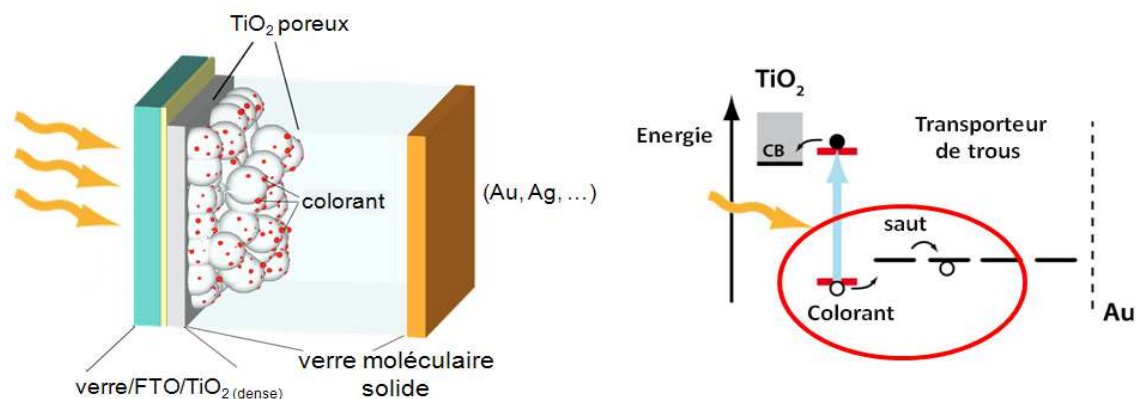


Figure III.30 : Description de l'architecture d'une ss-DSC (gauche) et diagramme énergétique de fonctionnement (droite)^[39]

III.3.3.2. Résultats photovoltaïques

Une fois la mise en forme des cellules de type ss-DSC maîtrisée et optimisée (décrite dans la partie expérimentale de ce manuscrit), des mesures photovoltaïques ont été réalisées sur l'ensemble de nos chromophores **SD1-5**. Pour chaque série de mesures, une cellule de référence utilisant le chromophore commercial D102 (*Figure III.31*), a également été réalisée en parallèle afin d'évaluer la qualité des dispositifs.^[40]

Les courbes J(V) et IPCE issues des mesures photovoltaïques sont représentées *Figure III.30* tandis que les valeurs des caractéristiques pour chaque chromophore sont résumées dans le *Tableau III.14*.

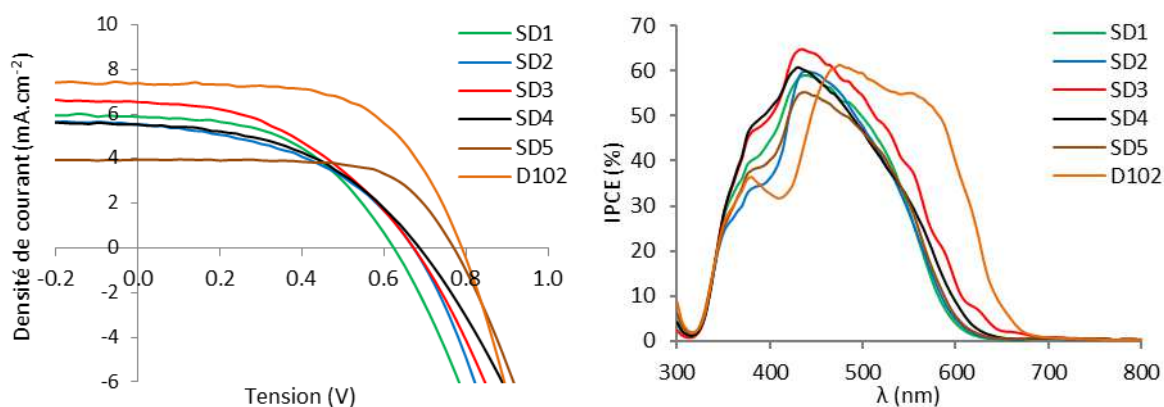


Figure III.30 : Courbes J(V) (gauche) et IPCE (droite) issues des mesures photovoltaïques

Nous pouvons noter que les courbes J(V) des chromophores **SD1-4** sont similaires, une similitude retrouvée au niveau des paramètres photovoltaïques du *Tableau III.14*. Parmi ces quatre chromophores le **SD3** présente le J_{CC} le plus élevé de la série, observation corroborée par le profil IPCE obtenu pour une ss-DSC utilisant ce colorant. Ce dernier se

trouve en effet être le plus large et le plus élevé en terme de rendement de conversion de la lumière incidente en photocourant.

Le chromophore **SD5** se démarque quant à lui des autres car, bien que présentant le J_{CC} le plus faible de la série ($4,0 \text{ mA.cm}^{-2}$), la ss-DSC utilisant ce colorant permet d'atteindre le plus haut V_{CO} ($0,77 \text{ V}$) ainsi que le meilleur facteur de forme (67%). Ainsi, bien que présentant également le profil IPCE le moins favorable, la cellule photosensibilisée avec le **SD5** a permis d'atteindre le rendement de conversion maximal de la série, qui est de 2% .

Chromophore	J_{CC} (mA.cm^{-2})	V_{CO} (V)	FF (%)	η (%)
SD1	5,88	0,62	49	1,8
SD2	5,54	0,67	45	1,7
SD3	6,54	0,67	43	1,9
SD4	5,52	0,69	46	1,7
SD5	3,95	0,77	67	2,0
D102	7,37	0,79	60	3,5

Tableau III.14 : Caractéristiques photovoltaïques obtenues pour les cellules de type « tout-solide »

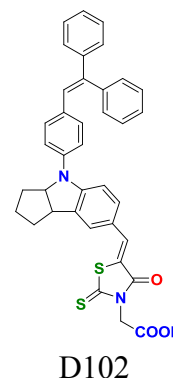


Figure III.31 : Structure du colorant D102

Il est intéressant de noter que les valeurs de rendement évoluaient en fonction du temps passé sous le simulateur solaire pour se stabiliser après un certain temps et un certain nombre de mesures. Notamment, pour les cellules sensibilisées avec les colorants **SD1**, **SD2**, **SD3** et **SD4**, une augmentation du rendement de conversion a été observée au cours du temps, tandis que pour les cellules sensibilisées avec le colorant **SD5** les meilleures performances photovoltaïques ont été obtenues dès la première mesure.

Si l'on compare les résultats obtenus avec les colorants **SD1-5** à ceux obtenus avec la référence D102, nous pouvons remarquer que le principal atout de ce chromophore réside dans le large profil IPCE, allant jusqu'à près de 700 nm , qu'il permet d'obtenir. En effet, cette caractéristique confère à la ss-DSC un bien meilleur photocourant, illustré par une valeur de J_{CC} supérieure de $+0,9$ jusqu'à $+3,4 \text{ mA.cm}^{-2}$. Notons enfin que les performances de la cellule référence que nous avons réalisée sont proches de celles rapportées dans la littérature ($J_{CC} = 8,7 \text{ mA.cm}^{-2}$; $V_{CO} = 0,75 \text{ V}$; $FF = 64 \%$; $\eta = 4,1 \%$).^[40] La mise en forme des cellules que nous avons réalisées ne peut donc être mise en cause pour expliquer les performances obtenues avec notre série de chromophores qui, bien que correctes, restent dans l'ensemble assez faibles en termes de J_{CC} et de FF .

III.4. Conclusion

En résumé, cinq nouveaux chromophores organiques de type « push-pull » contenant des motifs mono- et tricarbazole comme partie donneuse d'électrons ont été synthétisés et caractérisés. Les chromophores **SD1-5** ont ensuite été employés comme photosensibilisateurs pour cellules solaires à colorant avec des électrolytes liquides ainsi qu'en dispositifs « tout-solide ». Au total, cinq électrolytes différents ont été testés au cours de cette étude : i) un électrolyte à base d'iode, le **Z960**, qui a permis de comparer nos chromophores aux autres chromophores organiques de la littérature et avec lequel des rendements de conversion de 5,8 % ont été observés pour les chromophores **SD2** et **SD3** en conditions standards; ii) un électrolyte à base de brome, qui a permis d'observer une augmentation significative du V_{CO} des cellules (comme attendu lors de l'utilisation d'un médiateur redox à haut potentiel d'oxydation), mais ceci au détriment du J_{CC} qui a alors chuté de façon très importante, probablement à cause d'une mauvaise régénération de nos chromophores par le couple redox Br^-/Br_3^- ; iii) un électrolyte à base de ferrocène, pour lequel aucun résultat photovoltaïque probant n'a pu être obtenu, l'instabilité de l'électrolyte à l'air ambiant en étant la principale cause; iv) un électrolyte à base d'un complexe de cobalt, le tris(2,2'-bipyridine)cobalt^{II/III}, qui a permis de mettre en valeur l'ensemble des caractéristiques de nos chromophores, notamment leur fort coefficient d'absorption molaire et leur potentiel d'oxydation élevé; v) enfin, un électrolyte solide, le spiro-OMeTAD, avec lequel les performances photovoltaïques des chromophores **SD1-5** n'ont pas dépassé les 2% de conversion, mais qui a néanmoins permis de compléter cette étude tout en enrichissant nos connaissances dans le domaine des DSCs, notamment en ce qui concerne la mise en forme des DSCs « tout-solide ».

Une partie de ce travail a pu être publiée auprès d'un journal scientifique à comité de lecture (*ChemSusChem*), l'article correspondant étant présenté en annexe de ce mémoire.

III.5. Références bibliographiques

- [1] G. Bordeau, R. Lartia, G. Metge, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra, M.-P. Teulade-Fichou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16836.
- [2] C. Olivier, F. Sauvage, L. Ducasse, F. Castet, M. Grätzel, T. Toupance, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 731.
- [3] T. Daeneke, T.-H. Kwon, A. B. Holmes, N. W. Duffy, U. Bach, L. Spiccia, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 211.
- [4] a) C. Teng, X. Yang, C. Yuan, C. Li, R. Chen, H. Tian, S. Li, A. Hagfeldt, L. Sun, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5542. b) C. Teng, X. Yang, S. Li, M. Cheng, A. Hagfeldt, L. Wu, L. Sun, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13127.
- [5] D. Shi, Y. Cao, N. Pootrakulchote, Z. Yi, M. Xu, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17478.
- [6] X. Yang, R. Lu, F. Gai, P. Xue, Y. Zhan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1088.
- [7] M. Holzapfel, C. Lambert, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1227.
- [8] B. R. Hsieh, M. H. Litt, *Macromolecules* **1986**, *19*, 516.
- [9] K. Albrecht, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2244.
- [10] Z.-S. Wang, Y. Cui, K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1138.
- [11] K. C. Li, Y. C. Hsu, J. T. Lin, C. C. Yang, K. H. Wei, H. C. Lin, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2008**, *46*, 4285.
- [12] B. Y. Hsieh, Y. Chen, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2009**, *47*, 1553.
- [13] J. Lee, N. S. Cho, J. Lee, S. K. Lee, H. K. Shim, *Synthetic Met.* **2005**, *155*, 73.
- [14] V. Boucard, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4308.
- [15] J.-H. Yum, D. P. Hagberg, S.-J. Moon, K. M. Karlsson, T. Marinado, L. Sun, A. Hagfeldt, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1576.
- [16] L. E. Polander, A. Yella, B. F. E. Curchod, N. A. Astani, J. Teuscher, R. Scopelliti, P. Gao, S. Mathew, J.-E. Moser, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, J. Frey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8731.
- [17] H. Tian, X. Yang, R. Chen, R. Zhang, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11023.
- [18] L. Ducasse, F. Castet, R. Méreau, S. Nénon, J. Idé, T. Toupance, C. Olivier, *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *556*, 151.
- [19] H. J. Snaith, *Nature Photonics* **2012**, *6*, 337.
- [20] M. Wang, P. Chen, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 290.
- [21] M. Liang, J. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3453.
- [22] (a) K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Arakawa, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2001**, *70*, 151. (b) S. Ferrere, A. Zaban, B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 4490. (c) C. Teng, X. Yang, C. Yuan, C. Li, R. Chen, H. Tian, S. Li, A. Hagfeldt, L. Sun, *Org. Lett.*, **2009**, *23*, 5542

- [23] C. Teng, X. Yang, S. Li, M. Cheng, A. Hagfeldt, L.-z. Wu, L. Sun, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13127.
- [24] T. Daeneke, T.-H. Kwon, A. B. Holmes, N. W. Duffy, U. Bach, L. Spiccia, *Nature Chem.* **2011**, *3*, 211.
- [25] H.-S. Kim, S.-B. Ko, I.-H. Jang, N.-G. Park, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 12637.
- [26] H. J. Snaith, L. Schmidt-Mende, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3187.
- [27] J. H. Yum, P. Chen, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 699.
- [28] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, Md. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* **2011**, *434*, 629.
- [29] K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, I. R. M. Kottegoda, K. G. U. Wijayantha, V. P. S. Perera, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1998**, *31*, 1492.
- [30] B. O'Regan, F. Lenzmann, R. Muis, J. Wienke, *J. Chem. Mater.* **2002**, *14*, 5023.
- [31] M. S. Kang, J. H. Kim, Y. J. Kim, J. Won, N. G. Park, Y. S. Kang, *Chem. Commun.* **2005**, 889.
- [32] J. Wu, S. Hao, Z. Lang, L. Lin, M. Huang, P. Li, S. Yin, T. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11568.
- [33] L. Schmidt-Mende, U. Bach, R. Humphry-Baker, T. Horiuchi, H. Miura, S. Ito, S. Uchida, M. Grätzel, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 813.
- [34] H. J. Snaith, A. J. Moule, C. Klein, K. Meerholz, R. H. Friend, M. Grätzel, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3372.
- [35] M. Wang, J. Liu, N. L. Cevey-Ha, S. J. Moon, P. Liska, R. Humphry-Baker, J. E. Moser, C. Grätzel, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Nano Today* **2010**, *5*, 169.
- [36] J. Burschka, A. Dualeh, F. Kessler, E. Baranoff, N.-L. Cevey-Ha, C. Yi, Md K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1842.
- [37] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science* **2012**, 338, 643.
- [38] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, Md K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nature* **2013**, *499*, 316.
- [39] Hussein Melhem, « Nouvelles électrodes poreuses de TiO₂ à base de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser pour cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide », thèse de doctorat, Faculté des Sciences et Techniques de Limoges, 2011.
- [40] H. Melhem, P. Simon, L. Beouch, F. Goubard, M. Boucharef, C. Di Bin, Y. Leconte, B. Ratier, N. Herlin-Boime, J. Bouclé, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 908.

Chapitre IV :
Chromophores organométalliques de
type Ruthénium-diacétylure

IV.1. Rappel bibliographique

Les complexes polypyridyles de ruthénium, comme le **N3** ou le **N719**, sont longtemps restés inégalés en termes de performances et constituent l'une des principales familles de colorants développés pour les DSCs. En 2011, une efficacité record de 12.3% a cependant été atteinte pour une cellule co-sensibilisée avec un chromophore tout-organique et une porphyrine de zinc, ces colorants présentant tous les deux une structure de type « push-pull ».^[1] Ce type de structure, basé sur un squelette donneur-(espaceur- π)-accepteur (D- π -A), est en effet connu pour favoriser les transferts de charges et diminuer ainsi les risques de recombinaison électronique. Ces résultats récents prouvent donc l'efficacité d'une telle structure, mais suggèrent également que les colorants intégrant des métaux de transition, comme le ruthénium ou le zinc, sont favorables à l'obtention de rendements de conversion élevés.

Dans ce contexte, en nous basant sur nos connaissances en termes de synthèse de colorants organiques de type « push-pull » et de complexes organométalliques,^[2,3,4] nous avons imaginé un nouveau type de chromophores organométalliques, associant les propriétés avantageuses du ruthénium et une structure organique de type D- π -A. L'originalité de notre approche réside dans l'intégration du motif [Ru(dppe)₂], connu pour constituer un excellent relai d'électrons,^[5] au sein de l'espaceur π -conjugué.

Les exemples de colorants utilisant des complexes organométalliques de type Métal-acétylure sont jusqu'ici quasi-inexistants. Les seuls exemples de colorants organométalliques de type Métal-acétylure sont des complexes de platine (*Figure IV.1*) développés par Tian et coll.,^[6,7] permettant d'atteindre des rendements compris entre 2,2 et 4,2 %. En revanche, des composés de type Ru-diacétylure n'ont jamais été utilisés en tant que colorants dans des cellules solaires de type DSC.

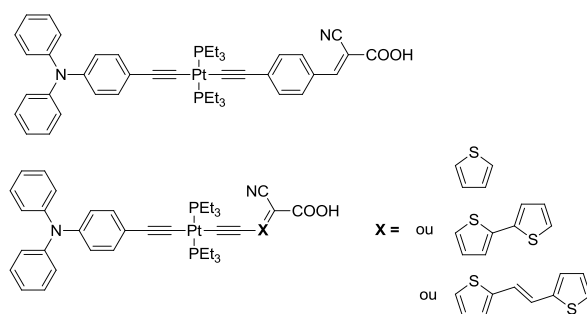


Figure IV.1 : Chromophores de type Pt-acétylure développés par Tian et coll.^[6,7]

Dans ce contexte, nous avons conçu une nouvelle famille de chromophores de type Ru-diacétylure, basée sur un modèle « push-pull », ayant une structure Donneurs d'électron - espaceur π -conjugué incluant un Métal - Accepteur d'électrons (D- π -[M]- π -A), comme représenté *Figure IV.2*.

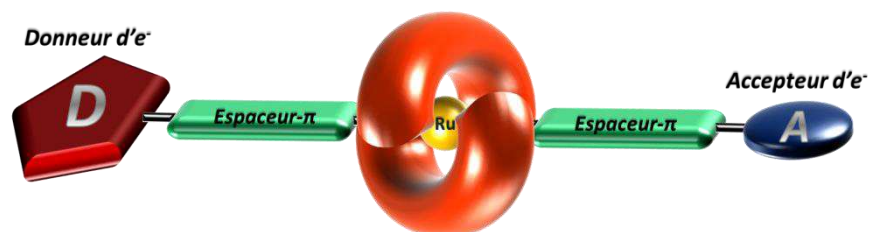


Figure IV.2 : Représentation schématique d'un chromophore organométallique de type D- π -[M]- π -A

En nous inspirant de travaux portant sur la synthèse de composés de type Ru-acétylure destinés à des applications en électronique organique,^[4] une voie de synthèse, divisible en deux étapes, a été proposée pour ces nouveaux colorants (*Figure IV.3*). Ainsi, la première étape consiste à former un précurseur de type vinylidène, correspondant alors à la partie D- π -[M] du chromophore, sur lequel est ensuite ajoutée, lors d'une deuxième étape, la partie $-\pi$ -A.

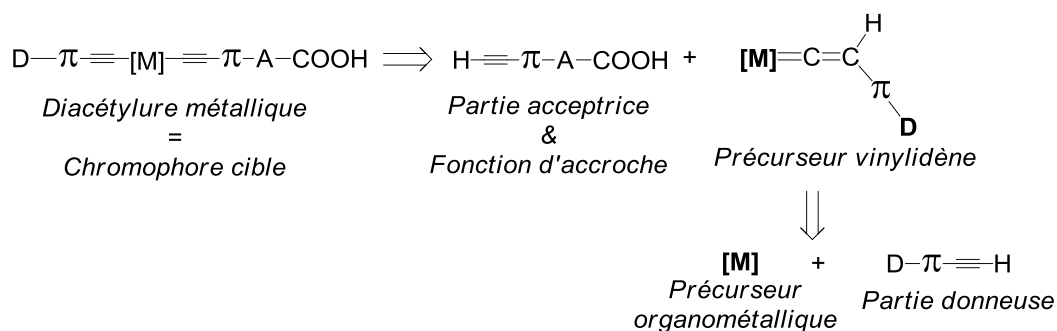


Figure III.3 : Schéma rétro-synthétique inspiré de la littérature^[4]

Nous avons ainsi imaginé une première génération de colorants de type métal-diacétylure comportant une partie donneuse d'électrons de type triphénylamine déjà étudiée au laboratoire.^[3] Puis, dans un second temps, et afin d'optimiser les propriétés opto-électroniques des chromophores, nous avons proposé une seconde génération de colorants basés quant à eux sur une partie donneuse d'électrons de type carbazole, dont la chimie et les propriétés ont été décrites dans le Chapitre III de ce mémoire.^[2]

IV.2. Première génération de chromophores

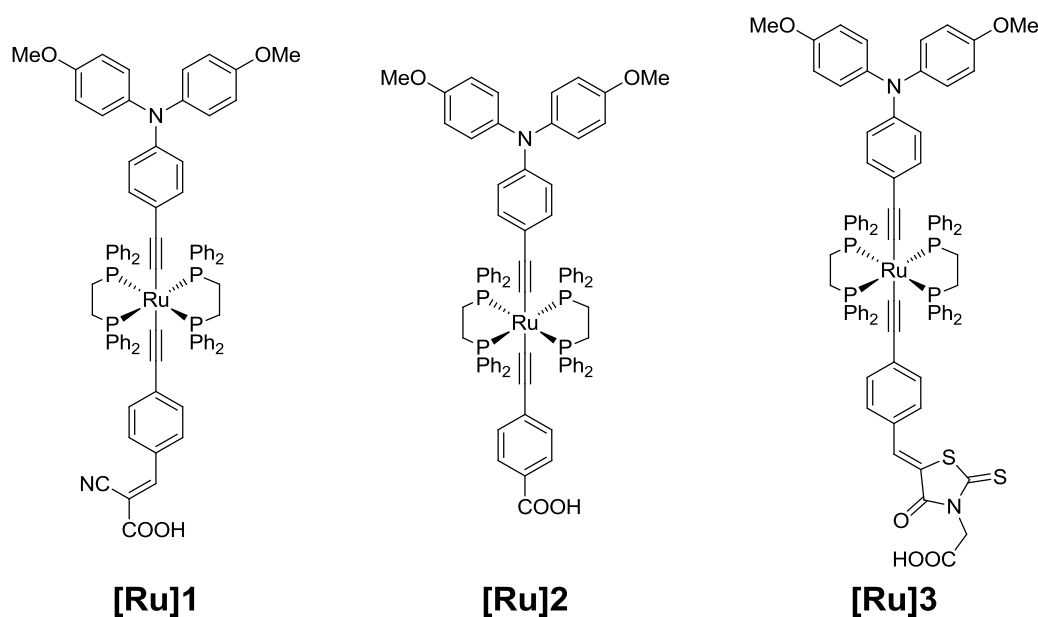


Figure IV.4 : Structure des chromophores cible [Ru]1-3

Comme cela est indiqué *Figure IV.4*, les chromophores proposés pour cette première génération contiennent tous les trois la même partie donneuse d'électrons de type triphénylamine ; ils diffèrent en revanche au niveau de la partie acceptrice d'électrons. Ainsi, de façon similaire aux chromophores organiques que nous avons décrits dans le Chapitre III de ce manuscrit, le premier chromophore cible, **[Ru]1**, présente un groupement électro-attracteur cyanovinyle ainsi que le groupement acide carboxylique permettant le greffage sur les surfaces d'oxyde métallique. Comme nous le verrons dans les paragraphes suivants, les problèmes rencontrés lors de la synthèse de **[Ru]1** nous ont amenés à envisager la synthèse des chromophores **[Ru]2** et **[Ru]3** dotés d'une partie acceptrice d'électrons différente. Le colorant **[Ru]2** exploite ainsi le caractère accepteur, bien que faible, de la fonction acide carboxylique seule, tandis que le colorant **[Ru]3** présente un motif attracteur d'électrons de type rhodanine, également utilisé dans le domaine des DSCs.^[8a-f]

IV.2.1. Synthèse des chromophores cibles [Ru]1-3

La première étape de synthèse des chromophores cibles **[Ru]1-3** a consisté à obtenir le précurseur vinylidène **31** représenté *Figure IV.5*. Celui-ci est constitué du groupement donneur d'électrons triphénylamine et du cœur ruthénium [Ru(dppe)₂] possédant deux ligands diposphine (dppe = 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane). Ce précurseur, qui correspond à la

partie « D- π -[M] » du chromophore final, sera donc commun aux trois chromophores **[Ru]1-3**.

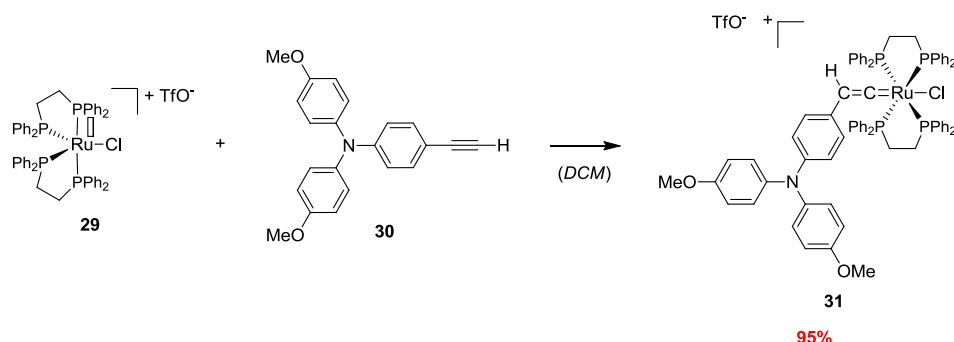


Figure IV.5 : Synthèse du précurseur vinylidène **31**

Les composés **29** et **30** avaient été préalablement obtenus en suivant les protocoles décrits dans la littérature.^[4,9] Le précurseur vinylidène **31** a été obtenu par réaction du complexe stable **29** avec la fonction alcyne terminale du composé **30**. Cette étape de synthèse n'a présenté aucun problème, le composé **31** a été obtenu et isolé de manière quantitative par simple précipitation.

La deuxième étape de la voie de synthèse consiste à introduire la partie « $-\pi$ -A » du chromophore cible. En appliquant le protocole décrit dans la littérature,^[4] nous avons dans un premier temps envisagé la réaction illustrée *Figure IV.6*. En effet, les complexes vinylidène tels que **31** peuvent être activés, en présence d'un sel à anion non-coordinant tel que NaPF_6 et en milieu basique, par une fonction alcyne vrai afin de permettre l'introduction d'une seconde chaîne carbonée en position *trans* sur le ruthénium. La réaction représentée *Figure IV.6* était donc supposée permettre la formation du diacétylure métallique correspondant au chromophore **[Ru]1**, à partir du vinylidène **31** et de l'alcyne **32** préalablement synthétisé.

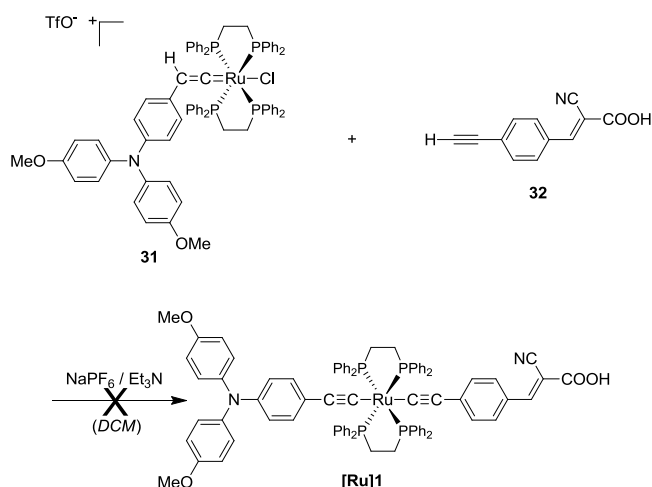


Figure IV.6 : Premier essai de synthèse du chromophore **[Ru]1**

Ce premier essai n'a cependant pas été concluant. En effet, bien que le suivi de la réaction par RMN du phosphore (RMN ^{31}P) ait permis de confirmer qu'il y avait bien transformation du vinylidène, le complexe **[Ru]1** n'a pu être isolé, et ce malgré de nombreuses tentatives de recristallisation destinées à séparer les différents produits formés. Plusieurs pics étaient toujours observés en RMN ^{31}P au lieu d'un seul attendu.

La nature organométallique des composés que nous avons obtenus ne nous permettant pas de procéder à une séparation sur colonne chromatographique, cette voie de synthèse, menant visiblement à la formation parallèle de plusieurs produits, non isolables par recristallisation, a dû être abandonnée.

La réaction de couplage permettant de former les complexes diacétylures se faisant en milieu basique, nous avons pensé que la forme carboxylate de l'acide pouvait venir se coordonner à l'atome de ruthénium. Une deuxième voie de synthèse, passant par une étape préalable de protection de la fonction acide carboxylique a donc été envisagée, comme illustré *Figure IV.7*. Le groupement protecteur de la fonction acide carboxylique a dû être judicieusement choisi de manière à pouvoir réaliser par la suite une déprotection douce pour ne pas endommager le complexe organométallique. Ainsi, nous avons choisi de former un ester silylé, à partir du triméthylsilyléthanol (TMSE), lequel peut être facilement ôté en conditions douces à l'aide du fluorure de tétrabutylammonium (TBAF).

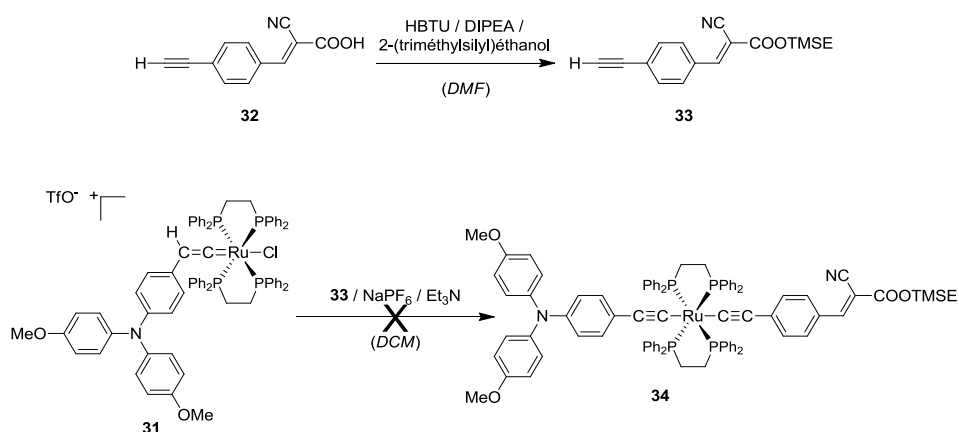


Figure IV.7 : Deuxième essai de synthèse du chromophore **[Ru]1**

En nous affranchissant du problème potentiel créé par la présence de carboxylates dans le milieu réactionnel, nous espérons donc former exclusivement le composé **34** correspondant à la forme protégée du chromophore cible **[Ru]1**. Cependant, cette fois encore, le suivi par RMN ^{31}P indiquait la formation de plusieurs produits au sein du milieu

réactionnel. Les essais de purification par recristallisation restant toujours infructueux, cette voie de synthèse a donc également dû être abandonnée.

Parallèlement à ce deuxième essai de synthèse du complexe **[Ru]1**, l'étude de monocristaux obtenus lors des essais de purification de la précédente tentative, nous a permis d'identifier un second problème. En effet, comme illustré *Figure IV.8*, la structure cristalline correspondant au produit indésiré **35**, obtenue par diffraction des rayons X, montre clairement que la formation du diacétylure attendu est concurrencée par celle d'une liaison métal-azote entre le cœur $[\text{Ru}(\text{dpppe})_2]$ et le groupement nitrile électro-attracteur du synthon **32**.

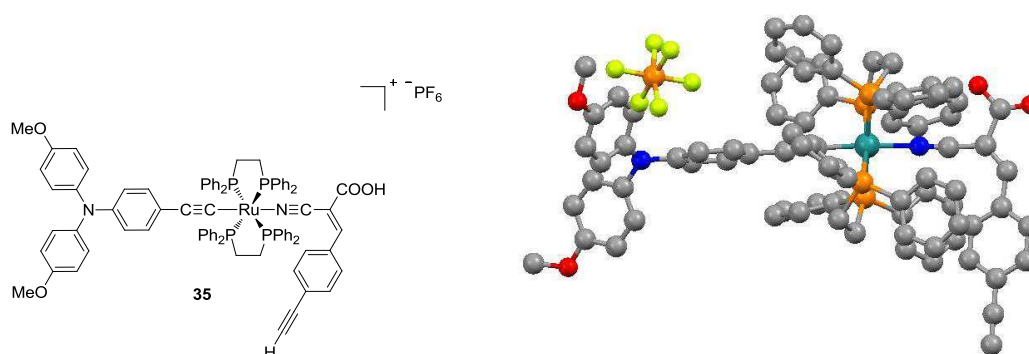


Figure IV.8 : Produit indésiré 35 obtenu lors du premier essai de synthèse de **[Ru]1 (gauche) et structure cristalline correspondante obtenue par diffraction RX (droite).**

Tout en cherchant une solution permettant de contourner le problème posé par l'utilisation de la fonction nitrile comme groupement électro-attracteur, nous avons proposé deux nouveaux chromophores cibles, **[Ru]2** et **[Ru]3** permettant de s'affranchir du groupement cyano. Tout d'abord, le complexe **[Ru]2**, ne présentant que la simple fonction d'accroche acide carboxylique, a été proposé afin de valider notre nouveau concept de colorants organométalliques. Puis, le colorant **[Ru]3**, possédant le groupement électro-attracteur rhodanine, a été imaginé afin d'obtenir un chromophore à caractère « push-pull » plus prononcé.

Dans ce but, les précurseurs organiques **37** et **41** ont donc été synthétisés comme illustré *Figure IV.9*. Afin d'éviter d'éventuelles réactions secondaires dues à la formation de carboxylates dans le milieu réactionnel, comme mentionné précédemment, la protection de la fonction acide carboxylique a systématiquement été réalisée avant couplage des dérivés organiques avec le vinylidène **31**.

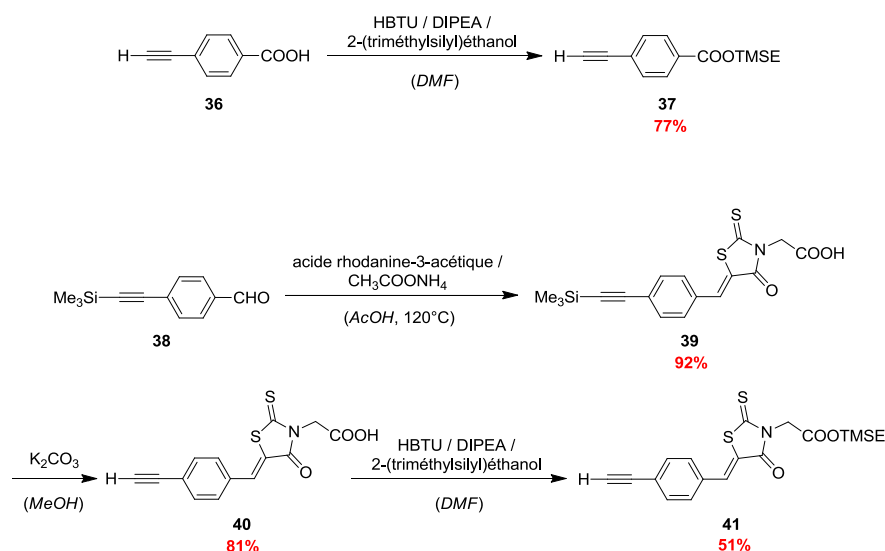


Figure IV.9 : Synthèse des composés 37 et 41

Cette fois-ci, et comme escompté, le suivi par RMN ^{31}P des réactions conduisant à la formation des composés **42** et **43** (Figure IV.10) indiquait, dans chaque cas, la formation d'un seul produit. Ainsi, après traitement de la réaction et purification par simple précipitation dans un mélange dichlorométhane/pentane, les complexes **42** et **43** ont été efficacement isolés avec un rendement de 70 % et 59 % respectivement.

Enfin, la déprotection de la fonction acide carboxylique de ces deux précurseurs, en présence de TBAF dans le THF a conduit aux chromophores cibles désirés **[Ru]2** et **[Ru]3** avec des rendements respectifs de 96 % et 67 % après purification. L'obtention de ces deux complexes a donc permis de valider l'approche qui consiste en l'utilisation du TMSE comme groupement protecteur, suivie de celle du TBAF comme méthode de déprotection douce, particulièrement adaptée à la synthèse organométallique.

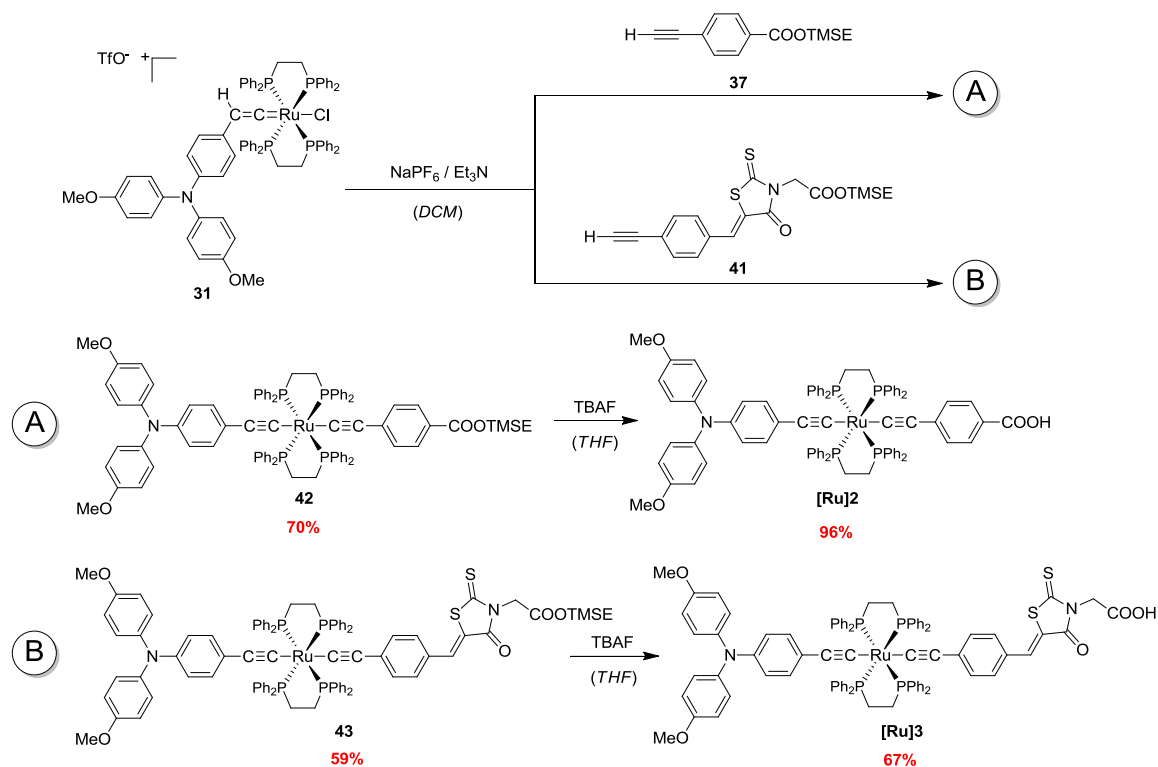


Figure IV.10 : Synthèse des chromophores [Ru]2 et [Ru]3

Parallèlement, une nouvelle voie de synthèse a été imaginée pour obtenir le chromophore [Ru]1 (Figure IV.11). Celle-ci consiste à former dans un premier temps le diacétylure 45 présentant une fonction aldéhyde afin d'introduire par la suite l'accroche acide cyanoacrylique en réalisant une réaction de Knoevenagel directement sur le complexe. Ce type de réaction sur des complexes organométalliques pouvant s'avérer délicat, nous n'avons envisagé cette option qu'en dernier recours. Un premier essai sans protection préalable de la fonction acide carboxylique de l'acide cyanoacétique a conduit à l'obtention de plusieurs produits dans le milieu réactionnel (d'après le suivi par RMN ³¹P). Nous avons donc synthétisé le composé 46,^[10] qui a finalement servi à réaliser la réaction de Knoevenagel sur le complexe 45. De cette façon, le composé 34 a pu être obtenu avec succès et isolé avec un rendement de 85 %.

Enfin, comme dans le cas des chromophores [Ru]2 et [Ru]3, une étape de déprotection a permis d'obtenir le complexe [Ru]1 à fonction acide carboxylique, complétant ainsi la première génération de chromophores de type Ru-diacétylure que nous souhaitons élaborer.

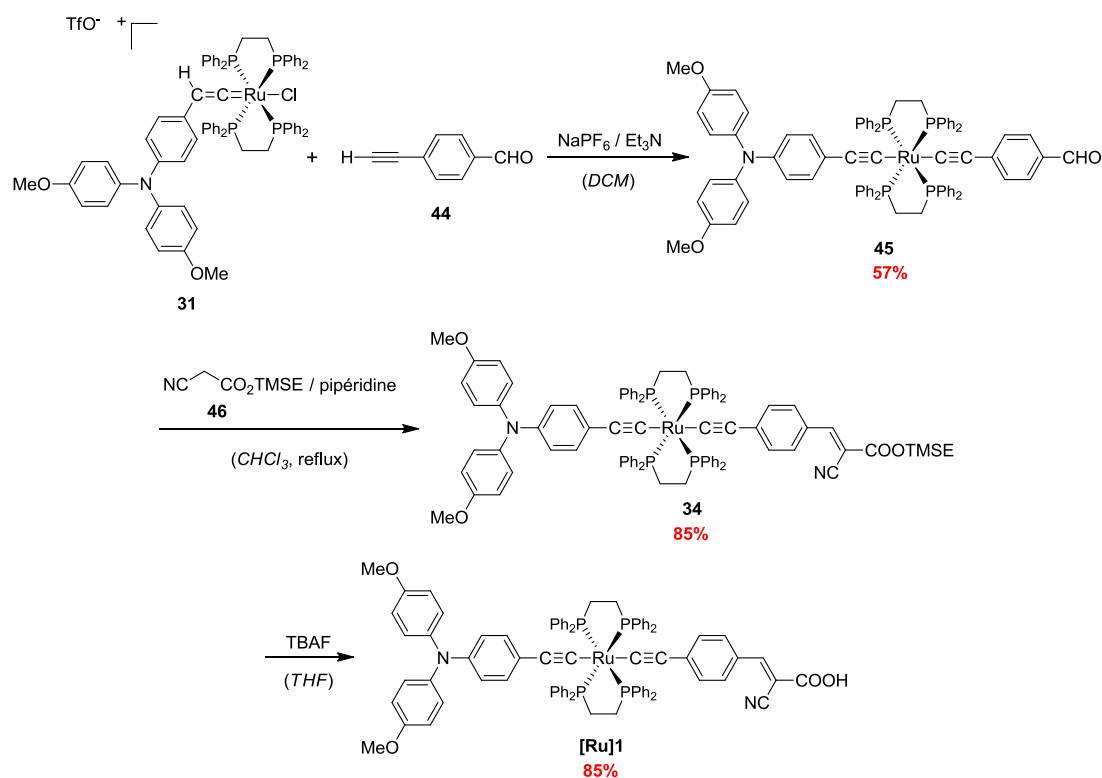


Figure IV.11 : Synthèse du chromophore [Ru]1

IV.2.2. Caractérisations opto-électroniques des chromophores [Ru]1-3

Comme dans le cas des chromophores organiques de type carbazole que nous avons présentés dans le chapitre précédent, les caractéristiques optiques et électroniques des nouveaux chromophores organométalliques ont été déterminées par spectroscopie d'absorption UV-visible, d'émission de fluorescence et par voltammétrie cyclique.

IV.2.2.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible et d'émission de fluorescence

Les spectres d'absorption UV-visible et d'émission de fluorescence ont été enregistrés en solution dans le dichlorométhane pour le colorant [Ru]3 et dans un mélange dichlorométhane/méthanol (95/5) pour les colorants [Ru]1 et [Ru]2 pour des raisons de solubilité.

Les spectres d'absorption des trois nouveaux chromophores de type Ru-acétylure sont représentés Figure IV.12.

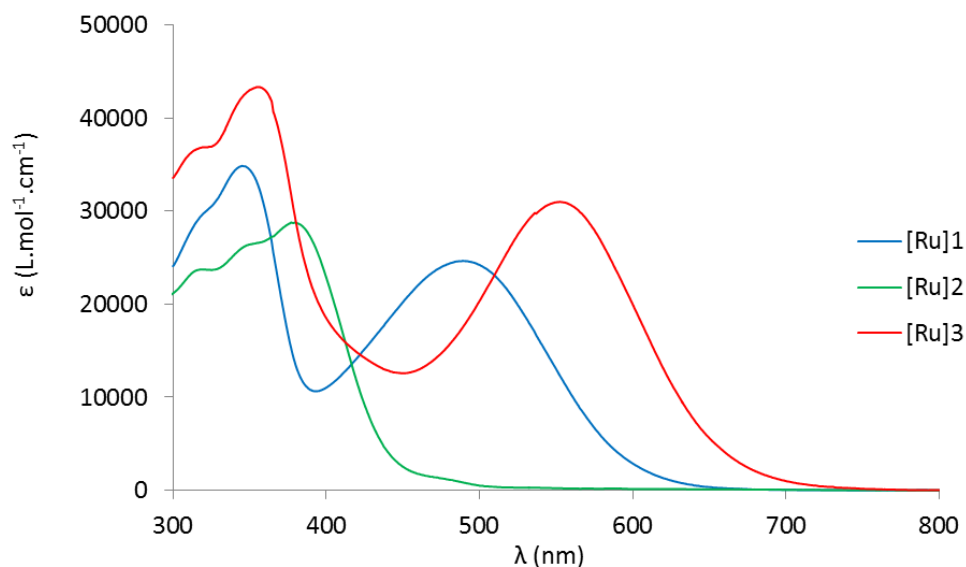


Figure IV.12 : Spectres d'absorption UV-visible des chromophores [Ru]1-3

Les complexes **[Ru]1-3** conduisent à de multiples bandes d'absorption dans les domaines de l'UV et du visible. Hormis les bandes intenses entre 200 et 300 nm, caractéristiques de transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ dues aux ligands dppe du cœur $[\text{Ru}(\text{dppe})_2]$, on observe trois bandes principales entre 300 et 800 nm, comme représenté *Figure IV.12*. Les deux premières bandes, situées vers 315 nm et 350 nm, résultent de plusieurs transitions possibles de haute énergie mettant en jeu les ligands acétylures et dppe. En revanche, l'énergie de la dernière bande dépend fortement du chromophore étudié et du caractère « push-pull » plus ou moins prononcé de la molécule. Cette bande correspond donc majoritairement à une transition de type HOMO/LUMO, c'est à dire de la partie électro-donneuse, incluant le ligand triarylamine-acétylure et le motif $[\text{Ru}(\text{dppe})_2]$, vers la partie électro-acceptrice. Le complexe **[Ru]2** présente un maximum d'absorption situé à 377 nm et n'absorbe par conséquent que dans une très faible partie du visible. Cette caractéristique s'explique principalement par l'absence de groupement électro-attracteur fort, ne permettant pas d'avoir, pour ce chromophore, une structure à caractère « push-pull » très prononcé. Ceci n'est pas le cas pour les complexes **[Ru]1** et **[Ru]3** qui possèdent respectivement un motif électro-attracteur nitrile et rhodanine, leur maximum d'absorption se trouve donc fortement décalé dans le visible, avec un λ_{max} aux alentours de 500-550 nm, comme indiqué *Tableau IV.1*.

	λ_{\max} d'absorption (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
[Ru]1	490	25 000
[Ru]2	377	29 000
[Ru]3	552	31 000

Tableau IV.1 : Caractéristiques optiques issues des spectres UV-visible des colorants [Ru]1-3 (Solvant : [Ru]1-2 : DCM/MeOH (95/5) ; SD5 : [Ru]3 : DCM. Concentration : $\approx 4.10^{-5}$ mol.L⁻¹)

Les coefficients d'extinction molaire des colorants [Ru]1-3 sont relativement élevés (de l'ordre de 25 000 à 30 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹) et comparables au coefficient d'absorption du chromophore de type Pt-acétylure décrit par Tian et coll. en 2011 ($\epsilon = 27\ 100$ L.mol⁻¹.cm⁻¹), lequel présente, mis à part la nature du cœur métallique, une structure « push-pull » similaire au chromophore [Ru]1.^[6]

Comme cela a été rappelé dans le Chapitre III, le gap optique (ΔE) des chromophores [Ru]1-3 a ensuite été déterminé à partir de la longueur d'onde d'intersection des spectres d'absorption et d'émission normalisés. Les valeurs obtenues pour cette première génération de chromophores sont rassemblées dans le *Tableau IV.2*. Les spectres d'émission de fluorescence ont été mesurés sur les solutions utilisées pour l'acquisition des spectres UV-visible ($\lambda_{\text{excitation}} =$ [Ru]1 : 495 nm, [Ru]2 : 379 nm, [Ru]3 : 549 nm).

	λ d'intersection (nm)	ΔE (eV)
[Ru]1	557	2,22
[Ru]2	425	2,91
[Ru]3	600	2,06

Tableau IV.2 : Caractéristiques optiques déduites des spectres d'absorption et d'émission des chromophores [Ru]1-3

Comme attendu, le chromophore [Ru]2 possède le gap optique le plus important de la série étant donné que son maximum d'absorption est situé à la limite du domaine du visible.

IV.2.2.2. Voltammétrie Cyclique

Afin de compléter l'étude des propriétés opto-électroniques de ces trois chromophores en solution, les potentiels d'oxydation ont été déterminés par voltammétrie cyclique. On observe sur les voltammogrammes deux vagues d'oxydation à un électron réversibles. Les valeurs correspondant au potentiel de première oxydation sont reportées dans le *Tableau IV.3*.

	E_{Ox} (V vs ENH) (Niveau d'énergie de la HOMO)	$E_{\text{Ox}} - \Delta E$ (V) (Niveau d'énergie de la LUMO)
[Ru]1	0,44	-1,76
[Ru]2	0,44	-2,46
[Ru]3	0,45	-1,65

Tableau IV.3 : Caractéristiques électroniques déterminées à partir des voltammogrammes et des ΔE obtenus précédemment pour les chromophores [Ru]1-3 (Solvant : [Ru]1-3 : DCM. Concentration : $\approx 5.10^{-4}$ mol.L⁻¹)

Tout d'abord, les valeurs de potentiel d'oxydation sont très proches, voire identiques, pour les complexes [Ru]1-3. En effet, ces chromophores possèdent tous trois le même motif riche en électron de type triphénylamine, et donc un site d'oxydation de même nature. Cependant, ces colorants sont beaucoup plus facilement oxydables ([Ru]1-3 : $E_{\text{Ox}} = 0,4$ V vs ENH) que les chromophores purement organiques possédant le même motif électro-donneur, tel que le **C212** ($E_{\text{Ox}} = 1,0$ V vs ENH),^[11] l'enrichissement électronique dû à la présence du cœur [Ru(dppe)₂] permettant d'interpréter la baisse du potentiel d'oxydation. Néanmoins, cet écart de l'ordre de 0,6 V, plus important que ce à quoi nous nous attendions, témoigne de l'influence importante du cœur métallique sur les propriétés électroniques des colorants. Par ailleurs, l'écart observé entre les niveaux LUMO calculés pour les complexes [Ru]1-3 provient des trois différents types de parties acceptrices d'électrons que nous avons choisi d'introduire dans ces colorants. Les variations observées sont ainsi en accord avec le caractère plus ou moins électro-attracteur de ces groupements.

IV.2.2.3. Récapitulatifs des propriétés optiques et électroniques en solution

Les caractéristiques optiques et électroniques déterminées pour les chromophores [Ru]1-3 ont été rassemblées dans le *Tableau IV.4* et leurs niveaux d'énergie HOMO et LUMO reportés sur le diagramme d'énergie *Figure IV.13*.

	E_{Ox} (HOMO) (V)	ΔE (eV)	$E_{\text{Ox}} - \Delta E$ (LUMO) (V)	λ_{max} absorption (nm)	λ_{max} émission (nm)	$\epsilon_{\lambda, \text{max}}$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
[Ru]1	0,44	2,22	-1,76	490	635	25 000
[Ru]2	0,44	2,91	-2,46	377	480	29 000
[Ru]3	0,45	2,06	-1,65	552	658	31 000

Tableau IV.4 : Récapitulatif des propriétés optiques et électroniques des chromophores [Ru]1-3

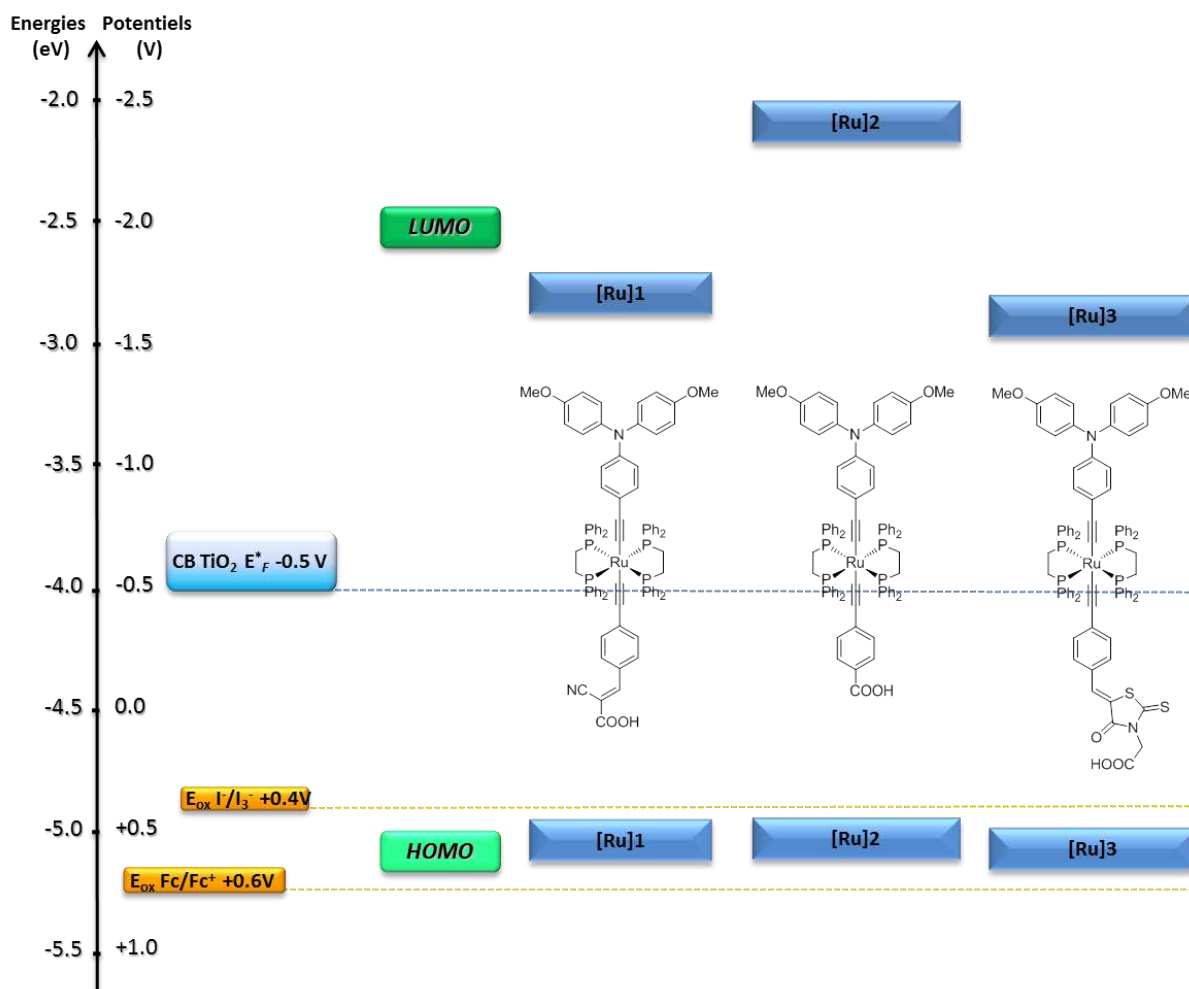


Figure IV.13 : Distribution énergétique des niveaux HOMO et LUMO des chromophores [Ru]1-3 corrélés aux niveaux d'énergie des autres constituants d'une DSC

En comparant les niveaux d'énergie des trois nouveaux chromophores à ceux des autres constituants d'une DSC, on remarque que les niveaux des orbitales moléculaires HOMO sont, dans les trois cas, très proches du potentiel d'oxydation du couple redox I⁻/I₃⁻. Cette caractéristique laisse penser que la régénération du chromophore par l'électrolyte de type iode/iodure pourrait ne pas être optimale. A l'opposé, les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires LUMO sont très éloignés du bas de la bande de conduction de l'oxyde métallique, ce qui pourrait constituer un frein à la bonne injection des électrons dans le semi-conducteur et favoriser certains phénomènes de recombinaison. Le chromophore [Ru]2 présente notamment un écart considérable de 2 V entre le niveau d'énergie de sa LUMO et le bas de la bande de conduction du TiO₂.

Les niveaux d'énergie de cette première génération de chromophores de type Ru-acétylure ne semblent donc pas optimaux pour garantir de bons résultats en DSC, mais ils restent néanmoins en accord avec les contraintes énergétiques imposées par le système.

IV.2.3. Calculs théoriques

Les surfaces d'isodensité théoriques des orbitales moléculaires (OM) frontières des chromophores **[Ru]1-3** ont été déterminées par des calculs de type DFT. Ces calculs théoriques montrent qu'il existe une bonne séparation spatiale des OM frontières dans les deux cas, comme cela est illustré dans le *Tableau IV.5*.

On constate que la HOMO des chromophores est répartie de la même manière : avec une forte densité électronique au niveau de la tête donneuse triphénylamine, mais également avec une participation importante du motif ruthénium-acétylure. Ceci corrobore donc le faible potentiel d'oxydation de ces complexes comparé à un dérivé triphénylamine purement organique.

D'autre part, la LUMO des complexes **[Ru]1-3** est fortement localisée sur leur partie électro-acceptrice, le groupement acide cyano-acrylique pour **[Ru]1**, la fonction acide carboxylique pour **[Ru]2** et l'hétérocycle rhodanine pour **[Ru]3**.

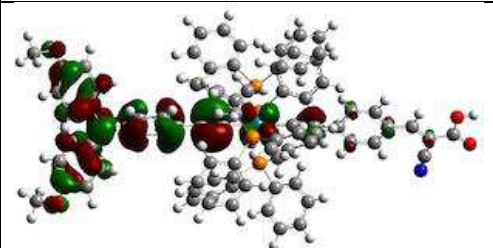
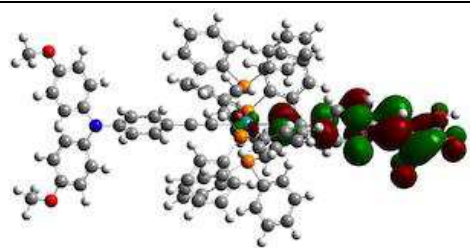
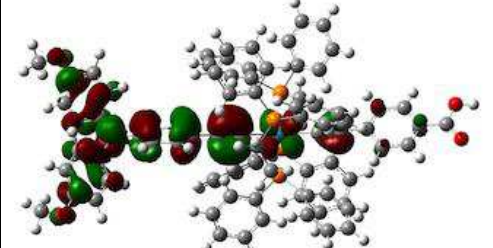
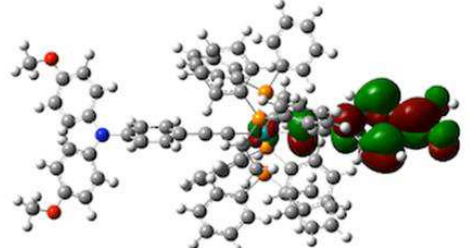
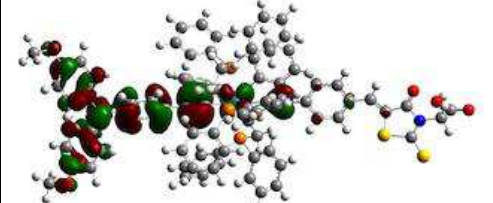
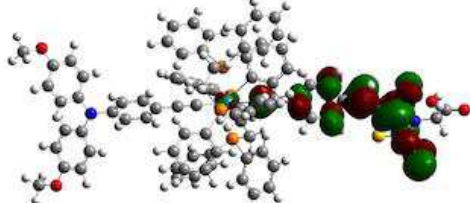
Colorant	HOMO	LUMO
[Ru]1		
[Ru]2		
[Ru]3		

Tableau IV.5 : Représentation des orbitales moléculaires frontières des chromophores **[Ru]1-3**, déterminées par calculs DFT

IV.2.4. Caractéristiques optiques des chromophores chimisorbés sur TiO_2

La chimisorption des chromophores **[Ru]1-3** a été étudiée par spectroscopie UV-visible. Les spectres obtenus après greffage sur TiO_2 , et dans les conditions ayant conduit aux meilleurs rendements en DSC, sont représentés *Figure IV.14* et peuvent être comparés aux spectres en solution représentés en pointillés sur les graphiques.

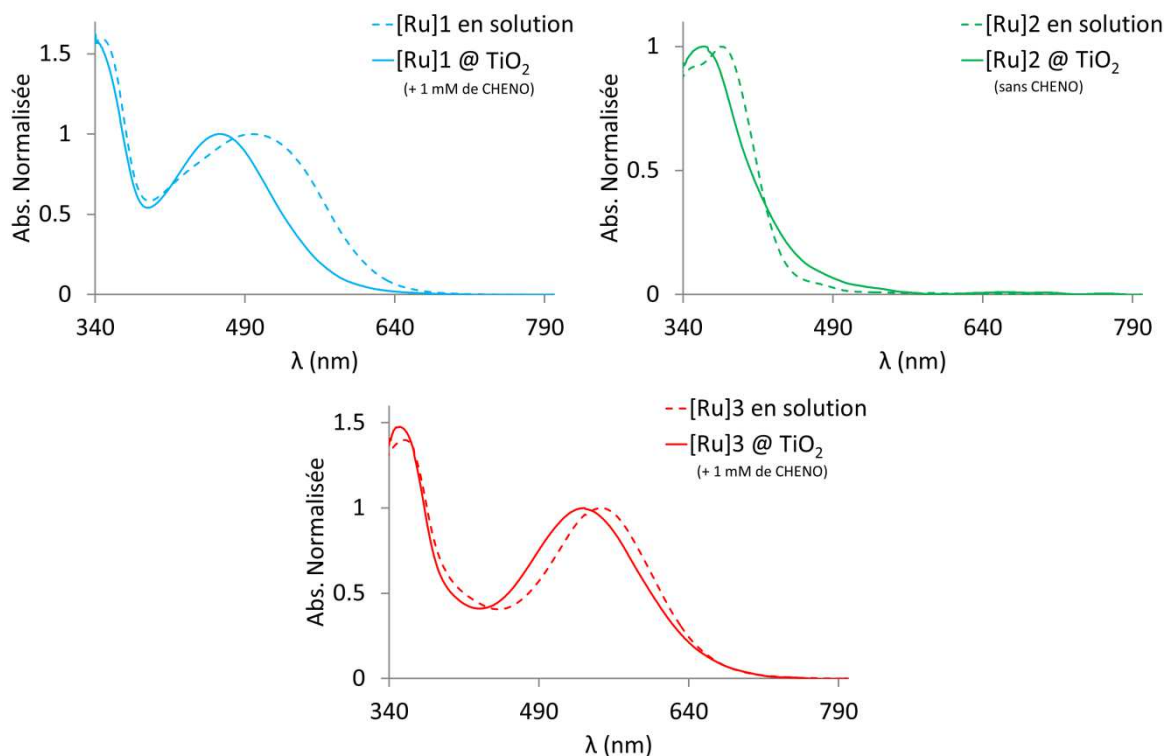


Figure IV.14 : Spectres d'absorption des chromophores **[Ru]1-3, en solution et après greffage sur TiO_2**

De la même façon que pour les colorants présentés dans le chapitre précédent, les chromophores **[Ru]1-3** présentent tous un déplacement hypsochrome de leur maximum d'absorption dans le visible après greffage sur TiO_2 . Ainsi, le chromophore **[Ru]1** voit son maximum d'absorption décalé de 25 nm vers les plus petites longueurs d'onde. Un décalage similaire de 16 et 17 nm est observé pour **[Ru]2** et **[Ru]3** respectivement. Comme précédemment, ce phénomène peut être attribué à l'éventuelle agrégation des molécules de chromophore entre elles à la surface du semi-conducteur et/ou à un caractère électro-attracteur diminué de la forme carboxylate du groupement d'accroche une fois le chromophore chimisorbé sur TiO_2 . On note néanmoins que cet effet est d'autant plus prononcé lorsque le groupement d'accroche est conjugué avec un groupement fortement électro-attracteur, comme c'est le cas pour **[Ru]1**.

IV.2.5. Mesures photovoltaïques

Afin de finaliser l'étude de cette première génération de chromophores de type Ru-diacétylure, et de valider la possibilité de leur utilisation en DSC, les complexes **[Ru]1-3** ont été incorporés dans des dispositifs photovoltaïques qui ont ensuite été caractérisés dans les conditions standards décrites dans le chapitre précédent : électrolyte de type iode/iodure (**Z960**) et dépôt de TiO₂ de 15 µm d'épaisseur (couche transparente de 10 µm + couche diffusante de 5 µm). Un travail d'optimisation des conditions de greffage a néanmoins dû être réalisé, notamment en ce qui concerne le temps de greffage et la quantité de co-adsorbant nécessaire à la sensibilisation des films poreux de TiO₂. A titre d'exemple, nous avons constaté dans le cas du chromophore **[Ru]2** une forte dépendance des performances photovoltaïques vis-à-vis de la concentration en co-adsorbant. Les résultats obtenus sont les suivants :

Concentration en CHENO	J_{CC} (mA.cm ⁻²)	V_{CO} (V)	FF (%)	η (%)
0 mM	5,63	0,50	68	1,9
1 mM	2,95	0,56	66	1,1
2 mM	2,35	0,56	64	0,8

Tableau IV.6 : Évolution des paramètres photovoltaïques, d'une DSC mettant en jeu le colorant [Ru]2, en fonction de la concentration en co-adsorbant

Ainsi, dans le cas de ce chromophore, le rendement de conversion d'une cellule sensibilisée avec une solution contenant 2 mM de CHENO est nettement inférieur à ceux obtenus avec une solution de **[Ru]2** ne contenant pas de CHENO ou 1mM de CHENO. En effet, le gain apporté par l'utilisation du co-adsorbant (+0,06 V en V_{CO}) est ici contrebalancé par la perte importante en J_{CC} (-3,28 mA.cm⁻²), qui est diminué de plus la moitié de sa valeur initiale. Cette diminution du J_{CC} peut provenir d'une compétition entre le colorant **[Ru]2** et le CHENO lors de la sensibilisation, ce qui limiterait fortement la quantité de chromophores chimisorbés par unité de surface. En effet, cette compétition peut être accentuée dans le cas du chromophore **[Ru]2** qui présente la même fonction d'accroche acide carboxylique simple (sans groupement électro-attracteur) que le co-adsorbant employé.

En revanche dans le cas des colorants **[Ru]1** et **[Ru]3**, les résultats obtenus après le même travail d'optimisation de la concentration en co-adsorbant se sont avérés sensiblement meilleurs pour une solution contenant 1 mM de CHENO.

Les courbes J(V) obtenues sous illumination (AM 1.5G) et dans l'obscurité, pour des DSCs utilisant chacun des chromophores **[Ru]1-3** dans les meilleures conditions, sont

représentées *Figure IV.15* et les paramètres photovoltaïques correspondants sont résumés dans le *Tableau IV.7*.

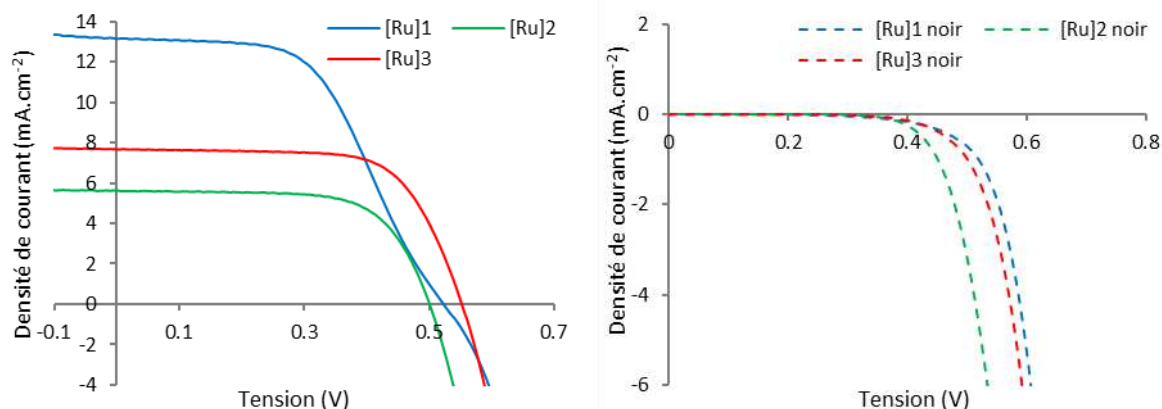


Figure IV.15 : Courbes J(V) obtenues sous illumination (gauche) et dans l'obscurité (droite)

L'étude de ces courbes montre que, dans les trois cas, le chromophore joue efficacement son rôle et permet de générer un photocourant. Les courbes dans le noir présentent des profils à facteurs de forme élevés et des tensions de seuil proches des V_{CO} observables sur les courbes sous illumination. Ces caractéristiques indiquent qu'il n'y a pas de phénomène trop important de recombinaison électronique au niveau de l'interface TiO_2 /colorant/électrolyte. Sous illumination, les problèmes auxquels nous nous attendions concernant la régénération du chromophore par l'électrolyte, du fait de potentiels d'oxydation très proches, se traduisent, dans le cas du chromophore **[Ru]1**, par un fléchissement de la courbe J(V). En effet, bien que la valeur de J_{CC} obtenue avec ce colorant soit assez élevée (13,14 mA.cm⁻²), le profil en S de la courbe indique qu'il existe une barrière énergétique s'opposant à la bonne régénération du chromophore.^[12] Ceci conduit à une baisse importante du facteur de forme de la cellule et donc du rendement global de conversion, qui atteint 3,7 % au maximum.

Chromophore	J_{CC} (mA.cm ⁻²)	V_{CO} (V)	FF (%)	η (%)
[Ru]1	13,14	0,53	53	3,7
[Ru]2	5,63	0,50	68	1,9
[Ru]3	7,67	0,55	70	3,0

Tableau IV.7 : Caractéristiques photovoltaïques des DSCs mettant en jeu les colorants [Ru]1-3 et un électrolyte de type I/I₃⁻

D'autre part, le fait que le colorant **[Ru]2** ne permette d'atteindre une valeur de J_{CC} que de $5,63 \text{ mA.cm}^{-2}$ peut s'expliquer par sa très faible couverture du spectre visible, et ceci se traduit par un rendement de conversion faible, inférieur à 2 %. Ce n'est cependant pas le cas pour le chromophore **[Ru]3**, qui présente la plus large couverture spectrale de la série ainsi que le plus fort coefficient d'extinction molaire. Le faible J_{CC} observé pour ce chromophore, quasi diminué de moitié par rapport à celui obtenu pour le colorant **[Ru]1**, peut s'expliquer par l'utilisation du motif acide rhodanine-3-acétique comme groupement d'accroche. En effet, ce motif, bien que fortement électro-attracteur, est connu pour présenter une moins bonne injection de charges que le motif acide cyanoacrylique, du fait de la rupture de conjugaison due à la présence d'un CH_2 , engendrant ainsi des pertes conséquentes en J_{CC} .^[13]

Ainsi, bien que leurs niveaux d'énergie ne soient a priori pas optimaux pour une utilisation en DSC, les colorants **[Ru]1-3** ont permis d'obtenir un effet photovoltaïque une fois employé comme sensibilisateur. Ainsi, si l'on compare les résultats obtenus pour le complexe **[Ru]1** avec ceux décrits dans la littérature pour son analogue de type Pt-diacétylure,^[6] on remarque que les rendements de conversion obtenus sont comparables et même légèrement supérieurs dans notre cas (**[Ru]1** : = 3,7 % ; **Pts** : = 3,3 %). Néanmoins, le chromophore **[Ru]2** présente de toute évidence une trop faible absorption dans le domaine du visible pour permettre d'obtenir des rendements de conversion énergétique satisfaisants, le simple groupement d'accroche acide carboxylique n'étant pas suffisant pour obtenir un effet « push-pull », il ne sera pas conservé dans la suite de l'étude.

Le principal problème à résoudre se situe donc au niveau de l'énergie de la HOMO de nos chromophores, qui est trop haute et donc trop proche du potentiel d'oxydation du couple redox de l'électrolyte. Par conséquent, de façon à abaisser le niveau d'énergie de la HOMO, nous avons proposé une deuxième série de chromophores basée cette fois sur un motif électro-donneur de type carbazole connu, comme mentionné dans les chapitres précédents, pour être sensiblement plus difficile à oxyder (moins riche en électrons) que le motif triphénylamine.

IV.3. Deuxième génération de chromophores organométalliques

La nécessité d'augmenter le potentiel d'oxydation des chromophores nous a donc amenés à proposer l'emploi du motif carbazole comme partie donneuse d'électrons. Ainsi, les trois chromophores représentés *Figure IV.16*, possédant une tête donneuse carbazole simple, ont été imaginés.

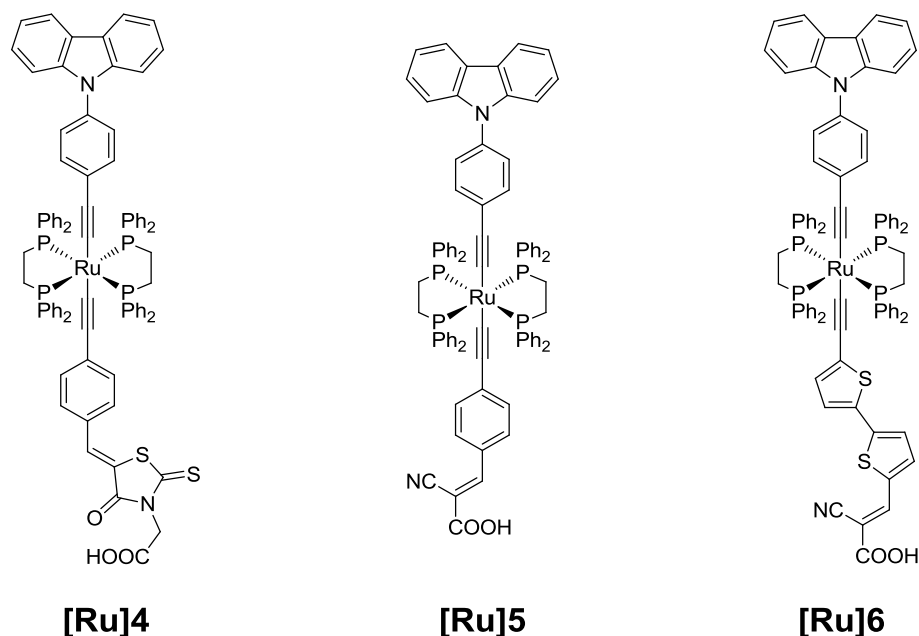


Figure IV.16 : Structure des chromophores [Ru]4-6

Les chromophores de type Ru-diacétylure **[Ru]4-6** diffèrent les uns des autres leur partie acceptrice d'électrons et/ou leur espaceur π -conjugué. Ainsi, le composé **[Ru]4**, premier colorant de cette nouvelle série à avoir été synthétisé, possède un groupement électro-attracteur rhodanine, tout comme précédemment le composé **[Ru]3**. Bien que sachant que le motif acide rhodanine-3-acétique est moins favorable à l'obtention de J_{CC} élevés, le chromophore **[Ru]4** a été proposé dans un premier temps car sa synthèse, mettant en jeu le synthon **41** déjà disponible, permettait d'obtenir rapidement un premier chromophore Ru-diacétylure basé sur le motif électro-donneur carbazole. Le complexe **[Ru]5**, qui possède un motif acide cyanoacrylique, présente quant à lui la même structure que celle du colorant **[Ru]1** de la première génération, mais avec un motif carbazole au lieu d'une triphénylamine. Enfin, pour le chromophore **[Ru]6**, nous avons souhaité introduire un espaceur bithiophène dans le but d'augmenter la conjugaison, et déplacer ainsi le maximum d'absorption vers les plus basses fréquences, mais aussi d'augmenter le coefficient d'extinction molaire du chromophore.

IV.3.1. Synthèse des chromophores cibles [Ru]4-6

Étant donné que la partie D- π - de ces nouveaux chromophores diffère de celle de la première génération, la première étape de synthèse a donc consisté à obtenir le nouveau précurseur vinylidène **50**, comme détaillé *Figure IV.16*.

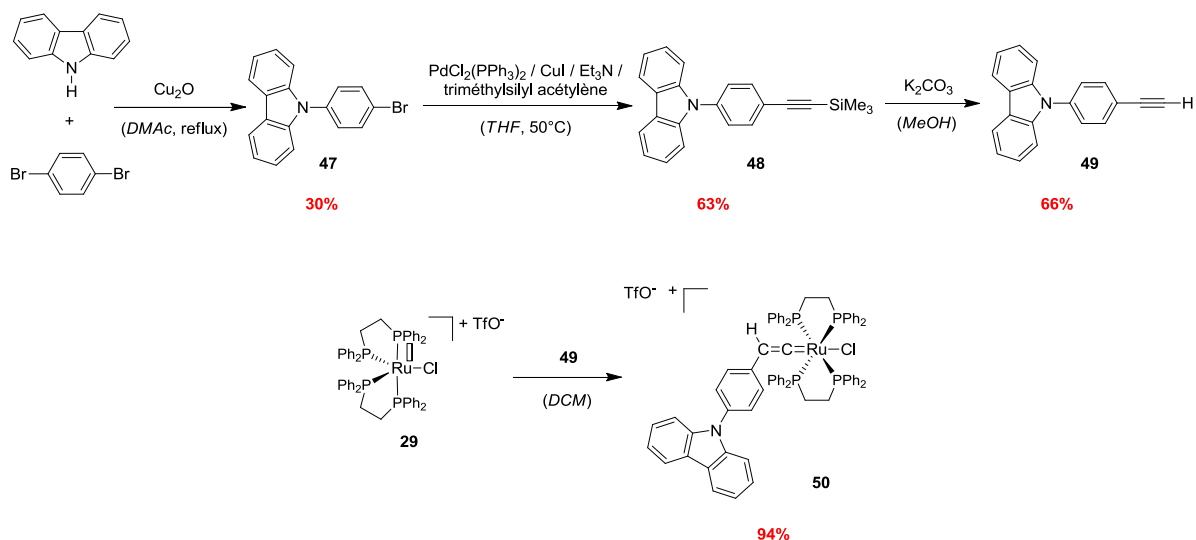


Figure IV.16 : Synthèse des composés **49** et **50**

De la même manière que pour la synthèse du précurseur vinylidène **31**, le composé **50** a été obtenu par réaction du synthon **49**, possédant une fonction alcyne, et correspondant à la partie donneuse du chromophore, avec le précurseur organométallique **29** déjà disponible. La synthèse du composé **49** avait été préalablement réalisée en trois étapes qui consistent, dans un premier temps, en une réaction de couplage entre le di-bromobenzène et le carbazole, en présence d'oxyde de cuivre (I), pour obtenir le 9-(4-bromophényl)-9H-carbazole (**47**). Celui-ci permet d'obtenir l'alcyne protégé **48** par réaction de Sonogashira avec du triméthylsilyl acétylène. Le composé **49** est ensuite obtenu par déprotection de la fonction alcyne de **48** (*Figure IV.16*).

Ainsi, le nouveau complexe vinylidène **50**, possédant la partie donneuse de type carbazole, a été obtenu et isolé par précipitation avec un rendement de 94 %.

La réaction de couplage permettant d'obtenir le chromophore [Ru]**4** sous sa forme protégée (**51**), a ensuite mis en jeu le vinylidène nouvellement synthétisé **50** et le synthon **41** déjà disponible (*Figure IV.17*). Enfin, une dernière étape de déprotection de la fonction acide carboxylique, identique à celle effectuée pour générer les colorants Ru-diacétylure de première génération, a conduit au premier chromophore à tête carbazole [Ru]**4**.

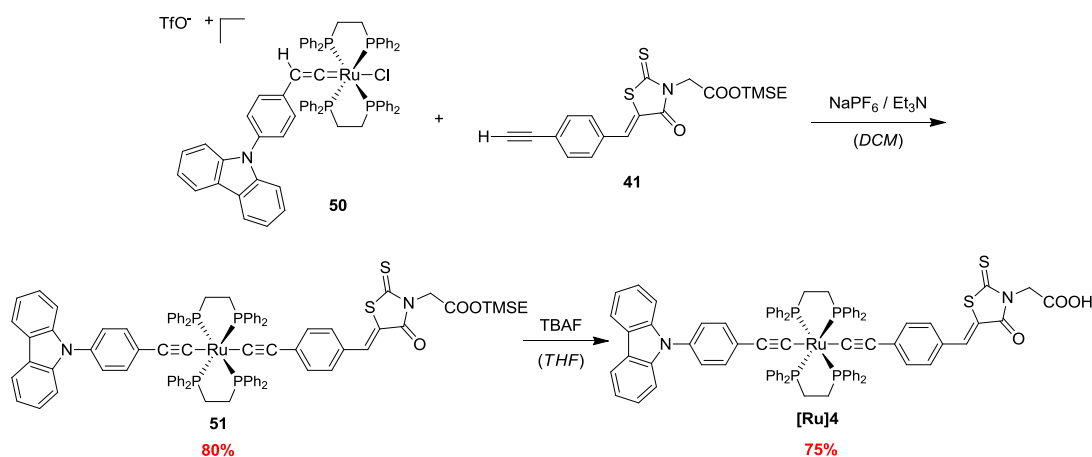


Figure IV.17 : Synthèse du chromophore [Ru]4

En appliquant la même voie de synthèse que pour le chromophore [Ru]1, mais en utilisant cette fois le précurseur vinylidène **50**, le deuxième chromophore cible [Ru]5 a également été obtenu et isolé avec un bon rendement (*Figure IV.18*).

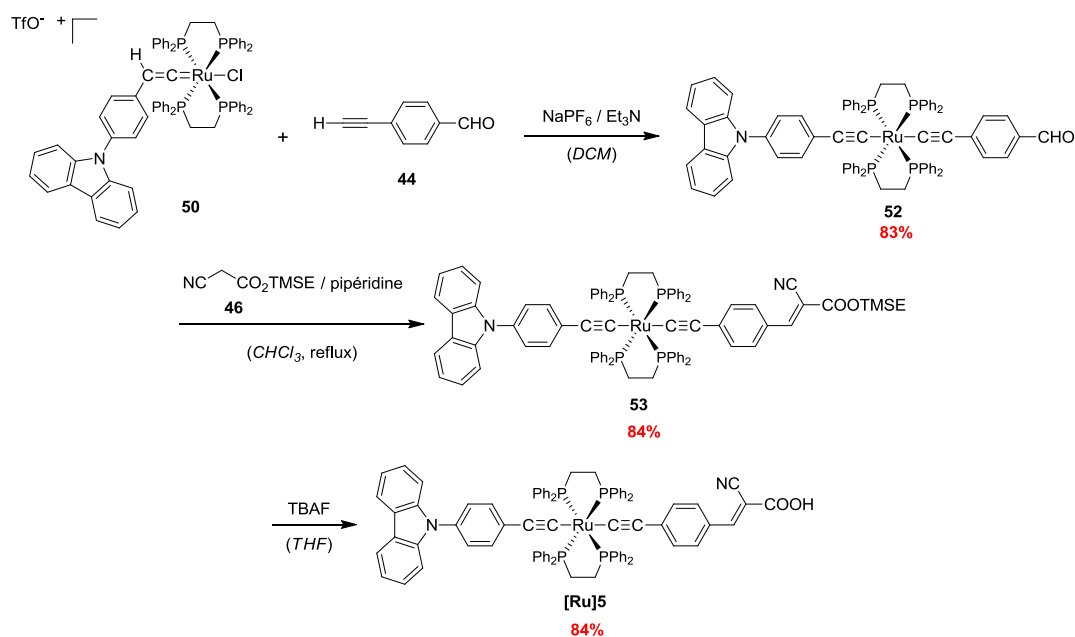


Figure IV.18 : Synthèse du chromophore [Ru]5

Comme indiqué *Figure IV.19*, le troisième et dernier chromophore a été synthétisé de la même façon. Le synthon **54**, obtenu suivant un protocole décrit dans la littérature,^[14] a été employé pour introduire le motif bithiophène, au lieu du simple motif phényle, au sein de l'espaceur π -conjugué du chromophore. Ainsi, le complexe [Ru]6 a pu être isolé avec un rendement de 80 %.

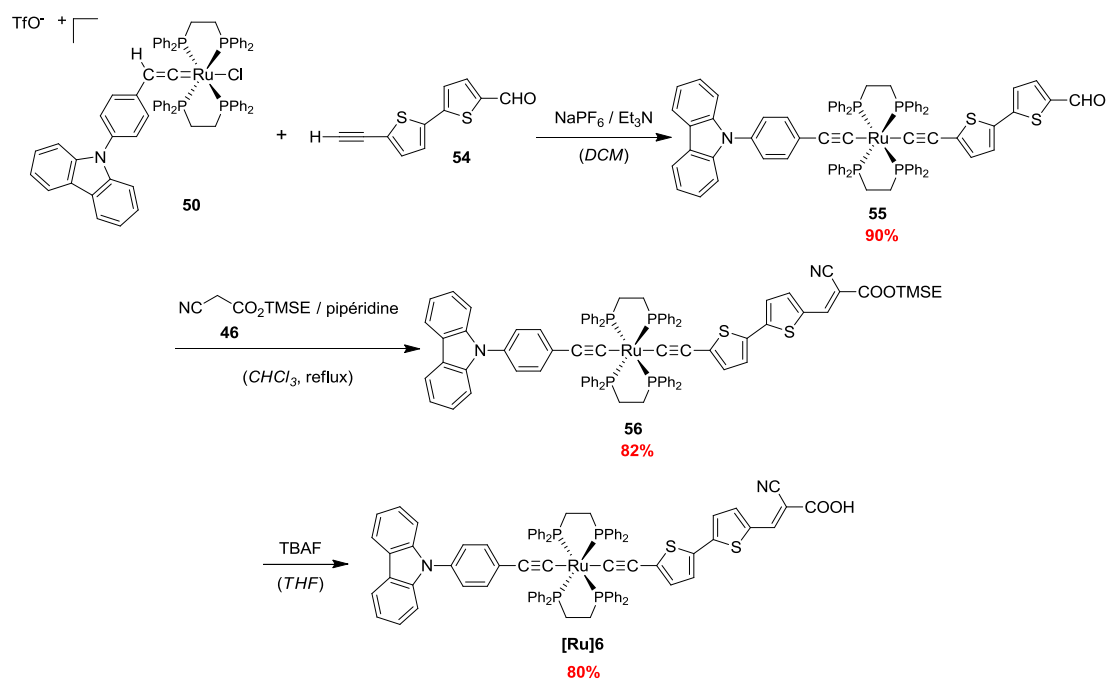


Figure IV.19 : Synthèse du chromophore [Ru]6

Ce dernier chromophore a donc permis de compléter cette nouvelle série de trois chromophores de type Ru-diacétylure à tête donneuse carbazole, [Ru]4-6, imaginés dans le but d'obtenir de meilleures caractéristiques opto-électroniques que ceux de la première génération.

IV.3.2. Caractérisation des chromophores [Ru]4-6

IV.3.2.1. Structures cristallines

Le motif carbazole étant, dans le cas de nos complexes, plus favorable à l'obtention de cristaux que le motif triphénylamine, des monocristaux des composés **51** et **53**, correspondant aux formes protégées des chromophores [Ru]4 et [Ru]5 respectivement, ont été obtenus et leur structure cristalline résolue par diffraction des rayons X (Figure IV.20).

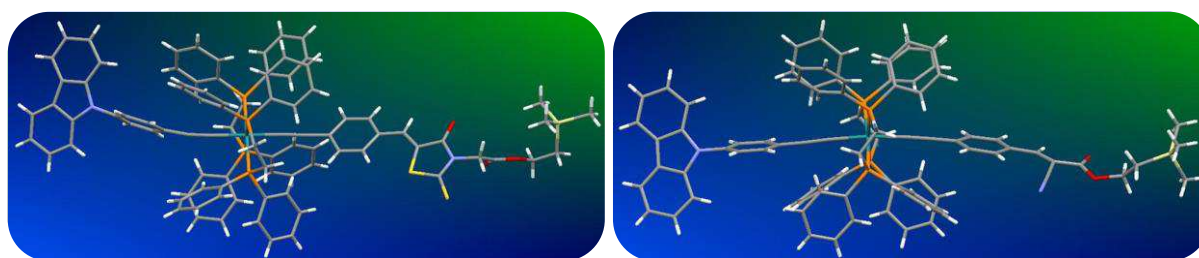


Figure IV.20 : Structure cristalline des composés **51** (gauche) et **53** (droite), correspondant respectivement aux formes protégées des chromophores [Ru]4 et [Ru]5

Le *Tableau IV.8* résume les valeurs significatives des longueurs et angles de liaison pour ces deux complexes. Les structures cristallines confirment dans les deux cas que les ligands riches en carbone sont bien en position *trans* de part et d'autre du fragment [Ru(dppe)₂], avec un angle C α -Ru-C α' de 179,7° pour le composé **51** et de 174,5° pour le composé **53**. Ceci confère à la molécule une très bonne linéarité, favorable à la conservation de la conjugaison le long de l'espaceur π -conjugué, et donc aux transferts de charges intramoléculaires. D'autre part les longueurs de liaison des deux chaînes carbonées sont caractéristiques de complexes Ru-diacétylures, comme cela a déjà été rapporté dans la littérature.^[15] En outre, dans le cas du complexe **53**, bien que le motif carbazole terminal présente un angle de torsion de 74,7° avec le cycle benzylique adjacent, les deux chaînes carbonées adoptent une position quasi-planaire. Ceci va également dans le sens d'une très bonne délocalisation électronique sur l'ensemble du squelette π -conjugué.

	Longueurs de liaison (Å)			Angle (°)
	Ru-C α Ru-C α'	C α -C β C α' -C β'	C β -C γ C β' -C γ'	C α -Ru-C α'
51	2,059	1,217	1,434	179,7
	2,043	1,213	1,419	
53	2,056	1,220	1,428	174,5
	2,078	1,203	1,450	

Tableau IV.8 : Longueurs de liaison des chaînes carbonées et angles D-C α -Ru-C α' -A (où "D" correspond à la partie donneuse et "A" à la partie acceptrice d'électrons du chromophore) pour les complexes **51 et **53****

IV.3.2.2. Caractérisations opto-électroniques

Afin de s'assurer que les caractéristiques opto-électroniques des chromophores **[Ru]4-6** correspondaient bien à nos attentes et avaient évolué de la façon souhaitée, nous avons employé les mêmes méthodes de caractérisations que précédemment, à savoir : l'étude des propriétés optiques par spectroscopie d'absorption UV-visible et d'émission de fluorescence et la détermination du potentiel d'oxydation par voltammétrie cyclique.

Les chromophores nouvellement synthétisés présentant une meilleure solubilité que ceux de la première génération, les caractéristiques optiques et électroniques en solution ont pu être mesurées dans le dichlorométhane pour l'ensemble de la série **[Ru]4-6**.

IV.3.2.2.1. Spectroscopie UV-visible et d'émission de fluorescence

Les spectres d'absorption UV-visible des chromophores **[Ru]4-6** sont représentés *Figure IV.21*, et les valeurs de maximum d'absorption et de coefficient d'extinction molaire correspondantes sont regroupées dans le *Tableau IV.9*.

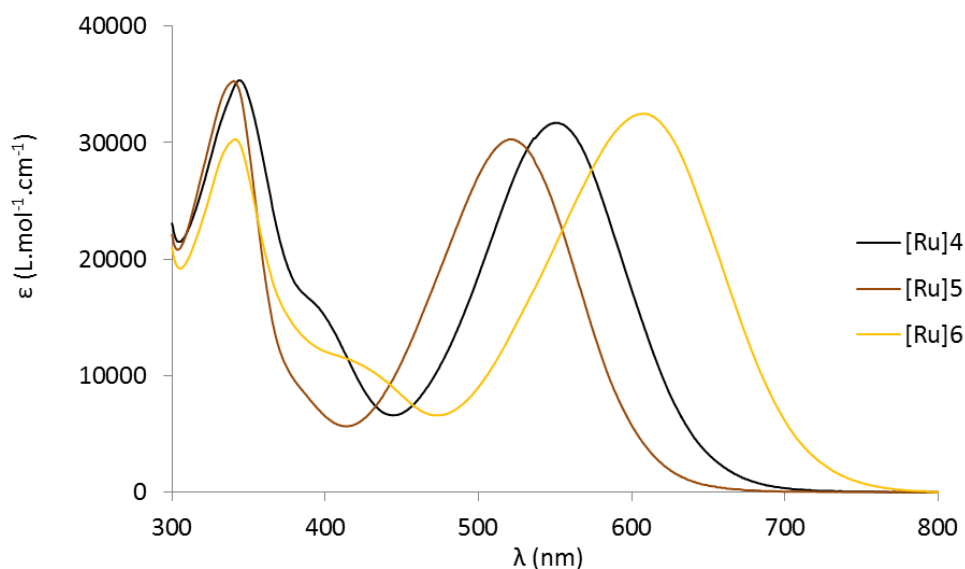


Figure IV.21 : Spectres d'absorption UV-visible des chromophores **[Ru]4-6**

	λ_{\max} d'absorption (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
[Ru]4	551	32 000
[Ru]5	521	30 000
[Ru]6	608	34 000

Tableau IV.9 : Caractéristiques optiques issues des spectres UV-visible (Solvant : **[Ru]4-6** : DCM. Concentration : $\approx 4.10^{-5}$ mol.L⁻¹)

Comme dans le cas de la première génération de colorants, les composés **[Ru]4-6** présentent de multiples bandes d'absorption. En effet, on observe d'une part, dans l'UV et à la limite du visible, les bandes de transferts de charges intra-ligands mettant en jeu les ligands dppe et acétylures, et d'autre part, une large bande d'absorption dans le domaine du visible. En étudiant l'allure des spectres et les valeurs correspondantes pour chaque chromophore, on remarque que les valeurs de maximum d'absorption et de coefficient d'extinction molaire augmentent avec la longueur de l'espaceur π des colorants. Ainsi, le composé **[Ru]5** qui possède la chaîne π -conjuguée la plus courte présente un maximum d'absorption situé à 521 nm, contre 608 nm pour le chromophore **[Ru]6**, qui possède deux motifs thiophènes permettant d'étendre la conjugaison et de déplacer son maximum d'absorption vers le domaine du proche infra-rouge, tout en augmentant son coefficient d'extinction molaire. Le

colorant **[Ru]6** présente ainsi la plus large couverture du spectre visible de la série. Si l'on compare les données recueillies à celles obtenues pour les chromophores de type Pt-acétylure développés par Tian et coll. en 2012, on constate que, bien que les parties donneuses d'électrons diffèrent, les spectres d'absorption présentent un profil similaire. Dans le cas de nos complexes de ruthénium, les coefficients d'extinction molaires sont légèrement inférieurs (**[Ru]4-6** : $\epsilon = 30\,000$ à $34\,000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; **PT1-3** : $\epsilon = 39\,800$ à $55\,100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$),^[7] mais un décalage de leur maximum d'absorption vers le rouge, permettant une meilleure couverture du spectre solaire, est en revanche observé.

Comme précédemment, le gap optique (ΔE) des chromophores **[Ru]4-6** a ensuite été déterminé à partir de leurs spectres d'absorption et d'émission normalisés. L'exemple du chromophore **[Ru]6** est donné *Figure IV.22*, et les valeurs obtenues pour les chromophores **[Ru]4-6** sont reportées *Tableau IV.10*. Les spectres d'émission de fluorescence ont été mesurés sur les solutions utilisées pour l'acquisition des spectres UV-visible ($\lambda_{\text{excitation}} =$ **[Ru]4** : 549 nm, **[Ru]5** : 520 nm, **[Ru]6** : 608 nm).

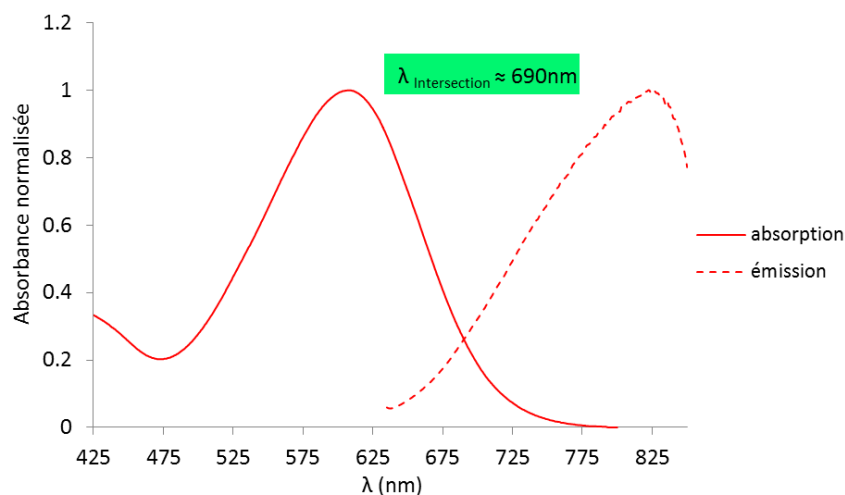


Figure IV.22 : Spectres d'absorption et d'émission du chromophore **[Ru]6**

	λ d'intersection (nm)	ΔE (eV)
[Ru]4	633	1,96
[Ru]5	590	2,10
[Ru]6	690	1,80

Tableau IV.10 : Caractéristiques optiques déduites des spectres d'absorption et d'émission des chromophores **[Ru]4-6**

Les ΔE de cette nouvelle série sont plus homogènes que dans le cas des chromophores [Ru]1-3, se situant tous aux alentours de 2 eV. Ceci est cohérent avec le fait que les chromophores [Ru]4-6 présentent une similitude accrue en termes de structure (caractère « push-pull » prononcé dans les trois cas), ce qui se retrouve aussi au niveau des spectres d'absorption, ces derniers n'étant que peu différents les uns des autres.

IV.3.2.2.2. Voltammétrie Cyclique

Les potentiels d'oxydation ont également été déterminés par voltammétrie cyclique pour cette série de colorants. Les voltammogrammes montrent également deux phénomènes d'oxydation, le second n'étant cependant pas réversible dans ce cas. Les valeurs expérimentales de première oxydation, quant à elle totalement réversible, ainsi que les niveaux d'énergie des LUMO calculés à l'aide des gaps optiques déterminés précédemment, sont regroupées dans le *Tableau IV.11*. Le voltammogramme du chromophore [Ru]5 est représenté *Figure IV.23* comme exemple.

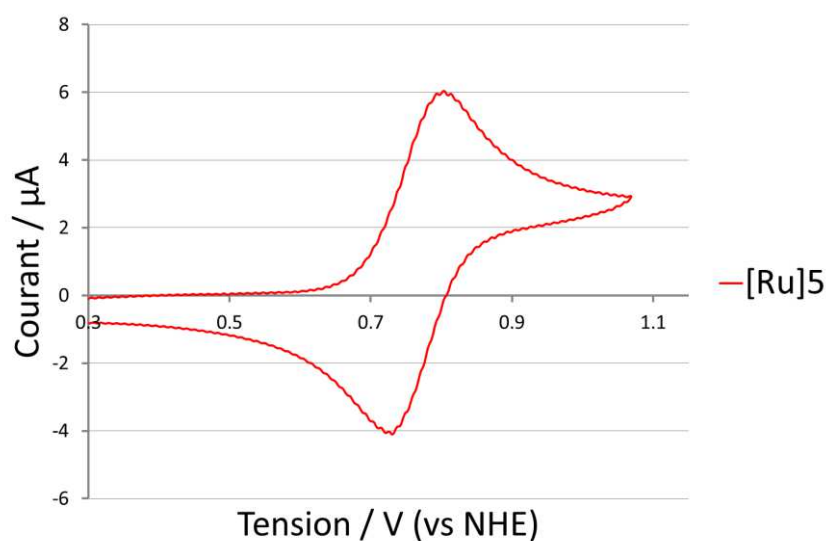


Figure IV.23 : Voltammogramme du chromophore [Ru]5

	E_{OX} (V vs ENH) (Niveau d'énergie de la HOMO)	$E_{OX} - \Delta E$ (V) (Niveau d'énergie de la LUMO)
[Ru]4	0,68	-1,28
[Ru]5	0,70	-1,40
[Ru]6	0,62	-1,18

Tableau IV.11 : Caractéristiques électroniques déterminées à partir des voltammogrammes et des ΔE obtenus précédemment (Solvant : [Ru]1-3 : DCM. Concentration : $\approx 5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹)

Comme attendu, les valeurs mesurées ici sont plus élevées que dans le cas de la première génération de colorants ($E_{\text{OX}} [\text{Ru}]1\text{-}3 \approx 0,44 \text{ V}$). Ceci confirme bien que l'utilisation du motif carbazole pour la partie donneuse d'électrons a eu l'effet escompté, en permettant d'augmenter de 200-250 mV les valeurs des potentiels d'oxydation.

D'autre part, le gap optique des colorants **[Ru]4** et **[Ru]5** étant inférieur à celui de leurs analogues **[Ru]3** et **[Ru]1**, respectivement, on constate ici un abaissement significatif des niveaux calculés pour les LUMO par rapport à la série précédente.

IV.3.2.2.3. Récapitulatifs des propriétés optiques et électroniques en solution

Les caractéristiques optiques et électroniques déterminées pour les colorants **[Ru]4-6** en solution ont été regroupées dans le Tableau IV.12. Puis, comme précédemment, nous avons situé, au travers du diagramme d'énergie représenté *Figure IV.24*, les niveaux des orbitales frontières HOMO et LUMO des nouveaux chromophores par rapport aux contraintes imposées par le dispositif.

	E_{ox} (HOMO) (V)	ΔE (eV)	$E_{\text{ox}} - \Delta E$ (LUMO) (V)	λ_{max} absorption (nm)	λ_{max} émission (nm)	$\epsilon_{\lambda_{\text{max}}}$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
[Ru]4	0,68	1,96	-1,28	551	826	32 000
[Ru]5	0,70	2,10	-1,40	521	820	30 000
[Ru]6	0,62	1,80	-1,18	608	823	34 000

Tableau IV.12 : Récapitulatif des propriétés optiques et électroniques des chromophores **[Ru]4-6**

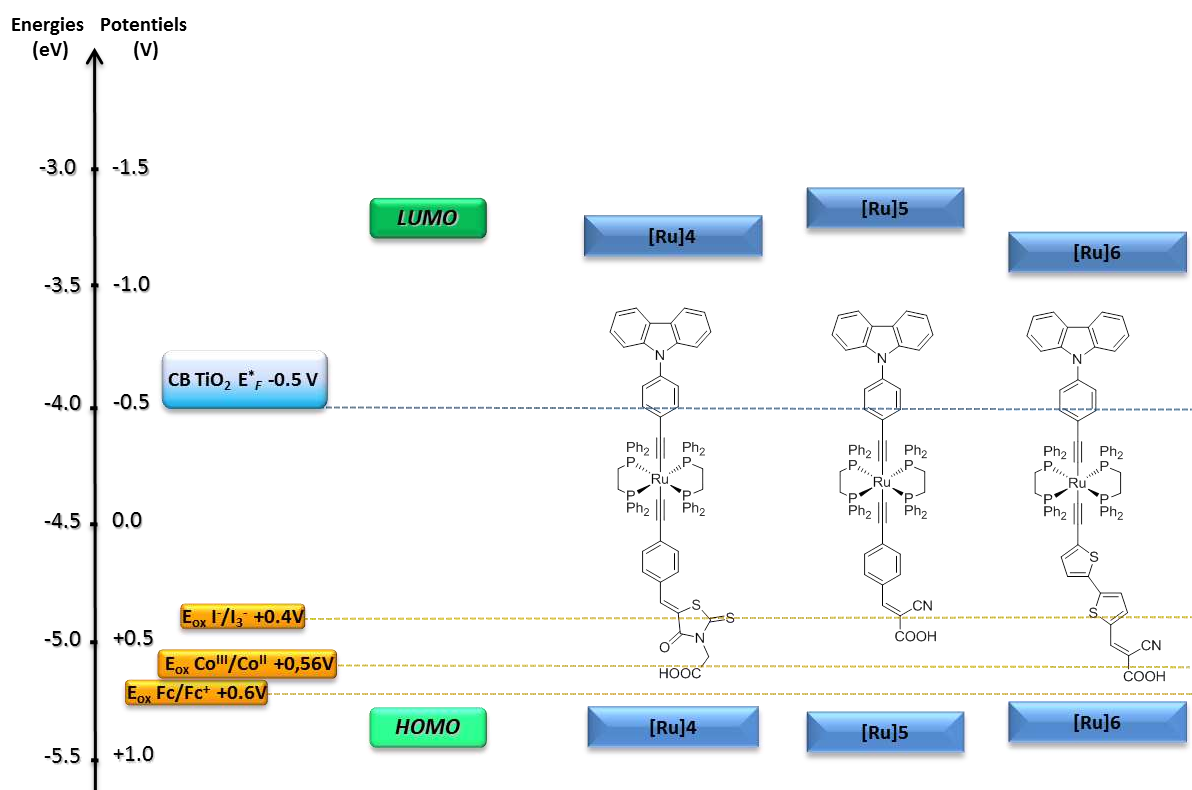


Figure IV.24 : Distribution énergétique des niveaux HOMO et LUMO des chromophores [Ru]4-6 corrélés aux niveaux d'énergie des autres constituants d'une DSC

Dans le cas présent, les niveaux d'énergie des chromophores semblent bien mieux adaptés à une utilisation en DSC avec un électrolyte de type iode/iodure, voire aussi avec un électrolyte à potentiel redox plus élevé comme par exemple le complexe de cobalt présenté dans le chapitre précédent ($E_{\text{OX}} = 0,56 \text{ V}$).

Cette nouvelle génération de chromophores nous a ainsi paru très prometteuse pour plusieurs raisons : i) une large couverture du spectre solaire (courbe d'absorption s'étendant jusqu'à 800 nm pour **[Ru]6**) ; ii) des coefficients d'extinction molaire élevés (compris entre 30 000 et 34 000 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) ; iii) des niveaux d'énergie en adéquation avec les contraintes imposées par les autres constituants du dispositif DSC. De plus, les structures cristallines obtenues par diffraction des rayons X pour les précurseurs des chromophores **[Ru]4** et **[Ru]5**, confirment la linéarité de l'espaceur π de part et d'autre du cœur métallique $[\text{Ru}(\text{dppe})_2]$, caractéristique indispensable à une bonne conservation de la conjugaison et favorisant de ce fait le transfert de charges intramoléculaire lors de l'excitation du colorant par absorption d'un photon.

IV.3.2.3. Calculs théoriques

Les surfaces d'isodensité théoriques des OM frontières des trois chromophores **[Ru]4-6** ont également été déterminées par des calculs de type DFT, le *Tableau IV.13* résume l'ensemble des résultats obtenus.

Ces calculs théoriques montrent, comme dans le cas des composés **[Ru]1** et **[Ru]3** que la répartition de la LUMO, qui correspond aussi à celle de la densité électronique des chromophores dans leur état excité, est fortement localisée sur la partie électro-attractrice proche de la fonction d'accroche des colorants. Ceci semble donc très favorable à une bonne injection de charges du chromophore à l'état excité vers le semi-conducteur auquel il est attaché dans la DSC.

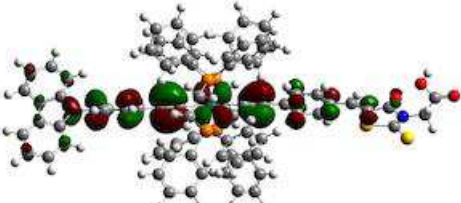
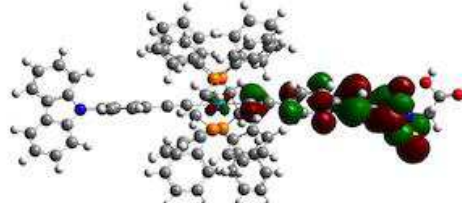
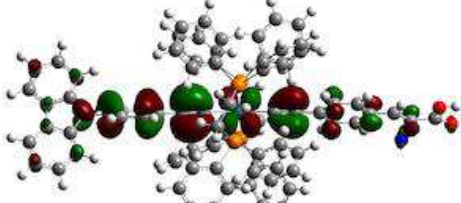
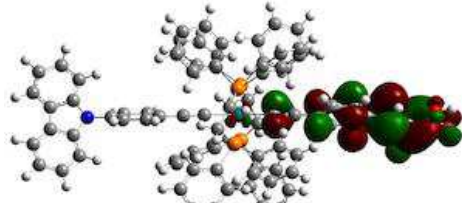
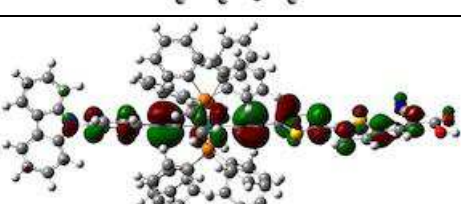
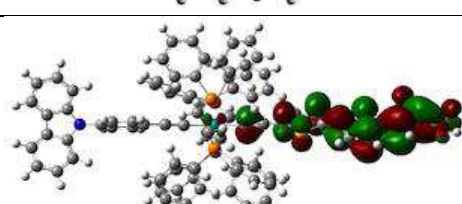
Colorant	HOMO	LUMO
[Ru]4		
[Ru]5		
[Ru]6		

Tableau IV.13 : Représentation des orbitales moléculaires frontières des chromophores [Ru]4-6, déterminées par calculs DFT

Notons cependant que, contrairement à ce qui avait été observé dans le cas des composés **[Ru]1-3** comportant un motif triphénylamine, les complexes **[Ru]4-6** présentent une HOMO davantage localisée sur le cœur organométallique Ru-diacétylure et beaucoup moins sur la partie donneuse d'électrons de nature carbazole. Ceci justifie les valeurs de potentiel d'oxydation plus élevées obtenues dans ces trois cas, le site d'oxydation des chromophores étant vraisemblablement moins accessible.

On remarque enfin que le motif bithiophène du chromophore **[Ru]6** participe de façon importante au niveau de la HOMO, la densité électronique est en effet répartie sur l'ensemble du système π -conjugué du complexe. Les deux OM frontières de ce chromophore sont par conséquent les moins séparées de la série.

Ici, l'utilisation du motif carbazole comme groupement donneur d'électrons a permis d'appauvrir le site d'oxydation de la molécule, et donc de garantir un potentiel d'oxydation plus élevé, mais ceci au détriment de la séparation spatiale des OM frontières des chromophores.

IV.3.2.4. Caractéristiques optiques des chromophores chimisorbés sur TiO_2

Afin d'étudier l'effet du greffage sur les propriétés optiques des trois nouveaux chromophores **[Ru]4-6**, leurs spectres UV-visible ont été mesurés après chimisorption sur TiO_2 , les conditions de greffage étant celles ayant conduit aux meilleurs rendements en DSC. Ces spectres, représentés *Figure IV.25*, peuvent être ainsi comparés avec les spectres obtenus en solution (représentés en pointillé sur les graphiques).

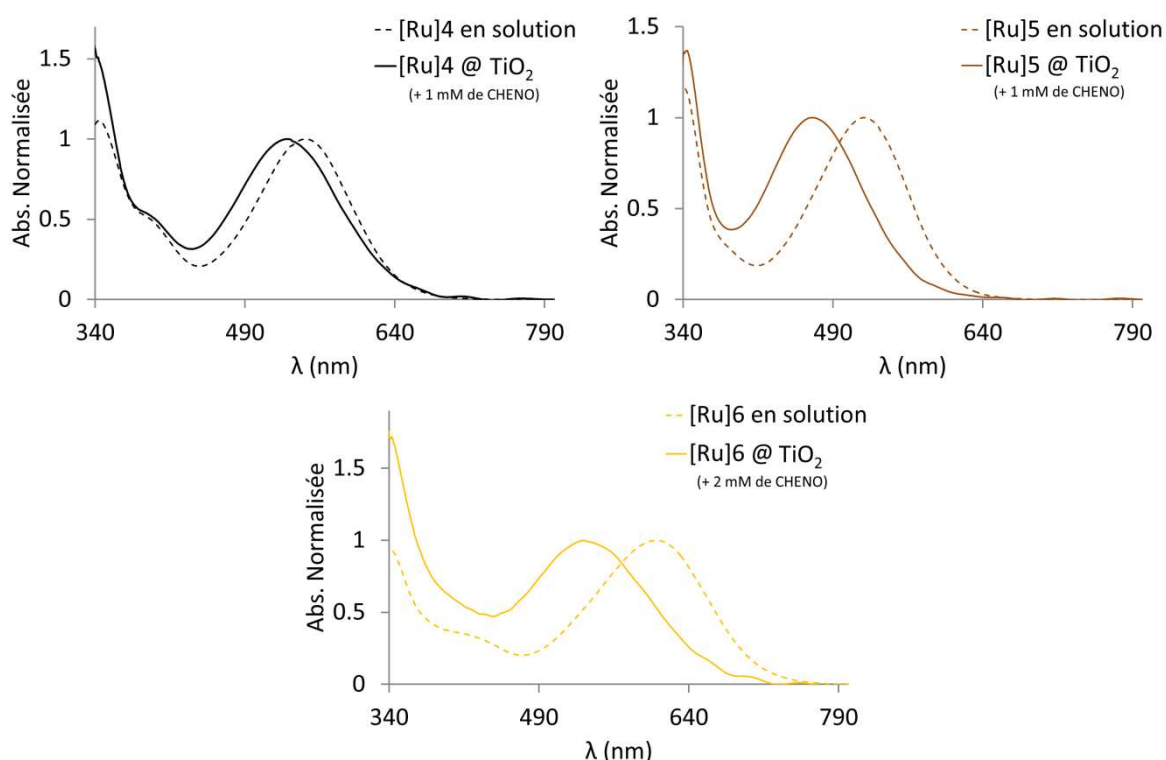


Figure IV.25 : Spectres d'absorption des chromophores **[Ru]4-6, en solution et après greffage sur TiO_2**

Comme précédemment, après chimisorption des colorants sur TiO_2 , un décalage systématique vers le bleu du maximum d'absorption (λ_{max}) est observé. Notons cependant que

ce déplacement du λ_{\max} est moins important dans le cas du chromophore **[Ru]4**. Il mérite d'être souligné que cette caractéristique a également été observée pour la première génération de chromophores, où **[Ru]3**, possédant le même motif rhodanine accepteur d'électrons que **[Ru]4**, présentait le déplacement hypsochrome le moins important de la série. Il semblerait donc que l'on puisse relier cette différence de décalage du λ_{\max} à la nature de la partie acceptrice d'électrons, à savoir : acide rhodanine-3-acétique pour le cas des chromophores présentant un faible déplacement hypsochrome; et acide cyano acétique pour les chromophores présentant un déplacement vers les hautes énergies plus important. Il est possible que la présence d'un CH_2 aliphatique avant la fonction d'accroche acide carboxylique puisse expliquer cette différence de comportement. En effet, le CH_2 , qui apporte une certaine « flexibilité » à la molécule comparé à un squelette entièrement conjugué, peut avoir une influence au niveau de l'arrangement des chromophores à la surface de l'oxyde semi-conducteur.

Enfin, dans le but de s'assurer du greffage effectif de nos chromophores sur la surface de TiO_2 , des spectres infrarouges de poudres d'oxyde semi-conducteur préalablement sensibilisé ont été enregistrés en mode ATR (*Figure IV.26*).

Ces spectres IR peuvent être comparés aux spectres des chromophores purs, également représentés *Figure IV.26*.

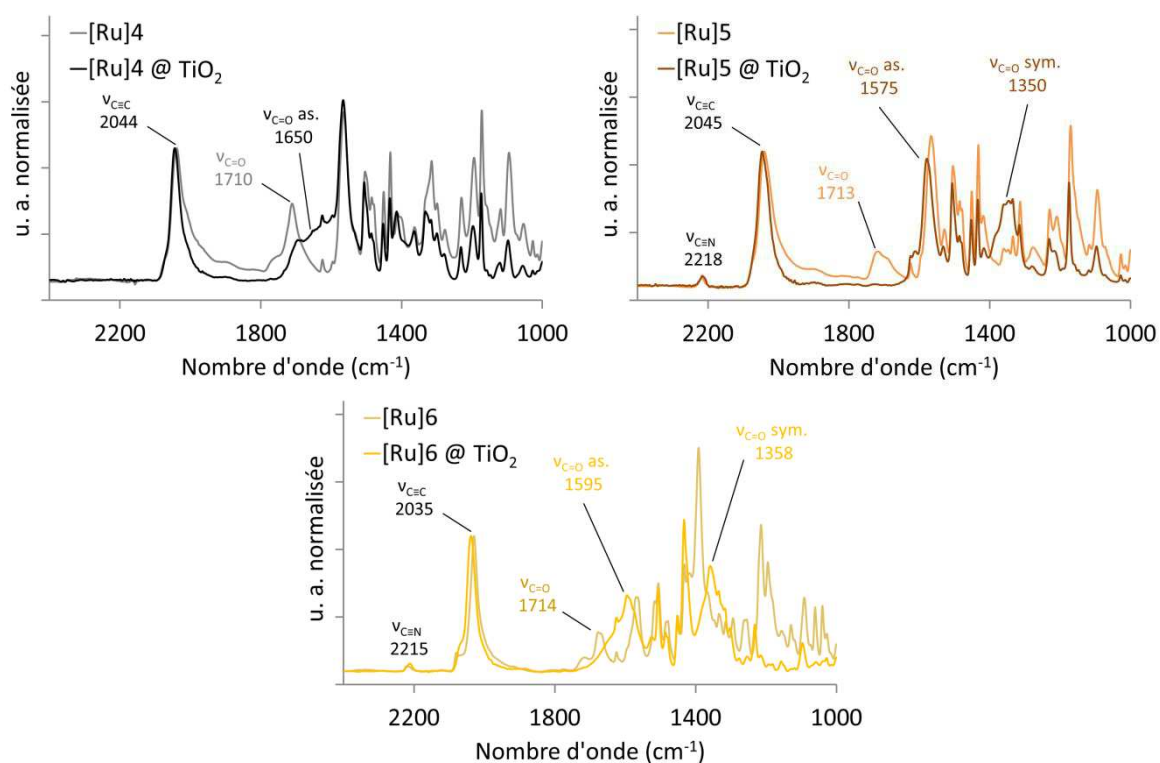


Figure IV.26 : Spectres IR des chromophores **[Ru]4-6**, purs et après greffage sur TiO_2

Comme dans le cas des chromophores organiques présentés dans le Chapitre III de ce manuscrit, les spectres IR des colorants non greffés présentent tous une bande correspondant à la vibration de valence du groupement carbonyle de la fonction acide carboxylique vers $\approx 1710\text{-}1714\text{ cm}^{-1}$. La disparition de cette bande est systématiquement observée une fois le chromophore greffé sur TiO_2 et s'accompagne de l'apparition de deux bandes aux environs de 1600 et 1350 cm^{-1} attribuées respectivement aux modes de vibration anti-symétrique et symétrique du groupement carboxylate des chromophores greffés. L'apparition de ces deux bandes indique que les fonctions acide carboxylique sont bien déprotonées et participent au greffage de la molécule sur la surface d'oxyde métallique. Notons que l'apparition de la bande à 1350 cm^{-1} n'est pas observée dans le cas du chromophore **[Ru]4**, ce qui est probablement dû à la nature du groupement d'attache.

D'autre part, sur ces spectres IR, on observe également pour les trois complexes une bande intense à $\approx 2050\text{ cm}^{-1}$ caractéristique de la vibration $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ du fragment $[\text{M}]$ -diacétylure $-\text{C}\equiv\text{C}-[\text{Ru}]-\text{C}\equiv\text{C}-$. Après chimisorption des colorants **[Ru]4-6** sur TiO_2 , aucun changement n'est observé pour cette bande ce qui indique que l'étape de greffage laisse inchangé l'enchaînement $-\text{C}\equiv\text{C}-[\text{Ru}]-\text{C}\equiv\text{C}-$, l'intégrité du squelette organométallique de ces colorants étant conservée.

IV.3.3. Mesures photovoltaïques

Les propriétés électroniques des chromophores **[Ru]4-6** étant celles requises pour atteindre de bonnes performances photovoltaïques, ces colorants ont été testés en DSC dans les conditions standards de mise en forme du dispositif et d'éclairement lors des mesures utilisées dans ce travail : électrolyte de type iode/iodure (**Z960**), dépôt de TiO_2 de $15\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur (couche transparente de $10\text{ }\mu\text{m}$ + couche diffusante de $5\text{ }\mu\text{m}$), courbes $J(V)$ obtenues sous illumination AM 1.5G.

Les courbes $J(V)$ et les profils IPCE enregistrés après optimisation pour cette série sont représentés *Figures IV.27*. Les paramètres photovoltaïques des DSCs correspondantes sont résumés dans le *Tableau.IV.14*.

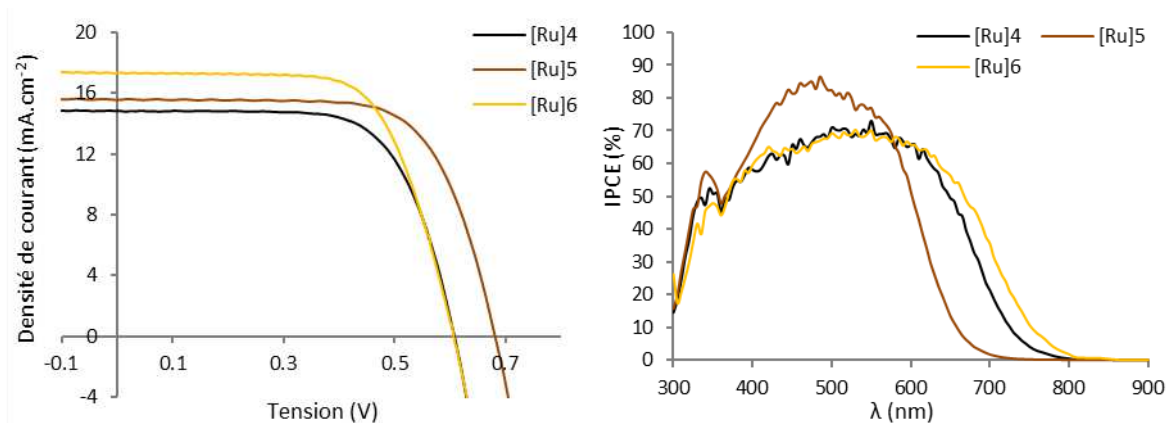


Figure IV.27 : Courbes J(V) (gauche) et IPCE (droite) des DSCs mettant en jeu les colorants [Ru]4-6

Chromophore	J_{CC} (mA.cm ⁻²)	V_{CO} (V)	FF (%)	η (%)
[Ru]4	14,82	0,60	69	6,1
[Ru]5	15,60	0,68	71	7,3
[Ru]6	17,15	0,61	68	7,1

Tableau IV.14 : Caractéristiques photovoltaïques des DSCs mettant en jeu les colorants [Ru]4-6 et un électrolyte de type I/I₃⁻

Tout d'abord, une amélioration significative des rendements de conversion énergétique par rapport à la première génération de colorants à base de Ru-acétylure a été observée avec les colorants [Ru]4-6, les rendements de conversion énergétique étant compris entre 6,1 et 7,3 %.

Lorsque les paramètres photovoltaïques sont examinés plus en détails, les valeurs de courant obtenues, allant de 14,8 à 17,1 mA.cm⁻², sont bien plus élevées que dans le cas des chromophores [Ru]2 et [Ru]3 de la première génération dont le J_{CC} était compris entre 5 et 8 mA.cm⁻². Rappelons que le composé [Ru]1, qui avait permis d'atteindre un J_{CC} de 13,1 mA.cm⁻², présentait quant à lui un fléchissement de la courbe J(V) faisant grandement chuter le FF . Dans le cas présent, les facteurs de formes élevés ($FF \approx 70\%$) dans tous les cas, et l'absence de profil de courbe en S, suggèrent que le problème de régénération du colorant par l'électrolyte a bien été résolu. D'autre part, la valeur plus haute de J_{CC} , obtenue pour le chromophore [Ru]6, se justifie vraisemblablement par le caractère panchromatique de son spectre d'absorption, propriété que l'on retrouve au niveau de son profil IPCE, s'étendant de 300 à 800 nm. En revanche, bien que le composé [Ru]4 conduise également à un profil IPCE très large, rivalisant avec celui de [Ru]6, ce dernier présente le J_{CC} le plus faible de la série. Ceci était cependant prévisible, étant donné que le chromophore [Ru]4 possède le groupement

d'accroche acide rhodanine-3-acétique, qui, comme mentionné précédemment, est connu pour présenter une moins bonne injection électronique que l'acide cyanoacrylique. Le chromophore **[Ru]4**, du fait du faible J_{CC} , fournit ainsi le rendement de conversion le moins élevé de la série avec une valeur de 6,1 %, ce qui reste tout de même très correct puisque cette efficacité est légèrement supérieure à la meilleure obtenue avec les chromophores à tête donneuse de type carbazole développés dans le chapitre précédent.^[2] On observe également une augmentation significative du V_{CO} pour les DSCs utilisant les colorants **[Ru]4** et **[Ru]5** (0,60 V et 0,68 V) par rapport à leurs analogues **[Ru]3** et **[Ru]1** (0,55 V et 0,53 V), ce qui peut s'expliquer par une meilleure adéquation entre le potentiel d'oxydation des complexes à base de carbazole et celui du couple redox de l'électrolyte. En revanche, le colorant **[Ru]6**, bien que permettant d'atteindre une valeur de courant remarquable, présente un potentiel d'oxydation légèrement inférieur à celui du composé **[Ru]5** et par conséquent conduit à une valeur de V_{CO} également inférieure.

Enfin, ces trois chromophores Ru-acétylure conduisent à des performances bien meilleures que celles décrites par Tian et coll. sur les colorants de type Pt-acétylure.^[7] Ainsi, le chromophore **[Ru]6**, qui possède le même motif bithiophène que le composé **PT2**, permet d'atteindre un rendement de conversion bien plus élevé (**[Ru]6** : $\eta = 7,3 \%$; **PT2** : $\eta = 4,2 \%$). Le principal avantage que présentent nos chromophores se situe au niveau des valeurs de J_{CC} , ces dernières n'atteignant que $9,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ au maximum dans le cas des complexes de platine. Cette remarque est d'autant plus intéressante si l'on tient compte du fait que les chromophores à base de platine possèdent des coefficients d'extinction molaire supérieurs pour une couverture du spectre solaire similaire.

D'autre part, une caractéristique intéressante des composés **[Ru]5** et **[Ru]6** provient du fait que leurs spectres d'absorption UV-visible sont complémentaires. En effet, comme on peut le constater sur la *Figure IV.28*, l'ensemble des deux spectres mesurés en solution s'étend dans tout le domaine du visible avec une forte absorbance. Etant donné les bons rendements obtenus avec ces deux colorants, et surtout au regard des valeurs de courant de court-circuit, nous avons donc trouvé judicieux de tester une combinaison de ces deux chromophores comme photosensibilisateur.

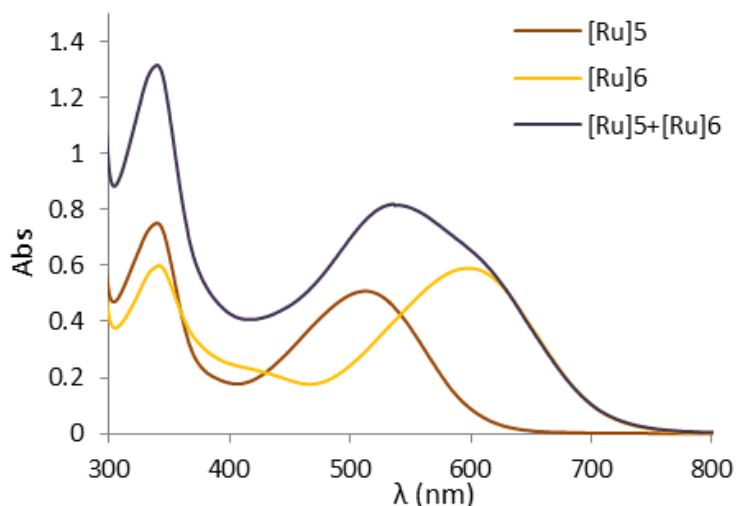


Figure IV.28 : Spectres UV-visible en solution des chromophores [Ru]5 et [Ru]6 seuls et d'un mélange des colorants [Ru]5 et [Ru]6

Un travail d'optimisation a donc été réalisé afin de déterminer les meilleures conditions de concentration des solutions, de méthode (simultanée ou successive) et de temps de greffage. A titre d'exemple, les résultats obtenus pour deux types de conditions sont reportés dans le *Tableau IV.15* : une solution contenant un mélange 1 : 1 des colorants **[Ru]5&[Ru]6** avec 1.5 mM de CHENO, et une solution contenant un mélange 2 : 1 des colorants **[Ru]5&[Ru]6** avec 1 mM de CHENO. On constate que les valeurs de J_{CC} sont similaires dans les deux cas mais que la proportion de chacun des colorants a une forte influence sur les valeurs de V_{CO} et de FF , notamment plus il y a de colorant **[Ru]6** plus ces valeurs sont faibles.

La meilleure courbe $J(V)$ obtenue pour une co-sensibilisation simultanée d'un film de TiO_2 par les colorants **[Ru]5&[Ru]6**, ainsi que le profil IPCE correspondant, sont représentés *Figure IV.29*. Ici la proportion des chromophores utilisés pour la sensibilisation est de 2 : 1 (**[Ru]5** : **[Ru]6**), avec une concentration globale de colorant maintenue à 0,3 mM.

Chromophore	[Cheno] (mM)	J_{CC} (mA.cm ⁻²)	V_{CO} (V)	FF (%)	η (%)
[Ru]5 & [Ru]6 (1 : 1)	1,5	15,89	0,60	67	6,4
[Ru]5 & [Ru]6 (2 : 1)	1,0	15,89	0,65	73	7,6

Tableau IV.15 : Caractéristiques photovoltaïques obtenues pour une DSC co-sensibilisée avec les chromophores [Ru]5&[Ru]6.

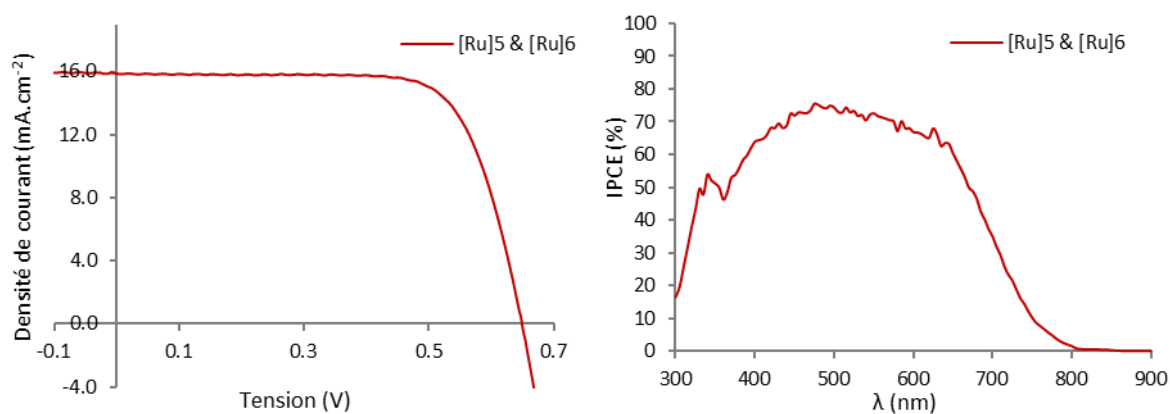


Figure IV.29 : Courbes J(V) (gauche) et IPCE (droite) d'une DSC co-sensibilisée par un mélange des deux chromophores [Ru]5 et [Ru]6

Cette technique de co-sensibilisation a ainsi permis d'atteindre le rendement le plus élevé de la série avec $\eta = 7,6\%$, l'amélioration observée étant principalement due à une augmentation du FF . En revanche, la valeur de courant de court-circuit mesurée n'est que légèrement supérieure à celle obtenue avec le colorant **[Ru]5** seul ($15,60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) et reste inférieure à celle du colorant **[Ru]6** seul ($17,15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Cette faible différence peut s'expliquer par le profil IPCE très proche de celui d'une cellule utilisant le chromophore **[Ru]6** seul, la contribution du colorant **[Ru]5** ne semblant donc pas suffisante dans ces conditions de co-sensibilisation. L'intérêt de la co-sensibilisation étant, en premier lieu, d'augmenter la capacité à photo-générer des charges par rapport aux colorants pris individuellement, il semble donc que la technique de co-sensibilisation que nous avons mise en œuvre reste encore à améliorer.

IV.4. Conclusion

En résumé, la seconde approche abordée dans ce mémoire, consistant à développer de nouveaux complexes organométalliques de type Ru-diacétylure, a été validée avec la synthèse, la caractérisation et le test en cellules à colorant de six nouveaux chromophores, **[Ru]1-6**.

Les chromophores **[Ru]1-3**, constituant la première génération de colorants de type Ru-acétylure développés au cours de cette thèse, nous ont d'abord permis de mettre au point une voie de synthèse efficace et, dans le cas du chromophore **[Ru]1**, de l'adapter pour l'emploi d'un groupement électro-attracteur de type acide cyanoacrylique. L'étude des

propriétés optiques et électroniques de ces trois colorants a révélé que l'utilisation du motif électro-donneur di-méthoxy-triphénylamine ne semble pas favorable à une utilisation en DSC, car le niveau d'énergie de la HOMO des colorants se retrouve trop proche du potentiel standard du couple redox I/I_3^- de l'électrolyte pour garantir une bonne régénération du colorant. Cette particularité des chromophores **[Ru]1-3**, a donc conduit à des propriétés photovoltaïques modestes pour cette première série de colorants de type Ru-diacétylure, ceux-ci ne dépassant pas 3,7 % de rendement de conversion. Il mérite cependant d'être mentionné que l'efficacité mesurée pour le colorant **[Ru]1** est proche de celles rapportées pour les complexes Pt-acétylure,^[7] ce qui démontre les potentialités des systèmes Ru-acétylure. Néanmoins, le profil en forme de S de la courbe J(V) obtenue pour une DSC sensibilisée avec le colorant **[Ru]1**, laisse supposer que les faibles rendements photovoltaïques observés sont principalement dus à l'existence d'une barrière énergétique s'opposant à la bonne régénération du colorant par le couple redox de l'électrolyte.

Par conséquent, l'objectif principal de l'élaboration de la seconde génération de colorants de type Ru-acétylure a été d'abaisser le niveau d'énergie des orbitales frontières HOMO des chromophores. En d'autres termes, nous avons cherché à augmenter leur potentiel d'oxydation afin d'augmenter l'écart avec celui du couple redox I/I_3^- .

Ainsi, nous avons dans un deuxième temps conçu et synthétisé une série de trois nouveaux chromophores possédant un motif donneur d'électrons de type carbazole, que nous avons précédemment employé pour sa capacité à présenter un potentiel d'oxydation élevé. Les chromophores **[Ru]4-6** ont ainsi été proposés. En particulier, **[Ru]6** intègre un motif bis-thiophène au sein de son espaceur π -conjugué afin d'augmenter la couverture spectrale, en déplaçant son maximum d'absorption vers le rouge, et d'obtenir un coefficient d'extinction molaire plus élevé que ceux obtenus pour la première série de chromophores de ce type.

La détermination des propriétés optiques et électroniques de ces chromophores a révélé que le niveau d'énergie de leur HOMO avait bel et bien été abaissé comme escompté. Des mesures photovoltaïques ont donc été réalisées avec cette nouvelle série de chromophores. Ainsi les composés **[Ru]5** et **[Ru]6** ont tous deux permis d'atteindre un rendement de conversion supérieur à 7 %, ce qui est remarquable étant donné le caractère innovant de ce type de chromophores. Une DSC co-sensibilisée avec ces deux colorants a finalement permis d'obtenir le rendement maximal de 7,6 %.

Ces résultats fortement encourageants permettent d'envisager d'augmenter encore les rendements de conversion atteints avec ces nouveaux photosensibilisateurs organométalliques

de type Ru-diacétylure en modifiant la nature de l'espaceur π -conjugué et/ou de la partie donneuse d'électrons, ou en utilisant ces chromophores en présence d'un électrolyte à potentiel d'oxydation plus élevé.

IV.5. Références bibliographiques

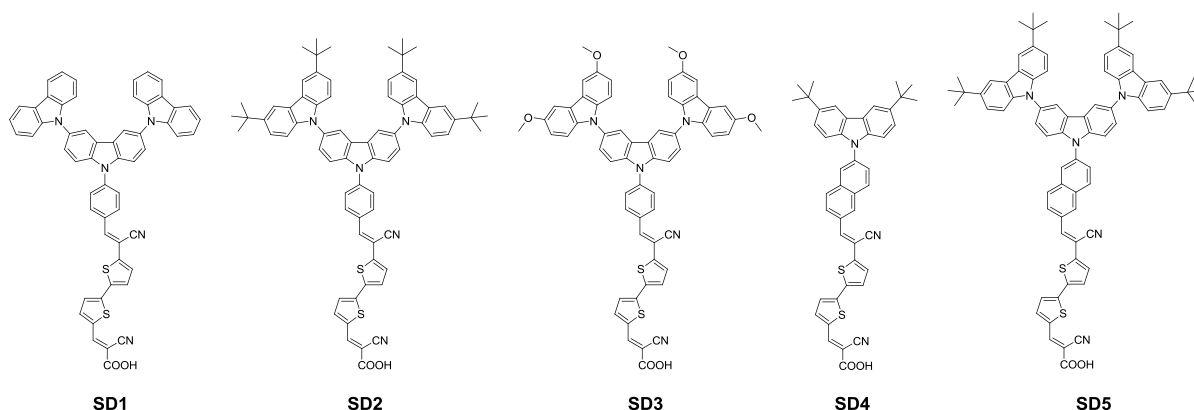
- [1] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, Md. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diao, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science*, **2011**, 334, 629.
- [2] S. De Sousa, C. Olivier, L. Ducasse, G. Le Bourdon, L. Hirsch, T. Toupance, *ChemSusChem*, **2013**, 6, 993.
- [3] C. Olivier, F. Sauvage, L. Ducasse, F. Castet, M. Grätzel, T. Toupance, *ChemSusChem* **2011**, 4, 731.
- [4] C. Olivier, B. Kim, D. Touchard, S. Rigaut, *Organometallics*, **2008**, 27, 509.
- [5] B. Kim, J. M. Beebe, C. Olivier, S. Rigaut, D. Touchard, J. G. Kushmerik, X. Y. Zhu, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 7521.
- [6] W. Wu, X. Xu, H. Yang, J. Hua, X. Zhang, L. Zhang, Y. Long, H. Tian, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 10666.
- [7] W. Wu, J. Zhang, H. Yang, B. Jin, Y. Hu, J. Hua, C. Jing, Y. Long, H. Tian, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 5382
- [8] a) T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12218. b) S. Ito, H. Miura, S. Uchida, M. Takata, K. Sumioka, P. Liska, P. Comte, P. Péchy, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2008**, 5194. c) H. Tian, X. Yang, R. Chen, Y. Pan, L. Li, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Commun.* **2007**, 3741. d) S.-L. Li, K.-J. Jiang, K.-F. Shao and L.-M. Yang, *Chem. Commun.* **2006**, 2792. e) S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida, M. Grätzel, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1202. f) D. Kuang, S. Uchida, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1923.
- [9] J.-H. Lin, A. Elangovan, T.-I. Ho, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 7397.
- [10] G. R. Stephenson, H. Finch, D. A. Owen, S. Swanson, *Tetrahedron* **1993**, 49, 5649.
- [11] D. Shi, Y. Cao, N. Pootrakulchote, Z. Yi, M. Xu, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 17478.
- [12] B. Lim, G. Y. Margulis, J.-H. Yum, E. L. Unger, B. E. Hardin, M. Grätzel, M. D. McGehee, A. Sellinger, *Org. Lett.* **2013**, 15, 784.
- [13] H. Tian, X. Yang, R. Chen, R. Zhang, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 11023.
- [14] J.-L. Fillaut, J. Perruchon, P. Blanchard, J. Roncali, S. Golhen, M. Allain, A. Migalska-Zalas, I. V. Kityk, B. Sahraoui, *Organometallics* **2005**, 24, 687.
- [15] A. Vacher, F. Barrière, T. Roisnel, L. Piekara-Sady, D. Lorcy, *Organometallics* **2011**, 30, 3570.

Conclusion générale

Le principal objectif de ce travail de thèse était de concevoir, synthétiser et caractériser de nouveaux chromophores « push-pull » afin d'évaluer leurs propriétés photovoltaïques en cellules solaires à colorant.

Dans ce but, deux approches ont été développées :

- La première consistait en l'élaboration de chromophores « tout organiques » possédant une tête donneuse basée sur un motif carbazole. Les colorants **SD1-5** ont été synthétisés, puis leurs propriétés optiques et électroniques ont été déterminées en prévision de leur utilisation comme photosensibilisateur pour cellules solaires à colorant.



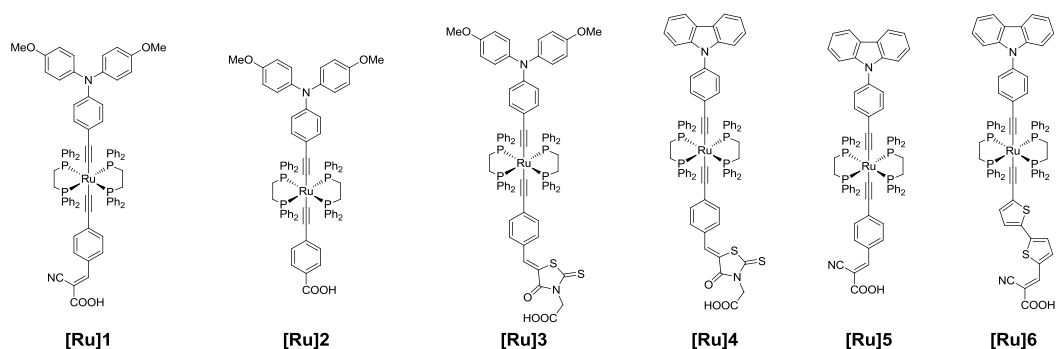
La partie donneuse d'électrons des chromophores, basée sur le motif carbazole, a permis de leur assurer des potentiels d'oxydation relativement élevés ($E_{OX} = 1,06 - 1,43$ V), tout en leur conférant de bonnes propriétés d'absorption de la lumière ($\lambda_{max} = 450 - 470$ nm ; $\epsilon = 40\,000 - 50\,000$ L.mol⁻¹.cm⁻¹). Ces hauts potentiels d'oxydation nous ont permis, comme attendu, de valider la possibilité d'utilisation des chromophores **SD1-5** en association avec des électrolytes présentant des potentiels redox plus élevés que ceux à base d'iode/iodure. De plus, leurs coefficients d'absorption molaire élevés, largement supérieurs à celui de la référence du domaine (**N3** : $\epsilon = 14\,200$ L.mol⁻¹.cm⁻¹),^[1] ont permis d'envisager l'emploi de ces colorants dans des DSCs dites à « couche-mince ».

Ces cinq nouveaux chromophores ont donc été inclus au sein de dispositifs et leurs performances photovoltaïques ont été évaluées en fonction de différents électrolytes. Cinq types d'électrolytes ont ainsi été testés au cours de cette étude : i) un électrolyte à base d'iode avec lequel des rendements de conversion de 5,8 % ont été observés pour les chromophores **SD2** et **SD3** ; ii) un électrolyte à base de brome, utilisant un médiateur redox à haut potentiel d'oxydation qui a permis, comme attendu, d'observer une augmentation significative du V_{CO} , mais ceci au détriment du J_{CC} qui a alors chuté de façon très importante, ne permettant

d'atteindre au maximum qu'un rendement de 1,5 % avec le colorant **SD2** ; iii) un électrolyte à base de ferrocène, pour lequel aucun résultat photovoltaïque probant n'a pu être obtenu, l'instabilité de l'électrolyte à l'air ambiant en étant la principale cause ; iv) un électrolyte à base d'un complexe de cobalt, le tris(2,2'-bipyridine)cobalt^{II/III}, présentant un potentiel d'oxydation supérieur à celui du couple I⁻/I₃⁻ et nécessitant l'emploi de dépôts de TiO₂ de type « couche-mince », qui a permis de mettre en valeur les forts coefficients d'absorption molaire de nos chromophores ainsi que leurs potentiels d'oxydation élevés. Un rendement de 4,4 % avec le colorant **SD2** a été atteint pour cet électrolyte ; v) enfin, un électrolyte solide, le spiro-OMeTAD, avec lequel les performances photovoltaïques des chromophores **SD1-5** n'ont pas dépassé les 2% de conversion, mais qui a néanmoins permis d'apporter des données supplémentaires sur l'emploi de nos chromophores à tête donneuse carbazole en DSCs « tout-solide ».

Cette étude approfondie des propriétés photovoltaïques des chromophores **SD1-5**, nous laisse cependant envisager quelques perspectives d'améliorations. Tout d'abord l'introduction d'un motif fluorène au sein de l'espaceur π -conjugué permettrait d'atteindre des coefficients d'extinction molaire encore plus élevés. Par ailleurs, l'utilisation d'un électrolyte employant un autre complexe de cobalt présentant un potentiel d'oxydation supérieur à celui que nous avons étudié, devrait permettre d'exploiter au mieux les propriétés de ces chromophores à haut potentiel d'oxydation.

- La seconde approche abordée au cours de ce travail de thèse consistait quant à elle à élaborer de nouveaux complexes organométalliques de type Ru-diacétylure présentant une structure D- π -[M]- π -A. Les six chromophores **[Ru]1-6** ont ainsi été synthétisés, caractérisés et testés en cellules à colorant.



Les chromophores **[Ru]1-3**, constituant la première génération de colorants de type Ru-acétylure développés au cours de cette thèse, nous ont permis de mettre au point une voie de synthèse efficace et adaptée à la fois à la nature organométallique des chromophores et aux exigences structurales imposées par une utilisation en DSC, notamment l'emploi du groupement électro-attracteur de type acide cyanoacrylique pour les composés **[Ru]1**, **[Ru]5** et **[Ru]6**. La détermination des propriétés optiques et électroniques de cette première série de chromophores de type Ru-diacétylure, ainsi que l'étude de leurs propriétés photovoltaïques, ont finalement permis d'identifier les points à améliorer sur cette famille de chromophores novateurs. Ainsi, l'emploi d'un motif di-méthoxy-triphénylamine comme groupement électro-donneur s'est avéré inadapté à une utilisation en DSC dans le cas de ces chromophores de type Ru-diacétylure. En effet, le niveau d'énergie de la HOMO des colorants **[Ru]1-3** était trop proche du potentiel standard du couple redox Γ/I_3^- de l'électrolyte pour garantir une bonne régénération du colorant. Ces chromophores n'ont de ce fait fourni que des rendements de conversion modestes, ne dépassant pas 3,7 %. Le profil en forme de S de la courbe J(V) obtenue pour une DSC sensibilisée avec le colorant **[Ru]1** laisse supposer que les faibles rendements photovoltaïques observés sont principalement dus à l'existence d'une barrière énergétique s'opposant à la bonne régénération du colorant par le couple redox de l'électrolyte.

L'élaboration d'une seconde série de colorants de type Ru-acétylure nous a donné l'occasion de corriger les défauts de la première génération, notamment en abaissant le niveau d'énergie des orbitales frontières HOMO de nos chromophores. De ce fait, les trois nouveaux photosensibilisateurs, **[Ru]4-6**, ont été conçus avec un motif moins donneur d'électrons de type carbazole, que nous avons précédemment employé pour sa capacité à présenter un potentiel d'oxydation élevé. Les niveaux d'énergie déterminés pour cette nouvelle génération se sont ainsi avérés être en bien meilleure adéquation avec les exigences du dispositif et les performances photovoltaïques obtenues, nettement supérieures à celles de la première génération, témoignent de l'amélioration réalisée et du potentiel que présente cette nouvelle famille de chromophores Ru-diacétylure. Ainsi les composés **[Ru]5** et **[Ru]6** ont tous deux permis d'atteindre un rendement de conversion supérieur à 7 %, ce qui est remarquable étant donné le caractère innovant de ce type de chromophores. Une DSC co-sensibilisée par un cocktail de ces deux colorants a finalement permis d'obtenir le rendement maximal de 7,6 %.

Ces résultats, bien meilleurs que ceux publiés jusqu'à présent avec des complexes métal-diacétylure (**PT2** : 4,21 %),^[2] permettent d'envisager d'augmenter encore les

rendements de conversion atteints avec ces nouveaux photosensibilisateurs organométalliques en modifiant la nature de l'espaceur π -conjugué et/ou de la partie donneuse d'électrons, ou en utilisant ces chromophores en présence d'un électrolyte à potentiel d'oxydation plus élevé. Enfin, l'élaboration et l'étude de colorants organométalliques de type D- π -[M]- π -[M]- π -A, possédant plusieurs motifs [Ru(dppe)₂] au sein de l'espaceur π -conjugué, intercalés avec des groupements chromophores (comme par exemple des motifs bithiophène ou fluorène), s'avèreraient également fortement intéressantes, notamment en termes de propriétés optiques : extension de la gamme d'absorption afin d'obtenir des chromophores à caractère panchromatique.

Références bibliographiques

- [¹] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.
- [²] W. Wu, J. Zhang, H. Yang, B. Jin, Y. Hu, J. Hua, C. Jing, Y. Longa, H. Tian, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5382.

Experimental part

1. Synthesis

1.1 Materials and methods

1.2 Synthetic routes to the new dyes SD1-5.

Scheme 1. General synthetic route to **SD1-3**.

Scheme 2. General synthetic route to **SD4-5**.

1.3 Synthetic routes to the new dyes [Ru]1-6.

Scheme 3. Synthetic route to compound **31**.

Scheme 4. Synthetic route to **[Ru]1**.

Scheme 5. Synthetic route to compound **37**.

Scheme 6. Synthetic route to compound **41**.

Scheme 7. Synthetic route to **[Ru]2**.

Scheme 8. Synthetic route to **[Ru]3**.

Scheme 9. Synthetic route to compound **50**.

Scheme 10. Synthetic route to **[Ru]4**.

Scheme 11. Synthetic route to **[Ru]5**.

Scheme 12. Synthetic route to **[Ru]6**.

2. Photovoltaic characterization

2.1 Electrodes preparation and devices fabrication

2.1.1 Classic DSC

Scheme 13. Schematic view of a sealed DSC fabrication

2.1.2 ss-DSC devices

2.2 Photovoltaic and cell characterizations

3. Crystallographic data

Table 1. Crystal data and structure refinement for **SD1**.

Table 2. Crystal data and structure refinement for **35**.

Table 3. Crystal data and structure refinement for **51**.

Table 4. Crystal data and structure refinement for **53**.

4. Références bibliographiques

1. Synthesis

1.1 Materials and methods

All reagents were obtained from commercially available sources and used without further purification. Solvents were dried from appropriate drying agents (sodium for toluene and tetrahydrofuran; calcium hydride for dichloromethane, chloroform and methanol) and freshly distilled before use. Carbazole, methyl-6-bromo-2-naphtoate and 1,4-dibromobenzene were purchased from Fluka. The 5-bromo-2-thiopheneacetonitrile^[1] and the compounds (6),^[2] (7),^[2] (8),^[3] (12),^[4] (29),^[5] (36),^[6] (38),^[7] (44),^[7] (46)^[8] and (54)^[9] were synthesized according to literature procedures.

¹H NMR and ¹³C NMR analyses were performed on Bruker Avance III 200, Avance 300, Avance II 400 and Avance III 600 spectrometers. Chemical shift values are given in ppm with reference to solvent residual signals.

HR-MS and MS analyses:

- *Electrospray (ESI)*: Mass spectra were performed by the CESAMO (Bordeaux, France) on a QStar Elite mass spectrometer (Applied Biosystems). The instrument is equipped with an ESI source and spectra were recorded in the negative/positive mode. The electrospray needle was maintained at 4500 V and operated at room temperature. Samples were introduced by injection through a 20 µL sample loop into a 400 µL/min flow of methanol from the LC pump.

- *MALDI*: MALDI-MS spectra were performed by the CESAMO (Bordeaux, France) on a Voyager mass spectrometer (Applied Biosystems). The instrument is equipped with a pulsed N₂ laser (337 nm) and a time-delayed extracted ion source. Spectra were recorded in the positive-ion mode using the reflectron and with an accelerating voltage of 20 kV. Samples were dissolved in CH₂Cl₂ at 10 mg/ml. The DCTB matrix (T-2-(3-(4-t-butyl-phényl)-2-méthyl-2-propénylidène)malononitrile) solution was prepared by dissolving 10 mg in 1 ml of CH₂Cl₂. A MeOH solution of cationisation agent (NaI, 10 mg/ml) was also prepared. The solutions were combined in a 10:1:1 volume ratio of matrix to sample to cationisation agent. One to two microliters of the obtained solution was deposited onto the sample target and vacuum-dried.

- *Field desorption*: (FD) spectra were performed by the CESAMO (Bordeaux, France). The measurements were carried out on a TOF mass spectrometer AccuTOF GCv using an FD emitter with an emitter voltage of 10 kV. One to two microliters solution of the compound is deposited on a 13 µm emitter wire.

FT-IR spectra were recorded on a Perkin Elmer Spectrum100 spectrometer using KBr pellets.

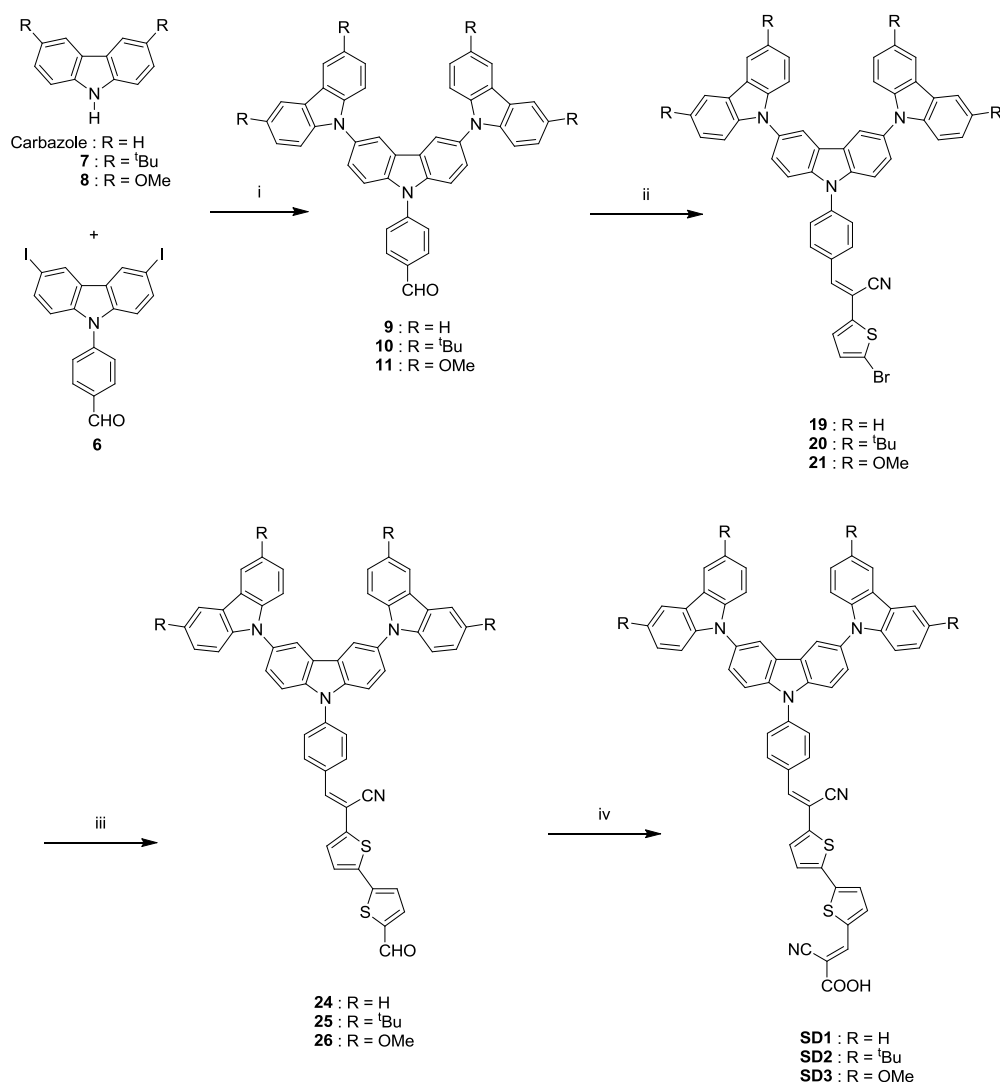
Attenuated total reflectance (ATR-FTIR) spectra were recorded with a ThermoNicolet 670 Nexus at a resolution of 4 cm⁻¹. Experiments were performed using a single reflection

ATR accessory (Specac) equipped with a diamond crystal and a liquid nitrogen cooled narrow-band mercury cadmium telluride (MCT) detector.

UV-visible absorption and emission fluorescence spectra were recorded respectively on a UV-1650PC SHIMADZU spectrophotometer and on a FluoroMax-4 HORIBA spectrofluorometer.

Cyclic voltammetry analyses were performed using a potentiostat/galvanostat Autolab PGSTAT100 and a three-electrode system (working electrode: Pt disc; reference electrode: Ag/AgCl, calibrated with ferrocenium/ferrocene as internal reference for dyes **SD1-5** and **[Ru]1-3**, and with decamethylferrocenium/decamethylferrocene for dyes **[Ru]4-6**; counter electrode: Pt) with 0.1 M of Bu₄NPF₆ as salt support at a scan rate of 100 mV.s⁻¹.

1.2 Synthetic routes to the new dyes SD1-5.



Scheme 1. General synthetic route to **SD1-3** : i) Cu₂O, DMAc ; ii) 5-bromo-2-thiopheneacetonitrile, NaOMe, MeOH/CH₂Cl₂ ; iii) 5-formylthiophen-2-boronic acid, Pd(dppf)Cl₂.CH₂Cl₂, K₂CO₃, DMF ; iv) cyanoacetic acid, piperidine, CHCl₃.

4-(9'H-[9,3':6',9''-tercarbazol]-9'-yl)benzaldehyde (9) : Compound **6** (1.00 g, 1.91 mmol, 1 equiv.), carbazole (1.00 g, 5.98 mmol, 3 equiv.), Cu₂O (1.40 g, 9.78 mmol, 5 equiv.) and DMAc (20 mL) were added sequentially to a Schlenk tube under nitrogen and heated at 180 °C for 24 h. Then the mixture was cooled to room temperature and filtered. The filtrate was poured into H₂O (400 mL) and stirred for 20 min. The solid was collected by filtration and was purified on silica gel column (petroleum ether/CH₂Cl₂ (8:2, v/v) to (1:1, v/v)) to give **9** as a white solid (0.97 g, 1.61 mmol) in 84% yield. ¹H NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ = 10.20 (s, 1H), 8.73 (d, 2H, ⁴J_{H-H} = 1.8 Hz), 8.31 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.5 Hz), 8.26 (d, 4H, ³J_{H-H} = 7.3 Hz), 8.14 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.5 Hz), 7.85 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.5 Hz), 7.72 (dd, 2H, ³J_{H-H} = 8.5 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.8 Hz), 7.36-7.48 (m, 8H), 7.23-7.33 (m, 4H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ = 192.3 (CH_(CHO)), 141.7 (C_q), 141.0 (C_q), 139.3 (C_q), 135.1 (C_q), 131.6 (CH), 130.2 (C_q), 127.1 (CH), 126.2 (CH), 126.2 (CH), 124.2 (C_q), 122.5 (C_q), 120.5 (CH), 120.4 (CH), 119.8 (CH), 111.6 (CH), 109.7 (CH). HR-MS ESI+ (m/z): 601.2146 [M]⁺ (calcd. 601.2148 for [C₄₃H₂₇N₃O]⁺). FT-IR (KBr): ν_{C=O} = 1698 cm⁻¹.

4-(3,3'',6,6''-tetra-tert-butyl-9'H-[9,3':6',9''-tercarbazol]-9'-yl)benzaldehyde (10) : The procedure for the coupling reaction was the same as for **9** using **6** (1.00 g, 1.91 mmol, 1 equiv.), 3,6-di-tert-butyl-9H-carbazole **7** (1.60 g, 5.73 mmol, 3 equiv.), Cu₂O (1.40 g, 9.78 mmol, 5 equiv.) and DMAc (20 mL). The crude product was purified on silica gel column (petroleum ether/CH₂Cl₂ (1:1, v/v)) to afford **10** as a pale yellow solid (0.92 g, 1.11 mmol) in 58% yield. ¹H NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 10.16 (s, 1H), 8.31 (d, 2H, ⁴J_{H-H} = 1.8 Hz), 8.27-8.17 (m, 6H), 7.97 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.4 Hz), 7.77 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz), 7.66 (dd, 2H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.8 Hz), 7.49 (dd, 4H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.9 Hz), 7.37 (d, 4H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz), 1.47 (s, 36H). ¹³C NMR (50 MHz, CD₂Cl₂): δ = 191.3 (CH_(CHO)), 143.2 (C_q), 143.1 (C_q), 140.5 (C_q), 140.1 (C_q), 135.8 (C_q), 131.9 (C_q), 131.9 (CH), 127.5 (CH), 126.5 (CH), 125.0 (C_q), 124.1 (CH), 123.5 (C_q), 119.7 (CH), 116.7 (CH), 111.7 (CH), 109.5 (CH), 35.1 (C_{q(tBu)}), 32.2 (CH_{3(tBu)}). HR-MS FD+ (m/z): 825.4684 [M]⁺ (calcd. 825.4658 for [C₅₉H₅₉N₃O]⁺). FT-IR (KBr): ν_{C-H(tBu)} = 2959 cm⁻¹, ν_{C=O} = 1702 cm⁻¹.

4-(3,3'',6,6''-tetramethoxy-9'H-[9,3':6',9''-tercarbazol]-9'-yl)benzaldehyde (11) : The procedure for the coupling reaction was the same as for **9** using **6** (1.20 g, 2.27 mmol, 1 equiv.), **8** (1.55 g, 6.82 mmol, 3 equiv.), Cu₂O (1.62 g, 11.35 mmol, 5 equiv.) and DMAc (20 mL). The crude product was purified on silica gel column (petroleum ether/CH₂Cl₂/ethyl acetate (7:1:2, v/v/v)) to afford **11** as a pale yellow solid (1.10 g, 1.53 mmol) in 67% yield. ¹H NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ = 10.18 (s, 1H), 8.67 (d, 2H, ⁴J_{H-H} = 1.5 Hz), 8.29 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.2 Hz), 8.10 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.2 Hz), 7.90-7.73 (m, 6H), 7.66 (dd, 2H, ³J_{H-H} = 8.8 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.5 Hz), 7.30 (d, 4H, ³J_{H-H} = 8.9 Hz), 7.03 (dd, 4H, ³J_{H-H} = 8.9 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.4 Hz), 3.87 (s, 12H). ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 191.0 (CH_(CHO)), 154.1 (C_q), 142.9 (C_q), 139.7 (C_q), 137.3 (C_q), 135.4 (C_q), 131.8 (C_q), 131.8 (CH), 127.2 (CH), 126.4 (CH), 124.7 (C_q), 123.6 (C_q), 119.6 (CH), 115.4 (CH), 111.3 (CH), 110.6 (CH), 103.1 (CH), 56.3 (CH_{3(OMe)}). HR-MS ESI+ (m/z): 721.2549 [M]⁺ (calcd. 721.2571 for [C₄₇H₃₅N₃O₅]⁺). FT-IR (KBr): ν_{C=O} = 1702 cm⁻¹, ν_{C-O} = 1036 cm⁻¹.

Compound 19 : To a solution of **9** (0.60 g, 1.00 mmol, 1 equiv.) and 5-bromo-2-thiopheneacetonitrile (0.40 g, 1.99 mmol, 2 equiv.) in a mixture of anhydrous methanol (13 mL) and dry CH₂Cl₂ (17 mL), under inert atmosphere and protected from the sunlight, was

added anhydrous sodium methoxide (0.08 g, 1.50 mmol, 1.5 equiv.). The solution was stirred at room temperature for 24 h. After removal of the solvent the crude product was purified on silicagel column (petroleum ether/CH₂Cl₂ (8:2, v/v) to (1:1, v/v)), silica gel and fractions were also protected from the sunlight, to afford **19** as a yellow powder (0.40 g, 0.51 mmol) in 51% yield. ¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ = 8.72 (d, 2H, ⁴J_{H-H} = 2.0 Hz), 8.30 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz), 8.26 (d, 4H, ³J_{H-H} = 7.5 Hz), 8.07 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz), 7.99 (s, 1H), 7.82 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz), 7.71 (dd, 2H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.0 Hz), 7.45-7.41 (m, 4H), 7.39 (d, 4H, ³J_{H-H} = 7.9 Hz), 7.37 (d, 1H, ³J_{H-H} = 3.9 Hz), 7.36 (d, 1H, ³J_{H-H} = 3.9 Hz), 7.31-7.26 (m, 4H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ = 141.0 (C_q), 139.8 (C_q), 139.8 (CH), 139.5 (C_q), 138.3 (C_q), 132.5 (C_q), 131.9 (CH), 131.1 (CH), 130.0 (C_q), 127.7 (CH), 127.1 (CH), 126.2 (CH), 126.2 (CH), 124.0 (C_q), 122.5 (C_q), 120.5 (CH), 120.3 (CH), 119.8 (CH), 116.4 (C_q), 113.2 (C_q), 111.6 (CH), 109.7 (CH), 104.5 (C_q). HR-MS FD+ (m/z): 784.1294 [M]⁺ (calcd. 784.1296 for [C₄₉H₂₉BrN₄S]⁺). FT-IR (KBr): ν_{C=N} = 2216 cm⁻¹.

Compound 20 : The procedure for the Knoevenagel condensation was the same as for **19** using **10** (0.50 g, 0.61 mmol, 1 equiv.), 5-bromo-2-thiopheneacetonitrile (0.25 g, 1.21 mmol, 2 equiv.), anhydrous methanol (7 mL), dry CH₂Cl₂ (7 mL) and sodium methoxide (0.05 g, 0.92 mmol, 1.5 equiv.). The crude product was purified on silica gel column (petroleum ether/CH₂Cl₂ (7:3, v/v)), silica gel and fractions were also protected from the sunlight, to afford **20** as a yellow powder (0.40 g, 0.40 mmol) in 65% yield. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.25 (d, 2H, ⁴J_{H-H} = 2.0 Hz), 8.19 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz), 8.17 (d, 4H, ⁴J_{H-H} = 1.9 Hz), 7.87 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz), 7.73 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz), 7.64 (dd, 2H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.0 Hz), 7.47 (dd, 4H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.9 Hz), 7.38 (s, 1H), 7.35 (d, 4H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz), 7.24 (d, 1H, ³J_{H-H} = 3.9 Hz), 7.11 (d, 1H, ³J_{H-H} = 3.9 Hz), 1.47 (s, 36H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 142.8 (C_q), 140.2 (C_q), 140.2 (C_q), 139.9 (C_q), 139.4 (C_q), 138.2 (CH), 132.6 (C_q), 131.6 (C_q), 131.3 (CH), 131.1 (CH), 128.1 (CH), 127.3 (CH), 126.3 (CH), 124.6 (C_q), 123.8 (CH), 123.3 (C_q), 119.5 (CH), 116.4 (CH), 116.3 (C_q), 114.1 (C_q), 111.3 (CH), 109.2 (CH), 106.5 (C_q), 34.9 (C_{q(tBu)}), 32.2 (CH_{3(tBu)}). HR-MS FD+ (m/z): 1008.3776 [M]⁺ (calcd. 1008.3800 for [C₆₅H₆₁BrN₄S]⁺). FT-IR (KBr): ν_{C-H(tBu)} = 2959 cm⁻¹, ν_{C=N} = 2222 cm⁻¹.

Compound 21 : The procedure for the Knoevenagel condensation was the same as for **19** using **11** (0.50 g, 0.69 mmol, 1 equiv.), 5-bromo-2-thiopheneacetonitrile (0.28 g, 1.38 mmol, 2 equiv.), anhydrous methanol (9 mL), dry CH₂Cl₂ (9 mL) and sodium methoxide (0.06 g, 1.04 mmol, 1.5 equiv.). The crude product was purified on silica gel column (petroleum ether/CH₂Cl₂ (3:7, v/v) to pure CH₂Cl₂), silica gel and fractions were also protected from the sunlight, to afford **21** as an orange powder (0.22 g, 0.23 mmol) in 33% yield. ¹H NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ = 8.66 (d, 2H, ⁴J_{H-H} = 1.4 Hz), 8.25 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz), 7.99 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz), 7.93 (s, 1H), 7.83 (d, 4H, ⁴J_{H-H} = 2.4 Hz), 7.75 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz), 7.62 (dd, 2H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.4 Hz), 7.39-7.24 (m, 6H), 7.01 (dd, 4H, ³J_{H-H} = 8.9 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.4 Hz), 3.87 (s, 12H). ¹³C NMR (50 MHz, DMSO-d₆): δ = 153.6 (C_q), 139.9 (C_q), 139.7 (CH), 139.1 (C_q), 138.4 (C_q), 136.3 (C_q), 132.3 (C_q), 131.9 (CH), 131.0 (CH), 130.6 (C_q), 127.7 (CH), 127.0 (CH), 125.8 (CH), 124.0 (C_q), 123.0 (C_q), 119.8 (CH), 116.4 (C_q), 115.2 (CH), 113.3 (C_q), 111.4 (CH), 110.5 (CH), 104.4 (C_q), 103.3 (CH), 55.7 (CH_{3(OMe)}). HR-MS FD+ (m/z): 904.1748 [M]⁺ (calcd. 904.1719 for [C₅₃H₃₇BrN₄O₄S]⁺). FT-IR (KBr): ν_{C=N} = 2217 cm⁻¹, ν_{C-O} = 1032 cm⁻¹.

Compound 24 : To a solution of **19** (0.13 g, 0.17 mmol, 1 equiv.), Pd(dppf)Cl₂.CH₂Cl₂ (4 mg, 5 μmol, 3%) and 5-formylthiophen-2-boronic acid (0.05 g, 0.34 mmol, 2 equiv.) in degassed DMF (5 mL), under inert atmosphere and protected from the sunlight, was added K₂CO₃ (0.09 g, 0.68 mmol, 4 equiv.). The reaction mixture was stirred at 80°C overnight. After removal of the solvent the crude product was purified on silica gel column (petroleum ether/CH₂Cl₂ (1:1, v/v) to (2:8, v/v)), silica gel and fractions were also protected from the sunlight, to afford **24** as an orange powder (0.10 g, 0.12 mmol) in 73% yield. ¹H NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.88 (s, 1H), 8.31 (d, 2H, ⁴J_{H-H} = 1.8 Hz), 8.23 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.5 Hz), 8.20-8.14 (m, 4H), 7.89 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.5 Hz), 7.79 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.5 Hz), 7.72 (d, 1H, ³J_{H-H} = 3.7 Hz), 7.66 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 8.5 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.8 Hz), 7.55 (s, 1H), 7.45-7.38 (m, 9H), 7.38-7.24 (m, 6H). ¹³C NMR (50 MHz, CD₂Cl₂): δ = 182.9 (CH_(CHO)), 145.6 (C_q), 143.0 (C_q), 142.0 (C_q), 140.6 (C_q), 140.5 (C_q), 139.5 (C_q), 139.0 (CH), 137.7 (CH), 137.4 (C_q), 133.0 (C_q), 131.5 (CH), 131.1 (C_q), 129.0 (CH), 127.5 (CH), 127.2 (CH), 126.7 (CH), 126.3 (CH), 125.6 (CH), 124.8 (C_q), 123.5 (C_q), 120.6 (CH), 120.1 (CH), 120.1 (CH), 116.6 (C_q), 111.8 (CH), 110.1 (CH), 106.6 (CH). HR-MS FD+ (m/z): 816.2037 [M]⁺ (calcd. 816.2018 for [C₅₄H₃₂N₄OS₂]⁺). FT-IR (KBr): ν_{C=N} = 2217 cm⁻¹, ν_{C=O} = 1663 cm⁻¹.

Compound 25 : The procedure for Suzuki coupling reaction was the same as for **24** using **20** (0.20 g, 0.20 mmol, 1 equiv.), Pd(dppf)Cl₂.CH₂Cl₂ (5 mg, 6 μmol, 3%), 5-formylthiophen-2-boronic acid (0.06 g, 0.40 mmol, 2 equiv.), degassed DMF (5.5 mL) and K₂CO₃ (0.11 g, 0.80 mmol, 4 equiv.). The crude product was purified on silica gel column (petroleum ether/CH₂Cl₂ (4:6, v/v)), silica gel and fractions were also protected from the sunlight, to afford **25** as an orange powder (0.16 g, 0.15 mmol) in 75% yield. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 9.91 (s, 1H), 8.26 (d, 2H, ⁴J_{H-H} = 1.9 Hz), 8.23 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.6 Hz), 8.17 (d, 4H, ⁴J_{H-H} = 1.7 Hz), 7.89 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.6 Hz), 7.74 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.6 Hz), 7.72 (d, 1H, ³J_{H-H} = 4.0 Hz), 7.65 (dd, 2H, ³J_{H-H} = 8.6 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.9 Hz), 7.52 (s, 1H), 7.47 (dd, 4H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.7 Hz), 7.45 (d, 1H, ³J_{H-H} = 3.9 Hz), 7.38 (d, 1H, ³J_{H-H} = 3.9 Hz), 7.35 (d, 4H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz), 7.34 (d, 1H, ³J_{H-H} = 3.9 Hz), 1.47 (s, 36H). ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 182.6 (CH_(CHO)), 145.6 (C_q), 142.8 (C_q), 142.7 (C_q), 140.2 (C_q), 140.1 (C_q), 140.1 (C_q), 139.8 (C_q), 139.5 (C_q), 138.7 (CH), 137.3 (CH), 137.0 (C_q), 132.5 (C_q), 131.6 (C_q), 131.2 (CH), 128.8 (CH), 127.2 (CH), 127.0 (CH), 126.3 (CH), 125.2 (CH), 124.6 (C_q), 123.8 (CH), 123.3 (C_q), 119.5 (CH), 116.4 (CH), 111.3 (CH), 109.2 (CH), 106.4 (C_q), 34.9 (C_{q(tBu)}), 32.2 (CH_{3(tBu)}). HR-MS FD+ (m/z): 1040.4550 [M]⁺ (calcd. 1040.4522 for [C₇₀H₆₄N₄OS₂]⁺). FT-IR (KBr): ν_{C-H(tBu)} = 2953 cm⁻¹, ν_{C=N} = 2218 cm⁻¹, ν_{C=O} = 1734 cm⁻¹.

Compound 26 : The procedure for Suzuki coupling reaction was the same as for **24** using **21** (0.18 g, 0.20 mmol, 1 equiv.), Pd(dppf)Cl₂.CH₂Cl₂ (5 mg, 6 μmol, 3%), 5-formylthiophen-2-boronic acid (0.06 mg, 0.40 mmol, 2 equiv.), degassed DMF (5.5 mL) and K₂CO₃ (0.11 mg, 0.80 mmol, 4 equiv.). The crude product was purified on silica gel column (pure CH₂Cl₂), silica gel and fractions were also protected from the sunlight, to afford **26** as a red powder (0.15 g, 0.16 mmol) in 80% yield. ¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.92 (s, 1H), 8.66 (d, 2H, ⁴J_{H-H} = 1.5 Hz), 8.30 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.5 Hz), 8.06 (s, 1H), 8.04 (d, 1H, ³J_{H-H} = 3.9 Hz), 8.02 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.5 Hz), 7.82 (d, 4H, ⁴J_{H-H} = 2.3 Hz), 7.77 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.5 Hz), 7.69 (d, 1H, ³J_{H-H} = 3.9 Hz), 7.66-7.61 (m, 3H), 7.56 (d, 1H, ³J_{H-H} = 3.9 Hz), 7.29 (d, 4H, ³J_{H-H} = 8.9 Hz), 7.02 (dd, 4H, ³J_{H-H} = 8.9 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.3 Hz), 3.87 (s, 12H). ¹³C NMR (151 MHz, DMSO-d₆): δ = 184.0 (CH_(CHO)), 153.6 (C_q),

144.2 (C_q), 142.0 (C_q), 140.0 (CH), 139.7 (C_q), 139.2 (CH), 139.1 (C_q), 138.5 (C_q), 136.3 (C_q), 136.2 (C_q), 132.4 (C_q), 131.1 (CH), 130.6 (C_q), 128.4 (CH), 128.0 (CH), 127.0 (CH), 126.1 (CH), 125.8 (CH), 124.0 (C_q), 123.0 (C_q), 119.8 (CH), 116.5 (C_q), 115.2 (CH), 111.5 (CH), 110.5 (CH), 104.5 (C_q), 103.3 (CH), 55.7 (CH₃(OMe)). HR-MS ESI+ (m/z): 959.2325 [M+Na]⁺ (calcd. 959.2332 for [C₅₈H₄₀N₄O₅NaS₂]⁺). FT-IR (KBr): ν_{C=N} = 2218 cm⁻¹, ν_{C=O} = 1664 cm⁻¹, ν_{C-O} = 1033 cm⁻¹.

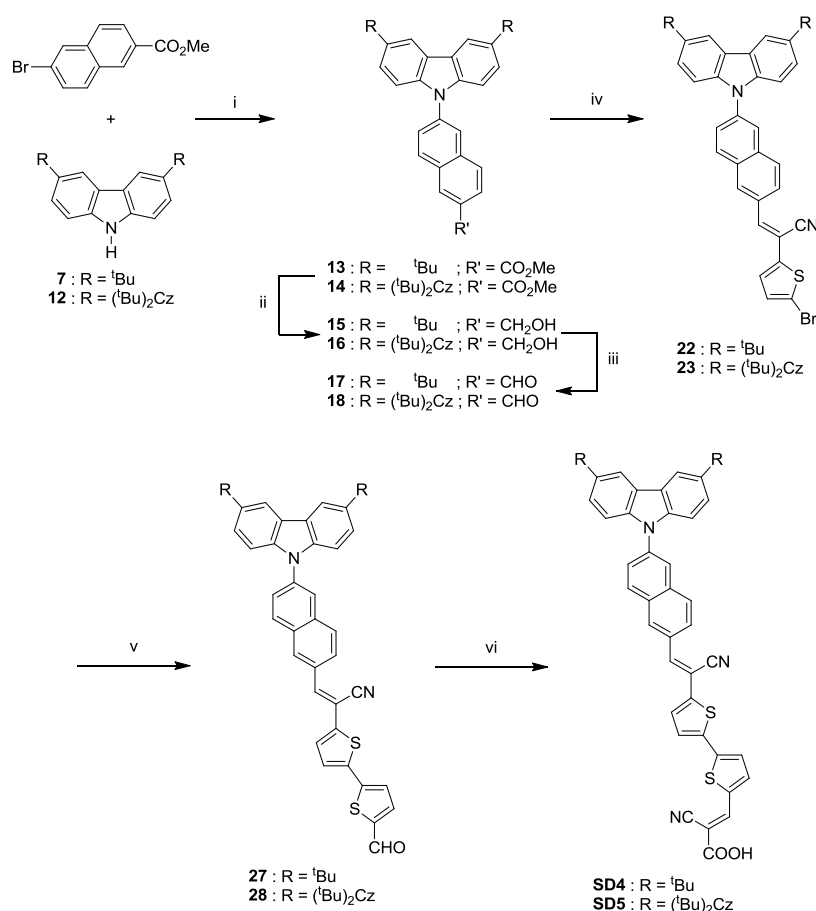
Dye SD1 : To a solution of **24** (0.10 g, 0.12 mmol, 1 equiv.) and cyanoacetic acid (0.10 g, 1.20 mmol, 10 equiv.) in dry CHCl₃ (15 mL), under inert atmosphere and protected from the sunlight, was added piperidine (0.24 mL, 2.40 mmol, 20 equiv.). The reaction mixture was refluxed overnight. After cooling to room temperature, the mixture was diluted with CHCl₃ and washed with 1N aqueous HCl and then H₂O. After removal of the solvent the crude product was purified on silica gel column (CH₂Cl₂/MeOH (95:5, v/v) to (8:2, v/v)), silica gel and fractions were also protected from the sunlight, to afford, after another wash with 1N aqueous HCl, **SD1** as a red powder (0.10 g, 0.11 mmol) in 95% yield. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂/MeOD (9:1, v/v)): δ = 8.33-8.29 (m, 3H), 8.25 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.5 Hz), 8.16 (d, 4H, ³J_{H-H} = 7.8 Hz), 7.91 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.5 Hz), 7.79 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz), 7.72 (d, 1H, ³J_{H-H} = 4.1 Hz), 7.66 (dd, 2H, ³J_{H-H} = 8.7, ⁴J_{H-H} = 1.8 Hz), 7.61 (s, 1H), 7.47-7.36 (m, 11H), 7.31-7.24 (m, 4H). ¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂/MeOD (9:1, v/v)): δ = 164.5 (C_q(COOH)), 146.4 (CH), 145.8 (C_q), 142.1 (C_q), 140.8 (C_q), 140.6 (C_q), 139.6 (C_q), 139.5 (CH), 139.4 (CH), 137.2 (C_q), 135.8 (C_q), 133.1 (C_q), 131.6 (CH), 131.2 (C_q), 129.1 (CH), 127.6 (CH), 127.5 (CH), 126.7 (CH), 126.3 (CH), 125.7 (CH), 124.8 (C_q), 123.5 (C_q), 120.6 (CH), 120.1 (CH), 120.1 (CH) 116.7 (C_q), 116.7 (C_q), 111.9 (CH), 110.1 (CH), 106.6 (C_q), 99.8 (C_q). HR-MS ESI- (m/z): 882.2016 [M-H]⁻ (calcd. 882.2002 for [C₅₇H₃₂N₅O₂S₂]⁻). FT-IR (KBr): ν_{C=N} = 2219 cm⁻¹, ν_{C=O} = 1714 cm⁻¹.

Dye SD2 : The procedure for the Knoevenagel condensation was the same as for **SD1** using **25** (0.10 g, 0.10 mmol, 1 equiv.), cyanoacetic acid (0.09 g, 1.00 mmol, 10 equiv.), CHCl₃ (8 mL), and piperidine (0.20 mL, 2.00 mmol, 20 equiv.). The crude product was purified on silica gel column (CH₂Cl₂/MeOH (95:5, v/v) to (8:2, v/v)), silica gel and fractions were also protected from the sunlight, to afford, after another wash with 1N aqueous HCl, **SD2** as a red powder (0.09 g, 0.08 mmol) in 78% yield. ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂/MeOD (9:1, v/v)): δ = 8.29 (s, 1H), 8.27 (d, 2H, ⁴J_{H-H} = 2.0 Hz), 8.22 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.6 Hz), 8.16 (d, 4H, ⁴J_{H-H} = 1.8 Hz), 7.88 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.6 Hz), 7.76 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz), 7.70 (d, 1H, ³J_{H-H} = 4.0 Hz), 7.63 (dd, 2H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.0 Hz), 7.59 (s, 1H), 7.45 (dd, 4H, ³J_{H-H} = 8.6 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.8 Hz), 7.43 (AB system, 2H, ³J_{H-H} = 3.9 Hz), 7.37 (d, 1H, ³J_{H-H} = 4.0 Hz), 7.34 (d, 4H, ³J_{H-H} = 8.6 Hz), 1.43 (s, 36H). ¹³C NMR (151 MHz, CD₂Cl₂/MeOD (9:1, v/v)): δ = 164.9 (C_q(COOH)), 146.3 (CH), 145.6 (C_q), 143.1 (C_q), 140.8 (C_q), 140.4 (C_q), 140.3 (C_q), 139.7 (C_q), 139.5 (CH), 139.4 (CH), 137.2 (C_q), 135.8 (C_q), 133.0 (C_q), 131.7 (C_q), 131.5 (CH), 129.1 (CH), 127.5 (CH), 127.4 (CH), 126.4 (CH), 125.7 (CH), 124.8 (C_q), 124.1 (CH), 123.5 (C_q), 119.7 (CH), 116.9 (C_q), 116.7 (C_q), 116.6 (CH), 111.7 (CH), 109.5 (CH), 106.4 (C_q), 100.1 (C_q), 35.0 (C_q(tBu)), 32.1 (CH₃(tBu)). HR-MS FD+ (m/z): 1107.4632 [M]⁺ (calcd. 1107.4580 for [C₇₃H₆₅N₅O₂S₂]⁺). FT-IR (KBr): ν_{C-H(tBu)} = 2955 cm⁻¹, ν_{C=N} = 2219 cm⁻¹, ν_{C=O} = 1723 cm⁻¹.

Dye SD3 : The procedure for the Knoevenagel condensation was the same as for **SD1** using **26** (0.09 g, 0.10 mmol, 1 equiv.), cyanoacetic acid (0.09 g, 1.00 mmol, 10 equiv.), CHCl₃ (8 mL), and piperidine (0.20 mL, 2.00 mmol, 20 equiv.). The crude product was purified on silica

Experimental part

gel column ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (9:1, v/v)), silica gel and fractions were also protected from the sunlight, to afford, after another wash with 1N aqueous HCl, **SD3** as a red powder (0.04 g, 0.04 mmol) in 36% yield. ^1H NMR (200 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{MeOD}$ (9:1, v/v)): δ = 8.30 (s, 1H), 8.27 (d, 2H, $^4J_{\text{H-H}} = 1.7$ Hz), 8.24 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz), 7.89 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz), 7.77 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz), 7.72 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 4.1$ Hz), 7.67-7.57 (m, 7H), 7.45 (AB system, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 4.2$ Hz), 7.38 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 4.1$ Hz), 7.33 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.9$ Hz), 7.02 (dd, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.9$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.5$ Hz), 3.92 (s, 12H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ = 163.4 ($\text{C}_{\text{q}}(\text{COOH})$), 153.6 (C_{q}), 146.3 (CH), 144.3 (C_{q}), 141.5 (CH), 140.1 (CH), 139.9 (C_{q}), 139.1 (C_{q}), 138.5 (C_{q}), 136.3 (C_{q}), 136.0 (C_{q}), 134.8 (C_{q}), 132.4 (C_{q}), 131.1 (CH), 130.6 (C_{q}), 128.6 (CH), 128.0 (CH), 127.0 (CH), 125.9 (CH), 125.8 (CH), 124.0 (C_{q}), 123.0 (C_{q}), 119.8 (CH), 116.5 (C_{q}), 116.5 (C_{q}), 115.2 (CH), 111.5 (CH), 110.5 (CH), 104.5 (C_{q}), 103.3 (CH), 98.8 (C_{q}), 55.7 ($\text{CH}_3(\text{OMe})$). HR-MS ESI- (m/z): 1002.2444 [M-H] $^-$ (calcd. 1002.2425 for [$\text{C}_{61}\text{H}_{40}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}_2$]). FT-IR (KBr): $\nu_{\text{C=N}} = 2217$ cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}} = 1716$ cm^{-1} .



Scheme 2. General synthetic route to **SD4-5**: i) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $^t\text{Bu}_3\text{P}$, K_2CO_3 , *xylene*; ii) LiAlH_4 , *THF*; iii) MnO_2 , CH_2Cl_2 ; iv) 5-bromo-2-thiopheneacetonitrile, NaOMe, *MeOH/CH_2Cl_2*; v) 5-formylthiophen-2-boronic acid, $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, K_2CO_3 , *DMF*; vi) cyanoacetic acid, piperidine, CHCl_3 .

Compound 13: To a solution of **7** (1.40 g, 5.00 mmol, 1.2 equiv.), methyl-6-bromo-2-naphthoate (1.11 g, 4.17 mmol, 1 equiv.) and K_2CO_3 (2.07 g, 15.01 mmol, 3.6 equiv.) in *xylene* (50 mL) and under inert atmosphere, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (10 mg, 40 μmol , 1%) and $^t\text{Bu}_3\text{P}$ (40 mg, 210 μmol , 5%) were added. The resulting suspension was stirred for 12 h at 120°C. The reaction mixture was then poured into water (100 mL) and extracted with CH_2Cl_2 . The organic layers were combined, washed with brine, dried over MgSO_4 and evaporated to

Experimental part

dryness. The crude product was purified on silica gel column (petroleum ether/CH₂Cl₂ (8:2, v/v)) to afford **13** as a white solid (1.69 g, 3.64 mmol) in 87% yield. ¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ = 8.78 (s, 1H), 8.41 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8.6 Hz), 8.33 (d, 2H, ⁴J_{H-H} = 1.6 Hz), 8.31 (s, 1H), 8.17 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8.6 Hz), 8.08 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 8.6 Hz), 7.88 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8.6 Hz), 7.50 (dd, 2H, ³J_{H-H} = 8.6 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.6 Hz), 7.45 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.6 Hz), 3.96 (s, 3H), 1.43 (s, 18H). ¹³C NMR (151 MHz, DMSO-d₆): δ = 166.3 (C_q(COOMe)), 142.9 (C_q), 138.3 (C_q), 137.3 (C_q), 136.0 (C_q), 131.5 (CH), 130.7 (C_q), 130.5 (CH), 128.5 (CH), 127.1 (C_q), 125.6 (CH), 125.5 (CH), 123.9 (CH), 123.8 (CH), 123.2 (C_q), 116.8 (CH), 109.2 (CH), 52.3 (CH₃(OMe)), 34.5 (C_q(tBu)), 31.8 (CH₃(tBu)). HR-MS FD+ (m/z): 463.2500 [M]⁺ (calcd. 463.2511 for [C₃₂H₃₃NO₂]⁺). FT-IR (KBr): ν_{C-H(tBu)} = 2957 cm⁻¹, ν_{C=O} = 1719 cm⁻¹.

Compound 15 : To a suspension of LiAlH₄ (1.07 g, 28.32 mmol, 4 equiv.) in dry THF (35 mL) and under inert atmosphere, was added a solution of **13** (3.28 g, 7.08 mmol, 1 equiv.) in dry THF (35 mL) dropwise at -78°C. The reaction mixture was allowed to warm up to room temperature and further refluxed for 3 h. After cooling back to -78°C, the reaction mixture was diluted with CH₂Cl₂ and water (50 mL) was added. The mixture was extracted with CH₂Cl₂ and the organic layers were combined, washed with brine, dried over MgSO₄ and evaporated to dryness to afford **15** as pale yellow powder (3.08 g, 7.07 mmol) in quantitative yield. ¹H NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ = 8.32 (d, 2H, ⁴J_{H-H} = 1.7 Hz), 8.19-8.11 (m, 2H), 8.04-7.95 (m, 2H), 7.70 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 8.8 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.1 Hz), 7.57 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 8.4 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.6 Hz), 7.49 (dd, 2H, ³J_{H-H} = 8.6 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.7 Hz), 7.36 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.6 Hz), 5.40 (t, 1H, ³J_{H-H} = 5.5 Hz), 4.73 (d, 2H, ³J_{H-H} = 5.5 Hz), 1.43 (s, 18H). ¹³C NMR (50 MHz, DMSO-d₆): δ = 142.5 (C_q), 140.8 (C_q), 138.7 (C_q), 134.4 (C_q), 132.8 (C_q), 131.7 (C_q), 129.6 (CH), 127.7 (CH), 126.1 (CH), 124.7 (CH), 124.3 (CH), 124.1 (CH), 123.7 (CH), 122.9 (C_q), 116.7 (CH), 109.1 (CH), 62.9 (CH₂), 34.5 (C_q(tBu)), 31.8 (CH₃(CH₃)). HR-MS ESI+ (m/z): 436.2641 [M+H]⁺ (calcd. 436.2635 for [C₃₁H₃₄NO]⁺). FT-IR (KBr): ν_{C-H(tBu)} = 2959 cm⁻¹, ν_{C=O} = 1034 cm⁻¹.

Compound 17 : To a solution of **15** (3.08 g, 7.08 mmol, 1 equiv.) in CH₂Cl₂ (80 mL) was added MnO₂ (1.24 g, 14.16 mmol, 2 equiv.). The resulting suspension was stirred for 96 h at room temperature. The reaction mixture was then filtered through Celite, washed with CH₂Cl₂ and the filtrate was evaporated to dryness. The crude compound was purified on silica gel column (petroleum ether/CH₂Cl₂ (8:2, v/v) to (1:1, v/v)) to afford **17** as a pale yellow powder (2.33 g, 5.37 mmol) in 78% yield. ¹H NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ = 10.20 (s, 1H), 8.71 (s, 1H), 8.42 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8.8 Hz), 8.36-8.30 (m, 3H), 8.20 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8.5 Hz), 8.02-7.88 (m, 2H), 7.56-7.39 (m, 4H), 1.43 (s, 18H). ¹³C NMR (50 MHz, DMSO-d₆): δ = 192.8 (CH₂(CHO)), 143.0 (C_q), 138.3 (C_q), 137.8 (C_q), 136.8 (C_q), 134.3 (CH), 134.0 (C_q), 131.7 (CH), 130.8 (C_q), 129.0 (CH), 125.7 (CH), 123.9 (CH), 123.9 (CH), 123.3 (C_q), 123.2 (CH), 116.8 (CH), 109.2 (CH), 34.5 (C_q(tBu)), 31.8 (CH₃(tBu)). HR-MS FD+ (m/z): 434.2501 [M]⁺ (calcd. 434.2484 for [C₃₁H₃₂NO]⁺). FT-IR (KBr): ν_{C-H(tBu)} = 2960 cm⁻¹, ν_{C=O} = 1697 cm⁻¹.

Compound 22 : The procedure for the Knoevenagel condensation was the same as for **19** using **17** (1.00 g, 2.31 mmol, 1 equiv.), 5-bromo-2-thiopheneacetonitrile (0.93 g, 4.61 mmol, 2 equiv.), anhydrous methanol (27 mL), dry CH₂Cl₂ (27 mL) and sodium methoxide (0.19 g, 3.46 mmol, 1.5 equiv.). The crude product was purified on silica gel column (petroleum ether/CH₂Cl₂ (8:2, v/v) to (1:1, v/v)), silica gel and fractions were also protected from the

sunlight, to afford **22** as a yellow powder (0.90 g, 1.46 mmol) in 63% yield. ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6): δ = 8.53 (s, 1H), 8.34 (s, 2H), 8.29 (s, 1H), 8.26 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz), 8.19 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz), 8.16 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz), 8.01 (s, 1H), 7.88 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz), 7.52 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz), 7.47 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz), 7.37 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz), 7.35 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz), 1.43 (s, 18H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 143.9 (C_q), 141.1 (C_q), 139.9 (CH), 139.5 (C_q), 138.0 (C_q), 135.3 (C_q), 132.1 (C_q), 131.6 (CH), 131.5 (C_q), 131.0 (CH), 130.7 (CH), 129.0 (CH), 127.8 (CH), 126.3 (CH), 126.2 (CH), 124.5 (CH), 124.2 (CH), 124.1 (C_q), 116.8 (CH), 116.8 (C_q), 113.8 (C_q), 109.7 (CH), 106.0 (C_q), 35.1 ($\text{C}_q(\text{tBu})$), 32.2 ($\text{CH}_3(\text{tBu})$). HR-MS ESI+ (m/z): 616.1531 [M] $^+$ (calcd. 616.1542 for $[\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{SBr}]^+$). FT-IR (KBr): $\nu_{\text{C-H}(\text{tBu})} = 2962$ cm^{-1} , $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2219$ cm^{-1} .

Compound 27 : The procedure for Suzuki coupling reaction was the same as for **24** using **22** (0.31 g, 0.50 mmol, 1 equiv.), Pd(dppf) $\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (12 mg, 15 μmol , 3%), 5-formylthiophen-2-boronic acid (0.16 g, 1.00 mmol, 2 equiv.), degassed DMF (14 mL) and K_2CO_3 (0.28 g, 2.00 mmol, 4 equiv.). The crude product was purified on silica gel column (petroleum ether/ CH_2Cl_2 (1:1, v/v) to (4:1, v/v)), silica gel and fractions were also protected from the sunlight, to afford **27** as an orange powder (0.22 g, 0.34 mmol) in 68 % yield. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 9.89 (s, 1H), 8.41 (s, 1H), 8.22-8.14 (m, 4H), 8.09 (d, 1H, $^4J_{\text{H-H}} = 2.0$ Hz), 8.00 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz), 7.81 (dd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.0$ Hz), 7.74 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz), 7.64 (s, 1H), 7.51 (dd, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.8$ Hz), 7.48 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz), 7.43 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz), 7.40 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz), 7.37 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz), 1.47 (s, 18H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): δ = 182.9 ($\text{CH}(\text{CHO})$), 145.8 (C_q), 143.9 (C_q), 143.0 (C_q), 141.1 (C_q), 140.4 (CH), 139.4 (C_q), 138.1 (C_q), 137.7 (CH), 137.2 (C_q), 135.4 (C_q), 132.1 (C_q), 131.5 (C_q), 131.0 (CH), 130.9 (CH), 129.0 (CH), 128.7 (CH), 127.3 (CH), 126.4 (CH), 126.3 (CH), 125.5 (CH), 124.5 (CH), 124.3 (CH), 124.1 (C_q), 116.9 (C_q), 116.8 (CH), 109.7 (CH), 106.1 (C_q), 35.1 ($\text{C}_q(\text{tBu})$), 32.1 ($\text{CH}_3(\text{tBu})$). HR-MS ESI+ (m/z): 671.2141 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$ (calcd. 671.2161 for $[\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{ONaS}_2]^+$). FT-IR (KBr): $\nu_{\text{C-H}(\text{tBu})} = 2959$ cm^{-1} , $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2218$ cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}} = 1662$ cm^{-1} .

Dye SD4 : The procedure for the Knoevenagel condensation was the same as for **SD1** using **27** (0.08 g, 0.13 mmol, 1 equiv.), cyanoacetic acid (0.11 g, 1.30 mmol, 10 equiv.), CHCl_3 (15 mL), and piperidine (0.25 mL, 2.50 mmol, 20 equiv.). The crude product was purified on silica gel column ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (95:5, v/v) to (8:2, v/v)), silica gel and fractions were also protected from the sunlight, to afford, after another wash with 1N aqueous HCl, **SD4** as a red powder (0.09 g, 0.130 mmol) in quantitative yield. ^1H NMR (600 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{MeOD}$ (9:1, v/v)): δ = 8.39 (s, 1H), 8.29 (s, 1H), 8.18 (s, 2H), 8.17-8.13 (m, 2H), 8.07 (s, 1H), 7.98 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz), 7.79 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz), 7.70 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 4.0$ Hz), 7.64 (s, 1H), 7.49 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz), 7.47 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz), 7.43 (AB system, 2H), 7.37 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.0$ Hz, 1H), 1.45 (s, 18H). ^{13}C NMR (151 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{MeOD}$ (9:1, v/v)): δ = 164.9 ($\text{C}_q(\text{COOH})$), 146.2 (CH), 145.7 (C_q), 143.8 (C_q), 141.2 (C_q), 140.5 (CH), 139.4 (CH), 139.3 (C_q), 138.0 (C_q), 136.9 (C_q), 135.7 (C_q), 135.3 (C_q), 132.0 (C_q), 131.5 (C_q), 131.0 (CH), 130.9 (CH), 129.0 (CH), 128.8 (CH), 127.4 (CH), 126.3 (CH), 126.2 (CH), 125.6 (CH), 124.4 (CH), 124.2 (CH), 124.0 (C_q), 116.9 (C_q), 116.9 (C_q), 116.8 (CH), 109.6 (CH), 105.8 (C_q), 100.0 (C_q), 35.0 ($\text{C}_q(\text{tBu})$), 32.1 ($\text{CH}_3(\text{tBu})$). HR-MS ESI- (m/z): 714.2260 [$\text{M}-\text{H}$] $^-$ (calcd. 714.2254 for $[\text{C}_{45}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2]^-$). FT-IR (KBr): $\nu_{\text{C-H}(\text{tBu})} = 2953$ cm^{-1} , $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2218$ cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}} = 1690$ cm^{-1} .

Compound 14 : To a solution of **12** (1.10 g, 1.52 mmol, 1 equiv.), methyl-6-bromo-2-naphthoate (0.60 g, 2.28 mmol, 1.5 equiv.) and K_2CO_3 (0.63 g, 4.56 mmol, 3.0 equiv.) in xylene (15 mL) and under inert atmosphere, $Pd(OAc)_2$ (3 mg, 15 μ mol, 1%) and tBu_3P (9 mg, 45 μ mol, 3%) were added. The resulting suspension was stirred for 48 h at 130°C. The reaction mixture was then poured into water (100 mL) and extracted with CH_2Cl_2 . The organic layers were combined, washed with brine, dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness. The crude product was purified on silica gel column (petroleum ether/toluene (7:3, v/v) to (2:8, v/v)), the fraction containing the product was evaporated to dryness, dissolved in a minimum amount of CH_2Cl_2 and cold MeOH was added under stirring. A precipitate was formed that was collected by filtration and dried under vacuum to afford **14** as a white powder (0.69 g, 0.76 mmol) in 50% yield. 1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.79 (s, 1H), 8.35-8.28 (m, 4H), 8.23-8.16 (m, 5H), 8.08 (d, 1H, $^3J_{H-H}$ = 8.5 Hz), 7.95 (d, 1H, $^3J_{H-H}$ = 8.5 Hz), 7.77 (d, 2H, $^3J_{H-H}$ = 8.6 Hz), 7.65 (d, 2H, $^3J_{H-H}$ = 8.6 Hz), 7.48 (d, 4H, $^3J_{H-H}$ = 8.6 Hz), 7.37 (d, 4H, $^3J_{H-H}$ = 8.6 Hz), 4.02 (s, 3H), 1.46 (s, 36H). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 167.2 ($C_{q(COOMe)}$), 143.1 (C_q), 140.7 (C_q), 140.5 (C_q), 137.4 (C_q), 136.7 (C_q), 132.1 (CH), 131.6 (C_q), 131.2 (CH), 128.8 (C_q), 128.8 (C_q), 128.6 (CH), 126.8 (CH), 126.4 (CH), 126.2 (CH), 125.5 (CH), 124.7 (C_q), 124.1 (CH), 123.5 (C_q), 119.7 (CH), 116.7 (CH), 111.7 (CH), 109.5 (CH), 52.7 ($CH_3(OMe)$), 35.0 ($C_q(tBu)$), 32.2 ($CH_3(tBu)$). HR-MS FD+ (m/z): 905.48844 [M]⁺ (calcd. 905.49203 for [$C_{64}H_{63}N_3O_2$]⁺). FT-IR (KBr): $\nu_{C-H(tBu)}$ = 2959 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ = 1724 cm^{-1} .

Compound 16 : The procedure for the reduction of the ester group was the same as for **15** using **14** (1.10 g, 1.25 mmol, 1 equiv.), $LiAlH_4$ (0.19 g, 5.00 mmol, 4 equiv.) and dry THF (2 x 12 mL). Compound **16** was obtained without further purification as a white powder (0.98 g, 1.11 mmol) in 89% yield. 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 8.71 (s, 2H), 8.41 (s, 1H), 8.32-8.26 (m, 5H), 8.11 (d, 1H, $^3J_{H-H}$ = 8.6 Hz), 8.05 (s, 1H), 7.92 (d, 2H, $^3J_{H-H}$ = 8.6 Hz), 7.73 (d, 2H, $^3J_{H-H}$ = 8.8 Hz), 7.68 (d, 2H, $^3J_{H-H}$ = 8.8 Hz), 7.63 (d, 1H, $^3J_{H-H}$ = 8.6 Hz), 7.47 (d, 4H, $^3J_{H-H}$ = 8.7 Hz), 7.33 (d, 4H, $^3J_{H-H}$ = 8.7 Hz), 5.45 (t, 1H, $^3J_{H-H}$ = 5.5 Hz), 4.77 (d, 2H, $^3J_{H-H}$ = 5.5 Hz), 1.41 (s, 36H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ = 142.1 (C_q), 141.3 (C_q), 139.9 (C_q), 139.4 (C_q), 133.5 (C_q), 132.8 (C_q), 132.2 (C_q), 130.1 (C_q), 130.0 (CH), 127.9 (CH), 126.3 (CH), 125.7 (CH), 125.2 (CH), 125.0 (CH), 124.3 (CH), 123.7 (C_q), 123.6 (CH), 122.5 (C_q), 119.8 (CH), 116.5 (CH), 111.2 (CH), 109.1 (CH), 62.9 (CH_2), 34.5 ($C_q(tBu)$), 31.9 ($CH_3(CH_3)$). HR-MS FD+ (m/z): 877.49905 [M]⁺ (calcd. 877.49711 for [$C_{63}H_{63}N_3O$]⁺).

Compound 18 : The procedure for the oxidation of the alcohol group was the same as for **17** using **16** (0.98 g, 1.11 mmol, 1 equiv.), CH_2Cl_2 (15 mL) and MnO_2 (0.19 g, 2.22 mmol, 2 equiv.). The crude compound was purified on silica gel column (petroleum ether/toluene (1:1, v/v) to (2:8, v/v)) to afford **18** as a pale yellow powder (0.78 g, 0.89 mmol) in 80% yield. 1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 10.23 (s, 1H), 8.53 (s, 1H), 8.37 (d, 1H, $^3J_{H-H}$ = 8.7 Hz), 8.32 (s, 1H), 8.31 (d, 2H, $^4J_{H-H}$ = 1.9 Hz), 8.19 (d, 4H, $^4J_{H-H}$ = 1.8 Hz), 8.13 (d, 1H, $^3J_{H-H}$ = 8.5 Hz), 8.08 (d, 1H, $^3J_{H-H}$ = 8.5 Hz), 8.00 (d, 1H, $^3J_{H-H}$ = 8.7 Hz), 7.78 (d, 2H, $^3J_{H-H}$ = 8.7 Hz), 7.65 (d, 2H, $^3J_{H-H}$ = 8.7 Hz), 7.48 (dd, 4H, $^3J_{H-H}$ = 8.7 Hz, $^4J_{H-H}$ = 1.8 Hz), 7.37 (d, 4H, $^3J_{H-H}$ = 8.7 Hz), 1.46 (s, 36H). ^{13}C NMR (50 MHz, CD_2Cl_2): δ = 192.2 ($CH_{(CHO)}$), 143.2 (C_q), 140.6 (C_q), 140.5 (C_q), 138.1 (C_q), 137.7 (C_q), 135.2 (C_q), 134.4 (CH), 132.3 (CH), 132.3 (C_q), 131.7 (C_q), 129.5 (CH), 126.5 (CH), 126.4 (CH), 125.7 (CH), 124.8 (C_q), 124.4 (CH), 124.1 (CH), 123.5 (C_q), 119.7 (CH), 116.7 (CH), 111.7

Experimental part

(CH), 109.5 (CH), 35.1 ($C_{q(tBu)}$), 32.2 ($CH_3(tBu)$). HR-MS FD+ (m/z): 875.48343 [M]⁺ (calcd. 875.48146 for $[C_{63}H_{61}N_3O]^+$). FT-IR (KBr): $\nu_{C-H(tBu)} = 2959\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=O} = 1701\text{ cm}^{-1}$.

Compound 23 : The procedure for the Knoevenagel condensation was the same as for **19** using **18** (0.52 g, 0.60 mmol, 1 equiv.), 5-bromo-2-thiopheneacetonitrile (0.24 g, 1.19 mmol, 2 equiv.), anhydrous methanol (7 mL), dry CH_2Cl_2 (7 mL) and sodium methoxide (0.05 g, 0.90 mmol, 1.5 equiv.). The crude product was purified on silica gel column (petroleum ether/ CH_2Cl_2 (9:1, v/v) to (8:2, v/v)), protected from the sunlight, to afford **23** as a yellow powder (0.25 g, 0.24 mmol) in 41% yield. ¹H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.44$ (s, 1H), 8.31 (d, 2H, ⁴J_{H-H} = 1.9 Hz), 8.29–8.26 (m, 2H), 8.21–8.17 (m, 5H), 8.10 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz), 7.94 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz), 7.77 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz), 7.65 (dd, 2H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.9 Hz), 7.53 (s, 1H), 7.48 (dd, 4H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.9 Hz), 7.37 (d, 4H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz), 7.24 (d, 1H, ³J_{H-H} = 4.0 Hz), 7.13 (d, 1H, ³J_{H-H} = 4.0 Hz), 1.46 (s, 36H). ¹³C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 143.1$ (C_q), 141.0 (C_q), 140.7 (C_q), 140.5 (C_q), 139.7 (CH), 136.9 (C_q), 135.3 (C_q), 132.7 (C_q), 132.1 (C_q), 131.7 (CH), 131.6 (C_q), 131.5 (CH), 130.6 (CH), 129.2 (CH), 128.0 (CH), 126.6 (CH), 126.4 (CH), 126.4 (CH), 125.5 (CH), 124.7 (C_q), 124.1 (CH), 123.5 (C_q), 119.7 (CH), 116.7 (C_q), 116.7 (CH), 114.0 (C_q), 111.7 (CH), 109.5 (CH), 106.5 (C_q), 35.0 ($C_{q(tBu)}$), 32.2 ($CH_3(tBu)$). HR-MS FD+ (m/z): 1058.39315 [M]⁺ (calcd. 1058.39568 for $[C_{69}H_{63}BrN_4S]^+$). FT-IR (KBr): $\nu_{C-H(tBu)} = 2959\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=N} = 2219\text{ cm}^{-1}$.

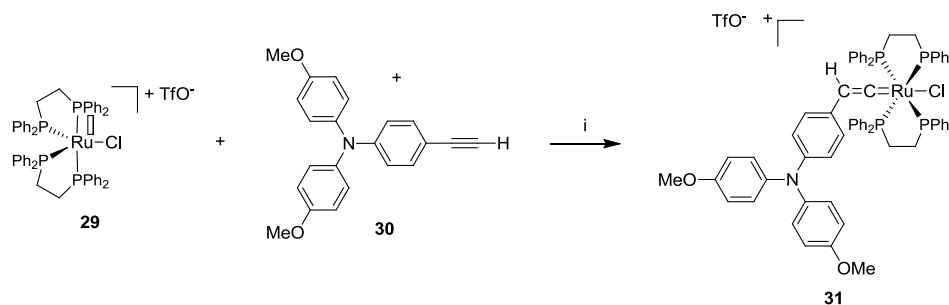
Compound 28 : The procedure for Suzuki coupling reaction was the same as for **24** using **23** (0.20 g, 0.19 mmol, 1 equiv.), Pd(dppf) $Cl_2 \cdot CH_2Cl_2$ (5 mg, 6 μ mol, 3%), 5-formylthiophen-2-boronic acid (0.06 g, 0.37 mmol, 2 equiv.), degassed DMF (6 mL) and K_2CO_3 (0.10 g, 0.74 mmol, 4 equiv.). The crude product was purified on silica gel column (petroleum ether/ CH_2Cl_2 (1:1, v/v) to (4:1, v/v)), protected from the sunlight, to afford **28** as an orange powder (0.20 g, 0.18 mmol) in 99 % yield. ¹H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 9.89$ (s, 1H), 8.49 (s, 1H), 8.31 (d, 2H, ⁴J_{H-H} = 2.0 Hz), 8.30–8.27 (m, 2H), 8.23 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8.8 Hz), 8.18 (d, 4H, ⁴J_{H-H} = 1.9 Hz), 8.12 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8 Hz), 7.96 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8.8 Hz), 7.78 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz), 7.74 (d, 1H, ³J_{H-H} = 3.9 Hz), 7.67 (s, 1H), 7.65 (dd, 2H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.0 Hz), 7.48 (dd, 4H, ³J_{H-H} = 8.7 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.9 Hz), 7.45 (d, 1H, ³J_{H-H} = 3.9 Hz), 7.41 (d, 1H, ³J_{H-H} = 3.9 Hz), 7.39–7.36 (m, 5H), 1.46 (s, 36H). ¹³C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 182.9$ ($CH_{(CHO)}$), 145.8 (C_q), 143.1 (C_q), 143.1 (C_q), 141.0 (C_q), 140.7 (C_q), 140.5 (C_q), 140.1 (CH), 137.7 (CH), 137.3 (C_q), 137.0 (C_q), 135.3 (C_q), 132.7 (C_q), 132.1 (C_q), 131.6 (C_q), 131.6 (CH), 130.8 (CH), 129.3 (CH), 128.9 (CH), 127.3 (CH), 126.7 (CH), 126.4 (CH), 126.4 (CH), 125.6 (CH), 125.5 (CH), 124.7 (C_q), 124.1 (CH), 123.5 (C_q), 119.7 (CH), 116.8 (C_q), 116.7 (CH), 111.7 (CH), 109.5 (CH), 106.6 (C_q), 35.0 ($C_{q(tBu)}$), 32.2 ($CH_3(tBu)$). HR-MS FD+ (m/z): 1090.46362 [M]⁺ (calcd. 1090.46780 for $[C_{74}H_{66}N_4OS_2]^+$). FT-IR (KBr): $\nu_{C-H(tBu)} = 2956\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=N} = 2216\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=O} = 1661\text{ cm}^{-1}$.

Dye SD5 : The procedure for the Knoevenagel condensation was the same as for **SD1** using **28** (0.10 g, 0.09 mmol, 1 equiv.), cyanoacetic acid (0.08 g, 0.92 mmol, 10 equiv.), $CHCl_3$ (8 mL) and piperidine (0.18 mL, 1.83 mmol, 20 equiv.). The crude product was purified on silica gel column (CH_2Cl_2 /MeOH (95:5, v/v) to (8:2, v/v)), silica gel and fractions were also protected from the sunlight, to afford, after final wash with 1N aqueous HCl, **4** as a red powder (0.07 g, 0.06 mmol) in 62% yield. ¹H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 /MeOD (9:1, v/v)): $\delta = 8.47$ (s, 1H), 8.30–8.25 (m, 5H), 8.19 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8.8 Hz), 8.16 (d, 4H, ⁴J_{H-H} = 1.5 Hz), 8.09 (d,

Experimental part

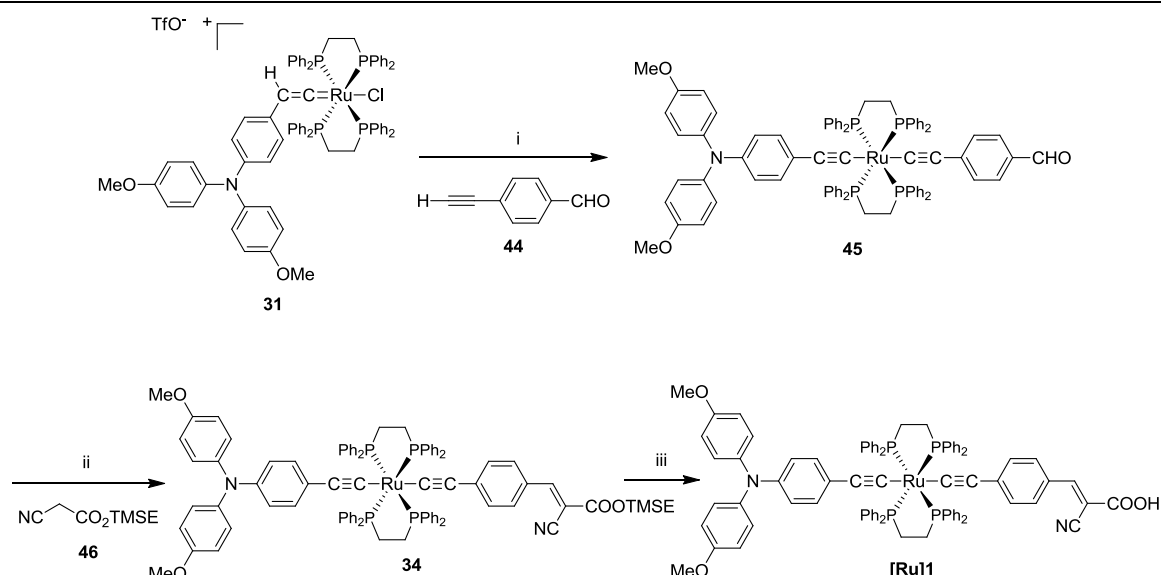
1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz), 7.92 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz), 7.75 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz), 7.72–7.68 (m, 2H), 7.62 (dd, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.0$ Hz), 7.47–7.41 (m, 6H), 7.37 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 4.0$ Hz), 7.34 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz), 1.42 (s, 36H). HR-MS ESI⁻ (m/z): 1156.4718 [M-H]⁻ (calcd. 1156.4663 for [C₇₇H₆₆N₅O₂S₂]⁻). FT-IR (KBr): $\nu_{\text{C-H}(t\text{Bu})} = 2958$ cm⁻¹, $\nu_{\text{C=N}} = 2218$ cm⁻¹, $\nu_{\text{C=O}} = 1692$ cm⁻¹.

1.3 Synthetic routes to the new dyes [Ru]1-6.



Scheme 3. Synthetic route to compound **31** : i) CH₂Cl₂.

Compound 31 : In a Schlenk tube under inert atmosphere, **29** (0.92 g, 0.85 mmol, 1 equiv.) and **30** (0.56 g, 1.70 mmol, 2 equiv.) were dissolved in dry CH₂Cl₂ (50 mL), the mixture was stirred at room temperature for 20 h. After removal of the solvent, the crude product was washed with freshly distilled Et₂O (40 mL) and pentane (2x40 mL) and then dissolved in a minimum amount of CH₂Cl₂. Pentane was added under stirring to the solution and a precipitate was formed. The solid was filtered and dried under vacuum to afford pure **31** as a dark yellowish-green powder (1.14 g, 0.81 mmol) in 95% yield. ³¹P NMR (121 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 39.93$ (s, P_(dpppe)). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.43$ –7.23 (m, 24H), 7.17–7.08 (m, 16H), 6.98–6.90 (m, 4H), 6.88–6.81 (m, 4H), 6.34 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz), 5.63 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz), 3.82–3.76 (m, 6H), 3.32–3.25 (m, 1H), 3.06–2.83 (m, 4H), 2.82–2.57 (m, 4H). ¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 360.0$ (quint., C_{q(Ru=C=)}), 157.4 (C_q), 156.5 (C_q), 147.4 (C_q), 140.9 (C_q), 139.7 (C_q), 134.5 (CH), 133.9 (CH), 133.0 (C_q), 131.7 (CH), 131.2 (CH), 129.1 (CH), 128.4 (CH), 126.8 (CH), 120.6 (CH), 116.6 (CH), 115.3 (CH), 109.7 (CH_(Ru=C=CH-)), 55.9 (CH_{3(OMe)}), 29.2 (m, CH_{2(dpppe)}). MS ESI⁺ (m/z): 1226.3 [M-HCl]⁺ (calcd. 1226.3 for [C₇₄H₆₆NO₂P₄Ru]⁺) (Perfect matching between experimental and theoretical isotopic patterns). FT-IR (KBr): $\nu_{\text{C=C}} = 1628$ –1603 cm⁻¹, $\nu_{\text{P-Ph}} = 1099$ cm⁻¹, $\nu_{\text{O-C(aryl)}} = 1241$ cm⁻¹, $\nu_{\text{O-C(methyl)}} = 1031$ cm⁻¹.



Scheme 4. Synthetic route to **[Ru]1** : i) NaPF₆, Et₃N, CH₂Cl₂ ; ii) piperidine, CHCl₃ ; iii) TBAF, THF.

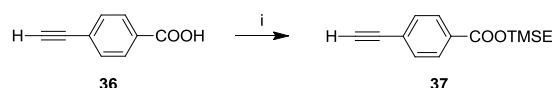
Compound 45 : To a solution of **31** (0.72 g, 0.51 mmol, 1 equiv.), **44** (0.13 g, 1.02 mmol, 2 equiv.) and NaPF₆ (0.17 g, 1.02 mmol, 2 equiv.) in dry CH₂Cl₂ (26 mL) and under inert atmosphere, distilled Et₃N (0.28 mL, 2.04 mmol, 4 equiv.) was added and the resulting suspension was stirred at room temperature for 24 h. The reaction mixture was washed with degassed water (3x30 mL) and then evaporated to dryness. The crude product was dissolved in degassed ethyl acetate and the solution was sonicated. A precipitate was formed that was collected by centrifugation and dried under vacuum to afford pure **45** as a yellow powder (0.39 g, 0.29 mmol) in 57% yield. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.86 (s, 1H), 7.67 (m, 8H), 7.60 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.3 Hz), 7.33 (m, 8H), 7.24–7.13 (m, 8H), 7.06–6.97 (m, 12H), 6.94 (t, 8H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz), 6.85 (d, 4H, ³J_{H-H} = 9.0 Hz), 6.75 (AB system, 4H), 6.70 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.3 Hz), 3.80 (s, 6H), 2.64 (m, 8H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃/CD₃OD (9:1, v/v)) δ = 192.0 (CH_(CHO)), 156.4 (C_q), 149.2 (C_q), 142.8 (quint., C_{q(Ru-C≡)}), 140.2 (C_q), 137.0 (C_q), 135.9 (m, C_{q(dppe)}), 135.4 (m, C_{q(dppe)}), 133.6 (quint., C_{q(Ru-C≡)}), 134.4, (CH), 134.0 (CH), 132.9 (CH), 130.7 (C_q), 130.3 (CH), 129.6 (CH), 128.1 (C_q), 129.1 (CH), 128.6 (CH), 127.3 (CH), 127.2 (CH), 127.0 (CH), 119.0 (CH), 116.3 (C_q), 114.9 (CH), 112.6 (C_q), 55.5 (CH_{3(OMe)}), 30.6 (m, CH_{2(dppe)}). (HR-MS ESI+ (m/z): 1355.3500 [M]⁺ (calcd. 1355.3422 for [C₈₃H₇₁NO₃P₄Ru]⁺ (Exact mass deduced from the most intense peak of the isotopic pattern). FT-IR (KBr): ν_{C≡C} = 2046 cm⁻¹, ν_{C=O} = 1687 cm⁻¹, ν_{C=C(Ph π-conj.)} = 1584 cm⁻¹, ν_{P-Ph} = 1096 cm⁻¹, ν_{O-C(aryl)} = 1240 cm⁻¹, ν_{O-C(methyl)} = 1033 cm⁻¹.

Compound 34 : To a solution of **45** (0.33 g, 0.24 mmol, 1 equiv.) and **46** (0.09 g, 0.48 mmol, 2 equiv.) in dry CHCl₃ (40 mL) and under inert atmosphere, piperidine (0.10 mL, 0.96 mmol, 4 equiv.) was added and the resulting suspension was refluxed for 60 h. The reaction mixture was washed with degassed water (3x20 mL) and then evaporated to dryness. The crude product was dissolved in a minimum amount of CH₂Cl₂ and pentane was added under stirring. A precipitate was formed that was collected by centrifugation, washed with pentane (2x40 mL) and dried under vacuum to afford pure **34** as a red powder (0.31 g, 0.20 mmol) in 85% yield. ³¹P NMR (243 MHz, CD₂Cl₂): δ = 52.85 (s, P_(dppe)). ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.13 (s, 1H), 7.80 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.4 Hz), 7.68 (m, 8H), 7.32 (m, 8H), 7.23–7.17 (m, 8H), 7.04 (d, 4H, ³J_{H-H} = 8.9 Hz), 7.02 (t, 8H, ³J_{H-H} = 7.7 Hz), 6.95 (t, 8H, ³J_{H-H} = 7.7 Hz), 6.86 (d, 4H, ³J_{H-H} = 8.9

Experimental part

Hz), 6.73 (AB system, 4H), 6.67 (d, 2H, $^3J_{H-H} = 8.4$ Hz), 4.41 (m, 2H), 3.80 (s, 6H), 2.64 (m, 8H), 1.16 (m, 2H), 0.12 (s, 9H). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 164.0$ ($\text{C}_q(\text{COOTMSE})$), 156.0 (C_q), 154.4 ($\text{CH}_{(\text{ethylenic})}$), 154.1 (quint., $\text{C}_q(\text{Ru-C}\equiv)$), 144.9 (C_q), 141.9 (C_q), 137.5 (m, $\text{C}_q(\text{dppe})$), 137.1 (m, $\text{C}_q(\text{dppe})$), 136.8 (C_q), 134.8 (CH), 134.3 (CH), 131.6 (CH), 130.9 (CH), 130.7 (CH), 129.3 (CH), 129.2 (CH), 127.53 (CH), 127.5 (CH), 126.4 (CH), 126.2 (C_q), 126.1 (quint., $\text{C}_q(\text{Ru-C}\equiv)$), 124.0 (C_q), 121.4 (CH), 120.6 ($\text{C}_q(\text{acrylic})$), 118.3 ($\text{C}_q(\text{Ru}\equiv\text{C-})$), 117.3 ($\text{C}_q(\text{Ru}\equiv\text{C-})$), 114.9 (CH), 98.2 ($\text{C}_q(\text{C}\equiv\text{N})$), 64.9 (CH_2), 55.9 ($\text{CH}_3(\text{OMe})$), 31.8 (m, $\text{CH}_2(\text{dppe})$), 17.7 (CH_2), -1.4 ($\text{CH}_3(\text{SiMe}_3)$). HR-MS ESI+ (m/z): 1545.4350 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (calcd. 1545.4086 for $[\text{C}_{91}\text{H}_{84}\text{N}_2\text{O}_4\text{NaSiP}_4\text{Ru}]^+$ (Exact mass deduced from the most intense peak of the isotopic pattern). FT-IR (KBr): $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2217$ cm^{-1} , $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2039$ cm^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1717$ cm^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{C}(\text{Ph } \pi\text{-conj.})} = 1568$ cm^{-1} , $\nu_{\text{O}-\text{C}(\text{aryl})} = 1240$ cm^{-1} , $\nu_{\text{C}-\text{O}(\text{ester})} = 1170$ cm^{-1} , $\nu_{\text{P}-\text{Ph}} = 1092$ cm^{-1} , $\nu_{\text{O}-\text{C}(\text{methyl})} = 1033$ cm^{-1} , $\nu_{\text{Si}-\text{C}} = 833$ cm^{-1} .

Dye [Ru]1 : To a solution of **34** (0.15 g, 0.10 mmol, 1 equiv.) in dry THF (16 mL) and under inert atmosphere, TBAF (1M in THF) (0.20 mL, 0.20 mmol, 2 equiv.) was added and the resulting suspension was stirred at room temperature overnight. After removal of the solvent the resulting solid was dissolved in CH_2Cl_2 (25 mL), degassed 1.7N aqueous citric acid (20 mL) solution was added and the mixture was stirred vigorously for 10 min. This procedure was repeated twice, the organic layer was washed with degassed water and the solvent was evaporated. The crude product was dissolved in a minimum amount of CH_2Cl_2 and pentane was added under stirring. A precipitate was formed that was collected by centrifugation, washed with pentane (2x40 mL) and dried under vacuum to afford pure **[Ru]1** as a red powder (0.12 g, 0.09 mmol) in 85% yield. ^{31}P NMR (162 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 52.16$ (s, $\text{P}_{(\text{dppe})}$). ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 8.23$ (AB system, 2H), 8.06 (s, 1H), 7.76 (d, 2H, $^3J_{H-H} = 8.4$ Hz), 7.64–7.57 (m, 8H), 7.41–7.33 (m, 8H), 7.26–7.18 (m, 8H), 7.04–6.89 (m, 24H), 6.73–6.65 (m, 4H), 3.78 (s, 6H), 2.72–2.62 (m, 8H). MS MALDI-TOF (m/z): 1422.2 $[\text{M}]^+$ (calcd. 1422.4 for $[\text{C}_{86}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{Ru}]^+$) (Perfect matching between experimental and theoretical isotopic patterns). FT-IR (KBr): $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2217$ cm^{-1} , $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2065$ cm^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1720$ cm^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{C}(\text{Ph } \pi\text{-conj.})} = 1586$ cm^{-1} , $\nu_{\text{C}-\text{O}} = 1173$ cm^{-1} , $\nu_{\text{P}-\text{Ph}} = 1096$ cm^{-1} .

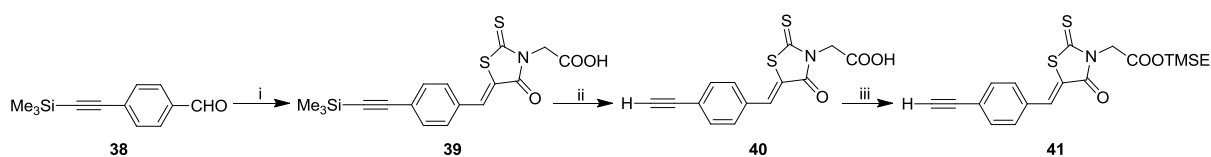


Scheme 5. Synthetic route to compound **37** : i) HBTU, DIPEA, 2-trimethylsilylethanol, DMF.

Compound 37 : To a solution of **36** (1.86 g, 12.74 mmol, 1 equiv.) and HBTU (5.80 g, 15.29 mmol, 1 equiv.) in anhydrous DMF (28 mL) and under inert atmosphere, DIPEA (11.1 mL, 63.70 mmol, 5 equiv.) and 2-trimethylsilylethanol (2.60 mL, 18.14 mmol, 1.4 equiv.) were added and the resulting suspension was stirred at room temperature overnight. The reaction mixture was diluted with CH_2Cl_2 (200mL), washed with saturated NH_4Cl aqueous solution (2 x 150 mL) and water (150 mL). The organic layers were combined, dried over MgSO_4 and evaporated to dryness. The crude product was purified on silica gel column (petroleum ether/ CH_2Cl_2 (7:3, v/v) to (6:4, v/v)) to afford **37** as a colorless oil (2.42 g, 9.82 mmol) in 77% yield. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.98$ (d, 2H, $^3J_{H-H} = 8.2$ Hz), 7.53 (d, 2H, $^3J_{H-H} = 8.2$ Hz), 4.41 (m, 2H), 3.22 (s, 1H), 1.13 (m, 2H), 0.08 (s, 9H). ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 166.16$

Experimental part

($C_{q(COOTMSE)}$), 132.15 (CH), 130.81 (C_q), 129.49 (CH), 126.68 (C_q), 82.99 (C_q), 80.04 ($CH_{(=C-H)}$), 63.60 (CH_2), 17.54 (CH_2), -1.33 ($CH_3(SiMe_3)$).



Scheme 6. Synthetic route to compound **41** : i) rhodanine-3-acetic acid, ammonium acetate, acetic acid ; ii) K_2CO_3 , MeOH ; iii) HBTU, DIPEA, 2-trimethylsilylethanol, DMF.

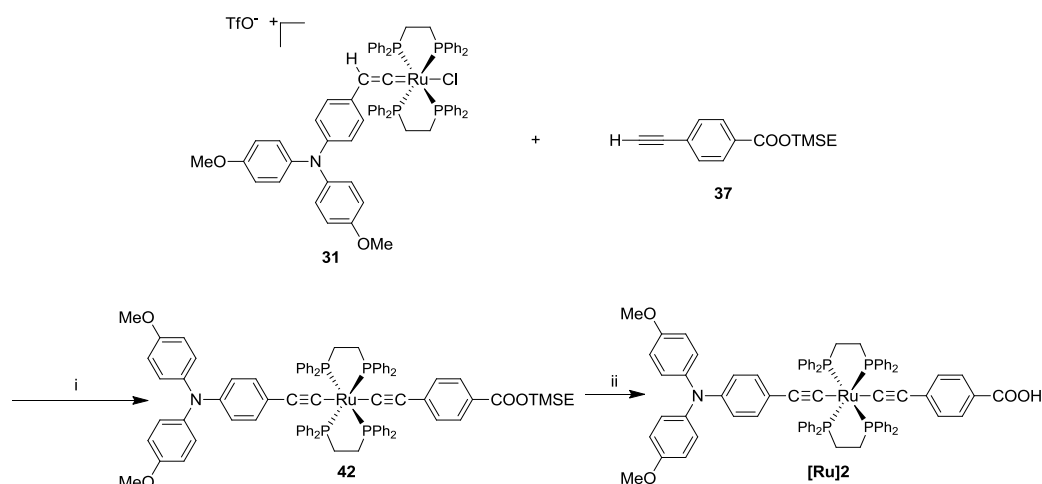
Compound 39 : In a Schlenk tube under inert atmosphere, **38** (1.00 g, 4.94 mmol, 1 equiv.), rhodanine-3-acetic acid (1.04 g, 5.44 mmol, 1.1 equiv.) and ammonium acetate (0.11 g, 1.48 mmol, 0.3 equiv.) were dissolved in acetic acid (20 mL) and the solution was stirred at 120°C for 3 h. The mixture was cooled to room temperature and a precipitate was formed that was collected by filtration. The solid was washed with water and dried under vacuum to afford **39** as a yellow powder (1.70 g, 4.53 mmol) in 92% yield. 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ = 13.47 (br. s, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.67 (d, 2H, $^3J_{H-H}$ = 8.5 Hz), 7.61 (d, 2H, $^3J_{H-H}$ = 8.5 Hz), 4.75 (s, 2H), 0.25 (s, 9H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ = 192.9 ($C_{q(C=S)}$), 167.2 ($C_{q(COOH)}$), 166.3 ($C_{q(C=O)}$), 133.1 (C_q), 132.7 (CH), 132.5 (CH), 130.9 (CH), 124.4 (C_q), 122.9 (C_q), 104.4 (C_q), 97.9 (C_q), 45.0 (CH_2), -0.2 ($CH_3(SiMe_3)$). HR-MS ESI- (m/z): 374.0339 [$M-H$] $^-$ (calcd. 374.0346 for [$C_{17}H_{16}NO_3Si_2$]). FT-IR (KBr): $\nu_{C=C}$ = 2152 cm^{-1} , $\nu_{C=O(acid)}$ = 1734 cm^{-1} , $\nu_{C=O(amide)}$ = 1716 cm^{-1} , ν_{Si-C} = 862-844 cm^{-1} .

Compound 40 : To a solution of **39** (1.65 g, 4.39 mmol, 1 equiv.) in dry MeOH (130 mL) and under inert atmosphere, K_2CO_3 (0.91 g, 6.59 mmol, 1.5 equiv.) was added and the resulting suspension was stirred at room temperature overnight. The reaction mixture was poured into 3N aqueous HCl (300 mL) at 0°C. A precipitate was formed that was collected by filtration, washed with water and dried under vacuum to afford **40** as an orange powder (1.08 g, 3.56 mmol) in 81% yield. 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ = 13.47 (br. s, 1H), 7.91 (s, 1H), 7.70 (d, 2H, $^3J_{H-H}$ = 8.4 Hz), 7.65 (d, 2H, $^3J_{H-H}$ = 8.4 Hz), 4.75 (s, 2H), 4.48 (s, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ = 193.0 ($C_{q(C=S)}$), 167.2 ($C_{q(COOH)}$), 166.3 ($C_{q(C=O)}$), 133.1 (C_q), 132.7 (CH), 132.6 (CH), 130.9 (CH), 124.1 (C_q), 122.9 (C_q), 84.0 ($CH_{(=C-H)}$), 82.9 (C_q), 45.0 (CH_2). FT-IR (KBr): ν_{C-H} = 3257 cm^{-1} , $\nu_{C=C}$ = 2105 cm^{-1} , $\nu_{C=O(acid)}$ = 1726 cm^{-1} , $\nu_{C=O(amide)}$ = 1711 cm^{-1} .

Compound 41 : The procedure for the protection of the carboxylic acid group was the same as for **37** using **40** (0.50 g, 1.65 mmol, 1 equiv.), HBTU (0.75 g, 1.98 mmol, 1.2 equiv.), anhydrous DMF (20 mL), DIPEA (1.44 mL, 8.24 mmol, 5 equiv.) and 2-trimethylsilylethanol (0.35 mL, 2.47 mmol, 1.5 equiv.). The crude product was purified on silica gel column (petroleum ether/ CH_2Cl_2 (7:3, v/v) to (1:1, v/v)) to afford **41** as a yellow powder (0.34 g, 0.84 mmol) in 51% yield. 1H NMR (200 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.74 (s, 1H), 7.60 (d, 2H, $^3J_{H-H}$ = 8.4 Hz), 7.49 (d, 2H, $^3J_{H-H}$ = 8.4 Hz), 4.82 (s, 2H), 4.27 (m, 2H), 3.34 (s, 1H), 1.03 (m, 2H), 0.05 (s, 9H). ^{13}C NMR (50 MHz, CD_2Cl_2): δ = 193.3 ($C_{q(C=S)}$), 167.3 ($C_{q(COOTMSE)}$), 166.3 ($C_{q(C=O)}$), 133.9 (C_q), 133.3 (CH), 132.9 (CH), 130.9 (CH), 124.9 (C_q), 124.1 (C_q), 83.1 ($CH_{(=C-H)}$), 80.7 (C_q), 64.9 ($CH_2(TMSE)$), 45.4 (CH_2), 17.6 ($CH_2(TMSE)$), -1.5 ($CH_3(SiMe_3)$). HR-MS ESI+ (m/z): 426.0641 [$M+Na$] $^+$

Experimental part

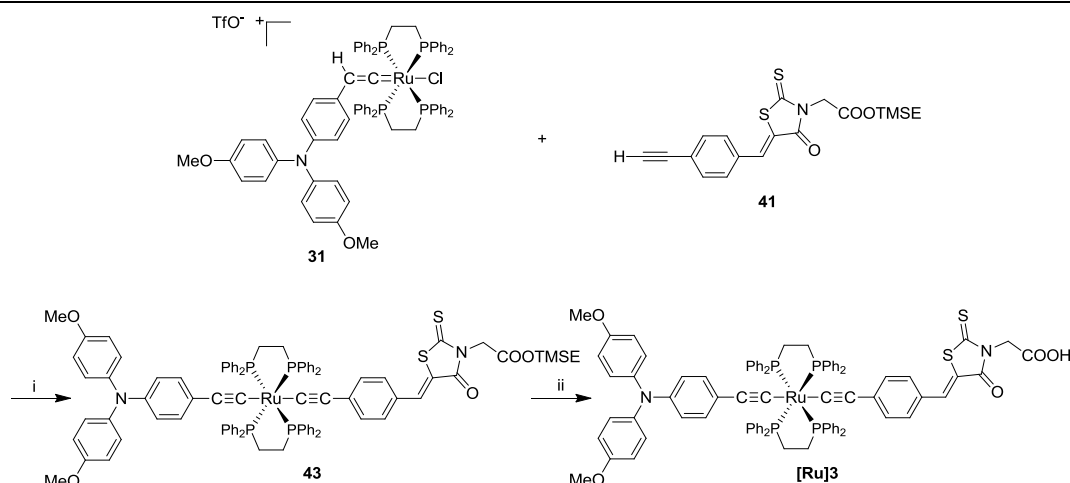
(calcd. 426.0624 for $[C_{19}H_{21}NO_3NaSiS_2]^+$). FT-IR (KBr): $\nu_{C-H} = 3258\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=C} = 2103\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=O(ester)} = 1736\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=O(amide)} = 1713\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{Si-C} = 860\text{--}836\text{ cm}^{-1}$.



Scheme 7. Synthetic route to **[Ru]2** : i) $NaPF_6$, Et_3N , CH_2Cl_2 ; ii) TBAF, THF.

Compound 42 : The procedure for the diacetylide formation was the same as for **45** using **31** (0.28 g, 0.20 mmol, 1 equiv.), **37** (0.10 g, 0.40 mmol, 2 equiv.), $NaPF_6$ (0.07 g, 0.40 mmol, 2 equiv.), dry CH_2Cl_2 (20 mL) and distilled Et_3N (0.11 mL, 0.80 mmol, 4 equiv.). The crude product was dissolved in a minimum amount of CH_2Cl_2 and pentane was added under stirring. A precipitate was formed that was collected by centrifugation, washed with pentane (2x40 mL) and dried under vacuum to afford pure **42** as a pale yellow powder (0.21 g, 0.14 mmol) in 70% yield. ^{31}P NMR (243 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 52.99$ (s, $P_{(dpppe)}$). 1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.75$ (d, 2H, $^3J_{H-H} = 8.5$ Hz), 7.65 (m, 8H), 7.35 (m, 8H), 7.22–7.14 (m, 8H), 7.04 (d, 4H, $^3J_{H-H} = 9.0$ Hz), 7.00 (t, 8H, $^3J_{H-H} = 7.7$ Hz), 6.93 (t, 8H, $^3J_{H-H} = 7.7$ Hz), 6.84 (d, 4H, $^3J_{H-H} = 9.0$ Hz), 6.75 (d, 2H, $^3J_{H-H} = 8.9$ Hz), 6.72 (d, 2H, $^3J_{H-H} = 8.9$ Hz), 6.67 (d, 2H, $^3J_{H-H} = 8.4$ Hz), 4.38 (m, 2H), 3.79 (s, 6H), 2.64 (m, 8H), 1.14 (m, 2H), 0.11 (s, 9H). MS MALDI-TOF (m/z): 1471.9 $[M]^+$ (calcd. 1471.4 for $[C_{88}H_{83}NO_4P_4RuSi]^+$) (Perfect matching between experimental and theoretical isotopic patterns). FT-IR (KBr): $\nu_{C=C} = 2054\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=O} = 1706\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=C(Ph\ \pi-conj.)} = 1595\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{O-C(aryl)} = 1242\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=O(ester)} = 1169\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{P-Ph} = 1095\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{O-C(methyl)} = 1033\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{Si-C} = 834\text{ cm}^{-1}$.

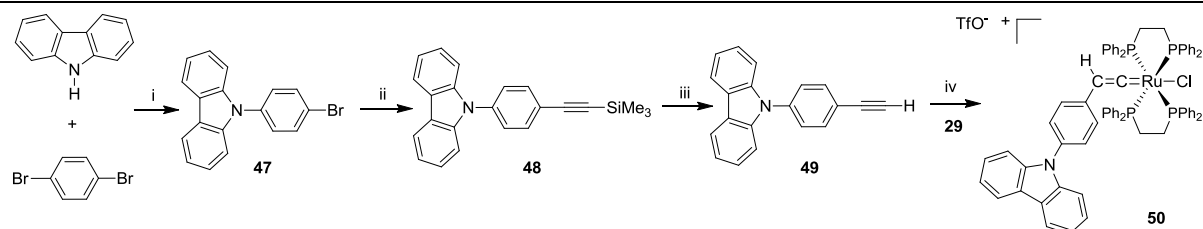
Dye [Ru]2 : The procedure for the deprotection of the carboxylic acid group was the same as for **[Ru]1** using **42** (0.09 g, 0.06 mmol, 1 equiv.), dry THF (16 mL) and TBAF (1M in THF) (0.12x mL, 0.12 mmol, 2 equiv.). The crude product was dissolved in a minimum amount of CH_2Cl_2 and pentane was added under stirring. A precipitate was formed that was collected by centrifugation, washed with pentane (2x40 mL) and dried under vacuum to afford pure **[Ru]2** as a pale yellow powder (0.08 g, 0.06 mmol) in 96% yield. ^{31}P NMR (162 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 52.21$ (s, $P_{(dpppe)}$). 1H NMR (400 MHz, DMSO): $\delta = 7.69$ (d, 2H, $^3J_{H-H} = 8.3$ Hz), 7.63–7.55 (m, 8H), 7.43–7.33 (m, 10H), 7.24–7.15 (m, 8H), 7.03–6.88 (m, 24H), 6.73–6.65 (m, 4H), 3.77 (s, 6H), 2.72–2.59 (m, 8H). MS MALDI-TOF (m/z): 1370.9 $[M]^+$ (calcd. 1371.3 for $[C_{83}H_{71}NO_4P_4Ru]^+$) (Perfect matching between experimental and theoretical isotopic patterns). FT-IR (KBr): $\nu_{C=C} = 2055\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=O} = 1722\text{ cm}^{-1}$.



Scheme 8. Synthetic route to **[Ru]3** : i) NaPF₆, Et₃N, CH₂Cl₂ ; ii) TBAF, THF.

Compound 43 : The procedure for the diacetylide formation was the same as for **45** using **31** (0.50 g, 0.35 mmol, 1 equiv.), **41** (0.16 g, 0.39 mmol, 1.1 equiv.), NaPF₆ (0.12 g, 0.71 mmol, 2 equiv.), dry CH₂Cl₂ (50 mL) and distilled Et₃N (0.15 mL, 1.06 mmol, 3 equiv.). The crude product was dissolved in a minimum amount of CH₂Cl₂ and pentane was added under stirring. A precipitate was formed that was collected by centrifugation, washed with pentane (2x40 mL) and dried under vacuum to afford pure **43** as a purple powder (0.34 g, 0.21 mmol) in 59% yield. ³¹P NMR (121 MHz, CD₂Cl₂): δ = 52.91 (s, P(*dpppe*)). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.74 (s, 1H), 7.72–7.61 (m, 8H), 7.36–7.28 (m, 10H), 7.24–7.15 (m, 8H), 7.05–6.92 (m, 20H), 6.85 (d, 4H, ³J_{H-H} = 9.0 Hz), 6.77–6.65 (m, 6H), 4.84 (s, 2H), 4.28 (m, 2H), 3.80 (s, 6H), 1.04 (m, 2H), 0.06 (s, 9H). HR-MS ESI+ (m/z): 1651.3918 [M+Na]⁺ (calcd. 1651.3633 for [C₉₃H₈₆N₂O₅NaSiP₄S₂Ru]⁺ (Exact mass deduced from the most intense peak of the isotopic pattern). FT-IR (KBr): ν_{C≡C} = 2039 cm⁻¹, ν_{C=O(ester)} = 1749 cm⁻¹, ν_{C=O(amide)} = 1711 cm⁻¹, ν_{C=C(Ph π-conj.)} = 1568 cm⁻¹, ν_{O-C(aryl)} = 1240 cm⁻¹, ν_{C-O(ester)} = 1173 cm⁻¹, ν_{P-Ph} = 1098 cm⁻¹, ν_{O-C(methyl)} = 1033 cm⁻¹, ν_{Si-C} = 831 cm⁻¹.

Dye [Ru]3 : The procedure for the deprotection of the carboxylic acid group was the same as for **[Ru]1** using **43** (0.15 g, 0.09 mmol, 1 equiv.), dry THF (15 mL) and TBAF (1M in THF) (0.18 mL, 0.18 mmol, 2 equiv.). The crude product was dissolved in a minimum amount of CH₂Cl₂ and pentane was added under stirring. A precipitate was formed that was collected by centrifugation, washed with pentane (2x40 mL) and dried under vacuum to afford pure **[Ru]3** as a purple powder (0.09 g, 0.06 mmol) in 67% yield. ³¹P NMR (162 MHz, DMSO-d₆): δ = 51.73 (s, P(*dpppe*)). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.77 (s, 1H), 7.63–7.53 (m, 8H), 7.42 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.4 Hz), 7.38–7.28 (m, 8H), 7.27–7.16 (m, 8H), 7.04–6.88 (m, 24H), 6.77–6.63 (m, 6H), 4.76 (s, 2H), 3.77 (s, 6H), 2.73–2.57 (m, 8H). MS MALDI-TOF (m/z): 1528.0 [M]⁺ (calcd. 1528.3 for [C₈₈H₇₄N₂O₅P₄RuS₂]⁺) (Perfect matching between experimental and theoretical isotopic patterns). FT-IR (KBr): ν_{C≡C} = 2044 cm⁻¹, ν_{C=O(acid) & C=O(amide)} = 1712 cm⁻¹, ν_{C=C(Ph π-conj.)} = 1567 cm⁻¹, ν_{O-C(aryl)} = 1239 cm⁻¹, ν_{C-O(acid)} = 1173 cm⁻¹, ν_{P-Ph} = 1098 cm⁻¹, ν_{O-C(methyl)} = 1035 cm⁻¹.



Scheme 9. Synthetic route to compound **50** : i) Cu_2O , *DMAc* ; ii) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , Et_3N , trimethylsilyl acetylene, *THF* ; iii) K_2CO_3 , *MeOH* ; iv) CH_2Cl_2 .

N-(4-bromophenyl)-carbazole (47) : Carbazole (9.50 g, 56.81 mmol, 1 equiv.), 1,4-dibromobenzene (20.10 g, 85.22 mmol, 1.5 equiv.), Cu_2O (16.26 g, 113.63 mmol, 2 equiv.) and *DMAc* (170 mL) were added sequentially to a Schlenk tube under nitrogen and heated at 180 °C for 48 h. Then the mixture was cooled to room temperature and filtered. The filtrate was poured into water (500 mL) and the mixture was extracted with Et_2O . The organic layers were combined, washed with 1.5N aqueous HCl, dried over MgSO_4 and evaporated to dryness. The crude product was filtered through silica gel column (petroleum ether/toluene (9:1, v/v)), the fractions containing the product were evaporated to dryness, dissolved in hot toluene (8 mL) and an excess of pentane was added to the solution. A precipitate was formed that was collected by filtration and dried under vacuum to afford pure **47** as a white powder (5.54 g, 17.19 mmol) in 30% yield. ^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 8.25 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz), 7.86 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz), 7.61 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz), 7.48-7.37 (m, 4H), 7.30 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz). ^{13}C NMR (50 MHz, CD_2Cl_2): δ = 141.0 (C_q), 137.2 (C_q), 133.5 (CH), 129.1 (CH), 126.5 (CH), 123.9 (C_q), 121.2 (C_q), 120.7 (CH), 120.6 (CH), 110.0 (CH). HR-MS ESI+ (m/z): 322.0223 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (calcd. 322.0225 for [$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NBr}$] $^+$).

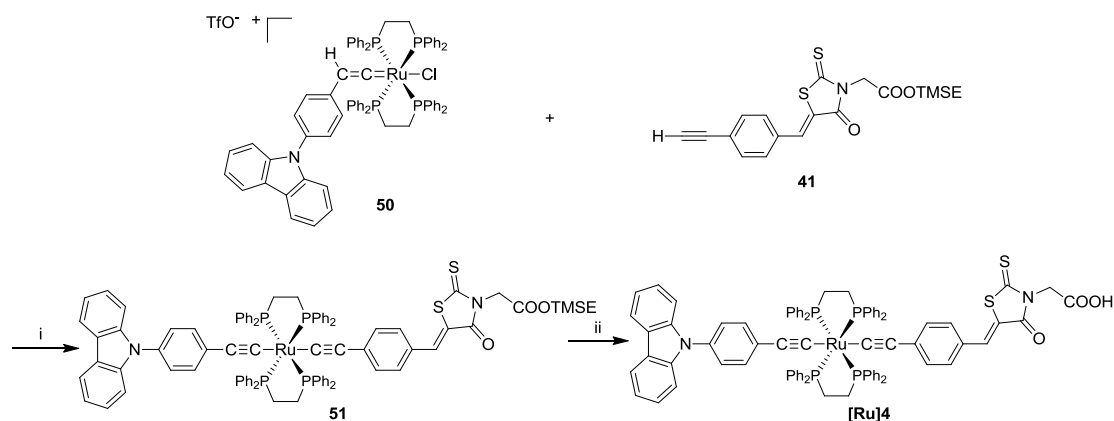
N-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)-carbazole (48) : To a solution of **47** (2.00 g, 6.21 mmol, 1 equiv.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (218 mg, 310 μmol , 5%) and CuI (30 mg, 155 μmol , 2.5%) in dry *THF* (25 mL) and under inert atmosphere, distilled Et_3N (25 mL) and trimethylsilyl acetylene (1.06 mL, 7.45 mmol, 1.2 equiv.) were added. The resulting suspension was stirred for 48 h at 50°C. After removal of the solvent, the resulting black solid was dissolved in CH_2Cl_2 and filtered through a short silica gel column (pure CH_2Cl_2). The crude product was purified on silica gel column (pentane/ethyl acetate (99.5:0.5, v/v) to (98:2, v/v)). Recrystallisation in pentane afforded **48** as a white powder (1.32 g, 3.89 mmol) in 63% yield. ^1H NMR (200 MHz, DMSO-d_6): δ = 8.25 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz), 7.74 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz), 7.64 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz), 7.51-7.37 (m, 4H), 7.31 (m, 2H), 0.28 (s, 9H). ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ = 140.7 (C_q), 137.9 (C_q), 133.6 (CH), 126.8 (CH), 126.2 (CH), 123.7 (C_q), 122.3 (C_q), 120.5 (CH), 120.4 (CH), 109.8 (CH), 104.4 (C_q), 95.5 (C_q), 0.1 ($\text{CH}_3(\text{SiMe}_3)$). HR-MS ESI+ (m/z): 446.0485 [$\text{M}+\text{Ag}$] $^+$ (calcd. 446.0488 for [$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NSiAg}$] $^+$). FT-IR (KBr): $\nu_{\text{C=C}} = 2159$ cm^{-1} , $\nu_{\text{Si-C}} = 865\text{-}843$ cm^{-1} .

N-(4-ethynylphenyl)-carbazole (49) : To a solution of **48** (1.32 g, 3.89 mmol, 1 equiv.) in dry *MeOH* (25 mL) and under inert atmosphere, K_2CO_3 (0.05 g, 0.39 mmol, 0.1 equiv.) was added and the resulting suspension was stirred for 20 h at room temperature. The reaction mixture was then poured into water (300 mL) and extracted with Et_2O . The organic layers were combined, washed with brine, dried over MgSO_4 and evaporated to dryness. The crude product was dissolved in hot pentane, the solution was sonicated and simultaneously cooled

Experimental part

to room temperature. A white precipitate was formed that was collected by filtration and dried under vacuum to afford pure **49** as a white powder (0.69 g, 2.57 mmol) in 66% yield. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.17 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz), 7.76 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$ Hz), 7.58 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$ Hz), 7.49-7.41 (m, 4H), 7.33 (m, 2H), 3.26 (s, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): δ = 140.9 (C_q), 138.5 (C_q), 134.1 (CH), 127.2 (CH), 126.5 (CH), 123.9 (C_q), 121.4 (C_q), 120.7 (CH), 120.7 (CH), 110.1 (CH), 83.2 (C_q), 78.4 ($\text{CH}_{(\equiv\text{C-H})}$). HR-MS ESI+ (m/z): 268.1114 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (calcd. 268.1120 for [$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}$] $^+$). FT-IR (KBr): $\nu_{\text{C-H}} = 3262$ cm^{-1} .

Compound 50 : The procedure for the vinylidene formation was the same as for **31** using **29** (1.32 g, 1.22 mmol, 1 equiv.), **49** (0.65 g, 2.43 mmol, 2 equiv.) and dry CH_2Cl_2 (70 mL). Compound **50** was obtained without further purification as a dark yellowish-green powder (1.54 g, 1.14 mmol) in 94% yield. ^{31}P NMR (243 MHz, CD_2Cl_2): δ = 37.67 (s, $\text{P}_{(\text{dppe})}$). ^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.13 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz), 7.44 (m, 2H), 7.41-7.31 (m, 24H), 7.29 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz), 7.27 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz), 7.20-7.13 (m, 16H), 6.88 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$ Hz), 5.90 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$ Hz), 3.92 (m, 1H), 3.01 (m, 4H), 2.86 (m, 4H). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 356.3 (quint., $\text{C}_q(\text{Ru}=\text{C}=\text{C})$), 141.0 (C_q), 135.3 (C_q), 134.5 (CH), 133.8 (CH), 132.2 (m, $\text{C}_q(\text{dppe})$), 131.9 (m, $\text{C}_q(\text{dppe})$), 131.8 (CH), 131.3 (CH), 129.2 (CH), 128.7 (CH), 128.5 (CH), 126.7 (CH), 126.3 (CH), 125.7 (C_q), 123.6 (C_q), 120.7 (CH), 120.4 (CH), 109.9 (CH), 109.5 ($\text{CH}_{(\text{Ru}=\text{C}=\text{CH-})}$), 29.3 (m, $\text{CH}_2(\text{dppe})$). HR-MS FD+ (m/z): 1193.24961 [$\text{M}-\text{H}$] $^+$ (calcd. 1193.24408 for [$\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{ClNP}_4\text{Ru}$] $^+$). FT-IR (KBr): $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1635\text{-}1623$ cm^{-1} , $\nu_{\text{P-Ph}} = 1095$ cm^{-1} .



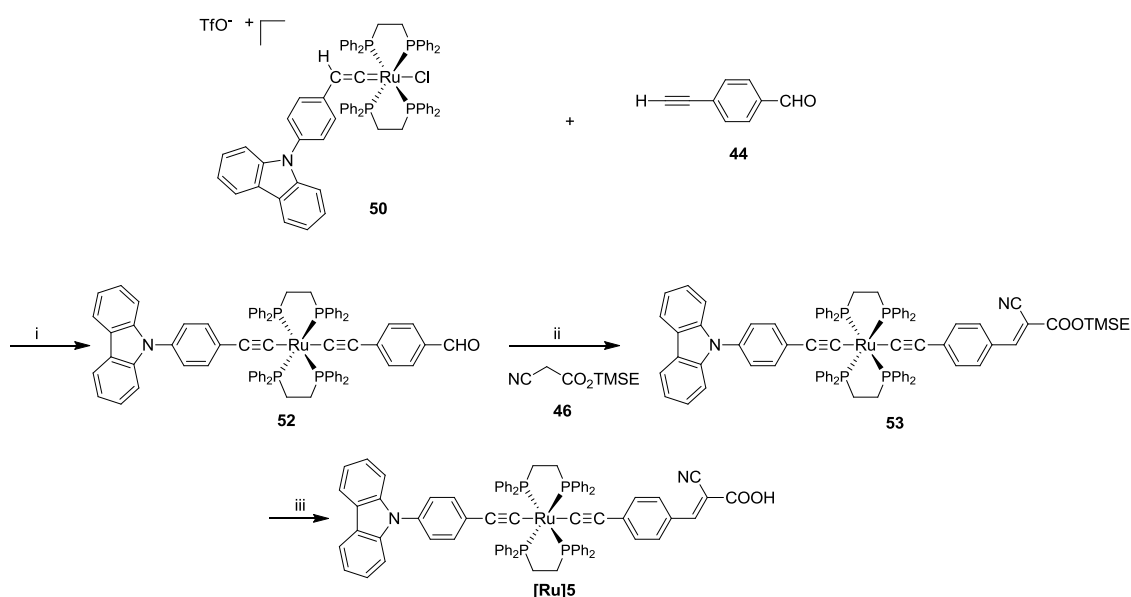
Scheme 10. Synthetic route to **[Ru]4** : i) NaPF_6 , Et_3N , CH_2Cl_2 ; ii) TBAF, THF.

Compound 51 : The procedure for the diacetylide formation was the same as for **45** using **50** (0.15 g, 0.11 mmol, 1 equiv.), **41** (0.05 g, 0.12 mmol, 1.1 equiv.), NaPF_6 (0.04 g, 0.22 mmol, 2 equiv.), dry CH_2Cl_2 (17 mL) and distilled Et_3N (0.05 mL, 3.33 mmol, 3 equiv.). The crude product was dissolved in a minimum amount of CH_2Cl_2 and pentane was added under stirring. A precipitate was formed that was collected by centrifugation, washed with pentane (2x40 mL) and dried under vacuum to afford pure **51** as a purple powder (0.14 g, 0.09 mmol) in 80% yield. ^{31}P NMR (121 MHz, CD_2Cl_2): δ = 52.91 (s, $\text{P}_{(\text{dppe})}$). ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.17 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz), 7.76 (s, 1H), 7.66 (m, 8H), 7.51-7.18 (m, 26H), 7.12-6.91 (m, 18H), 6.75 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$ Hz), 4.85 (s, 2H), 4.28 (m, 2H), 2.69 (m, 8H), 1.05 (m, 2H), 0.07 (s, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): δ = 193.8 ($\text{C}_q(\text{C}=\text{S})$), 167.6 ($\text{C}_q(\text{COOTMSE})$), 166.6 ($\text{C}_q(\text{C}=\text{O})$), 150.0 (quint., $\text{C}_q(\text{Ru}-\text{C}\equiv)$), 141.5 (C_q), 137.4 (m, $\text{C}_q(\text{dppe})$), 137.1 (m, $\text{C}_q(\text{dppe})$), 135.0 (CH), 134.7 (CH),

Experimental part

134.4 (CH), 133.3 (quint., $C_{q(Ru-C\equiv)}$), 132.9 (C_q), 131.4 (CH), 131.2 (CH), 131.2 (CH), 130.0 (C_q), 129.4 (CH), 129.3 (C_q), 129.3 (CH), 127.8 (C_q), 127.6 (CH), 127.6 (CH), 126.6 (CH), 126.2 (CH), 123.6 (C_q), 120.6 (CH), 120.2 (C_q), 120.0 (CH), 118.8 (C_q), 117.8 (C_q), 110.3 (CH), 64.8 ($CH_{2(TMSE)}$), 45.4 (CH_2), 31.8 (m, $CH_{2(dppe)}$), 17.6 ($CH_{2(TMSE)}$), -1.5 ($CH_3(SiMe_3)$). MS ESI+ (m/z): 1589.4 [$M+Na$]⁺ (calcd. 1589.3 for [$C_{91}H_{80}N_2O_3P_4RuS_2SiNa$]⁺). FT-IR (KBr): $\nu_{C\equiv C} = 2046\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=O(ester)} = 1750\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=O(amide)} = 1709\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=C(Ph\ \pi-conj.)} = 1568\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C-O(ester)} = 1173\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{P-Ph} = 1098\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{Si-C} = 833\text{ cm}^{-1}$.

Dye [Ru]4 : The procedure for the deprotection of the carboxylic acid group was the same as for [Ru]1 using **51** (0.1 g, 0.06 mmol, 1 equiv.), dry THF (10 mL) and TBAF (1M in THF) (0.13 mL, 0.13 mmol, 2 equiv.). The crude product was dissolved in a minimum amount of CH_2Cl_2 and pentane was added under stirring. A precipitate was formed that was collected by centrifugation, washed with pentane (2x40 mL) and dried under vacuum to afford pure [Ru]4 as a purple powder (0.07 g, 0.05 mmol) in 75% yield. ³¹P NMR (162 MHz, THF-d8): $\delta = 53.36$ (s, P(*dppe*)). ¹H NMR (600 MHz, THF-d8): $\delta = 8.14$ (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.8 Hz), 7.75–7.67 (m, 9H), 7.48–7.43 (m, 10H), 7.40–7.34 (m, 6H), 7.25–7.16 (m, 10H), 7.09 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.1 Hz), 7.04 (t, 8H, ³J_{H-H} = 7.5 Hz), 6.97 (t, 8H, ³J_{H-H} = 7.5 Hz), 6.80 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.1 Hz), 4.82 (s, 2H), 2.78–2.67 (m, 8H). ¹³C NMR (151 MHz, THF-d8): $\delta = 193.8$ ($C_{q(C=S)}$), 167.5 ($C_{q(COOH)}$), 167.3 ($C_{q(C=O)}$), 148.9 (quint., $C_{q(Ru-C\equiv)}$), 141.8 (C_q), 137.9 (m, $C_{q(dppe)}$), 137.6 (m, $C_{q(dppe)}$), 135.1 (CH), 134.8 (CH), 134.5 (C_q), 134.2 (CH), 133.6 (quint., $C_{q(Ru-C\equiv)}$), 133.4 (C_q), 131.8 (CH), 131.6 (CH), 131.3 (CH), 130.5 (C_q), 129.5 (CH), 129.4 (CH), 128.5 (C_q), 127.8 (CH), 127.8 (CH), 126.7 (CH), 126.3 (CH), 124.1 (C_q), 123.1 (C_q), 120.7 (CH), 120.2 (CH), 119.4 (C_q), 118.1 (C_q), 110.5 (CH), 45.1 (CH_2), 32.1 (m, $CH_{2(dppe)}$). MS MALDI-TOF (m/z): 1431.1 [$M-C_2H_2O_2+Na$]⁺ (calcd. 1431.3 for [$C_{84}H_{66}N_2NaOP_4RuS_2$]⁺) (Perfect matching between experimental and theoretical isotopic patterns). FT-IR (KBr): $\nu_{C\equiv C} = 2044\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=O(acid)} \& C=O(amide) = 1710\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=C(Ph\ \pi-conj.)} = 1567\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C-O(acid)} = 1173\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{P-Ph} = 1097\text{ cm}^{-1}$.



Scheme 11. Synthetic route to [Ru]5 : i) $NaPF_6$, Et_3N , CH_2Cl_2 ; ii) piperidine, $CHCl_3$; iii) TBAF, THF.

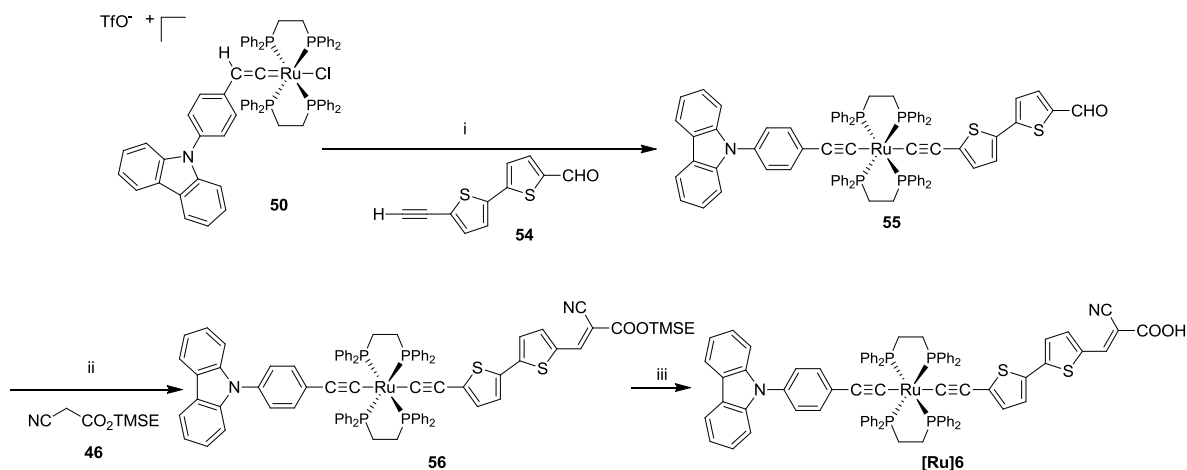
Compound 52 : The procedure for the diacetylide formation was the same as for **45** using **50** (0.70 g, 0.52 mmol, 1 equiv.), **44** (0.08 g, 0.59 mmol, 1.1 equiv.), NaPF₆ (0.18 g, 1.04 mmol, 2 equiv.), dry CH₂Cl₂ (75 mL) and distilled Et₃N (0.22 mL, 1.56 mmol, 3 equiv.). The crude product was dissolved in a minimum amount of CH₂Cl₂ and pentane was added under stirring. A precipitate was formed that was collected by centrifugation, washed with pentane (2x40 mL) and dried under vacuum to afford pure **52** as a yellow powder (0.55 g, 0.43 mmol) in 83% yield. ³¹P NMR (243 MHz, CD₂Cl₂): δ = 52.98 (s, P_(dpppe)). ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.90 (s, 1H), 8.18 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz), 7.70-7.66 (m, 8H), 7.65 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.1 Hz), 7.50 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz), 7.47 (t, 2H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz), 7.45-7.41 (m, 8H), 7.36 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.4 Hz), 7.31 (t, 2H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz), 7.26 (t, 4H, ³J_{H-H} = 7.5 Hz), 7.22 (t, 4H, ³J_{H-H} = 7.5 Hz), 7.08 (t, 8H, ³J_{H-H} = 7.5 Hz), 7.05 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.4 Hz), 6.99 (t, 8H, ³J_{H-H} = 7.5 Hz), 6.79 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.1 Hz), 2.71 (m, 8H). ¹³C NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ = 191.5 (CH_(CHO)), 148.1 (quint., C_{q(Ru-C≡)}), 141.5 (C_q), 137.4 (m, C_{q(dpppe)}), 137.2 (C_q), 137.1 (m, C_{q(dpppe)}), 134.7 (CH), 134.4 (CH), 133.3 (quint., C_{q(Ru-C≡)}), 132.9 (C_q), 131.6 (C_q), 131.4 (CH), 130.6 (CH), 130.1 (C_q), 129.6 (CH), 129.4 (CH), 129.2 (CH), 127.6 (CH), 127.5 (CH), 126.6 (CH), 126.2 (CH), 123.6 (C_q), 120.6 (CH), 120.1 (CH), 118.9 (C_{q(Ru-≡C-)}), 117.5 (C_{q(Ru-≡C-)}), 110.3 (CH), 31.8 (m, CH_{2(dpppe)}). HR-MS ESI+ (m/z): 1316.2966 [M+Na]⁺ (calcd. 1316.2952 for [C₈₁H₆₅NONaP₄Ru]⁺ (Exact mass deduced from the most intense peak of the isotopic pattern). FT-IR (KBr): ν_{C≡C} = 2045 cm⁻¹, ν_{C=O} = 1684 cm⁻¹, ν_{C=C(Ph π-conj.)} = 1585 cm⁻¹, ν_{P-Ph} = 1096 cm⁻¹.

Compound 53 : The procedure for the Knoevenagel condensation was the same as for **34** using **52** (0.25 g, 0.19 mmol, 1 equiv.), **46** (0.07 g, 0.38 mmol, 2 equiv.), dry CHCl₃ (33 mL) and piperidine (0.08 mL, 0.76 mmol, 4 equiv.). The crude product was dissolved in a minimum amount of CH₂Cl₂ and pentane was added under stirring. A precipitate was formed that was collected by centrifugation, washed with pentane (2x40 mL) and dried under vacuum to afford pure **53** as a red powder (0.23 g, 0.16 mmol) in 84% yield. ³¹P NMR (243 MHz, CD₂Cl₂): δ = 52.92 (s, P_(dpppe)). ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.20-8.14 (m, 3H), 7.83 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.4 Hz), 7.67 (m, 8H), 7.51-7.44 (m, 4H), 7.41 (m, 8H), 7.36 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.3 Hz), 7.30 (t, 2H, ³J_{H-H} = 7.2 Hz), 7.26 (t, 4H, ³J_{H-H} = 7.5 Hz), 7.22 (t, 4H, ³J_{H-H} = 7.5 Hz), 7.07 (t, 8H, ³J_{H-H} = 7.5 Hz), 7.05 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.4 Hz), 6.99 (t, 8H, ³J_{H-H} = 7.5 Hz), 6.74 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.3 Hz), 4.42 (m, 2H), 2.70 (m, 8H), 1.17 (m, 2H), 0.13 (s, 9H). ¹³C NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ = 164.0 (C_{q(COOTMSE)}), 154.4 (CH_(ethylenic)), 152.7 (quint., C_{q(Ru-C≡)}), 141.5 (C_q), 137.3 (m, C_{q(dpppe)}), 137.0 (m, C_{q(dpppe)}), 136.7 (C_q), 134.7 (CH), 134.4 (CH), 133.0 (quint., C_{q(Ru-C≡)}), 132.9 (C_q), 131.6 (CH), 131.4 (CH), 130.9 (CH), 130.0 (C_q), 129.4 (CH), 127.6 (CH), 127.6 (CH), 126.6 (CH), 126.4 (C_q), 126.2 (CH), 123.6 (C_q), 120.8 (C_{q(acrylic)}), 120.6 (CH), 120.1 (CH), 117.9 (C_{q(Ru-≡C-)}), 117.3 (C_{q(Ru-≡C-)}), 110.3 (CH), 98.5 (C_{q(C≡N)}), 65.0 (CH₂), 31.8 (m, CH_{2(dpppe)}), 17.7 (CH₂), -1.4 (CH_{3(SiMe3)}). HR-MS ESI+ (m/z): 1483.3866 [M+Na]⁺ (calcd. 1483.3718 for [C₈₉H₇₈N₂O₂NaSiP₄Ru]⁺ (Exact mass deduced from the most intense peak of the isotopic pattern). FT-IR (KBr): ν_{C≡N} = 2218 cm⁻¹, ν_{C≡C} = 2043 cm⁻¹, ν_{C=O} = 1717 cm⁻¹, ν_{C=C(Ph π-conj.)} = 1569 cm⁻¹, ν_{C=O} = 1171 cm⁻¹, ν_{P-Ph} = 1096 cm⁻¹, ν_{Si-C} = 836 cm⁻¹.

Dye [Ru]5 : The procedure for the deprotection of the carboxylic acid group was the same as for **[Ru]1** using **53** (0.20 g, 0.14 mmol, 1 equiv.), dry THF (23 mL) and TBAF (1M in THF) (0.28 mL, 0.28 mmol, 2 equiv.). The crude product was dissolved in a minimum amount of CH₂Cl₂

Experimental part

and pentane was added under stirring. A precipitate was formed that was collected by centrifugation, washed with pentane (2x40 mL) and dried under vacuum to afford pure **[Ru]5** as a red powder (0.16 g, 0.12 mmol) in 84% yield. ^{31}P NMR (162 MHz, THF-d8): $\delta = 53.31$ (s, $\text{P}_{(\text{dpppe})}$). ^1H NMR (600 MHz, THF-d8): $\delta = 8.16$ – 8.12 (m, 3H), 7.85 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz), 7.74– 7.68 (m, 8H), 7.47– 7.34 (m, 14H), 7.25– 7.16 (m, 10H), 7.09 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz), 7.04 (t, 8H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz), 6.96 (t, 8H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz), 6.77 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz). ^{13}C NMR (151 MHz, THF-d8): $\delta = 164.5$ ($\text{C}_{\text{q}(\text{COOH})}$), 153.7 ($\text{CH}_{(\text{ethylenic})}$), 150.5 (quint., $\text{C}_{\text{q}(\text{Ru-C}\equiv)}$), 141.8 (C_{q}), 137.9 (m, $\text{C}_{\text{q}(\text{dpppe})}$), 137.5 (m, $\text{C}_{\text{q}(\text{dpppe})}$), 136.5 (C_{q}), 135.1 (CH), 134.8 (CH), 133.5 (quint., $\text{C}_{\text{q}(\text{Ru-C}\equiv)}$), 133.4 (C_{q}), 131.8 (CH), 131.5 (CH), 131.2 (CH), 130.5 (C_{q}), 129.5 (CH), 129.4 (CH), 127.8 (CH), 127.8 (CH), 127.3 (C_{q}), 126.7 (CH), 126.3 (CH), 124.1 (C_{q}), 120.7 (CH), 120.6 ($\text{C}_{\text{q}(\text{acrylic})}$), 120.2 (CH), 118.2 ($\text{C}_{\text{q}(\text{Ru-C}\equiv)}$), 117.2 ($\text{C}_{\text{q}(\text{Ru-C}\equiv)}$), 110.5 (CH), 100.2 ($\text{C}_{\text{q}(\text{C}\equiv\text{N})}$), 32.1 (m, $\text{CH}_2(\text{dpppe})$). HR-MS ESI+ (m/z): 1360.3046 $[\text{M}]^+$ (calcd. 1360.3112 for $[\text{C}_{84}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{P}_4\text{Ru}]^+$ (Exact mass deduced from the most intense peak of the isotopic pattern). FT-IR (KBr): $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2218$ cm^{-1} , $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2045$ cm^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1713$ cm^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{C}(\text{Ph } \pi\text{-conj.})} = 1570$ cm^{-1} , $\nu_{\text{C}-\text{O}} = 1172$ cm^{-1} , $\nu_{\text{P}-\text{Ph}} = 1096$ cm^{-1} . Elem. Anal. Calcd for $\text{C}_{84}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{P}_4\text{Ru}$: C, 74.15; H, 4.89; N, 2.06; Found: C, 73.75; H, 4.80; N, 1.98.



Scheme 12. Synthetic route to **[Ru]6**: i) NaPF_6 , Et_3N , CH_2Cl_2 ; ii) piperidine, CHCl_3 ; iii) TBAF, THF .

Compound 55 : The procedure for the diacetylide formation was the same as for **45** using **50** (0.70 g, 0.52 mmol, 1 equiv.), **54** (0.13 g, 0.57 mmol, 1.1 equiv.), NaPF_6 (0.18 g, 1.04 mmol, 2 equiv.), dry CH_2Cl_2 (77 mL) and distilled Et_3N (0.21 mL, 1.56 mmol, 3.0 equiv.). The crude product was dissolved in a minimum amount of CH_2Cl_2 and pentane was added under stirring. A precipitate was formed that was collected by centrifugation, washed with pentane (2x40 mL) and dried under vacuum to afford pure **55** as a red powder (0.64 g, 0.46 mmol) in 90% yield. ^{31}P NMR (243 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 52.63$ (s, $\text{P}_{(\text{dpppe})}$). ^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 9.82$ (s, 1H), 8.17 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz), 7.73– 7.69 (m, 8H), 7.68 (d, 1H), $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz, 7.49 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz), 7.47– 7.44 (m, 2H), 7.36– 7.33 (m, 10H), 7.31– 7.28 (m, 2H), 7.26 (t, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz), 7.23 (t, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz), 7.20 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 3.7$ Hz), 7.18 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz), 7.08 (t, 8H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz), 7.05– 7.02 (m, 10H), 6.21 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 3.7$ Hz), 2.73– 2.64 (m, 8H). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 182.5$ ($\text{CH}_{(\text{CHO})}$), 150.1 (quint., $\text{C}_{\text{q}(\text{Ru-C}\equiv)}$), 148.8 (C_{q}), 141.5 (C_{q}), 140.3 (C_{q}), 138.3 (CH), 137.3 (m, $\text{C}_{\text{q}(\text{dpppe})}$), 137.0 (m, $\text{C}_{\text{q}(\text{dpppe})}$), 134.8 (CH), 134.5 (C_{q}), 134.2 (CH), 133.0 (quint., $\text{C}_{\text{q}(\text{Ru-C}\equiv)}$), 132.9 (C_{q}), 131.4 (CH), 130.0 (C_{q}), 129.4 (CH), 129.3 (C_{q}), 129.2

Experimental part

(CH), 127.7 (CH), 127.6 (CH), 126.8 (CH), 126.7 (CH), 126.6 (CH), 126.2 (CH), 123.6 (C_q), 122.8 (CH), 120.5 (CH), 120.0 (CH), 117.8 (C_q), 110.3 (CH), 110.0 (C_q), 31.80 (m, CH₂(dpppe)). MS ESI+ (m/z): 1404.3 [M+Na]⁺ (calcd. 1404.2 for [C₈₃H₆₅NOP₄RuS₂Na]⁺) (Perfect matching between experimental and theoretical isotopic patterns). FT-IR (KBr): ν_{C=C} = 2040 cm⁻¹, ν_{C=O} = 1658 cm⁻¹, ν_{C=C(Thiophene)} = 1433 cm⁻¹, ν_{P-Ph} = 1096 cm⁻¹.

Compound 56 : The procedure for the Knoevenagel condensation was the same as for **34** using **55** (0.25 g, 0.18 mmol, 1 equiv.), **46** (0.07 g, 0.36 mmol, 2 equiv.), dry CHCl₃ (31 mL) and piperidine (0.07 mL, 0.72 mmol, 4 equiv.). The crude product was dissolved in a minimum amount of CH₂Cl₂ and pentane was added under stirring. A precipitate was formed that was collected by centrifugation, washed with pentane (2x40 mL) and dried under vacuum to afford pure **56** as a dark blue powder (0.23 g, 0.15 mmol) in 82% yield. ³¹P NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ = 52.52 (s, P_(dpppe)). ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.24 (s, 1H), 8.17 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.8 Hz), 7.73–7.66 (m, 8H), 7.50–7.43 (m, 5H), 7.36–7.21 (m, 21H), 7.18 (d, 1H, ³J_{H-H} = 4.1 Hz), 7.10–6.99 (m, 18H), 6.20 (d, 1H, ³J_{H-H} = 3.8 Hz), 4.43–4.36 (m, 2H), 2.75–2.62 (m, 8H), 1.18–1.12 (m, 2H), 0.10 (s, 9H). ¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 163.8 (C_q(COOTMSE)), 152.5 (quint., C_q(Ru-C≡)), 149.4 (C_q), 146.1 (CH), 141.5 (C_q), 140.2 (CH), 137.3 (m, C_q(dpppe)), 137.0 (m, C_q(dpppe)), 135.2 (C_q), 134.8 (CH), 134.2 (CH), 133.0 (C_q), 132.9 (C_q), 132.9 (quint., C_q(Ru-C≡)), 131.4 (CH), 130.0 (C_q), 129.5 (CH), 129.2 (CH), 129.2 (C_q), 127.7 (CH), 127.7 (CH), 127.5 (CH), 127.1 (CH), 126.6 (CH), 126.2 (CH), 123.6 (C_q), 123.1 (CH), 120.6 (CH), 120.1 (CH), 117.9 (C_q(Ru=C-)), 117.1 (C_q(Ru=C-)), 110.8 (C_q), 110.3 (CH), 96.3 (C_q(C≡N)), 65.0 (CH₂), 31.8 (m, CH₂(dpppe)), 17.8 (CH₂), -1.4 (CH₃(SiMe₃)). HR-MS FD+ (m/z): 1542.32922 [M]⁺ (calcd. 1542.33004 for [C₉₁H₇₈N₂O₂P₄RuS₂Si]. FT-IR (KBr): ν_{C=N} = 2213 cm⁻¹, ν_{C=C} = 2037 cm⁻¹, ν_{C=O} = 1713 cm⁻¹, ν_{C=C(Thiophene)} = 1420 cm⁻¹, ν_{C-O} = 1195 cm⁻¹, ν_{P-Ph} = 1095 cm⁻¹, ν_{Si-C} = 836 cm⁻¹.

Dye [Ru]6 : The procedure for the deprotection of the carboxylic acid group was the same as for **[Ru]1** using **56** (0.20 g, 0.13 mmol, 1 equiv.), dry THF (20 mL) and TBAF (1M in THF) (0.26 mL, 0.26 mmol, 2 equiv.). The crude product was dissolved in a minimum amount of CH₂Cl₂ and pentane was added under stirring. A precipitate was formed that was collected by centrifugation, washed with pentane (2x40 mL) and dried under vacuum to afford pure **[Ru]-6** as a red powder (0.15 g, 0.10 mmol) in 80% yield. ³¹P NMR (243 MHz, THF-d₈): δ = 55.01. ¹H NMR (600 MHz, THF-d₈): δ = 8.30 (s, 1H), 8.14 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.8 Hz), 7.80–7.73 (m, 9H), 7.45 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.2 Hz), 7.41–7.34 (m, 12H), 7.25 (d, 1H, ³J_{H-H} = 3.8 Hz), 7.25–7.21 (m, 7H), 7.19 (t, 4H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz), 7.09 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.3 Hz), 7.06 (t, 8H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz), 7.00 (t, 8H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz), 6.21 (d, 1H, ³J_{H-H} = 3.8 Hz), 2.71 (m, 8H). ¹³C NMR (151 MHz, THF-d₈): δ = 164.2 (C_q(COOH)), 151.7 (quint., C_q(Ru-C≡)), 145.9 (CH), 148.9 (C_q), 141.8 (C_q), 140.1 (CH), 137.8 (m, C_q(dpppe)), 137.4 (m, C_q(dpppe)), 135.2 (CH), 135.1 (C_q), 134.6 (CH), 133.8 (C_q), 133.4 (C_q), 133.3 (quint., C_q(Ru-C≡)), 131.8 (CH), 130.5 (C_q), 129.8 (C_q), 129.6 (CH), 129.4 (CH), 127.9 (CH), 127.9 (CH), 127.4 (CH), 127.3 (CH), 126.7 (CH), 126.3 (CH), 124.1 (C_q), 123.1 (CH), 120.7 (CH), 120.2 (CH), 118.3 (C_q), 116.9 (C_q), 111.0 (C_q), 110.5 (CH), 97.9 (C_q), 32.1 (m, CH₂(dpppe)). MS MALDI-TOF (m/z): 1447.9 [M]⁺ (calcd. 1448.3 for [C₈₆H₆₆N₂O₂P₄RuS₂]⁺) (Perfect matching between experimental and theoretical isotopic patterns). FT-IR (KBr): ν_{C=N} = 2215 cm⁻¹, ν_{C=C} = 2035 cm⁻¹, ν_{C=O} = 1714 cm⁻¹, ν_{C=C(Thiophene)} = 1420 cm⁻¹, ν_{C-O} = 1217 cm⁻¹, ν_{P-Ph} = 1095 cm⁻¹. Elem. Anal.

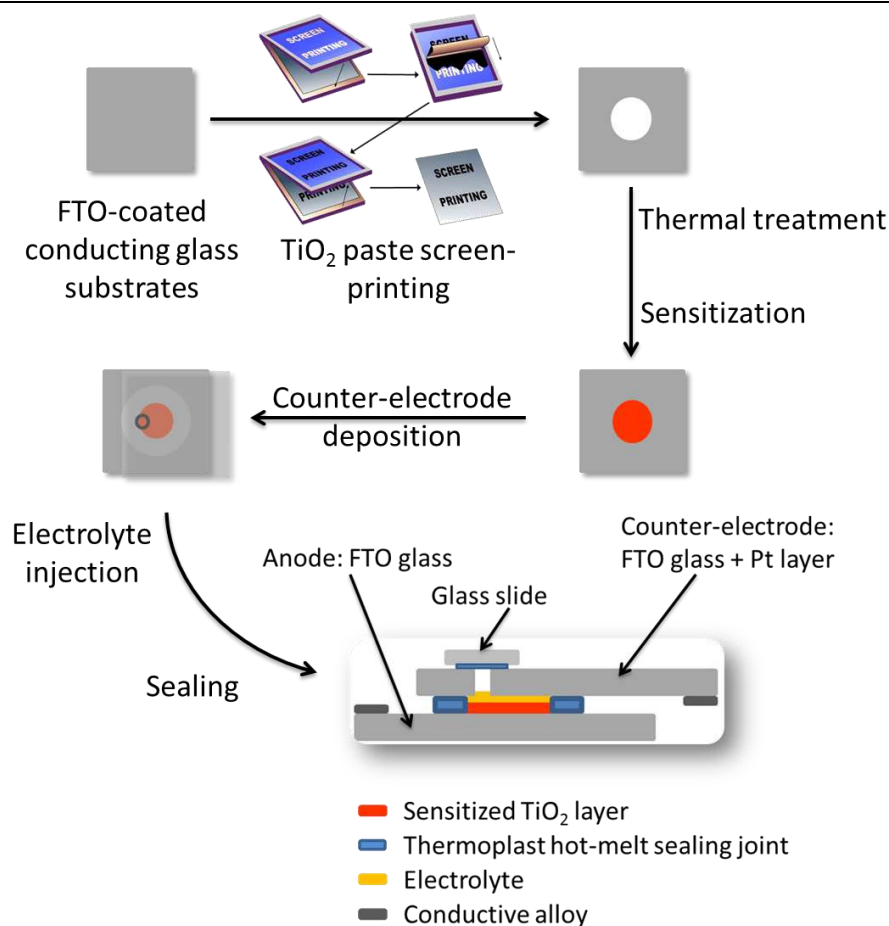
Calcd for $C_{86}H_{66}N_2O_2N_2P_4RuS_2$: C, 71.31; H, 4.59; N, 1.93; S, 4.43; Found: C, 70.83; H, 4.59; N, 1.91; S, 4.29.

2. Photovoltaic characterization

2.1 Electrodes preparation and devices fabrication

2.1.1 Classic DSC

FTO-coated conducting glass substrates (NSG10, 10 ohm/square, thickness 3.2 mm, XOPFisica) were cleaned with ethanol followed by an ultrasonic treatment in an alkaline detergent solution. The conducting glass was then treated under UV-O₃ during 20 minutes in order to remove the remaining carbon residues. To increase photo-anode adhesion while reducing recombination between TCO and I₃⁻ at this interface, the conducting glass was then treated by a 40 mM TiCl₄ aqueous solution at 70°C for 30 min. The photo-anode was prepared by screen-printing method using commercially available titania pastes. First a transparent layer was deposited, that was composed of 20 nm-based anatase TiO₂ particles (Dyesol DSL90-T). A second layer was afterwards printed. The role of this scattering layer, constituted of 150 to 250 nm-based TiO₂ particles (Dyesol WER2-O), was to backscatter the unabsorbed photons towards the transparent layer. Ethyl-cellulose and terpeneol contained in the titania pastes were removed by gradual thermal treatment under air flow at 325°C (5 min), 375°C (5min), 450°C (15 min) and 500°C (15 min). The as-obtained films were further treated with a 40 mM TiCl₄ aqueous solution at 70°C for 30 min and again heated at 500°C for 30 min. After cooling to ≈ 60°C, the electrodes were immersed in 0.3 mM dye solutions (**SD1-4**, **[Ru]1** and **[Ru]3-6**: CH₂Cl₂; **SD5** and **[Ru]2**: CH₂Cl₂/EtOH (9:1, v/v)) containing an optimized concentration of cheno-deoxycholic acid (**[Ru]2**: 0 mM; **[Ru]1** and **[Ru]3-5**: 1 mM; **SD1-4** and **[Ru]6**: 2 mM; **SD5**: 20 mM) playing both the role of co-adsorbent and de-aggregating agent. The sensitization time was optimized to 5h (**SD1-4**) or 20h (**[Ru]1-6**) in dark. Counter-electrodes were prepared by coating FTO glass (TCO22-7, 7 ohm/square, thickness 2.2 mm, Solaronix) with a drop of H₂PtCl₆ solution (5 mM in ethanol). This complex was thermally decomposed in air at 500°C for 30 min to leave Pt nanoparticles. The photo-anode and counter-electrode were assembled using a hot-melt Surlyn polymer gasket (25 μm, Dupont).



Scheme 13. Schematic view of a sealed DSC fabrication

2.1.2 ss-DSC devices

FTO-coated conducting glass substrates were sonicated for 10 min in acetone, isopropanol and water, before being treated for 10 min by UV–ozone treatment. A compact layer of TiO₂ was deposited by spray-pyrolysis at 450°C from a solution of titanium isopropoxide and acetylacetonate in ethanol: the spray gun was maintained to a distance of 20 cm, five round trips were made, followed by a break (10°sec) and five additional round trips were made. The resulting layers were then annealed at 450°C for 20 min. A nanoporous layer of TiO₂ was applied by spin coating from a commercial TiO₂ paste (DSL 18NRT, Dyesol) containing nano-sized anatase particles, followed by gradual annealing from 250°C up to 500°C, over 30 min. The substrates were then treated in a 0.02 M TiCl₄ aqueous solution for 2 h and rinsed with water followed by annealing at 500°C for 45 min. After cooling to room temperature, the electrodes were immersed in 0.3 mM dye solutions (**SD1-3**: CH₂Cl₂; **SD4-5**: CH₂Cl₂/EtOH (9:1, v/v)) containing 2 mM concentration of cheno-deoxycholic acid as co-adsorbent. The sensitization time was set to 5 h in dark. The hole conductor layer was deposited by spin coating from a solution of spiro-OMeTAD in chlorobenzene (Sigma–Aldrich) at 200 mg mL⁻¹, containing Li(CF₃SO₂)₂N solution (180 mg mL⁻¹) in acetonitrile with ratio of Li(CF₃SO₂)₂N: spiro-OMeTAD (1:27, v/v) and ter-butylpyridine (1:57, v/v) (Sigma–Aldrich). Before spin coating, the solution deposited onto the dye sensitized substrates was allowed to fill TiO₂ pores for 40 s. Gold top electrodes were finally evaporated under vacuum (10⁻⁶ mbar) using shadow masks that define two active areas per substrates (0.18 cm² each).

2.2 Photovoltaic and cell characterizations

The photovoltaic performances of the cells were measured by using a mask with an aperture area of 0.159 cm^2 . The cell was illuminated by AM 1.5G solar simulator calibrated with a radiometer (IL 1400BL) to provide an incident irradiance of 100 mW cm^{-2} at the surface of the solar cells. The J - V measurements were performed using a Keithley model 2400 digital source meter (Keithley) by applying independently external voltage to the cell and by measuring the photo-generated current out from the cell. Action spectra of incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE) were realized using a Xe lamp associated with a monochromator (Triax 180, Jobin Yvon) to select and increment wavelength irradiation to the cell. No bias light was employed to illuminate the cell. The current produced was measured by steps of 5 nm after 2 s of radiation exposure with a Keithley 6487 picoammeter in order to be in steady state conditions. The incident photon flux was measured with a 6-in. diameter calibrated integrated sphere (Labsphere) and a silicon detector.

3. Crystallographic data

Table 1. Crystal data and structure refinement for **SD1**.

Solvent/precipitant	Dichloromethane/Pentane
Empirical formula	C119 H79 Cl6 N10 O4 S4
Formula weight	1974.23
Temperature	200(2) K
Wavelength	1.54178 Å (CuK α)
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/c
Unit cell dimensions	a = 48.302(10) Å
	b = 10.519(2) Å
	c = 19.524(4) Å
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 97.43(3)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
Volume	9858(3) Å ³
Z	4
Calculated density	1.366 g.cm ⁻³
Absorption coefficient	2.880 mm ⁻¹
F(000)	4168
Crystal size	0.06 x 0.06 x 0.01 mm ³
θ range for data collection	0.92 to 61.16
Index range	-49 \leq h \leq 54, -11 \leq k \leq 11, -22 \leq l \leq 22
Reflections collected	92875
Independent reflections	11787
Completeness to θ	0.979
Refinement method	
Data / restraints / parameters	14805 / 5 / 1262
Goodness-of-fit on F ²	1.106
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0987, wR ² = 0.2700
R indices (all data)	R1 = 0.1078, wR ² = 0.3049

Table 2. Crystal data and structure refinement for **35**.

Solvent/precipitant	Dichloromethane/Pentane
Empirical formula	C ₈₆ H ₇₁ F ₆ N ₂ O _{7.50} P ₅ Ru
Formula weight	1622.37
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54178 Å (CuK α)
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 30.1354(11) Å b = 12.7672(4) Å c = 41.2125(13) Å α = 90.00° β = 99.565(2)° γ = 90.00
Volume	15635.8(9) Å ³
Z	8
Calculated density	1.378 g.cm ⁻³
Absorption coefficient	3.187 mm ⁻¹
F(000)	6672
Crystal size	
θ range for data collection	2.17 to 54.22
Index range	-31 \leq h \leq 31, -6 \leq k \leq 11, -43 \leq l \leq 43
Reflections collected	7918
Independent reflections	6294
Completeness to θ	0.829
Refinement method	
Data / restraints / parameters	7918 / 0 / 970
Goodness-of-fit on F ²	1.066
Final R indices [I $>$ 2 σ (I)]	R1 = 0.0882, wR ² = 0.2355
R indices (all data)	R1 = 0.1077, wR ² = 0.2517

Table 3. Crystal data and structure refinement for **51**.

Solvent/precipitant	Dichloromethane/Pentane
Empirical formula	C ₉₁ H ₀ N ₂ O ₃ P ₄ Ru S ₂ Si
Formula weight	1486.09
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54178 Å (CuK α)
Crystal system	P-1
Space group	Triclinic
Unit cell dimensions	a = 12.1524(17) Å b = 12.8336(19) Å c = 26.714(4) Å α = 90.901(9)° β = 94.261(8)° γ = 108.188(7)°
Volume	3943.9(10) Å ³
Z	2
Calculated density	1.251 g.cm ⁻³
Absorption coefficient	3.416 mm ⁻¹
F(000)	1468
Crystal size	
θ range for data collection	1.66 to 56.00
Index range	-12 \leq h \leq 7, -13 \leq k \leq 13, -28 \leq l \leq 28
Reflections collected	9335
Independent reflections	6936
Completeness to θ	0.910
Refinement method	
Data / restraints / parameters	9335/ 0 /933
Goodness-of-fit on F ²	1.034
Final R indices [I $>$ 2 σ (I)]	R1 = 0.0648, wR ² = 0.1646
R indices (all data)	R1 = 0.0896, wR ² = 0.1806

Table 4. Crystal data and structure refinement for **53**.

Solvent/precipitant	Acetonitrile- Dichloromethane/Hexane
Empirical formula	C92.88 H85 N2 O2 P4 Ru Si
Formula weight	1514.16
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54178 Å (CuK α)
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 74.43(2) Å b = 12.161(3) Å c = 18.948(5) Å α = 90° β = 96.956(8) γ = 90
Volume	17024(8) Å ³
Z	8
Calculated density	1.182 g.cm ⁻³
Absorption coefficient	2.694 mm ⁻¹
F(000)	6322
Crystal size	
θ range for data collection	6.506 to 67.589
Index range	-89 \leq h \leq 86, -14 \leq k \leq 14, - 22 \leq l \leq 22
Reflections collected	15521
Independent reflections	13207
Completeness to θ	0.995
Refinement method	
Data / restraints / parameters	15521 / 35 / 910
Goodness-of-fit on F ²	1.067
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0899, wR ² = 0.2700
R indices (all data)	R1 = 0.0989, wR ² = 0.2875

4. Références bibliographiques

- [1] J. Lee, N. S. Cho, J. Lee, S. K. Lee, H. K. Shim, *Synthetic Met.* **2005**, *155*, 73.
- [2] X. Yang, R. Lu, F. Gai, P. Xue, Y. Zhan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1088.
- [3] M. Holzapfel, C. Lambert, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1227.
- [4] K. Albrecht, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2244.
- [5] C. Olivier, B. Kim, D. Touchard, S. Rigaut, *Organometallics*, **2008**, *27*, 509.
- [6] D. W. Price, S. M. Dirk, F. Maya, J. M. Tour, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 2497.
- [7] C. Teng, X. Yang, C. Yang, S. Li, M. Cheng, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9101.
- [8] G. R. Stephenson, H. Finch, D. A. Owen, S. Swanson, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5649.
- [9] J.-L. Fillaut, J. Perruchon, P. Blanchard, J. Roncali, S. Golhen, M. Allain, A. Migalska-Zalas, I. V. Kityk, B. Sahraoui, *Organometallics* **2005**, *24*, 687.

Annexes

Abréviations

ATR : « attenuated total reflectance »	PV : photovoltaïque
BOC : <i>tert</i> -butoxycarbonyle	RMN : résonance magnétique nucléaire
CCM : chromatographie en couche mince	ss-DSC : « solid-state dye-sensitized solar cells »
CHENO / CDCA : acide chénodésoxycholique	t-BP : 4- <i>tert</i> -butylpyridine
DCM : dichlorométhane	TBAF : fluorure de tétra- <i>n</i> -butylammonium
DFT : « density functional theory »	TCO : « transparent conductive oxide »
DIPEA : N,N-diisopropyléthylamine	THF : tétrahydrofurane
DMAc : N,N-diméthylacétamide	TMSE : 2-(triméthylsilyl)ethanol
DMF : N,N-diméthylformamide	TPA : triphénylamine
DMSO : diméthylsulfoxyde	
dppe : 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane	
dppf : 1,1'-Bis(diphénylphosphino)ferrocène	
DSC : « dye-sensitized solar cell »	
ENH : électrode normale à hydrogène	
FF : facteur de forme	
FTO : « fluorine tin oxide »	
HBTU : N,N,N',N'-tetraméthyl-O-(1H-benzotriazol-1-yl)uronium hexafluorophosphate	
HOMO : « highest occupied molecular orbital »	
IPCE : « incident photon-to-current conversion efficiency »	
IR : infrarouge	
ITO : « indium tin oxide »	
IUPAC : « international union of pure and applied chemistry »	
LUMO : « lowest unoccupied molecular orbital »	
MEB : microscopie électronique à balayage	
MLCT : « metal to ligand charge transfer »	
Mtep : mégatonne équivalent pétrole	
NP : nanoparticule	
OM : orbitale moléculaire	

DOI: 10.1002/cssc.201200975

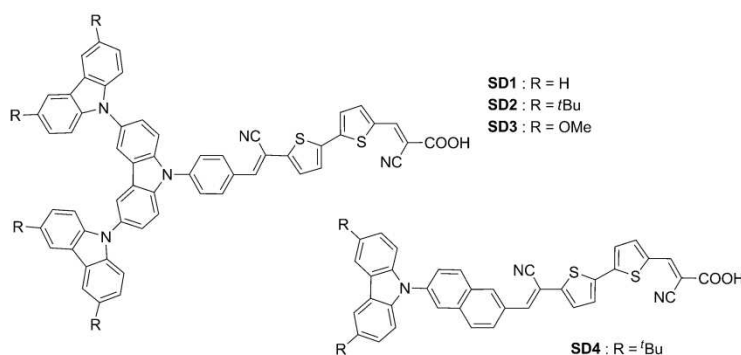
Oligocarbazole-Based Chromophores for Efficient Thin-Film Dye-Sensitized Solar Cells

Samuel De Sousa,^[a] Céline Olivier,^{*[a]} Laurent Ducasse,^[a] Gwenaëlle Le Bourdon,^[a] Lionel Hirsch,^[b] and Thierry Toupance^{*[a]}

Dye-sensitized solar cells (DSCs) are a promising alternative to conventional silicon-based photovoltaic devices.^[1] However, despite their low production costs and relatively high power conversion efficiencies,^[2] DSCs still suffer from some limitations and require further improvements to achieve optimal performance.^[3] In particular, efforts have focused on the replacement of the conventional iodine/iodide-based electrolyte by other redox mediators, such as cobalt complexes or ferrocene, minimizing corrosion phenomena and absorption of visible light.^[4] These systems offer high redox potentials, reducing the mismatch with the dye's ground state energy and leading to impressive photovoltage values. A recent study by Grätzel et al., using a tris(2,2'-bipyridine)cobalt^{III} redox couple, puts the state-of-the-art at a record 12.3% overall conversion efficiency.^[5] However, the low mobility of the redox shuttle in such systems imposes the use of TiO₂ thin-films to overcome mass transport limitations. Consequently, new classes of photosensitizers that display high molar absorption coefficients are needed to maintain strong light harvesting properties in the device. The combination of thin TiO₂ electrodes and high-extinction-coefficient organic dyes is also essential for solvent-free devices such as solid-state DSCs based on hole-transporting materials.^[6]

Organic photosensitizers for DSCs are mainly designed on the donor-(π -bridge)-acceptor (D- π -A) model, featuring an electron donor part and a charge acceptor part bridged by a π -conjugated spacer to ensure efficient charge transfer from the ground state to the excited state. Herein, we report on a series of organic dyes based on this model. Two strategies are aimed at enriching the

spectral response of these chromophores: firstly, the addition of multiple visible-light-absorbing motifs; and secondly, the introduction of a naphthyl group in place of a phenyl ring in the π -conjugated bridge. This naphthyl unit, which is known to favor intramolecular charge-transfer processes, also,^[7] has already allowed for noticeable enhancements of the absorption coefficients of similar organic photosensitizers.^[8] The electron donor part is based on the carbazole motif, affording strong light harvesting properties and presenting a ground-state energy suitable for the use of high-redox-potential electrolytes.^[4d,9] At the other extremity, the cyanoacrylic acid moiety plays the role of both charge acceptor and anchoring group. The two remote parts are bridged by a polyaromatic π -conjugated spacer containing a dithiophenyl unit and an additional phenyl or naphthyl unit. Accordingly, we report four novel organic D- π -A dyes **SD1-4** containing various donor moieties based on the carbazole motif.



The synthetic routes to prepare the dyes (see Supporting Information, Schemes S1–S2) first involved the synthesis of different electron-donating heads (i.e., the tricarbazole motifs of **SD1-3** were obtained via Cu-catalyzed procedures), which were further embedded either on a phenyl or a naphthyl unit via Pd-catalyzed coupling. The carbazole motives were substituted either with additional donating groups (**SD3**) or with bulky alkyl chains (**SD2**, **SD4**) in order to increase the solubility of the dyes in organic solvents and also to avoid aggregation, disfavoring molecular stacking and recombination phenomena in the final DSC device. The dithiophenyl π -conjugated spacer and the cyanoacetic acid group were finally introduced via a series of Knoevenagel condensation and Suzuki coupling reactions to yield the targeted dyes (see ESI for analytical data).

[a] S. De Sousa, Dr. C. Olivier, Dr. L. Ducasse, Dr. G. Le Bourdon, Prof. T. Toupance
Université de Bordeaux, Institut des Sciences moléculaires
UMR-CNRS 5255, 33400 Talence (France)
E-mail: c.olivier@ism.u-bordeaux1.fr
t.toupance@ism.u-bordeaux1.fr

[b] Dr. L. Hirsch
Université de Bordeaux
Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système
UMR-CNRS 5218, 33400 Talence (France)

Supporting Information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201200975>.

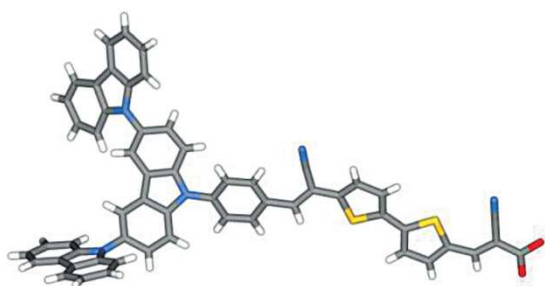


Figure 1. Crystal structure of **SD1**.

For further insight into the conformational arrangement of these new dyes, the crystal structure of **SD1** was solved by X-ray diffraction analysis (Figure 1). Two molecules are present in the crystal cell. The torsion angle between the terminal and central carbazole units is in the range of 54° – 76° , whereas the angle defined by the central carbazole and the phenyl ring is in the range of 46° – 57° . These values, far lower than 90° , are consistent with extensive delocalization of electrons over the entire tricarbazole-based donor. Moreover, the π -conjugated bridge in **SD1** displays an almost planar structure, providing a linear, undisrupted, and highly conjugated pathway for electron flow from the donating tricarbazole moiety to the terminal anchoring group.

UV/vis absorption and emission spectroscopy studies along with cyclic voltammetry analyses, in CH_2Cl_2 , evidenced that the electronic properties of the dyes are consistent with the properties expected for efficient light harvesting in DSC devices (Table 1). That is, the dyes **SD1**–**4** showed a broad absorption

Table 1. Absorption, emission, and electrochemical properties of SD1 – 4 .						
Dye ^[a]	λ_{max} abs. [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$])	λ_{max} em. [nm]	λ_{max} abs. on TiO_2 [nm]	$E_{\text{ox}}^{\text{[b]}}$ [V]	$E_{0-0}^{\text{[c]}}$ [V]	$E_{\text{ox}} - E_{0-0}$ [V]
SD1	462 (39 000)	591	442	1.43	2.39	−0.96
SD2	465 (49 000)	580	441	1.22	2.38	−1.16
SD3	465 (39 000)	568	437	1.06	2.39	−1.33
SD4	470 (40 000)	675	453	1.37	2.28	−0.91

[a] Absorption and emission spectra in CH_2Cl_2 . [b] Oxidation potential in CH_2Cl_2 (referred to NHE by addition of 630 mV).^[10] [c] E_{0-0} estimated from the intersection between absorption and emission spectra.

in the visible region (Figure S1), the maximum being centered at around $\lambda = 465$ nm, with a major contribution of the HOMO–LUMO electron transition. Interestingly, these dyes possess particularly high molar extinction coefficients, reaching up to $4.9 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ with three carbazole motives (**SD2**) and $4.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ with one carbazole on a naphthyl unit (**SD4**). Also, the carbazole-based dyes **SD1**–**4** present oxidation potentials above 1 V vs. NHE meaning that, in each case, the

HOMO level of these dyes is sufficiently more positive than the redox potential of the mediators utilized in this study (I_3^-/I^- : ca. +0.4 V, and $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$: ca. +0.56 V vs. NHE),^[4b] ensuring fast regeneration of the oxidized dyes. The position of the LUMO was deduced from the HOMO energy and the zero-zero energy (E_{0-0}) estimated from the intercept between normalized absorption and emission spectra (Figure S2). As a result, the LUMO level of these dyes ($E_{\text{ox}} - E_{0-0}$) is sufficiently more negative than the Fermi level of the electron in the conduction band of TiO_2 (ca. −0.5 V vs. NHE), guaranteeing fast electron injection from the sensitizer to the semiconductor.

Good spatial separation of the frontier molecular orbitals was also evidenced by DFT calculations. As examples, isodensity plots of the HOMO and LUMO energy levels of **SD1** and **SD4** are shown in Figure 2 (see the Supporting Information for further details). Interestingly, in the ground state, the electron

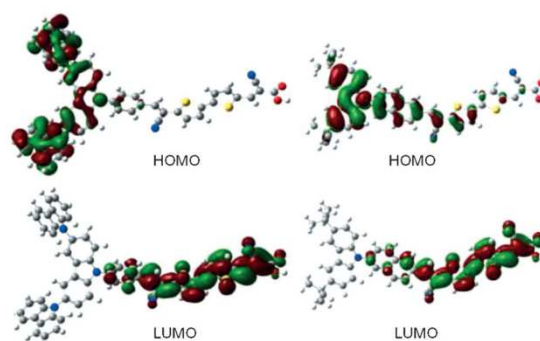


Figure 2. Frontier molecular orbitals of **SD1** (left) and **SD4** (right).

density of the HOMO in the dyes **SD1**–**3** is mainly located on the donating tricarbazole unit with few contributions from the bridge while in **SD4**, the HOMO is also delocalized over the naphthyl unit and part of the π -conjugated spacer. Conversely, the LUMO is centered on the remote part of the molecule, the cyanoacrylic group bearing the main contribution of this orbital, but with important delocalization on the π -conjugated bridge. This spatial localization of the frontier orbitals strongly promotes intramolecular charge separation, hence favoring efficient electron injection from the excited state of the dye into the semiconducting oxide, and limiting charge recombination processes.

Chemisorption of the dyes on TiO_2 was studied by IR and UV/vis absorption. After grafting on TiO_2 , the ATR-FTIR spectra (Figure S4) clearly showed two bands around $\tilde{\nu} = 1600$ and 1380 cm^{-1} assigned to the asymmetric and symmetric stretching modes of the carboxylate groups, respectively. This indicates that the carboxylic acid functions ($\tilde{\nu} = 1718$ – 1687 cm^{-1}) are deprotonated and involved in adsorption of the molecules on the metal oxide surface through a bidentate chelation or bridging mode.^[11] Furthermore, the attachment of the sensitizers onto the TiO_2 surface led to slightly blue-shifted absorption maxima compared to those in solution (Figure S3). This feature

Table 2. Photovoltaic performances of DSCs incorporating the dyes SD1–4 and N719 (as reference). ^[a]					
Dye	Device ^[b]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	V_{oc} [V]	ff [%]	PCE [%]
SD1	A	11.7	0.58	72.4	4.9
	B	10.1	0.60	72.2	4.3
	C	9.0	0.65	70.1	4.1
SD2	A	13.4	0.59	72.3	5.8
	B	10.9	0.60	74.4	4.9
	C	10.3	0.66	65.0	4.4
SD3	A	14.3	0.56	72.3	5.8
	B	12.8	0.57	71.2	5.2
	C	9.9	0.65	66.5	4.3
SD4	A	13.8	0.58	69.3	5.6
	B	12.0	0.58	69.7	4.9
	C	9.1	0.61	55.3	3.0
N719	A	16.1	0.72	72.9	8.5
	B	13.5	0.69	64.1	6.0
	C	6.0	0.61	66.6	2.4

[a] Active area: 0.159 cm², AM1.5G (100 mW cm⁻²). [b] A: TiO₂ = 15.0 μm, electrolyte Z960; B: TiO₂ = 7.4 μm, electrolyte Z960; C: TiO₂ = 7.4 μm, electrolyte (Co^{II}/Co^{III}).

can be attributed to the dye aggregation and/or to deprotonation of the carboxylic acid function.^[12]

The photovoltaic performances of these dyes were tested in three types of devices differing in the thickness of the TiO₂ layer and the electrolyte used (see Supporting Information). The results are summarized in Table 2 and compared, as a reference, to those of the ruthenium-based sensitizer N719, under the same conditions.

Typical current density–photovoltage (J – V) curves measured under standard experimental conditions (devices A) are shown in Figure 3a. In these devices, the new dyes exhibited good power conversion efficiencies (PCEs), from 4.9 to 5.8%, with high current density values of J_{sc} = 11.7 to 14.3 mA cm⁻². These performances are even better than those of other carbazole-based dyes previously reported in the literature.^[9]

The best performances for the series were reached with the tricarbazole derivatives **SD2** and **SD3** bearing additional donor/bulky groups. Furthermore, the strategy that involves a naphthyl unit in the bridge was also beneficial, as **SD4** rivaled (PCE = 5.6%) its tricarbazole-based analogues. The corresponding incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE) profiles exhibited large plateaus in the visible range from λ = 400 to 580 nm (Figure 3b), reaching up to 78% around 450 nm, consistent with the absorption maxima recorded for the dyes attached on TiO₂. Notably, **SD3** exhibited a panchromatic action spectrum that allowed increasing of the red response, the offset of the IPCE spectrum exceeding 700 nm. This feature is in agreement with its high J_{sc} value.

In devices B the TiO₂ film thickness was half that of devices A, in particular the active layer, (i.e., the transparent layer of TiO₂) was three-fold thinner (ca. 3.6 vs. 10.2 μm). Despite this thinner active layer, when using the same electrolyte, the carbazole-based dyes kept up to 90% of their PCE with current density values of up to J_{sc} = 12.8 mA cm⁻². Under the same

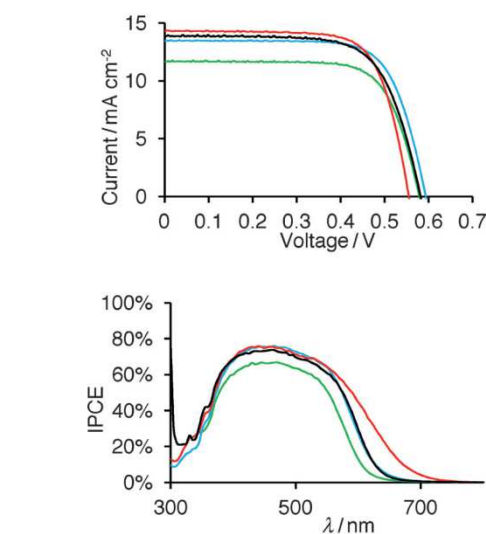


Figure 3. a) Photocurrent–voltage characteristics, and b) IPCE profiles of SD1–4 in devices A (TiO₂ 15 μm, electrolyte Z960). —: SD1, —: SD2 —: SD3, —: SD4.

conditions, the N719 dye lost 30% of its overall efficiency mainly because of a lower current density. The performances maintained by the carbazole-based dyes can be attributed to their strong light absorption properties.

Devices C were made by using the same TiO₂ thin films and the tris(2,2'-bipyridine)cobalt^{III} complex as redox mediator.^[13] Under these conditions a clear increase of the V_{oc} values was observed due to the higher redox potential of the electron donor. The devices C allowed PCE values reaching up to 4.4% with **SD2**; the lower J_{sc} and ff values compared to devices B can be related to slow mass transport of the redox shuttle combined with the porosity of the photoanode which is, presumably, not optimal.^[13]

In summary, four “push–pull” organic dyes containing mono- or tricarbazole motifs as donors were successfully employed as photosensitizers for DSCs, performing efficiently with two types of electrolyte, one based on the iodine/iodide couple and the other on a Co^{III} complex as redox mediator. In standard devices, using a 15 μm titania film and the electrolyte Z960, **SD2** and **SD3** achieved PCE values of up to 5.8%. Moreover, they retained 90% efficiency on thinner layers of TiO₂ with the same electrolyte. Finally, **SD2** showed an overall PCE of 4.4% with the Co-based electrolyte on TiO₂ thin-film. These features, related to the high molecular extinction coefficients and oxidation potentials of these carbazole-based dyes, are very promising for TiO₂ thin-film applications, for example for solid-state DSCs using hole-transporting materials or polymers.

Acknowledgements

This work was supported by the ANR (“FMOCSOLE” ANR-BLAN-2010-93801) and by the CNRS and Région Aquitaine (Ph.D. grant

for S.D.). The authors thank Dr. Brice Kauffmann (CNRS UMS 3033-INSERM US 001) for crystal structure resolution.

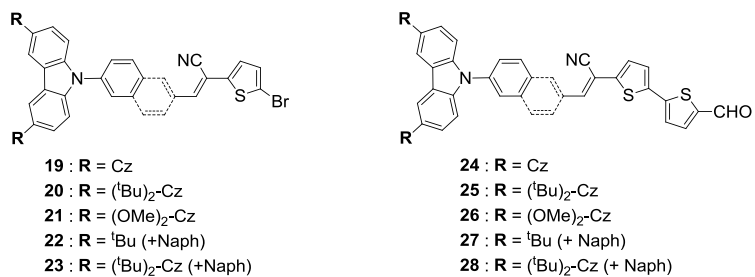
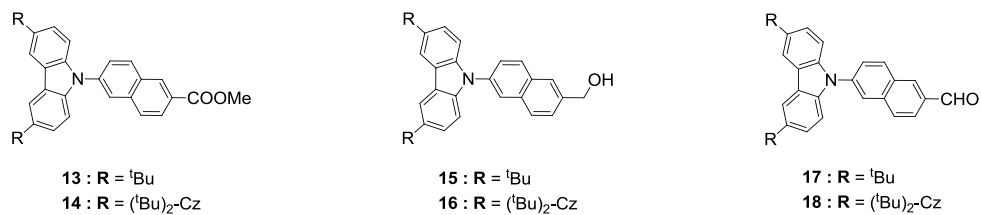
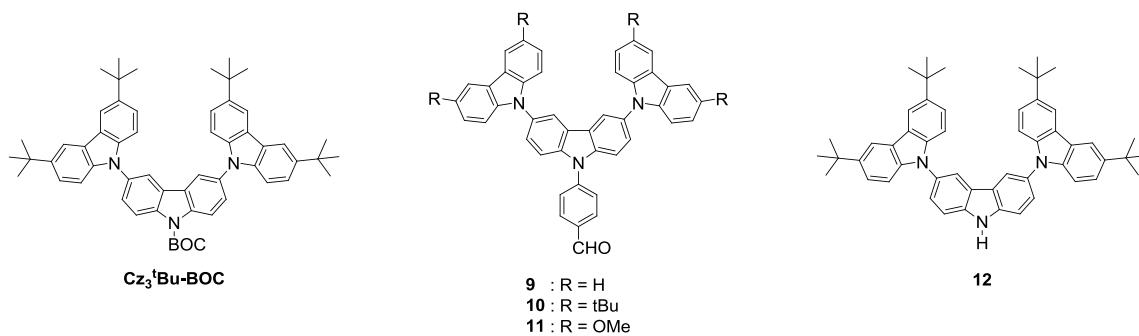
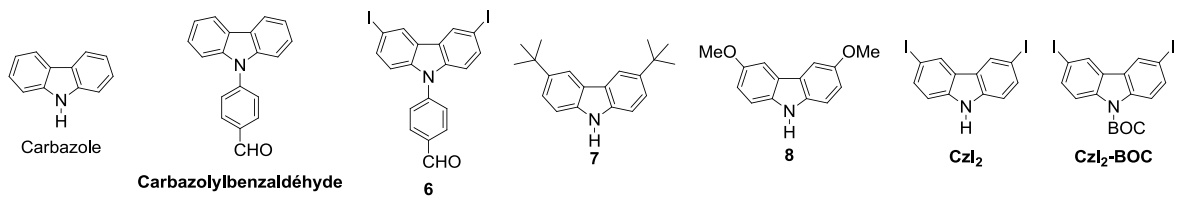
Keywords: carbazole · cobalt · dyes/pigments · energy conversion · solar cells

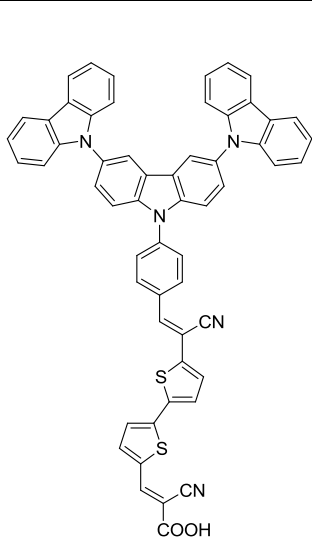
- [1] a) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737–740; b) A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663.
- [2] a) C.-Y. Chen, M. Wang, J.-Y. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C.-H. Ngoc-le, J.-D. Decoppet, J.-H. Tsai, C. Grätzel, C.-G. Wu, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3103–3109; b) W. Zeng, Y. Cao, Y. Bai, Y. Wang, Y. Shi, M. Zhang, F. Wang, C. Pan, P. Wang, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1915–1925; c) Y.-C. Chang, C.-L. Wang, T.-Y. Pan, S.-H. Hong, C.-M. Lan, H.-H. Kuo, C.-F. Lo, H.-Y. Hsu, C.-Y. Lin, E. W.-G. Diau, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8910–8912.
- [3] a) H. J. Snaith, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 13–19; b) B. E. Hardin, H. J. Snaith, M. D. McGehee, *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 162–169.
- [4] a) H. Nusbauer, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. Grätzel, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3756–3763; b) S. M. Feldt, E. A. Gibson, E. Gabrielsson, L. Sun, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16714–16724; c) J.-H. Yum, E. Baranoff, F. Kessler, T. Moehl, S. Ahmad, T. Bessho, A. Marchioro, E. Ghadiri, J.-E. Moser, C. Yi, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 631; d) T. Daeneke, T.-H. Kwon, A. B. Holmes, N. W. Duffy, U. Bach, L. Spiccia, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 211–215.
- [5] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, Md. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* **2011**, *334*, 629–634.
- [6] a) L. Schmidt-Mende, U. Bach, R. Humphry-baker, T. Horiuchi, H. Miura, S. Ito, S. Uchida, M. Grätzel, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 813–815; b) J. Burschka, A. Dualah, F. Kessler, E. Baranoff, N.-L. Cevey-Ha, C. Yi, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18042–18045.
- [7] G. Bordeau, R. Lartia, G. Metge, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra, M.-P. Teulade-Fichou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16836–16837.
- [8] C. Olivier, F. Sauvage, L. Ducasse, F. Castet, M. Grätzel, T. Toupance, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 731–736.
- [9] a) C. Teng, X. Yang, C. Yuan, C. Li, R. Chen, H. Tian, S. Li, A. Hagfeldt, L. Sun, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5542–5545; b) C. Teng, X. Yang, S. Li, M. Cheng, A. Hagfeldt, L. Wu, L. Sun, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13127–13138.
- [10] D. P. Hagberg, J.-H. Yum, H. Lee, F. De Angelis, T. Marinado, K. M. Karlsson, R. Humphry-Baker, L. Sun, A. Hagfeldt, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6259–6266.
- [11] H. Tian, X. Yang, R. Chen, R. Zhang, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11023–11033.
- [12] L. Ducasse, F. Castet, R. Méreau, S. Nénon, J. Idé, T. Toupance, C. Olivier, *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *556*, 151–157.
- [13] H.-S. Kim, S.-B. Ko, I.-H. Jang, N.-G. Park, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12637–12639.

Received: December 18, 2012
Published online on May 14, 2013

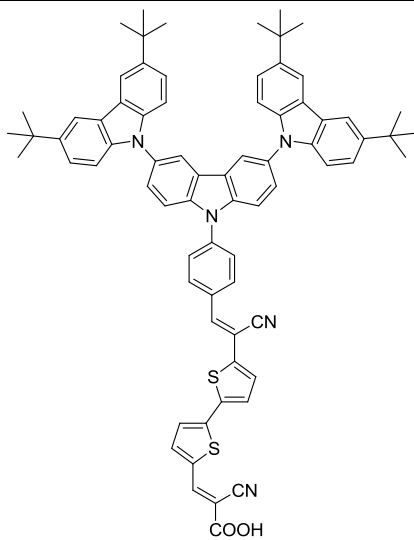
Formulaire

Chapitre III

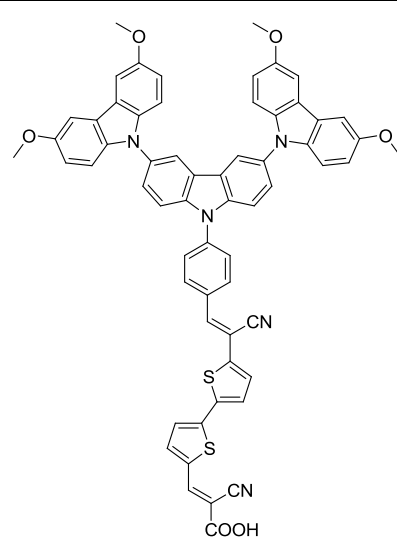




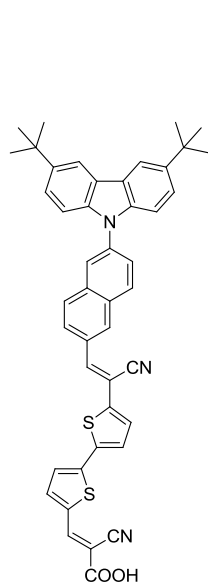
SD1



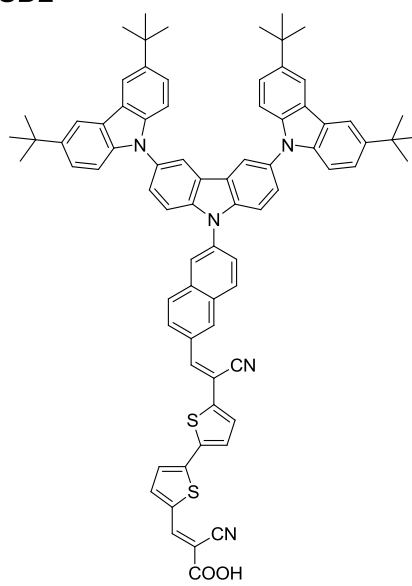
SD2



SD3

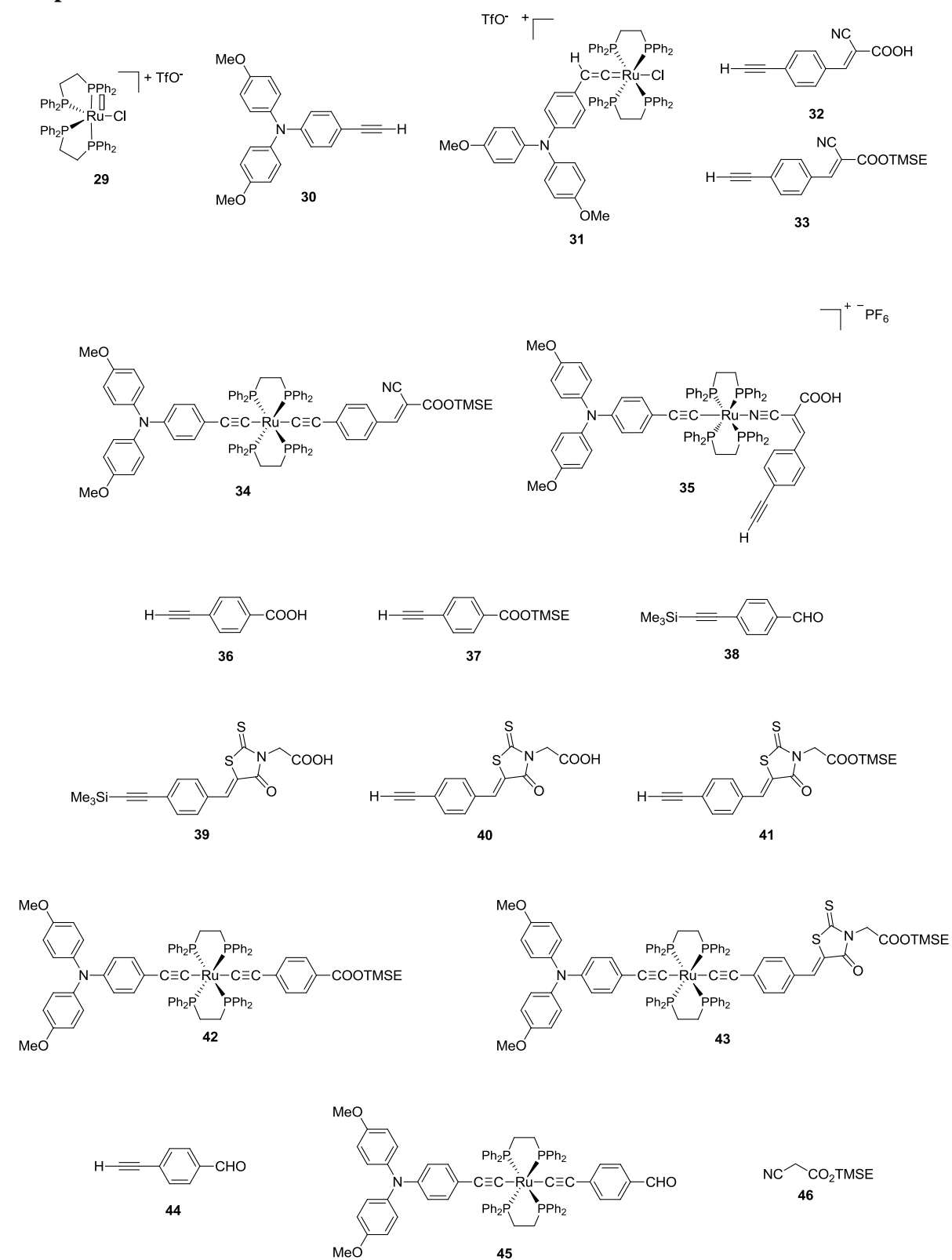


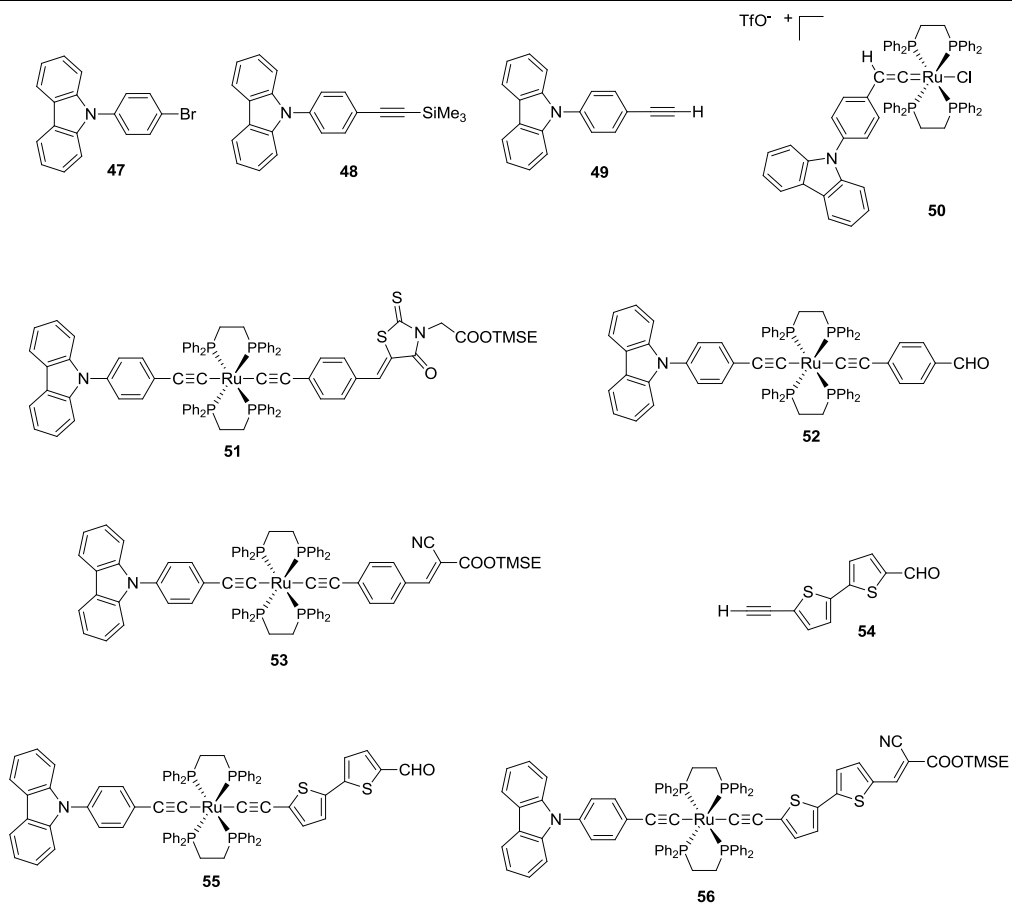
SD4

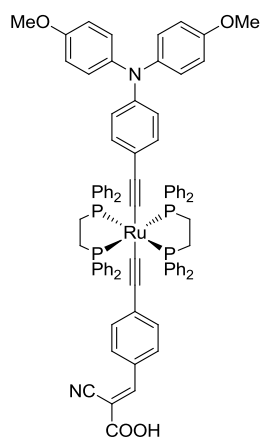
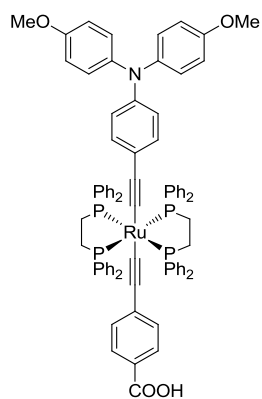
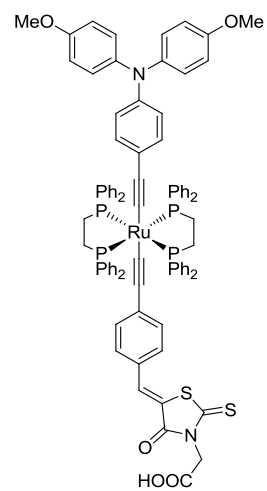
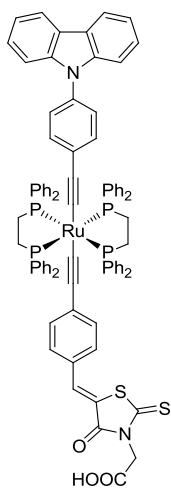
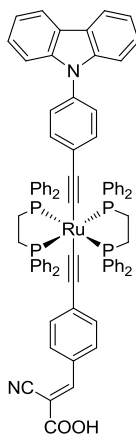
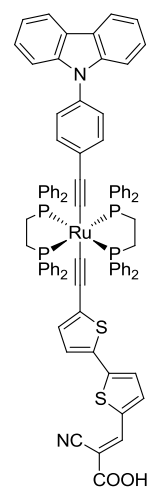


SD5

Chapitre IV





**[Ru]1****[Ru]2****[Ru]3****[Ru]4****[Ru]5****[Ru]6**

Résumé :

Le principal objectif de ce travail de thèse était d'imaginer, de synthétiser et de caractériser de nouveaux chromophores « push-pull » pour finalement évaluer leurs propriétés photovoltaïques en cellules solaires à colorant. Deux approches distinctes ont été développées : i) la première consiste en l'élaboration de chromophores tout-organiques de type « push-pull » basés sur un motif électro-donneur carbazole à potentiel d'oxydation élevé. Ces nouveaux colorants ont été conçus dans le but d'être utilisés avec des électrolytes à potentiel standard supérieur à celui du couple rédox I/I_3^- ; ii) la seconde approche est basée sur un nouveau concept de chromophores organométalliques de type ruthénium-acétylure. Ces chromophores ont été développés dans le but de combiner à la fois les propriétés avantageuses d'une structure de type « push-pull » et les transferts de charges (MLCT) impliquant le motif $[Ru(dppe)_2]$, également connu pour constituer un excellent relai électronique.

Mots clés : Cellules solaires - Conversion photovoltaïque - Chromophores - Carbazole - Complexes organométalliques - Ruthénium

Abstract:

The aim of this PhD research work was to design, synthesize and characterize new push-pull chromophores and finally to determine their photovoltaic properties in dye-sensitized solar cells. Two different approaches were developed: i) the first one consists in the preparation of metal-free organic push-pull chromophores based on a carbazole electron-donor part presenting high oxidation potential. These new chromophores were designed in view of being used with electrolytes showing standard potential superior to that of I/I_3^- ; redox couple ii) the second approach is based on a new concept of ruthenium-diacetylide organometallic complex dyes. These chromophores were developed in order to combine the advantageous properties of a push-pull structure and the charge transfer processes (MLCT) due to the $[Ru(dppe)_2]$ metal fragment, also known as an excellent electron relay.

Key words: Solar cells - Photovoltaic conversion - Chromophores - Carbazole - Organometallic complexes - Ruthenium