



HAL
open science

Synthèse d'oligomères et de polymères enrichis en porphyrines pour la conversion de l'énergie solaire

Léo Bucher

► **To cite this version:**

Léo Bucher. Synthèse d'oligomères et de polymères enrichis en porphyrines pour la conversion de l'énergie solaire. Chimie organique. Université Bourgogne Franche-Comté, 2017. Français. NNT : 2017UBFCK042 . tel-01900131

HAL Id: tel-01900131

<https://theses.hal.science/tel-01900131>

Submitted on 21 Oct 2018

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.



Relations
internationales,
Francophonie
et Commerce extérieur
Québec



UBFC
UNIVERSITÉ
BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ

UNIVERSITÉ DE
SHERBROOKE

COTUTELLE DE THÈSE

Présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ
Mention : Chimie-Physique

PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph. D) DE L'UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Par

Léo BUCHER
Maître ès Sciences

Synthèse d'oligomères et de polymères enrichis en porphyrines pour la conversion de l'énergie solaire

Soutenance le 20 Avril 2017 à l'Université de Bourgogne Franche-Comté devant la commission d'examen

HEITZ Valérie	Professeur Université de Strasbourg	Rapporteur
DAGRON-LARTIGAU Christine	Maître de Conférences Université de Pau et des Pays de l'Adour	Rapporteur
ROMIEU Anthony	Professeur Université de Bourgogne Franche-Comté	Examineur
LEGAULT Claude	Professeur Université de Sherbrooke	Examineur
GROS Philippe	Directeur de Recherche au CNRS Université de Lorraine	Examineur
GROS Claude	Professeur Université de Bourgogne Franche-Comté	Directeur
HARVEY Pierre	Professeur Université de Sherbrooke	Directeur
DESBOIS Nicolas	Maître de Conférences Université de Bourgogne Franche-Comté	Co-Encadrant

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été menés en cotutelle, à la fois à l'Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB, UMR 6302), dans l'équipe Polyamines, Porphyrines, Développements et Applications (P2DA), et au Département de Chimie de l'Université de Sherbrooke.

Je tiens tout d'abord à remercier très sincèrement Madame Valérie Heitz, Professeur à l'Université de Strasbourg, ainsi que Madame Christine Dagrón-Lartigau, Maître de Conférences à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, pour avoir accepté de juger ces travaux de thèse.

Je remercie également Monsieur Anthony Romieu, Professeur à l'Université de Bourgogne, Monsieur Claude Legault, Professeur à l'Université de Sherbrooke, et Monsieur Philippe Gros, directeur de Recherche au CNRS, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'aimerais exprimer ma gratitude envers le Pr. Franck Denat, Directeur de l'ICMUB, ainsi que le Pr. Armand Soldera, Directeur du Département Chimie de l'Université de Sherbrooke durant la majorité de cette thèse, pour m'avoir offert l'opportunité d'effectuer ces travaux de doctorat aux seins de leurs instituts.

Merci à la Commission Permanente de Coopération Franco-Québécoise qui, grâce au Ministère des Relations Internationales, de la Francophonie et du Commerce Extérieur, et au Consulat Général de France à Québec, m'a permis de bénéficier du programme Samuel De Champlain pour l'aide à la mobilité France-Québec.

Je remercie mes directeurs de thèse, les Pr. Claude Gros et Pr. Pierre Harvey, pour m'avoir toujours fait confiance et donné les moyens de mener ce projet avec beaucoup de libertés.

Également un grand merci au Dr. Nicolas Desbois, co-encadrant lors de cette thèse, qui a su m'encourager lorsque j'en avais besoin.

J'adresse un grand merci au Dr. Jean-Michel Barbe, qui a joué un grand rôle dans mon évolution lors de ces études universitaires. Il m'a offert les opportunités qui m'ont ensuite permis de m'intéresser à la Chimie, je ne serais certainement pas où j'en suis aujourd'hui sans lui. Je lui souhaite de profiter pleinement de sa nouvelle vie de retraité.

Je voudrais aussi remercier très chaleureusement le Dr. Christine Stern, qui m'a apporté maintes fois son aide, et au même titre, j'adresse un grand merci au Dr. Alain Tabard, en particulier pour ses nombreuses interventions informatiques « Outre-Atlantiques ».

Merci beaucoup au Dr. Benoît Habermeyer, qui fut le premier à m'encadrer lors d'un stage au début de mes études, et qui a largement contribué à me faire aimer le travail de synthèse au laboratoire.

Je remercie sincèrement tous les chercheurs qui ont accepté de m'aider avec beaucoup de gentillesse, et qui contribuent à ce qu'est pour moi la Recherche : le partage et l'échange des connaissances pour aller toujours plus loin.

Parmi eux :

- Le Pr. Jean-Pierre Couvercelle, à l'Université de Bourgogne, pour ses conseils avisés sur la chimie des polymères, ainsi que pour m'avoir formé et laissé utiliser sa GPC et son calorimètre DSC.
- Nos collaborateurs à l'institut 3IT à Sherbrooke, le Pr. Simon Fafard qui m'a permis de mettre en place cette collaboration, ainsi que le Dr. Boussairi Bouzazi qui a donné de son temps pour me former sur les mesures I-V et me donner de précieux conseils.
- Le Pr. Thomas Heiser et le Dr. Sadiara Fall pour les essais préliminaires de mesure de transport de charges qu'ils ont réalisé sur mes composés.
- Le Pr. Yue Zhao, à l'Université de Sherbrooke, pour m'avoir fait confiance et laissé utiliser son spin-coater à de nombreuses reprises.
- La Pr. Gessie Brisard, à l'Université de Sherbrooke, pour m'avoir laissé utiliser son matériel qui était indispensable à mes expériences d'électrochimie. J'en profite aussi pour remercier son étudiant Walter Wakem, pour m'avoir fait profiter de son expérience.

Je remercie aussi chaudement Benoît Couture, technicien en génie mécanique à l'Université de Sherbrooke, qui m'a rendu de nombreux services, et qui doit maintenant penser que nous sommes tous des maudits Français. Un grand merci à Michael Lacerte, technicien au

département de physique à Sherbrooke, pour sa disponibilité pour effectuer les dépôts d'Aluminium et pour m'avoir formé sur le profilomètre Dektak.

Je tiens à dire « merci » du fond du cœur à toutes ces personnes sans qui ces excellentes années passées à l'ICMUB auraient été bien différentes. Mon collègue d'études et bon ami Adrien « La Dub' » Dubois, Claire 'Bernouille 1^{ère}' Bernhard, Sophie 'Spot'' Poty, Bertrand 'brizouille' Brizet, Guillaume 'Paulinho' Paulin, Eric 'Rico' Sigonney, Mathieu 'Morus' Moreau, Marie-Jo Penouilh, Marc Pirrotta, Aurélien Laguerre, Yi Chang, et aux collègues du R08 que je n'ai pas encore pu apprendre à connaître, Valentin Quesneau et Mario Naitana. Tous les étudiants que j'ai pu encadrer ou côtoyer au labo et avec qui j'ai passé de très bons moments : Julie Echaubard, Valentin Urbain, Thomas Deriau-Reine, Benoit "Bob" Mayayo, Maelle Thevenin, Gilles Grégoire, Benjamin Rousselle, Aurélien Gibier et Amélie Wannebroucq.

Je n'oublie pas la tripléte magique formée par Yann 'Bernouille' Bernhard, Damien 'Le Henry' Lhenry, et mon mentor, que je remercie très spécialement pour tout ce qu'il m'aura appris, Clément 'LaMiche' Michelin.

De la même façon, je remercie mes collègues et amis à l'Université de Sherbrooke, qui m'ont permis de me sentir comme chez moi, même à tant de kilomètres. Parmi eux, mes amis musiciens, l'incroyable Antoine 'Toinou' Bonnot, Clément 'La Wesp' Wespiser et Gab 'McFly' Martineau. Je n'oublie évidemment pas Loic 'Lolo' Tanguy, à qui je souhaite le meilleur pour son doctorat, Adam Langlois, pour toute l'aide qu'il m'a apporté, ainsi que toute sa famille pour leur généreux accueil, Moez Soliman, Jo' Vermette, Shawkat Aly pour tout le temps passé à traiter mes données, Frank 'Franky' Juvenal, Di Gao, Lei Hu et Adrien Schlachter. Et bien sûr, je n'oublie pas les colloqs du 913BS, Sarah Delage, Christelle Jouogo Noumsi, Tom Goudreault et Hugo Tremblay, à très bientôt j'espère.

Je remercie tout spécialement (Paul-)Ludovic 'MacGyver' Karsenti, le Punk le plus classe du monde, qui a investi plus que son temps de travail pour m'aider dans ce projet de thèse.

L'implication dans ce doctorat a certainement dépassé le cadre professionnel, et je remercie donc tous mes amis, à qui je tiens énormément, pour leur soutien indéfectible, en particulier la Bret' Team, sur lesquels j'ai toujours pu compter depuis de nombreuses années. J'en profite pour remercier particulièrement Sébastien Deconinck pour son travail de graphiste sur certaines figures de ce manuscrit.

Ce manuscrit est dédié aux personnes suivantes :

À mes neveux, Yannis, Ulysse et Darius, qui m'émerveillent.

À ma sœur Charlotte et mon frère Lucas, que j'admirerai toujours.

À mes parents, Élisabeth et Materne, que j'aime profondément.

À la personne avec qui je partage ma vie depuis des années déjà, qui me rend tous les jours un peu plus heureux, et qui a fait beaucoup de sacrifices pour moi durant ce doctorat.

À Laure.

Merci.

Table des matières

Remerciements.....	3
Table des matières.....	9
Abréviations.....	13
Avant-propos.....	17
Chapitre 1 : Introduction	21
1.1. La Technologie Photovoltaïque	21
1.2. Le Photovoltaïque Organique	30
1.2.1. Généralités et Principe.....	30
1.2.2. Les DSSC.....	32
1.2.3. Les Différentes Structures à Hétérojonction.....	35
1.3. Les Cellules à « Bulk Heterojunction »	36
1.3.1. Généralités et Principe.....	36
1.3.1.i. La Tension en Circuit Ouvert V_{OC}	41
1.3.1.ii. Le Courant de Court-circuit J_{SC}	42
1.3.1.iii. Le Facteur de Forme FF	42
1.3.1.iv. Cycle de Vie d'un Exciton	44
1.3.1.iv.a. Diffusion des Excitons	46
1.3.1.iv.b. Génération des Charges et Recombinaison des Excitons.....	49
1.3.2. Design du Matériau Donneur.....	52
1.3.2.i. Band Gap et Alignement des Niveaux d'Énergie	53
1.3.2.ii. Solubilité et Morphologie.....	58
1.4. Concepts Théoriques	61
1.4.1. Synthèse par Polymérisation.....	61
1.4.1.i. Couplage de Sonogashira	64
1.4.1.ii. DHAP	67
1.4.2. Techniques Spectroscopiques Utilisées.....	68
1.4.2.i. Spectrophotométrie d'Absorption	70
1.4.2.ii. Spectroscopie de Fluorescence Stationnaire	71
1.4.2.iii. Spectroscopie de Fluorescence Résolue dans le Temps.....	73
1.4.2.iii.a. TCSPC.....	74
1.4.2.iii.b. Caméra Streak	76
1.4.2.iv. L'Absorption Transitoire.....	77
1.5. Les Chromophores Étudiés	79
1.5.1. Porphyrines	79
1.5.2. BODIPY	82

1.5.3.	DPP	85
1.5.4.	État de l'Art	86
1.5.4.i.	Les Porphyrines dans les BHJ	86
1.5.4.i.a.	Petites Molécules Basées sur les Porphyrines	87
1.5.4.i.b.	Polymères Intégrant des Porphyrines	96
1.5.4.ii.	Les BODIPY dans les BHJ	103
1.5.4.ii.a.	Petites Molécules à Base de BODIPY	103
1.5.4.ii.b.	Polymères à Base de BODIPY	107
1.5.4.iii.	Les DPP dans les BHJ	110
1.6.	Le Projet de Recherche	114
1.6.1.	Élaboration de Copolymères [BODIPY – Thiophène] Enrichis en Porphyrines	115
1.6.2.	Synthèse d'un Copolymère [DPP – Porphyrine]	119
1.6.3.	Note du Rédacteur	120
1.7.	Bibliographie	121
Chapitre 2 :	Élaboration d'Antennes BODIPY–Porphyrine	151
2.1.	Choix du BODIPY	151
2.2.	Choix de la Porphyrine	158
2.3.	Synthèse des Antennes	166
2.4.	Synthèse d'Oligomères et Polymères Modèles	182
2.5.	Conclusion	192
2.6.	Bibliographie	195
Chapitre 3 :	Poly(BODIPY– Thiophène) Enrichis en Porphyrines	203
3.1.	Élaboration des Polymères	203
3.1.1.	Le Squelette Poly(BODIPY–Thiophène)	203
3.1.1.i.	Synthèse des Monomères	203
3.1.1.ii.	Synthèse de la Chaîne Principale	205
3.1.2.	Influence des Alcyne et des Thiophènes sur les Propriétés du Polymère P3	207
3.2.	Preuve de Concept Synthétique : Polymère Modèle P4	213
3.3.	Variations Autour des Motifs Solubilisants	216
3.4.	Dopage en Porphyrines	225
3.5.	Les Composés Modèles	234
3.6.	Conclusion	245
3.7.	Bibliographie	247
Chapitre 4 :	Études des Propriétés Electrochimiques et Photophysiques	253
4.1.	Propriétés Optiques et Electrochimiques	254
4.2.	Propriétés Photophysiques de Base	265

4.2.1.	Polymères sans Porphyrine.....	265
4.2.1.i.	Structures Intégrant des BODIPY Non-Étendus.....	266
4.2.1.ii.	Structures Intégrant des BODIPY Étendus.....	271
4.2.2.	Polymères avec Porphyrines.....	275
4.3.	Expériences d’Absorption Transitoire	289
4.4.	Propriétés Photovoltaïques Préliminaires	295
4.5.	Conclusion	297
4.6.	Bibliographie.....	299
Chapitre 5 :	Synthèse et Caractérisation d’un Copolymère [Porphyrine – DPP]	307
5.1.	Synthèse du Polymère	309
5.1.1.	Synthèse du Monomère Porphyrine.....	309
5.1.2.	Synthèse du Monomère DPP	315
5.1.3.	Synthèse du Copolymère [Porphyrine – DPP]	319
5.2.	Origine de l’Absorption du Polymère.....	325
5.3.	Détermination des Niveaux d’Énergie.....	333
5.4.	Étude de la Luminescence du Polymère	334
5.5.	Résultats Photovoltaïques Préliminaires	340
5.6.	Conclusion	342
5.7.	Bibliographie.....	345
Conclusion Générale.....		355
Partie Expérimentale.....		359
Communication des Résultats.....		419
Résumé de la Thèse.....		421

Abréviations

Par ordre alphabétique :

2-MeTHF	2-MéthylTétraHydroFurane
AcOEt	Acétate d'éthyle
Ar	Aromatique
BHJ	Bulk HeteroJunction
CCM	Chromatographie sur Couche Mince
CB	Chlorobenzène
CR	Charge Recombination
CS	Charge Separation
CT	Charge Transfer
CV	Cyclic Voltammetry
DAS	Decay-Associated Spectra
DDQ	2,3-Dichloro-5,6-Dicyano-1,4-benzoQuinone
DFT	Density Functional Theory
DIPA	DiIsoPropylAmine
DIPEA	<i>N,N</i> -DiIsoPropylEthylAmine
DCM	DiChloroMéthane
DMF	DiMéthylFormamide
DMSO	DiMéthylSulfOxyde
DPP	DicétoPyrroloPyrrole
DRX	Diffraction des Rayons X
éq.	équivalent
ESI	ElectroSpray Ionization
EtOH	Ethanol
eV	Electron-volt
FF	Facteur de Forme
FWHM	Full Width at Half Maximum
GPC	Gel Permeation Chromatography
GSB	Ground-State Bleaching

HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
IC	Internal Conversion
ICT	Internal Charge Transfer
ISC	InterSystem Crossing
J _{SC}	Courant de court circuit
k _{nr}	Vitesse de désexcitation Non Radiative
k _r	Vitesse de désexcitation Radiative
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MALDI-TOF	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization - Time Of Flight
Me	Méthyle
MeO	Méthoxy
MeOH	Méthanol
M _n	Masse moléculaire moyenne en Nombre
M _w	Masse moléculaire moyenne en poids
NBS	<i>N</i> -Bromosuccinimide
NIR	Near InfraRed
NIS	<i>N</i> -iodosuccinimide
<i>o</i> -DCB	<i>Ortho</i> -DiChloroBenzène
OPV	Organic PhotoVoltaic
PDI	PolyDispersity Index
ppm	Partie Par Million
PV	Photovoltaïque
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
T _{Déc}	Température de DEComposition
TA	Température Ambiante
TBAF	TetraButylAmmonium Fluoride
TD-DFT	Time-Dependent Density Functional Theory
TFA	TriFluoroAcetic acid
THF	TétraHydroFurane
TPP	TétraphénylPorphyrine
UV-Vis	UltraViolet-Visible
VOC	Tension en circuit ouvert

Avant-propos

Ces travaux de doctorat sont réalisés en cotutelle internationale de thèse entre l'Université de Bourgogne Franche-Comté (UBFC) et l'Université de Sherbrooke (UdeS). Ce programme a permis de concevoir un projet mettant à profit le savoir-faire dans la synthèse de systèmes incorporant des chromophores de type porphyrine et BODIPY propre au laboratoire de l'Institut de Chimie Moléculaire de l'UBFC, ceci jumelé à l'expertise « photophysique » du laboratoire du département de chimie de l'Université de Sherbrooke. Notre objectif est d'étudier le potentiel des porphyrines et des BODIPY dans le but d'ouvrir de nouvelles perspectives dans le développement de matériaux utilisables dans les cellules à « bulk heterojunction ». Ces dernières font partie de la famille des cellules solaires basées sur des matériaux organiques, une catégorie émergente au sein de la technologie photovoltaïque au sens large. Un des constituants essentiels du dispositif photovoltaïque, et qui gouvernera en partie son efficacité finale, est le matériau donneur d'électrons, de type polymère ou molécule conjuguée, utilisé en combinaison d'un accepteur d'électrons (dans la majorité des cas, un dérivé soluble de fullerène). Ces travaux s'intéressent au développement de nouveaux matériaux donneurs, de type polymère, basés sur les chromophores énoncés ci-dessus.

Le projet de recherche principal concerne l'élaboration de copolymères [BODIPY–thiophène] enrichis en porphyrines. La stratégie de synthèse développée nous permet de combiner des unités BODIPY et porphyrine dans un même polymère, dans le but de concevoir un système « antenne » capable de récolter efficacement la lumière sur une large gamme du spectre solaire. L'énergie d'excitation accumulée par les porphyrines converge *via* des transferts d'énergie vers les BODIPY constituant la chaîne principale conjuguée responsable du transfert d'électron photo-induit vers l'accepteur d'électrons. La vitesse et l'efficacité des différents processus sont déterminées par différentes techniques spectroscopiques (expériences photophysiques stationnaires et résolues dans le temps) et le comportement des matériaux a été rationalisé par l'étude de composés modèles plus simples.

Un projet annexe consiste à développer de nouveaux systèmes polymériques [porphyrine–dicétopyrrolopyrrole]. En effet, les structures très planes et conjuguées de ces deux unités, ainsi que leur différence de densité électronique, les rendent de prime abord très complémentaires et adaptées pour l'élaboration de matériaux pour l'application photovoltaïque.

Chapitre 1

Introduction

Chapitre 1 : Introduction

1.1. La Technologie Photovoltaïque

Les besoins croissants en énergie de l'Humanité l'ont poussé à chercher des alternatives propres et renouvelables aux moyens de production actuels. De nos jours, l'énergie que nous consommons provient essentiellement de sources épuisables, telles que les carburants fossiles (pétrole et charbon) ou le gaz naturel. Les gaz émanant de leur combustion créent un problème environnemental majeur, de par leur effet de serre qui contribue à réchauffer la planète, ou la grave pollution qu'ils engendrent. De plus, leurs stocks limités sur Terre leur donnent par définition un rôle éphémère à long ou moyen terme. C'est pour cela que l'Homme a commencé à développer des solutions pérennes afin de pouvoir envisager de continuer à évoluer. Parmi elles, l'énergie hydraulique, l'énergie éolienne, la biomasse ou la technologie photovoltaïque sont des méthodes de choix. Au total, ces énergies renouvelables ou durables permettent de fournir ~ 10 % de l'énergie consommée dans le monde en 2015, la grande majorité provenant de l'énergie hydraulique (~ 7 %).¹ Les énergies fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel) représentent par contre toujours environ 87 % de la consommation mondiale.

Le soleil fournit en permanence, et de façon *quasi*-illimitée, dix-mille fois l'énergie dont la planète entière a besoin. Cette énergie lumineuse constitue ainsi la plus propre et la plus abondante source d'énergie accessible à l'Homme. Un moyen de pouvoir récolter et exploiter cette énergie est donc une des meilleures solutions afin de répondre à la demande en production d'électricité tout en évitant les problèmes environnementaux dans un soucis de développement durable : ce moyen est appelé technologie photovoltaïque (PV). Cette dernière utilise l'énergie solaire afin de créer de l'électricité en convertissant un photon lumineux en électron à l'aide de panneaux/cellules solaires, aussi appelés cellules photovoltaïques. Les prix des panneaux solaires ont baissé de plus de 80 % depuis 2007, ce qui permet de répandre leur utilisation. Actuellement, la production en électricité à partir de cette technologie représente environ 1 % de ce qui est utilisé dans le monde.¹

L'énergie lumineuse provenant du soleil diminue lorsqu'elle pénètre dans l'atmosphère de la Terre à cause de l'absorption des différents constituants de la masse d'air (AM, pour Air Mass), principalement l'O₂, l'H₂O et le CO₂. Dans l'espace, le spectre solaire est dit AM0 et l'énergie totale est de 1366 W.m⁻², une fois dans l'atmosphère terrestre il est AM1 dans des conditions idéales, au niveau de la mer, à l'équateur avec le soleil au zénith (*ie.* $\alpha = 0^\circ$) (Figure 1a). A ce moment, l'énergie n'est plus que d'environ 1000 W.m⁻². En changeant de latitude, par exemple en Amérique du Nord ou en Europe, les pertes en énergie correspondent au spectre solaire AM1,5. Le soleil est alors situé à $\alpha = 48,2^\circ$ par rapport à sa position au zénith. Les spectres de l'irradiation solaire en fonction de la longueur d'onde AM0 et AM1,5 sont présentés Figure 1b. Nous remarquons que la majorité de l'intensité lumineuse est concentrée sous 3000 nm avec un maximum dans la zone du Visible (Vis) qui s'étend de 380 à 780 nm.

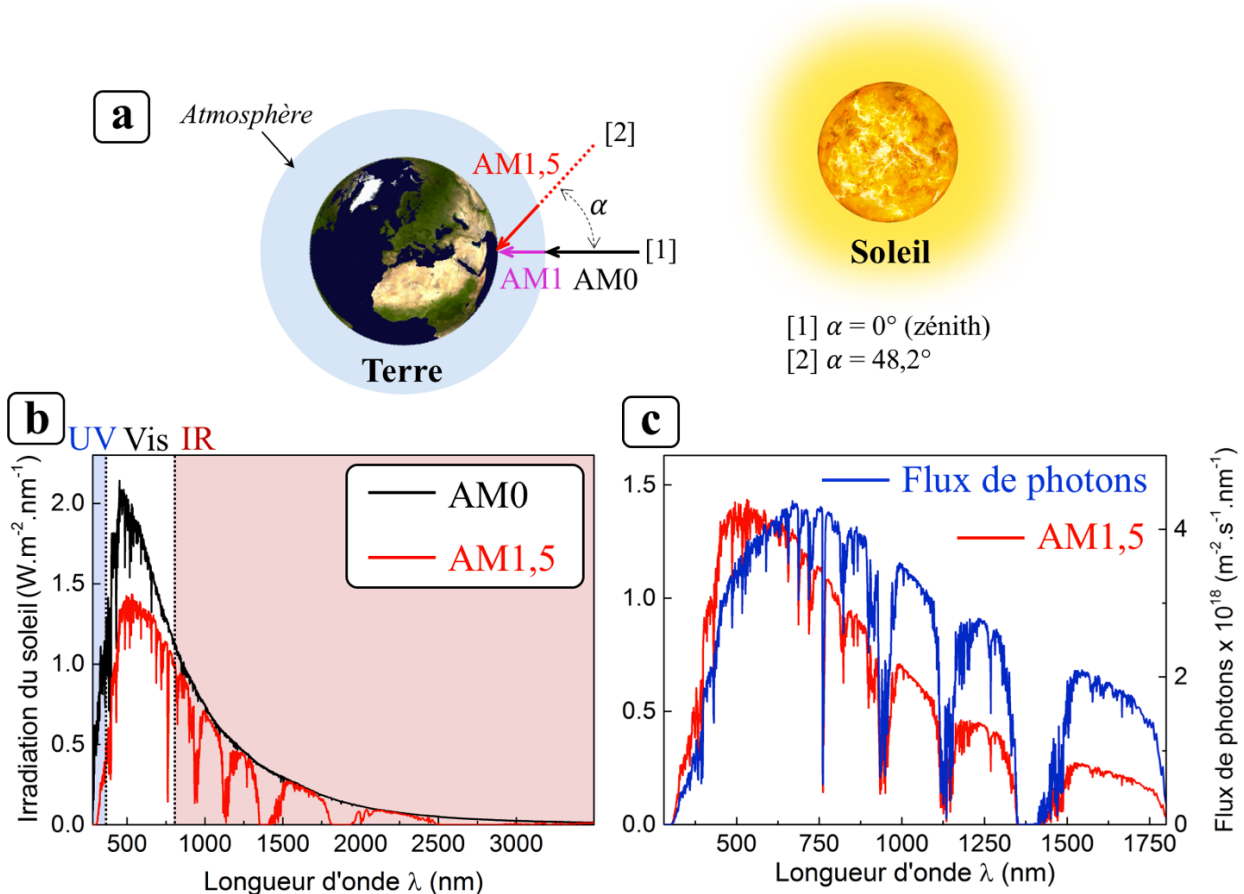


Figure 1 : a. Schéma illustrant les termes AM0, AM1 et AM1,5 ; b. Spectres de l'irradiation solaire AM0 et AM1,5, ainsi que les fenêtres US/Vis/IR ; c. Spectre de l'irradiation solaire AM1,5 (rouge) et courbe du flux de photons associé (bleu). Les spectres ont été tracés avec les données extraites de cette source : <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>

L'irradiation du soleil représente une puissance qui est fonction de l'énergie de chaque photon à une longueur d'onde donnée. Il est évident que dans la zone de l'UltraViolet (UV) les photons vont être plus énergétiques que dans l'InfraRouge (IR). Or, le principe de la technologie photovoltaïque repose sur le fait qu'un photon puisse « produire » un électron, et cela, peu importe l'énergie du premier. La courbe de l'irradiation solaire n'est alors plus vraiment adaptée, et il est préférable de plutôt raisonner en nombre (ou flux) de photons présents à chaque longueur d'onde plutôt qu'en énergie (Figure 1c). Le nombre de photons peut être déterminé en divisant l'irradiation par l'énergie d'un photon à une longueur d'onde donnée. Nous constatons alors un déplacement du maximum autour de 700 nm. Ainsi, seulement ~ 1 % du flux de photons est situé dans l'UV (280 nm → 380 nm), tandis que 36 % sont situés en dessous de 780 nm et 53 % en dessous de 1000 nm.² Au final, 75 % de l'intégration totale du nombre de photons sont présents de 280 à 1500 nm. De ce fait, la cellule solaire doit pouvoir absorber efficacement un maximum de photons provenant du soleil sur une large gamme spectrale, et particulièrement autour de 700 nm, région où le flux de photons atteint son apogée.

Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire est globalement le même, peu importe le type de matériau utilisé. Il peut se résumer en trois étapes principales (Figure 2) :

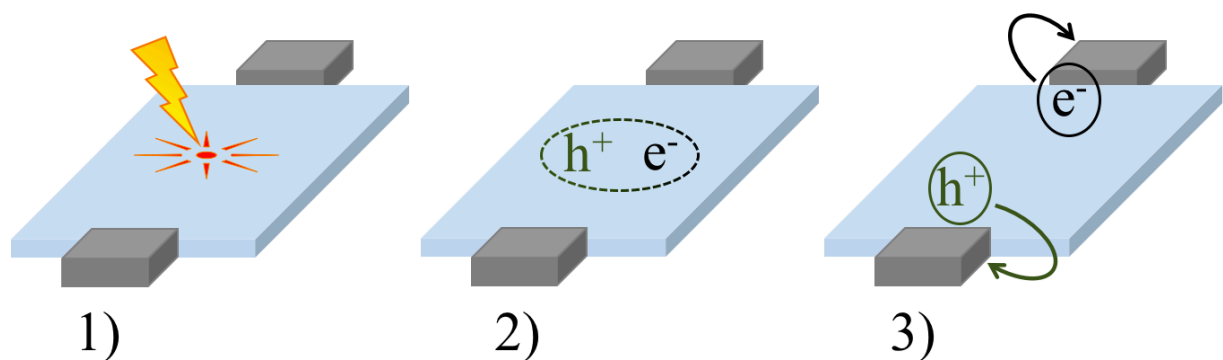


Figure 2 : Schématisation des différentes étapes du processus photovoltaïque

- 1) Absorption d'un photon par le matériau photo-actif
- 2) Séparation des charges photo-induites et génération de porteurs de charge libres
- 3) Migration et collection de l'électron e^- à une électrode et du trou h^+ à l'électrode opposée

Les cellules solaires sont des photodiodes capables de générer un courant lorsqu'elles sont illuminées. Dans le noir, la cellule se comporte comme une diode classique : la densité de courant J qui correspond à l'intensité du courant I sur une surface, varie de façon non linéaire en fonction de la tension V appliquée, en suivant l'équation (1).

$$J_{\text{noir}} = J_0 \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) \quad (1)$$

où J_{noir} est la densité de courant de la photodiode dans le noir, J_0 une constante correspondant à la densité de courant de saturation inverse qui dépend de la photodiode utilisée, q la charge élémentaire de l'électron, V la tension appliquée, k_B la constante de Boltzmann et T la température en Kelvin.

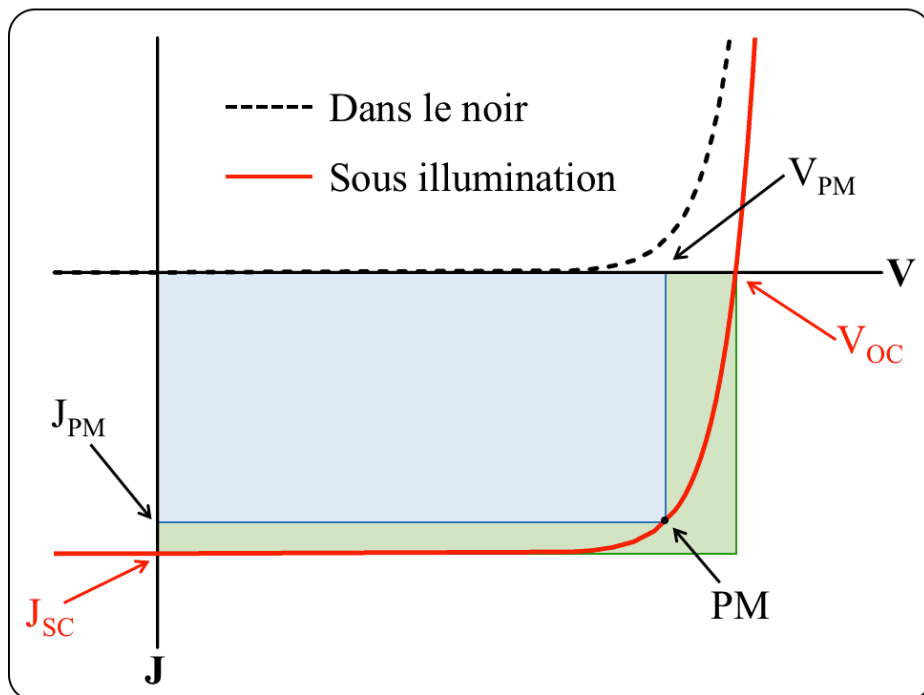


Figure 3 : Courbes J–V caractéristiques d’une cellule solaire dans le noir et sous illumination ainsi que les différents paramètres qui influencent le PCE

La courbe qui caractérise la photodiode est appelée courbe J–V. Dans le noir, lorsqu’un faible potentiel est appliqué aux bornes, seul un faible courant va être produit, mais après avoir atteint un certain seuil de tension, l’intensité va commencer à augmenter rapidement (Figure 3).

Une fois sous illumination, la courbe J–V baisse selon le photo-courant J, et la cellule génère une puissance. La puissance maximale (PM) générée par la cellule est définie comme le point où le produit de la densité de courant J et la tension V est maximal.

Le PCE (pour « Power Conversion Efficiency »), aussi nommé rendement de conversion photovoltaïque, est la caractéristique utilisée pour comparer les cellules entre elles. Le PCE représente l'efficacité de la cellule, c'est à dire la capacité à produire un courant électrique en fonction de la lumière absorbée. Il est exprimé dans l'équation (2) comme étant le rapport entre la puissance électrique maximale P_{\max} produite par la cellule et la puissance lumineuse incidente P_{in} . Cela correspond aussi au produit de la tension de circuit ouvert V_{OC} , de la densité de courant de court-circuit J_{SC} et du facteur de forme FF.

$$\text{PCE} = \frac{P_{\max}}{P_{\text{in}}} = \frac{V_{\text{OC}} \times J_{\text{SC}} \times \text{FF}}{P_{\text{in}}} \quad (2)$$

Le V_{OC} (pour « Open-Circuit Voltage ») correspond la tension maximale délivrée par la cellule lorsque le flux de courant est nul, tandis que le J_{SC} (pour « Short-Circuit current density») représente le flux courant électrique qui est maximal quand il n'y a pas de potentiel appliqué. Le FF est défini par l'équation (3), où J_{PM} et V_{PM} sont respectivement la densité de courant et la tension à la puissance maximale PM. Plus simplement, le FF correspond au rapport entre les aires des deux rectangles correspondant aux produits $J_{\text{PM}} \times V_{\text{PM}}$ (en bleu, Figure 19) et $J_{\text{SC}} \times V_{\text{OC}}$ (en vert). Sa valeur varie de 0 à 1 (ou de 0 à 100 %) et nous déduisons donc que plus la rupture de pente de la courbe sera nette, plus les rectangles correspondront l'un à l'autre et plus le FF sera élevé.

$$\text{FF} = \frac{J_{\text{PM}} \times V_{\text{PM}}}{J_{\text{SC}} \times V_{\text{OC}}} \quad (3)$$

L'origine des trois paramètres V_{OC} , J_{SC} et FF sera approfondie un peu plus tard dans le cas des cellules photovoltaïques organiques, mais il est important de garder à l'esprit que ces grandeurs constituent les facteurs de mérite du dispositif photovoltaïque.

L'efficacité quantique externe (EQE) est aussi un paramètre important utilisé pour caractériser une cellule solaire. A noter que le terme IPCE, pour « Incident-Photon-to-electron

Conversion Efficiency », est parfois employé pour désigner l'EQE. C'est la mesure du courant produit à une longueur d'onde d'excitation (= d'absorption) donnée. C'est donc le rapport entre la charge électrique produite sur l'intensité lumineuse incidente selon l'équation (4).

$$EQE = \frac{N_e}{N_{ph}} = \frac{I_{SC} \times h \times c}{P_{in} \times \lambda \times e} \quad (4)$$

avec N_e le nombre d'électrons produits, N_{ph} le nombre de photons incidents, I_{SC} l'intensité de court-circuit, h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide, P_{in} la puissance lumineuse incidente, λ la longueur d'onde de la lumière incidente et e la charge élémentaire d'un électron.

Cette équation montre la relation proportionnelle qui existe entre l'EQE et la densité du courant de court-circuit J_{SC} de la cellule. L'EQE va ainsi directement impacter le PCE, et dans l'idéal, un EQE le plus élevé possible, c'est à dire une absorption de tous les photons disponibles aux différentes longueurs d'ondes, est désiré. En pratique, lors de l'expérience de mesure d'EQE, nous obtenons la courbe d'un courant électrique produit en fonction de la longueur d'onde, et l'intégration de cette courbe permet de connaître le courant J_{SC} .

Le diagramme NREL (Figure 4), pour « National Renewable Energy Laboratory », s'impose comme étant l'outil de référence afin de suivre l'évolution des différentes technologies photovoltaïques. Cette organisation gouvernementale aux Etats-Unis mène des missions de Recherche et Développement dans plusieurs domaines, ayant pour thématique les énergies durables, tels que les biocarburants ou les technologies de l'hydrogène pour les transports, et le stockage ou la production d'électricité renouvelable à partir du vent (énergie éolienne), de l'eau (énergie hydraulique) et du soleil (énergie solaire). La branche PV de ce laboratoire compile ainsi les données des records d'efficacité de conversion confirmés depuis 1976 à aujourd'hui et permet une comparaison rapide entre plus d'une vingtaine de technologies PV et leurs évolutions intrinsèques. Les dispositifs recensés sont tous testés et confirmés par des laboratoires indépendants et reportés selon des conditions expérimentales de mesure d'efficacité standardisées. Ce diagramme est continuellement mis à jour et est accessible sur le site internet du NREL (<http://www.nrel.gov/pv/>). Il existe bien sûr d'autres sources pour de telles informations comme les tableaux d'efficacité des cellules solaires qui sont publiés deux fois par an dans *Progress in Photovoltaics* par Keith Emery du NREL et quatre de ses

homologues provenant de laboratoires partout autour du globe.³ Nous constatons sur le diagramme que les technologies bien implantées, c'est-à-dire les cellules à base de silicium mono- ou poly-cristallin qui représentent plus de 4/5 du marché mondial (lignes bleues), atteignent respectivement des PCE de plus de 25 % et 20 %. Ce sont les panneaux solaires domestiques typiques. Les cellules utilisant des technologies de pointe basées sur l'arséniure de gallium (GaAs) possèdent des PCE de presque 30 % (lignes violettes). La technologie la plus efficace est celle des cellules à multi-jonctions, autrement dit, plusieurs cellules différentes empilées les unes sur les autres afin d'absorber sur une gamme du spectre solaire la plus large possible. Elle utilise aussi des matériaux inorganiques tels que le GaAs, l'InGaAs (arséniure de gallium induim) ou le germanium Ge, et les dispositifs qui en résultent peuvent aussi être utilisés sous concentrateur solaire afin d'améliorer leurs performances. Les PCE atteignent ainsi jusqu'à 46 %. Ces systèmes sont typiquement développés pour des applications spécialisées très coûteuses tel que le programme d'exploration de Mars avec le « Mars Rover » de la NASA.⁴

Les systèmes de type multi-jonctions ont été élaborés afin d'outrepasser la limite théorique de Shockley et Queisser.⁵ Celle-ci représente le PCE maximal que peut atteindre une cellule photovoltaïque en théorie une fois que toutes les pertes possibles ont été prises en considération. Elles peuvent être par exemple dues à la recombinaison des charges qui donne une limite à la production des électrons / trous, ou les photons qui ne peuvent pas être captés à cause du band gap trop élevé. Cette limite a été évaluée à 33,7 % pour une absorption correspondant à un band gap de 1,4 eV. Par contre, cette limite peut être dépassée pour les systèmes à plusieurs jonctions (et donc, plusieurs band gaps). Ainsi, dans le cas théorique d'un nombre infini de couches, la limite d'efficacité maximale serait fixée à 86,8 %.⁶

Bien que très efficaces et prometteuses, les technologies présentées ci-dessus sont coûteuses. En effet, leur production est limitée par les coûts de fabrication dus aux techniques employées et la toxicité des matériaux utilisés. De plus, leur poids élevé rend aussi l'installation des modules PV difficile et coûteuse. Certaines technologies dites « émergentes » sont développées parallèlement afin dépasser ces problèmes ou de permettre certaines applications rendues impossibles par les limitations associées à ces technologies classiques. Nous constatons que leurs PCE se situent majoritairement entre 10 et 13 % (lignes orange). Néanmoins, le rendement de conversion n'est pas le seul indicateur à prendre en compte lorsque nous comparons différentes technologies. En effet, le coût actualisé de l'énergie (LCOE, pour « Levelized COst of Energy ») est aussi un paramètre important. Il est déterminé par le rapport

entre le coût total du cycle de vie d'un dispositif, incluant les frais de fabrication, d'installation et d'entretien, et l'énergie totale produite durant cette durée de vie. Un autre indicateur est appelé temps de retour énergétique (EPBT, pour « Energy PayBack Time »). Il représente le temps requis à une cellule solaire pour produire l'énergie équivalente à celle qui a été dépensée pour sa mise en marche (fabrication, installation) ainsi que son « après-vie » (recyclage).⁷⁻⁸ Pour les technologies implantées tels que le silicium mono- ou poly-cristallin, l'EPBT est de l'ordre de l'année (pour des durées de vie de ~ 20–30 ans).⁹ Pour les technologies émergentes, celui-ci est plus difficile à prévoir, mais dans le cas où les performances atteindraient un certain seuil, il a été estimé à quelques jours seulement.¹⁰ C'est donc cette différence potentielle d'EPBT qui rend, en partie, les technologies émergentes très intéressantes face aux technologies actuelles.

1.2. Le Photovoltaïque Organique

1.2.1. Généralités et Principe

Les OPV, acronyme pour « Organic Photovoltaic Solar Cell », et désignant les cellules photovoltaïques organiques, se différencient de leurs analogues inorganiques par leur composition chimique. En effet, comme leur nom l'indique, elles utilisent des molécules organiques à la place d'éléments tels que le silicium ou autres métaux/métalloïdes. Ceci va induire de nombreux changements, que ce soit en termes de procédés et coût de fabrication, de propriétés mécaniques, d'efficacité, de stabilité et de vieillissement, voire même de recyclage. Comme nous le disions plus tôt, la technologie OPV diminue potentiellement le coût de fabrication des cellules en utilisant des techniques et des matériaux plus abordables. La légèreté des dispositifs, ainsi que les propriétés mécaniques avantageuses permettent de fabriquer des cellules souples et réduire le prix d'installation et de transport. Ces avantages les rendent compétitives à l'égard des cellules inorganiques tout en gardant à l'esprit que leurs PCE seront plus faibles que ces dernières. Le plus grand intérêt des OPV réside probablement dans les applications spécifiques qui pourront être accessibles grâce à la finesse des dispositifs et à la flexibilité que cela leur confère.

La grande différence dans le fonctionnement des semi-conducteurs organiques et inorganiques réside dans la configuration de leurs états électroniques (Figure 5). En effet, lorsqu'un semi-conducteur inorganique absorbe un photon de lumière, un des électrons présents sur sa bande de valence va être promu dans sa bande de conduction pour générer directement des charges libres qui vont ensuite migrer à travers la bande de conduction jusqu'aux électrodes. Classiquement, les cellules PV inorganiques sont constituées de deux « couches ». Le même semi-conducteur sera utilisé mais une partie sera appauvrie en électron (dopage P) et l'autre sera plus riche (dopage N), et ce, grâce à l'introduction d'impuretés judicieusement choisies. La séparation entre les deux couches forme une jonction p-n qui va permettre d'orienter le déplacement des charges positives et négatives dans des sens opposés, afin de créer un champ électrique et de générer un courant.

Les semi-conducteurs organiques ne possèdent pas de bande de conduction ou de bande de valence, mais des orbitales moléculaires. Ainsi, suite à l'absorption d'un photon, un électron

de l'orbitale HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) va être promu dans la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) et la molécule va passer dans un état excité. A ce moment, une paire électron e^- / trou h^+ (*ie.* un exciton) est générée. Les charges vont ainsi migrer en restant très proches sous l'effet de la forte interaction coulombienne, une force motrice sera alors nécessaire afin de les séparer pour ensuite collecter les charges libres. Ce mécanisme sera détaillé par la suite.

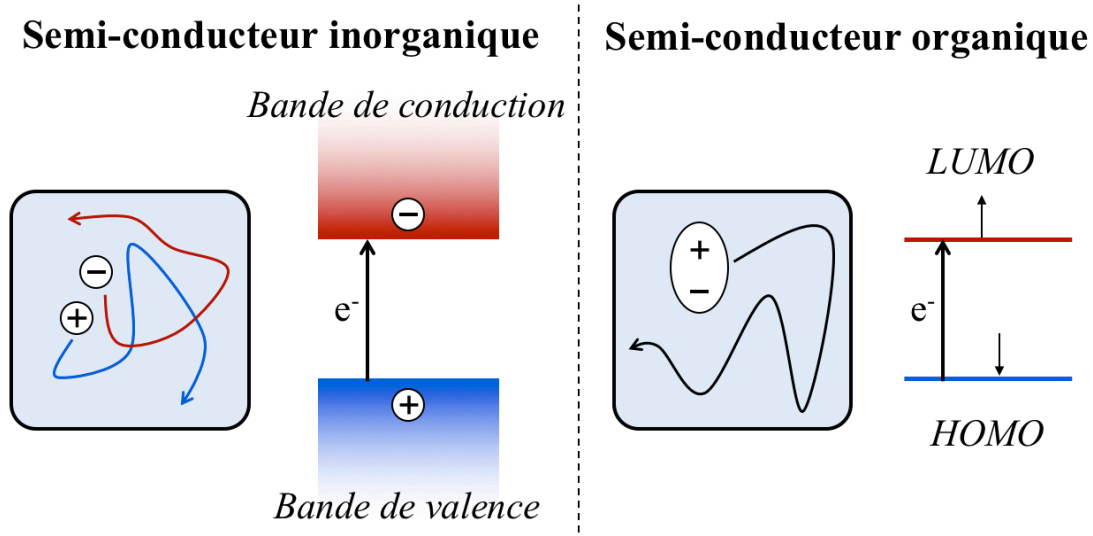


Figure 5 : Comportements des semi-conducteurs inorganique et organique suite à l'absorption d'un photon

Parmi les technologies émergentes, nous retrouvons principalement des technologies basées sur l'utilisation de molécules organiques (Figure 6). Il existe plusieurs catégories parmi les OPV, où les représentantes les plus anciennes sont les DSSC. Vinrent quelques années plus tard, les cellules de type « bulk heterojunction » (symbolisées par le terme « Organic cells » sur le diagramme), et plus récemment les cellules à pérovskites.

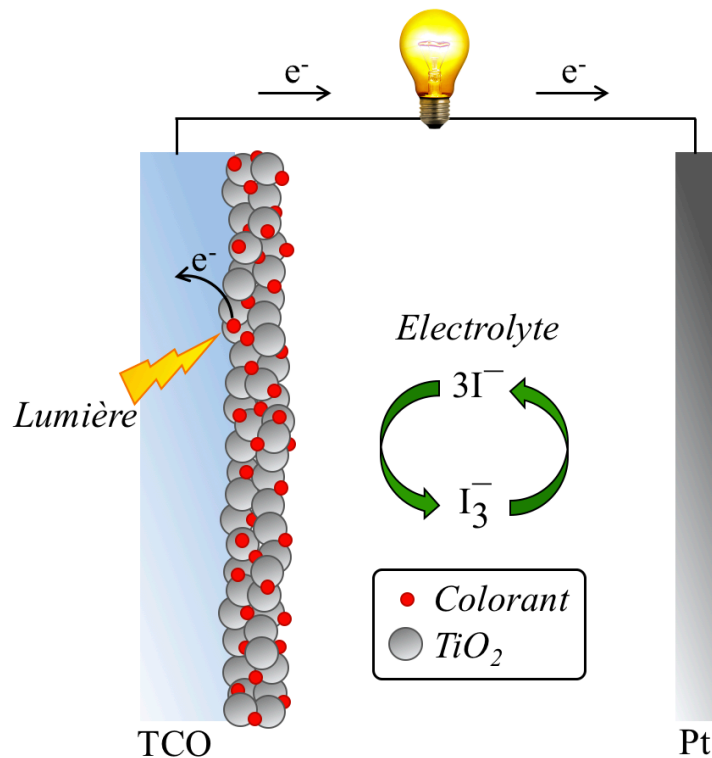


Figure 7 : Principe de fonctionnement d'une DSSC

Ces cellules ont suscité beaucoup d'attention en raison de leur processus de fabrication simple et peu coûteux. Si les DSSC ont dès le départ présenté des PCE impressionnants ($> 7\%$),¹¹ elles ont assez vite atteint leur limite avec les meilleurs rendements autour de 12 %.

Les pigments photosensibles les plus utilisés sont des complexes de ruthénium,¹¹⁻¹³ ainsi que de nombreux chromophores organiques tels que les DPP,¹⁴ les BODIPY,¹⁵⁻¹⁶ ou phthalocyanines.¹⁷ Parmi ceux-ci les porphyrines occupent également une place prépondérante.¹⁸⁻²² L'approche push-pull, où la porphyrine centrale est flanquée d'un groupement donneur (D) et d'un groupement (A) pour former un système D- π -A,²³ a été intensément utilisée. Cette technique a ainsi permis d'atteindre un PCE de 13 % avec une porphyrine décrite par Grätzel *et al.* : le colorant **SM315** (Figure 8).²⁴

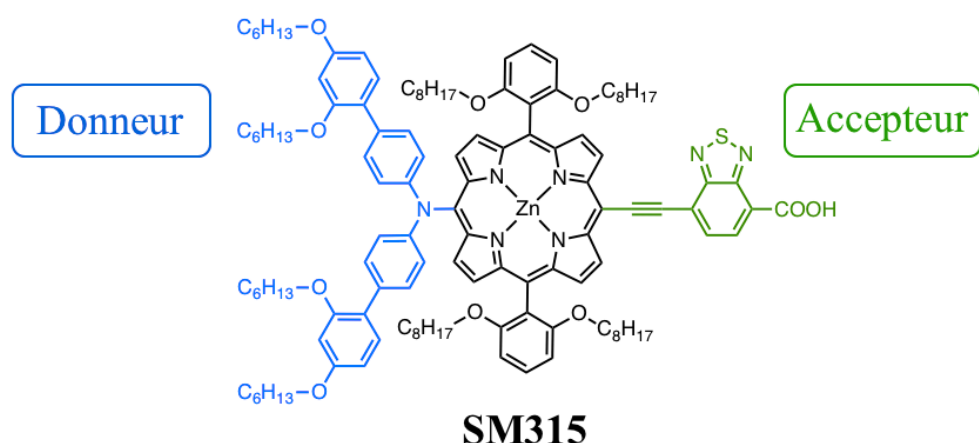


Figure 8 : Structure de la porphyrine **SM315**

Le gros désavantage de ces structures réside dans la nécessité de devoir utiliser une solution électrolyte. En effet, la volatilité de celui-ci pose le problème de l'étanchéité et de la stabilité du dispositif vis-à-vis des conditions météorologiques, par exemple. Des recherches ont été menées afin d'essayer de trouver un « électrolyte solide », mais pour le moment les performances ne sont toujours pas aussi élevées qu'en solution.²⁵⁻²⁶

Les cellules à Pérovskites utilisent une architecture semblable aux DSSC, sauf que le colorant et la solution électrolyte ont été remplacés par des structures hybrides organique-inorganiques de types $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.²⁷⁻³⁰ Cette technologie PV a eu une évolution extrêmement rapide, en effet, depuis les premiers résultats prometteurs en 2009 (PCE = 3,8 %),³¹ les performances ont pratiquement rejoint celles des cellules au silicium avec un record certifié à plus de 22 % en 2016. Malgré l'efficacité impressionnante de ces systèmes, les dispositifs construits possèdent des durées de vie très faibles à cause de la mauvaise stabilité des matériaux, principalement vis-à-vis de l'humidité ou de l'oxygène. Un second problème est posé par l'utilisation de plomb, surtout pour des applications à grande échelle. Des alternatives ont déjà été envisagées mais pour le moment aucun ne s'est montrée aussi efficace.³² Même si ces difficultés offrent un challenge compliqué à relever, les cellules à pérovskites représentent une des technologies PV les plus prometteuses pour l'avenir.

1.2.3. Les Différentes Structures à Hétérojonction

D'autres OPV sont constituées de semi-conducteurs organiques déposés en films solides. Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, les matériaux organiques ont besoin d'une force motrice afin de séparer les charges qui constituent l'exciton, et les premières OPV utilisaient simplement ce matériau déposé sur un substrat et coincé entre deux électrodes. La différence entre les travaux de sortie de chaque électrode devait fournir un champ électrique afin de séparer les charges. Malheureusement cette technique n'offre que des performances faibles, avec des PCE dépassant rarement 0,1 %.³³ Pour favoriser la séparation des charges, un matériau de type accepteur d'électrons fut introduit. La cellule se composait d'une couche donneuse et d'une couche accepteuse d'électrons empilées l'une sur l'autre de façon à former une structure à hétérojonction planaire. La première OVP bi-couche fut fabriquée par Tang en 1986 en utilisant une phthalocyanine de cuivre (donneur) et un dérivé pérylène (accepteur) déposés par évaporation.³⁴ Cependant, les performances furent aussi très décevantes (PCE < 1 %), En effet le principal défaut de cet arrangement provient de la courte distance qui est réellement active dans le dispositif. Effectivement, lorsqu'un exciton est créé après l'absorption de lumière, il peut parcourir dans un matériau organique, une distance d'environ 10 nm (= distance de diffusion) avant que les charges (le trou et l'électron) ne se recombinent. Donc, sachant que l'exciton a besoin d'atteindre la frontière entre les deux couches pour que les charges puissent se dissocier, cela signifie que seulement une vingtaine de nanomètres distribués de part et d'autre de la jonction donneur – accepteur vont être vraiment utiles pour produire des électrons dans le dispositif. Un moyen d'éviter la « perte » des excitons par recombinaison pourrait être de construire des cellules où chacune des phases ferait une dizaine de nanomètres, mais avec cette épaisseur, la cellule ne pourrait pas absorber efficacement toute l'intensité lumineuse incidente.

La solution envisagée fut de mélanger les matériaux donneur et accepteur pour former un réseau entre les deux phases, aussi appelé « réseau interpénétré » (Figure 9). De cette façon, les domaines de chaque espèce sont de l'ordre de la dizaine de nanomètres et les surfaces de contact sont maximisées afin de réduire la recombinaison des excitons. Ces nouveaux systèmes, sur lesquels sont basés tous ces travaux de doctorat, furent baptisés cellules solaires à « bulk heterojunction ».

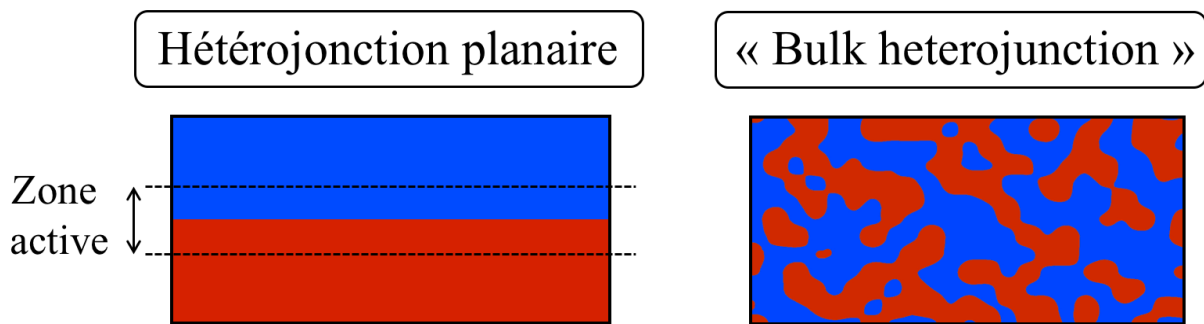


Figure 9 : Représentations schématiques des différentes structures à hétérojonctions

1.3. Les Cellules à « Bulk Heterojunction »

1.3.1. Généralités et Principe

Les cellules à « Bulk HeteroJunction », que nous abrègerons régulièrement « BHJ » dans ce manuscrit, sont donc un type de structures faisant partie de la famille des cellules photovoltaïques organiques. Leur invention a fait suite à la découverte d'un transfert d'électron ultrarapide se déroulant entre un polymère conjugué vers un accepteur de type C_{60} dans une échelle de temps d'environ 40 ps.³⁵⁻³⁶ La première structure BHJ est rapportée par Alan J. Heeger en 1995, où il mélangea le poly[2-méthoxy-5-(2-éthylhexyloxy)-1,4-phénylène vinylène] (MEH-PPV) avec le PCBM, un dérivé soluble du C_{60} .³⁷ Le fonctionnement de ces cellules est schématisé dans la Figure 10. Ce diagramme représente les niveaux d'énergie mis en jeu pour chaque couche constituant la structure. La couche active est formée par le mélange entre le donneur et l'accepteur d'électron. Elle est placée entre deux électrodes, ainsi que la plupart du temps, des inter-couches permettant de bloquer sélectivement soit les trous soit les électrons. Les différentes couches seront détaillées plus bas. Le mécanisme simplifié est le suivant : un exciton va être généré par l'absorption d'un photon par le matériau donneur ; l'électron promu à l'état excité va être successivement transféré à l'accepteur puis à la cathode selon une cascade énergétique jouant le rôle de force motrice, tandis que les trous vont eux migrer de façon à rejoindre l'anode ; un courant d'électrons, et donc un courant électrique, est ainsi créé.

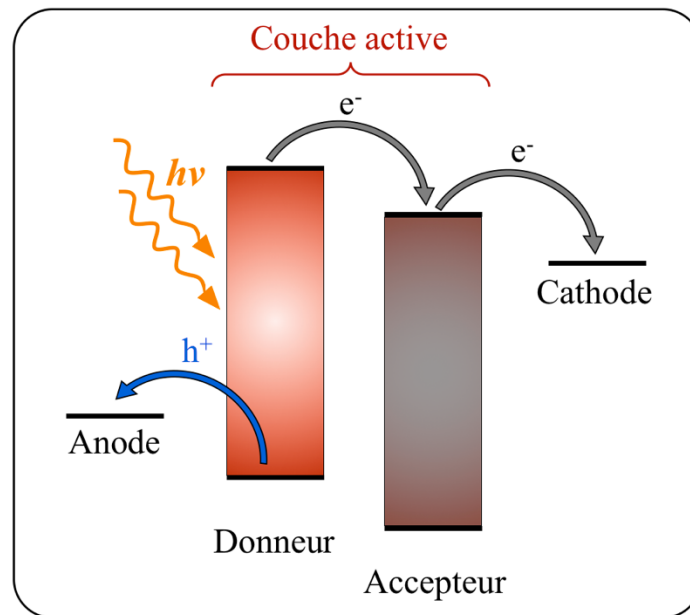


Figure 10 : Diagramme simplifié d'une structure à BHJ

Les différentes architectures possibles pour les cellules à BHJ sont représentées Figure 11. Dans le cas de l'arrangement standard, le dispositif est composé d'un substrat transparent : c'est de ce côté que la lumière va pénétrer dans la cellule, cette couche doit donc pouvoir la laisser passer pour qu'elle atteigne le centre de la cellule. Le verre est souvent utilisé, mais si des propriétés mécaniques telle que la flexibilité de la cellule sont recherchées, un substrat de type plastique est employé, le plus commun étant le polytéréphtalate d'éthylène (PET).³⁸ L'anode transparente la plus utilisée est l'oxyde d'indium-étain qui possède un travail de sortie (ou « work function ») élevé et une excellente conductivité. Malheureusement ses propriétés mécaniques ne sont pas idéales et certaines alternatives ont été développées telles que des électrodes transparentes composées de polymères conducteurs,³⁹ de graphène,⁴⁰ ou de nanomatériaux métalliques.⁴¹

Une couche bloqueuse d'électron transparente, ou couche pour le transport des trous, va empêcher les électrons de passer pour laisser les trous atteindre sélectivement l'anode. De ce fait, le phénomène de recombinaison des charges à l'électrode est limité. Le PEDOT:PSS (Figure 12) est très largement employé, puisqu'en plus de bloquer les électrons, il forme aussi des films transparents, adoucit la surface rugueuse de l'ITO afin de permettre un contact plus efficace avec la couche active, et possède une conductivité électrique élevée.⁴²

La couche active qui est la pierre de voûte du système est composée comme nous le disions précédemment, d'un mélange entre un matériau donneur et un matériau accepteur. La structure chimique du donneur varie énormément d'un cas à l'autre, mais les molécules utilisées sont toujours conjuguées et absorbent intensément dans le visible. Deux des représentants historiques parmi ces matériaux donneurs sont représentés Figure 12 : le **P3HT**,⁴³⁻⁴⁴ un polythiophène qui a été énormément étudié,⁴⁵⁻⁴⁶ ainsi que le **PTB7**,⁴⁷ un polymère alternant unités riches et pauvres en électrons, qui a supplanté le **P3HT** au fil du temps puisqu'il s'avère encore plus efficace.⁴⁸⁻⁵¹ Le matériau accepteur est dans la majorité des cas un dérivé soluble du fullerène C₆₀. A ce titre, le PC₆₁BM et le PC₇₁BM sont classiquement utilisés à cause de leur bonne solubilité dans les solvants organiques et leurs niveaux d'énergie adéquats pour être intégré aux dispositifs PV. Il existe par ailleurs une multitude d'autres dérivés fullerène différemment fonctionnalisés afin de régler les niveaux de leurs orbitales frontières pour les adapter au maximum à celles du donneur ou des électrodes.⁵²⁻⁵⁵ D'autres accepteurs ont aussi été développés pour améliorer les propriétés faisant défaut au PCBM,⁵⁶⁻⁵⁸ comme leur faible absorption de la lumière dans le visible ou une morphologie instable dans le temps de la BHJ. Parmi eux, on retrouve essentiellement des dérivés polyaromatiques comme les pérylènes diimide,⁵⁹⁻⁶⁰ et les pyrènes.⁶¹ Un autre polymère peut aussi jouer le rôle d'accepteur d'électron afin de former une cellule dite « toute polymère »,⁶²⁻⁶³ qui affiche aujourd'hui des performances impressionnantes.⁶⁴

La cathode la plus classiquement utilisée dans les structures standard est l'Aluminium, parce qu'elle possède un travail de sortie assez bas qui correspond bien à la LUMO du PCBM et une bonne réflectivité : de cette façon, la lumière qui n'est pas absorbée au premier passage dans la cellule par la couche active pourra l'être au retour après réflexion. Une couche bloqueuse de trou est souvent intercalée entre la couche active et la cathode. Généralement, elle est soit composée de calcium Ca, de PFN qui est un polymère conducteur, ou d'oxydes de métaux.⁶⁵

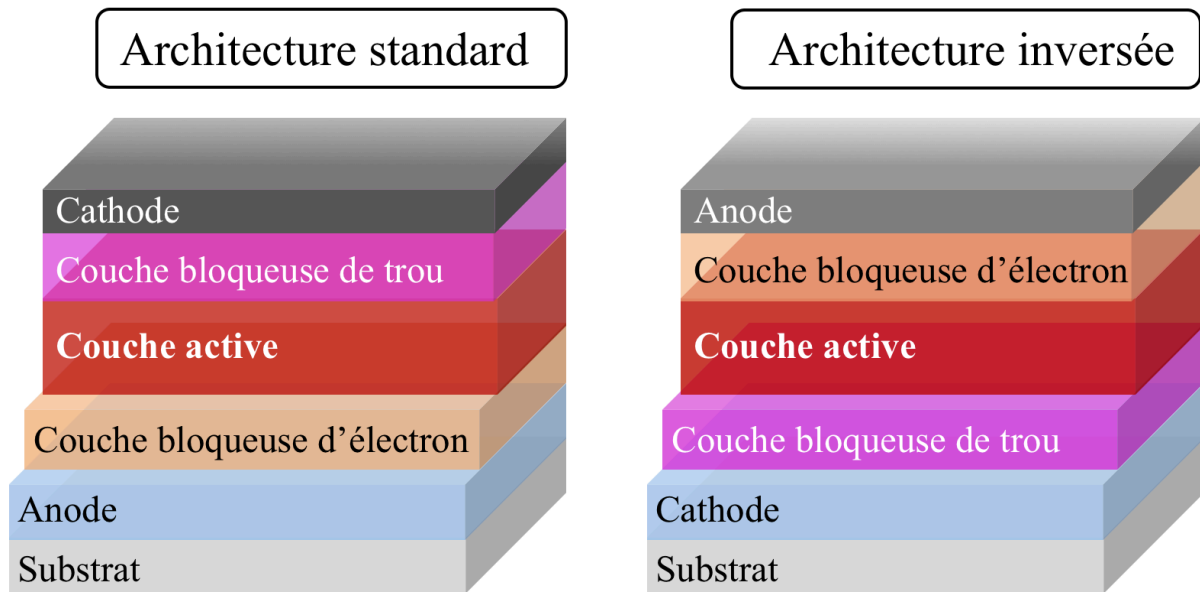


Figure 11 : Différentes architectures possibles pour les cellules à BHJ

La structure inversée fut développée pour améliorer la stabilité des dispositifs dans le temps.⁶⁶ Les électrodes sont ici inversées, l'ITO jouant le rôle de la cathode et un métal de plus haute fonction de travail, typiquement une électrode d'argent ou d'or, est utilisé pour l'anode. L'avantage d'une telle architecture réside dans l'absence d'utilisation d'un métal avec un travail de sortie faible, qui possède potentiellement un caractère réducteur assez fort, puisque les électrons présents sur son niveau de Fermi sont arrachés plus facilement. Dans la cellule, cela peut mener à des réactions parasites avec les matériaux de la couche active, voire avec l'oxygène ou l'eau ambiante, qui peuvent au final dégrader la structure du dispositif et ses performances. Par contre, cette architecture nécessite d'utiliser une inter-couche entre la cathode et la couche active qui va permettre d'abaisser un peu le travail de sortie de l'ITO. L'oxyde de zinc (ZnO) est classiquement utilisé dans ce cas tandis que la couche bloqueuse d'électron est soit constituée de V_2O_5 ou de MoO_3 qui possèdent une excellente stabilité face à l'oxydation.

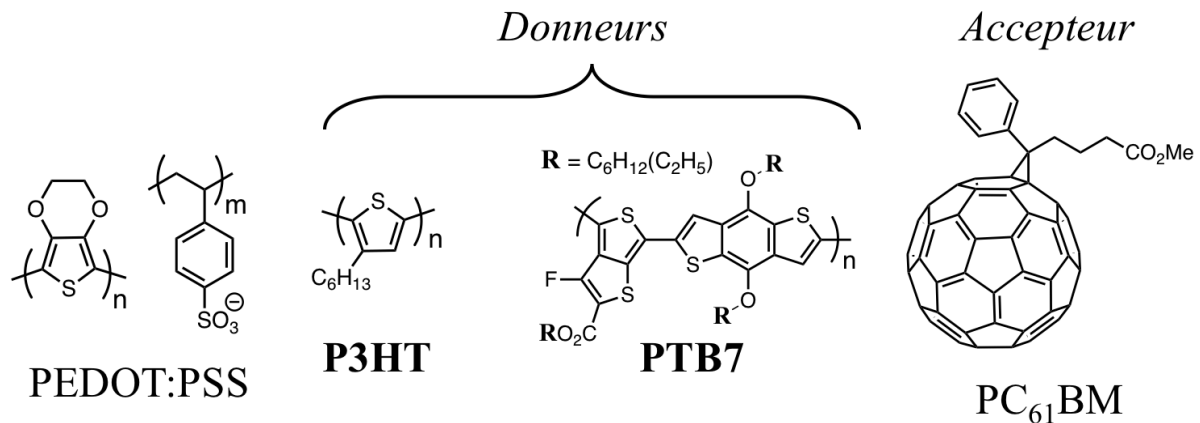


Figure 12 : Structures des polymères donneurs **P3HT** et **PTB7**, ainsi que l'accepteur **PC₆₁BM**

Il existe deux classes majeures de semi-conducteurs organiques utilisés comme donneur dans les BHJ : les molécules semi-conductrices à faible poids moléculaire, ou plus simplement, « petites molécules »,⁶⁷⁻⁶⁹ et les polymères conducteurs.^{2,70-73} Les premières ont pour avantage de pouvoir être plus aisément purifiées et caractérisées. En effet elles possèdent une structure et un poids moléculaire bien définis et bien souvent, une meilleure pureté finale, sans variation significative d'un « batch » à l'autre. Ces paramètres offrent une meilleure reproductibilité aux dispositifs PV préparés. Elles possèdent une excellente habileté à s'agréger afin de former des structures en film ordonnées. Mais le plus grand enjeu pour les petites molécules, et qui fut d'ailleurs responsable du retard accumulé par rapport aux polymères en termes de performances, est d'obtenir une morphologie favorable une fois mélangées avec l'accepteur d'électron. En effet, les petites molécules présentent souvent des transferts/séparations/transports de charges moins efficaces. L'utilisation d'additifs chimiques au moment de la formation de la BHJ a montré des résultats prometteurs pour essayer d'améliorer ce paramètre.

Les polymères, eux, sont plus avantageux pour la fabrication de dispositifs avec de grandes aires actives, mais surtout, l'importante délocalisation de la conjugaison électronique tout au long de la chaîne polymérique permet d'atteindre plus facilement certains prérequis, comme l'absorption dans la zone du proche infrarouge, qui est plus difficilement accessible avec des petites molécules.

Aujourd'hui, les petites molécules ont rattrapé les polymères et possèdent des efficacités comparables,⁷⁴ c'est pour cela que chacun d'entre eux est intéressant pour le futur des BHJ. Ainsi, des PCE > 10 % ont pu être obtenus avec des cellules à simple jonction avec les petites

molécules,⁷⁵ et les polymères.⁷⁶⁻⁷⁸ Les structures de deux des matériaux les plus efficaces en tant que donneurs dans les BHJ, le **DRCN5T** et le **PffBT4T-C₉H₁₃**, sont présentées Figure 13.

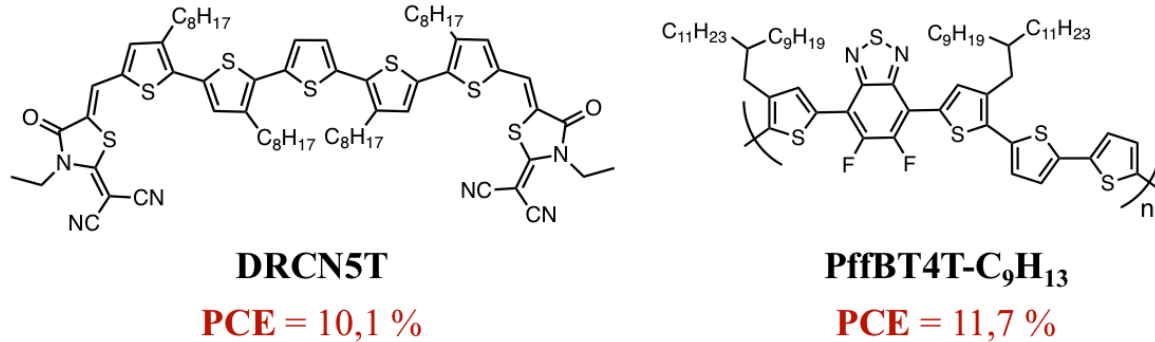


Figure 13 : Structures de matériaux donneurs efficaces utilisés dans les BHJ

Nous allons à présent approfondir les trois paramètres qui gouvernent le PCE dans les cellules à BHJ et que nous avons introduit précédemment : le V_{OC} , le J_{SC} et le FF.

1.3.1.i. La Tension en Circuit Ouvert V_{OC}

Même s'il y a plusieurs modèles plus ou moins simples pour définir le V_{OC} dans le cas des cellules organiques, celui-ci est toujours intimement lié à la différence entre le niveaux HOMO du donneur et LUMO de l'accepteur.⁷⁹⁻⁸³ En prenant l'exemple du PC₆₁BM, qui est un des accepteurs les plus utilisés, la relation (5) peut être utilisée pour estimer le V_{OC} .⁸²

$$V_{OC} = \frac{1}{e} \times (|E_{HOMO}^{Donneur}| - |E_{LUMO}^{PC_{61}BM}|) - 0,3 \text{ V} \quad (5)$$

où e est la charge élémentaire, et en assumant la LUMO du PC₆₁BM à 4,3 eV. Une constante de $-0,3 \text{ V}$ déterminée empiriquement doit être ajoutée pour compenser les pertes dans la valeur du V_{OC} et ainsi avoir une bonne corrélation avec les résultats. Plus tard, il a été démontré que cette valeur provenait de la dépendance à la température des niveaux de *quasi-Fermi* dans le mélange polymère / PC₆₁BM.⁸¹

1.3.1.ii. Le Courant de Court-circuit J_{SC}

Le J_{SC} est dépendant de multiples facteurs présents dans le processus photovoltaïque : l'efficacité de l'absorption lumineuse du matériau utilisé, la diffusion des excitons, la séparation des excitons, ainsi que le transport et la collections des charges. Celui-ci peut être exprimé en fonction de la puissance lumineuse incidente P_{in} et de l'intégration de l'EQE entre deux longueurs d'ondes, suivant l'équation (6).⁸⁴ Il est ainsi possible d'estimer par exemple le J_{SC} maximal d'une cellule solaire en fixant l'EQE à 100 %.

$$J_{SC} = \frac{hc}{q} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{P_{AM1,5}(\lambda) \times EQE(\lambda) \times d\lambda}{\lambda} \quad (6)$$

où $P_{AM1,5}(\lambda)$ est la puissance lumineuse à la longueur d'onde λ du spectre d'irradiation solaire AM1,5.

Cette formule montre la corrélation entre le J_{SC} et l'efficacité d'absorption de la molécule, puisque l'EQE est lui-même directement lié à cela. Nous pouvons en déduire que le J_{SC} est donc en relation intime avec le coefficient d'extinction molaire ε du chromophore utilisé en tant que matériau donneur.

Un faible band gap permet donc théoriquement de récolter plus de photons, et donc d'augmenter le J_{SC} . *A contrario*, nous avons vu que cela diminue le V_{OC} , la performance de la cellule va donc fortement dépendre de l'équilibre entre ces deux paramètres, et il faudra trouver un moyen de les élever sans impacter sur l'autre.

1.3.1.iii. Le Facteur de Forme FF

Le facteur de forme, ou FF, qui est symbolisé par la forme « carrée » de la courbe J-V, est influencé par beaucoup de paramètres. Cependant il représente un concept relativement simple et logique : c'est la compétition entre la bonne collection des charges aux électrodes, menant à la création d'un courant électrique, et la recombinaison de ces charges avant qu'elles puissent atteindre les électrodes, qui sera responsable de la baisse des performances du dispositif.

Les résistances de série R_s et de shunt R_{sh} dans la cellule jouent un rôle important sur le FF.⁸⁵ Le R_s correspond à la résistivité des couches dans la cellule, tandis que le R_{sh} symbolise les courants de fuite (Figure 14). Dans un cas idéal, la résistance de shunt R_{sh} devrait être infinie, de cette façon il n'y aurait aucun courant de fuite dans la cellule. Ces deux résistances ont donc une relation compétitive dans le circuit électrique, et l'augmentation de R_s , ou la diminution de R_{sh} feront diminuer le FF.

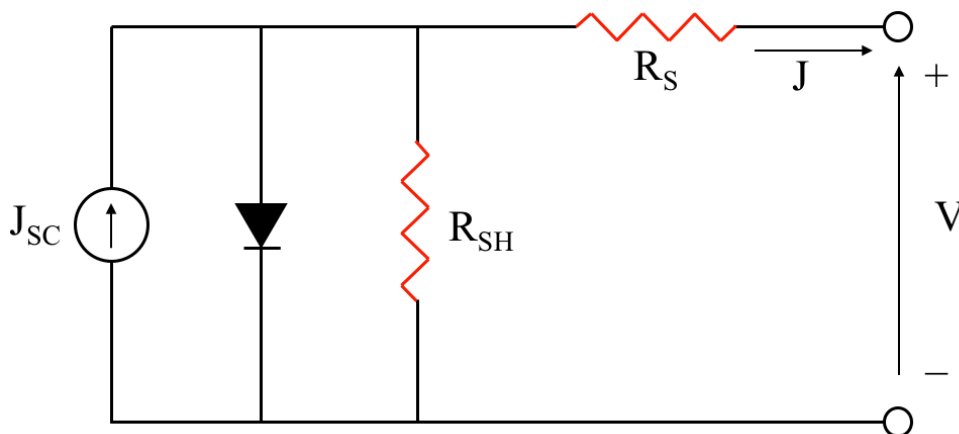


Figure 14 : Schématisation de la cellule PV comprenant les différentes résistances

Il est aussi connu que le FF peut être limité par la recombinaison des charges, dont nous parlerons dans la suite.⁸⁶⁻⁸⁷ La taille des différents domaines dans la couche active et les distances d'interactions π - π ont aussi un impact sur le facteur de forme.⁸⁸

Le facteur de forme est lié au nombre de porteurs de charges collectés aux électrodes. Pour atteindre un FF élevé, la mobilité des porteurs de charges doit être relativement élevée. La mobilité, ou transport de charge, représente une notion utilisée pour représenter la vitesse moyenne des charges libres dans un champ électrique.⁸⁹ Cette mobilité est étroitement liée à la conductivité électrique. En général, le matériau donneur présente une mobilité de trous (μ_h) plus importante, tandis que l'accepteur montre plutôt une mobilité d'électrons (μ_e). Ceci est potentiellement désirable, puisque le transfert d'électron vers l'accepteur mène à la génération d'une charge positive sur le donneur ainsi que d'une charge négative sur l'accepteur. Chacune

des charges doit donc ensuite pouvoir migrer rapidement et efficacement à travers la phase du donneur (pour la charge positive) et de la phase de l'accepteur (pour la charge négative).

Cependant, un équilibre au niveau de ces deux types de mobilité est désiré afin que chacune des charges puisse atteindre son électrode pour y être collectée avec une efficacité équivalente. La mobilité des charges est bien plus élevée que le silicium cristallin par exemple ($\sim 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), en comparaison des valeurs habituellement observées pour les polymères organiques semi-conducteurs, qui peuvent varier selon une large fourchette (de 10^{-7} jusqu'à $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Malgré cela, plusieurs publications rapportent que des mobilités balancées de l'ordre de $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ sont suffisantes pour permettre aux cellules à BHJ d'atteindre leurs performances maximales.⁹⁰⁻⁹¹

1.3.1.iv. Cycle de Vie d'un Exciton

L'exciton représente la paire électron-trou se situant respectivement à l'état excité et à l'état fondamental du matériau donneur suite à l'absorption d'un photon. L'électron e^- est chargé négativement et le trou h^+ , qui représente l'absence de cette charge négative, est donc positif. Il existe deux types d'exciton qui dépendent principalement de la constante diélectrique du matériau :

- L'exciton de Wannier va être généré dans des matériaux possédant une forte constante diélectrique, typiquement les semi-conducteurs inorganiques utilisés par exemple dans les cellules à jonction p-n. L'exciton de Wannier est caractérisé par une interaction coulombique très faible (de l'ordre de 0,01 eV), qui lui permet de s'étendre sur une grande distance (de 100 à 400 Å). Ainsi, pour ce type d'exciton, les charges générées sont tellement séparées que nous parlerons plutôt de porteur de charges (*ie.* une charge positive et une charge négative) plutôt que de trou et d'électron.
- L'exciton de Frenkel présente une énergie de liaison très forte, de l'ordre de 0,1 eV à 1 eV entre l'électron et le trou,⁹² avec une distance les séparant d'environ 5 Å, qui rend cet exciton localisé sur une seule molécule à la fois. C'est ce type d'exciton que nous pouvons retrouver dans les cellules à BHJ et auquel nous nous intéresserons dans la suite.

La figure 15 schématise les processus de génération et de séparation de l'exciton :

- (1) Suite à la photo-excitation, l'électron et le trou composant l'exciton vont migrer jusqu'à l'interface formée par la limite entre les phases des matériaux donneur D et accepteur A, ils sont à ce moment étroitement liés, et seul le donneur est excité.
- (2) Une fois à la frontière, la force de liaison va être « surpassée » et rompue par le transfert de l'électron sur le niveau LUMO de l'accepteur. Cette situation va donner lieu à la génération d'un état appelé « état de transfert de charge » (CT, « Charge Transfer »), où les espèces vont être chargées de façon D^+ et A^- .
- (3) La stabilisation efficace de l'électron via la LUMO de l'accepteur va mener à l'état de séparation de charge (CS « Charge Separated ») où chacune des charges est « libre » de migrer à travers sa phase afin de rejoindre l'électrode pour y être collectée.

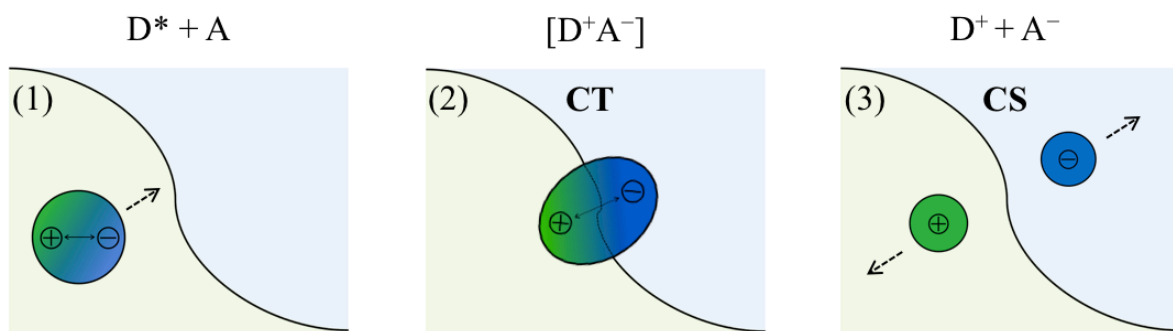


Figure 15 : Les différentes étapes menant à la séparation d'un exciton

Ainsi, « l'existence » d'un exciton peut être résumé par sa « naissance » (absorption d'un photon), son « voyage » (diffusion de l'exciton) et sa « mort ». Cette dernière étape est plus incertaine puisque l'exciton va soit pouvoir se séparer pour générer des charges libres, soit se recombiner pour que la molécule excitée revienne à son état fondamental.

Dans la suite, nous allons brièvement discuter des mécanismes impliqués dans les étapes de diffusion et de recombinaison des excitons, qui ont un impact très important sur l'efficacité des dispositifs photovoltaïques. Nous précisons que nous évoquerons plutôt le cas des excitons dans les polymères conjugués, les mécanismes étant légèrement différents pour les petites molécules.

1.3.1.iv.a. Diffusion des Excitons

La photo-excitation d'un semi-conducteur organique mène à la formation d'un exciton de Frenkel localisé sur le chromophore responsable de l'absorption. Afin de se séparer pour générer des porteurs de charges libres, l'exciton doit pouvoir migrer jusqu'à une frontière donneur – accepteur. Ces excitons possédant des longueurs de diffusion d'une dizaine de nanomètres, la morphologie de la BHJ doit être adaptée pour qu'ils puissent rejoindre l'interface. C'est pour cela que les domaines de chaque phase ne doivent pas excéder ~20 nm.

La diffusion, ou migration, des excitons représente la distance moyenne que va pouvoir parcourir un exciton généré par photo-excitation.⁹³ Elle joue évidemment un rôle central dans l'efficacité globale de la cellule puisqu'elle va définir la distance maximale qui va être active au sein du réseau de la BHJ.

Cette diffusion des excitons intervient par transferts d'énergie intra- et inter-chaînes successifs. C'est donc une migration de l'énergie qui se produit simultanément par mécanismes de Dexter et de Förster.⁹⁴ Le premier est un transfert sur courte distance (< 1 nm) basé sur un mécanisme d'échange d'électrons entre le donneur et l'accepteur d'énergie (Figure 16a). Classiquement, il est dit qu'il intervient à travers les liaisons, puisqu'il requiert un recouvrement spatial entre les fonctions d'ondes du donneur et de l'accepteur. La cinétique du transfert par mécanisme de Dexter k_{Dexter} est décrite par l'équation (7) :

$$k_{\text{Dexter}} = K \times J \times e^{\left(\frac{-2r}{L}\right)} \quad (7)$$

où K est un facteur pré-exponentiel décrivant le degré d'interactions orbitales, r est la distance donneur – accepteur, L est la somme des rayons de Van der Waals du donneur et de l'accepteur, et l'intégrale J , un paramètre discuté dans la littérature,⁹⁵ qui dépend du recouvrement spectral entre l'émission du donneur et l'absorption de l'accepteur. De l'autre côté, le transfert par mécanisme de Förster est un transfert longue distance (< 10 nm) qui résulte de l'interaction dipôle – dipôle entre le donneur et l'accepteur d'énergie (Figure 16b). Ce transfert va être principalement dépendant de l'orientation entre les dipôles du donneur et de l'accepteur, ainsi que de l'intégrale J . Sa constante de vitesse est décrite par l'équation (8) :

$$k_{\text{Förster}} = \frac{\Phi_D^0 \kappa^2}{\tau_D^0 r^6} \times \left[\frac{9000(\ln 10)}{128\pi^5 N_A n^4} \right] \times J \quad (8)$$

où Φ_D^0 est le rendement quantique de fluorescence non-quenché du donneur, τ_D^0 est la durée de vie de fluorescence non-quenchée du donneur, κ est le facteur d'orientation décrivant l'alignement des moments dipolaires du donneur et de l'accepteur (avec $0 < \kappa < 4$), r est la distance donneur – accepteur, n est l'index de réfraction du milieu et N_A est le nombre d'Avogadro. Nous constatons directement dans les équations (7) et (8) que le mécanisme de Dexter est plus dépendant de la distance donneur – accepteur que celui de Förster. C'est pour cela qu'il sera plus efficace à courte distance. Au final, le transfert d'énergie global k_{EnT} gouvernant la vitesse de migration de l'exciton, est une combinaison des deux mécanismes, décrite par l'équation (9), où la contribution de chacun peut varier selon la distance donneur – accepteur :

$$k_{\text{EnT}} = k_{\text{Dexter}} + k_{\text{Förster}} \quad (9)$$

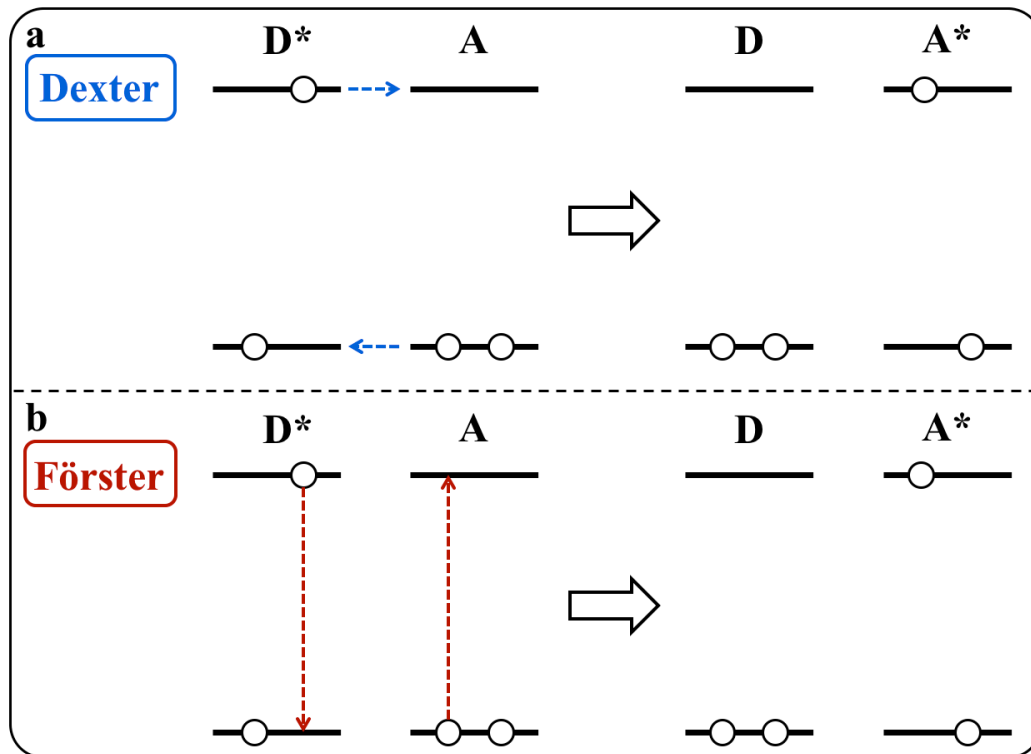


Figure 16 : Transferts d'énergie par mécanismes de **a.** Dexter (échange d'électrons) ; **b.** Förster (interaction dipôle–dipôle)

La migration de l'énergie peut s'effectuer *via* l'état singulet mais aussi l'état triplet. Les excitons peuvent ainsi être classifiés en deux types, les excitons singulets et les excitons triplets, qui sont associés à ces deux états de spin possibles. La durée de vie des différents excitons, qui correspond au temps pendant lequel la molécule va rester excitée, est ainsi reliée aux durées de vie associées aux phénomènes de fluorescence et de phosphorescence. La transition $T_1 \rightarrow S_0$ interdite va changer la durée de vie de l'exciton mais aussi le mécanisme de diffusion. En effet, il a été proposé que les excitons triplets diffusaient plutôt par mécanisme de Dexter, tandis que les excitons singulets migraient très majoritairement par mécanisme de Förster.⁹⁶

La longueur de diffusion L_D des excitons correspond à la distance moyenne que va parcourir l'exciton pendant sa durée de vie, elle est exprimée selon la formule (10) :

$$L_D = (D\tau)^{1/2} \quad (10)$$

Elle met en jeu D qui est le coefficient de diffusion ainsi que τ , la durée de vie de l'exciton. En ce qui concerne le coefficient de diffusion D , si la migration de l'énergie se fait par mécanisme de Förster, alors :

$$D = \left(\frac{A}{\tau}\right) \times \left(\frac{R_0^6}{6r^4}\right) \quad (11)$$

où A est une constante qui représente la distribution des séparations moléculaires r , souvent associée aux distances du π -stacking entre chaînes polymériques. En se basant sur la différence entre chaque τ et sur les équations ci-dessus, il est ainsi aisément compréhensible que les excitons singulets auront des coefficients de diffusion D plus élevés (typiquement, $D = 10^{-4}$ - 10^{-2} cm²/s pour les singulets et $D = 10^{-6}$ - 10^{-3} cm²/s pour les triplets) mais des L_D plus courtes que les excitons triplets (~ 10 nm contre ~ 100 nm).

Les excitons singulets dans les polymères conjugués ont typiquement des durées de vie < 1 ns, tandis que celles des excitons triplets sont de l'ordre de la milliseconde. Ce constat a poussé la communauté scientifique à s'intéresser à l'exploitation d'excitons triplets afin de garantir des distances de diffusion plus importantes.⁹⁷⁻⁹⁹ Par exemple, Najafov *et al.* ont déterminé une durée de vie d'exciton triplet de ~ 1 μ s, associée à une longueur de diffusion impressionnante de ~ 5 μ m.¹⁰⁰ Néanmoins, ces résultats ont été obtenus avec un matériau

organique hautement cristallin (rubrène), qui va d'autant plus contribuer à augmenter ces valeurs.

Il est utile de préciser que la longueur de la diffusion des excitons va fortement dépendre du degré d'organisation dans la couche active. En effet, spécialement dans le cas d'une migration par mécanisme de Förster, l'alignement entre les dipôles va être primordial. Ainsi, une certaine cristallinité dans les domaines est désirable afin de favoriser les transferts intra-mais surtout inter-chaines entre les polymères.

Pour plus de détails concernant la création et la diffusion des excitons, nous invitons le lecteur à se référer à d'excellentes publications récentes sur le sujet.^{93,101}

1.3.1.iv.b. Génération des Charges et Recombinaison des Excitons

Nous avons présenté ci-dessus les mécanismes de diffusion des excitons à travers l'espèce photo-excitée. Dans la BHJ, il est prévu que l'espèce qui absorbe très majoritairement la lumière soit celle qui possède aussi le rôle de donneur d'électron, dans notre cas, c'est un polymère semi-conducteur. La diffusion des excitons est donc associée à ce polymère une fois à l'état excité. Nous allons maintenant discuter du « devenir » de l'exciton, qu'il atteigne ou pas l'interface formée par les phases du donneur et de l'accepteur d'électron.

En arrivant au voisinage de l'accepteur d'électron, l'exciton va pouvoir commencer à se dissocier par transfert de l'électron vers l'accepteur qui est à ce moment présent sur l'état excité du donneur. L'état qui en résulte est appelé état de transfert de charge (CT). L'efficacité du transfert électronique va dépendre de l'écart énergétique entre les niveaux du donneur et de l'accepteur : un écart d'énergie assez grand est nécessaire pour que la stabilisation thermodynamique de l'électron soit effective. Il est important de noter que lors de la formation de l'état CT, l'exciton n'est pas encore totalement dissocié et l'interaction trou – électron est toujours relativement élevée. La formation de l'état CT est représentée de façon simplifiée sur la Figure 17.

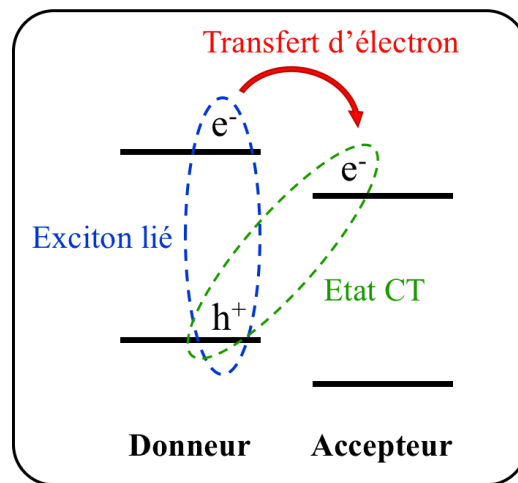


Figure 17 : Schématisation de la formation de l'état CT

Par la suite, l'électron va commencer à s'éloigner spatialement de l'interface et du trou qui est toujours présent sur le donneur, en migrant à travers la phase de l'accepteur d'électron. Cela va mener à l'état de séparation des charges (CS). Deux théories font débat quant à la formation de l'état CS en provenance de l'état CT. Nous ne les détaillerons pas, mais il peut être utile de mentionner que la première met en jeu un état CT dit « chaud » passant par des niveaux vibrationnels plus hauts en énergie que l'état CT « relaxé » (le plus bas en énergie). C'est cette énergie excédentaire qui favoriserait la formation de l'état CS. La théorie opposée fait intervenir l'état CT fondamental, dit « froid », et plus bas en énergie que l'état CS. Par contre dans ce cas, quelle est la force motrice qui permet d'atteindre l'état CS plus haut en énergie ? Il n'y a pas encore de consensus à ce sujet, mais le champ électrique, la température, la mobilité des charges et la morphologie de la couche active ont déjà tous été considérés. Il y a de nombreux articles dans la littérature qui débattent de ces différentes théories.¹⁰²⁻¹⁰³

La durée de vie d'un exciton est directement liée à la façon dont il va « disparaître ». Cela intervient par deux phénomènes en compétition : soit avec la séparation des charges qui va permettre à la cellule de créer le courant électrique, soit par un phénomène appelé recombinaison de l'exciton (CR, pour « Charge Recombination »), qui va être un frein pour les performances photovoltaïques. Lorsque les charges recombinées proviennent du même photon d'excitation, celle-ci est appelée recombinaison géminée, et dans le cas contraire, elle est dite non-géminée. Le plus souvent, nous pouvons généraliser en disant que la recombinaison

gémignée intervient avant la séparation des charges et la recombinaison non-gémignée après la séparation des charges.

La recombinaison gémignée peut intervenir à plusieurs étapes. Elle peut tout d'abord se produire si l'exciton n'a pas atteint d'interface donneur – accepteur, ainsi, le polymère va normalement relaxer son état excité *via* des processus radiatifs ou non-radiatifs, comme lorsqu'il n'est pas en présence de l'accepteur d'électron.¹⁰⁴ La recombinaison gémignée peut aussi se dérouler une fois l'état de CT formé lorsque le trou et l'électron sont encore liés par une force coulombienne relativement élevée.

La recombinaison non gémignée intervient une fois que les charges libres migrent afin de rejoindre les électrodes pour y être collectées.¹⁰⁵⁻¹⁰⁶ En effet, il existe à ce moment une probabilité de rencontrer une autre charge libre opposée qui pourrait mener à une recombinaison non gémignée, dite bi-moléculaire.

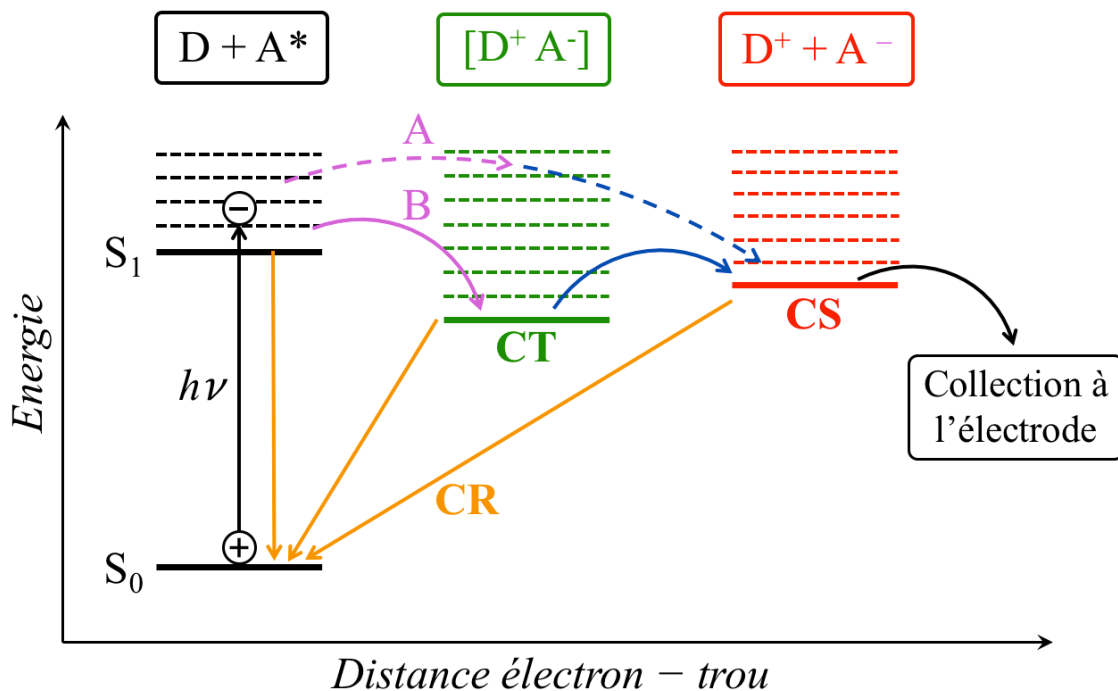


Figure 18 : Diagramme d'énergie résumant les principaux mécanismes qui interviennent lors du processus de photo-génération des charges

Les phénomènes successifs de formations de l'exciton, de l'état de transfert de charges (CT) et de l'état de charges séparées (CS), ainsi que les processus de recombinaison des charges

(CR) qui interviennent durant l'existence de l'exciton jusqu'à la collection des charges libres aux électrodes, sont récapitulés sur la Figure 18. Les deux mécanismes possibles pour la formation de l'état CS sont présentés en violet. Le mécanisme A est celui qui passe par un état CT « chaud » et la voie B se déroule à travers l'état CT « froid ».

La morphologie de la couche active a une grande influence sur ces différents phénomènes. En effet, les phases doivent être assez séparées pour que les charges puissent rejoindre leurs électrodes sans se recombiner en chemin, mais pas trop, pour que la séparation des excitons (= création des porteurs de charges) soit efficace. Si la formation de l'état CS n'est pas assez rapide, cela va mener à une forte concentration des états CT qui va augmenter la quantité de recombinaisons géminées, et qui va diminuer les performances du dispositif.¹⁰⁵

Des revues très complètes sont parues dans la littérature et expliquent plus en détail la génération de charges photo-induites et la théorie derrière les mécanismes présentés lors des deux parties précédentes.^{101-103,107}

1.3.2. Design du Matériau Donneur

Nous allons maintenant essayer de dresser un cahier des charges qui permettrait de mener à la structure de matériaux efficaces en tant que donneur dans les BHJ. Dans le cadre de cette thèse, les recherches se sont concentrées sur les polymères, mais une fois à l'état solide, les petites molécules se comportent de façon similaire, l'approche est donc la même et les différents points soulevés dans cette partie sont aussi applicables à ces dernières.

Comme nous l'avons déjà dit, le matériau utilisé doit présenter des propriétés semi-conductrices. La découverte des polymères semi-conducteurs a été saluée par l'attribution du prix Nobel en 2000 à Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa. Ils ont été les premiers en 1977 à rapporter la synthèse du polyacétylène qui présentait alors une conductivité électrique.¹⁰⁸

Les polymères semi-conducteurs présentent des structures conjuguées qui sont basées sur l'alternance de liaisons σ et de liaisons π . La délocalisation des électrons va être possible

tout au long du système π , tout en restant dépendante d'autres facteurs, tels que les angles diédres entre les différentes unités constituant le polymère.² Ainsi, plus la structure sera plane, plus les orbitales p pourront interagir entre elles, et plus la conjugaison sera efficace.

1.3.2.i. Band Gap et Alignement des Niveaux d'Énergie

La technologie photovoltaïque est basée sur l'absorption de photons lumineux, il semble donc logique que la caractéristique primordiale pour le matériau donneur soit une absorption intense. L'efficacité à absorber la lumière est représentée par le coefficient d'extinction molaire ε exprimé dans l'équation (12) : c'est la loi de Beer-Lambert.

$$A(\lambda) = \log \frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}} = \varepsilon(\lambda)lc \quad (12)$$

où A est l'absorption, I_{λ}^0 l'intensité lumineuse du faisceau incident, I_{λ} l'intensité lumineuse du faisceau transmis, l la longueur de la cuve en cm et c la concentration de l'échantillon en mol.L⁻¹.

En plus d'être intense, l'absorption doit être la plus efficace possible sur une large gamme spectrale. Comme nous l'avons présenté précédemment, la quantité de photons absorbés est reliée au courant de court-circuit J_{SC} , qui gouverne lui-même en partie le PCE.

La gamme spectrale d'absorption représente les photons de certaines énergies que va pouvoir récolter la molécule. Or, la limite d'absorption des photons est définie par la différence énergétique entre les orbitales HOMO et LUMO, en effet, tous les photons possédant une énergie inférieure à cette différence ne pourront pas être absorbés et seront en quelques sortes perdus. L'intervalle HOMO–LUMO est appelé band gap (E_g). Afin de pouvoir absorber un maximum de photons d'énergies différentes, il est désirable que le chromophore possède un band gap assez petit pour absorber jusque dans le proche infrarouge (NIR) qui débute vers 800 nm. Le band gap correspondant à une longueur d'onde donnée peut être calculé selon la relation de Planck Einstein (13) qui permet d'exprimer l'énergie en fonction de la longueur d'onde :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (13)$$

où h est la constante de Planck et c la vitesse de la lumière dans le vide.

De cette façon, il est possible d'estimer le nombre de photons pouvant être absorbés en fonction du band gap du matériau donneur (Figure 19). En comparant au flux total de photons présents dans le spectre solaire (AM1,5), il sera possible d'en récolter 17,3 % avec un $E_g = 2,07$ eV (de 280 nm à 600 nm), 37,3 % jusqu'à 800 nm ($E_g = 1,55$ eV) et 53,0 % jusqu'à 1000 nm ($E_g = 1,24$ eV). Bien sûr, un petit band gap permettra théoriquement d'absorber plus de photons, mais l'efficacité du matériau dépendra surtout de l'intensité d'absorption à chaque longueur d'onde dans toute la gamme spectrale correspondant au band gap. L'objectif est d'absorber avec des coefficients d'extinction molaire très élevés autour de 700 nm où le flux de photons est maximal.

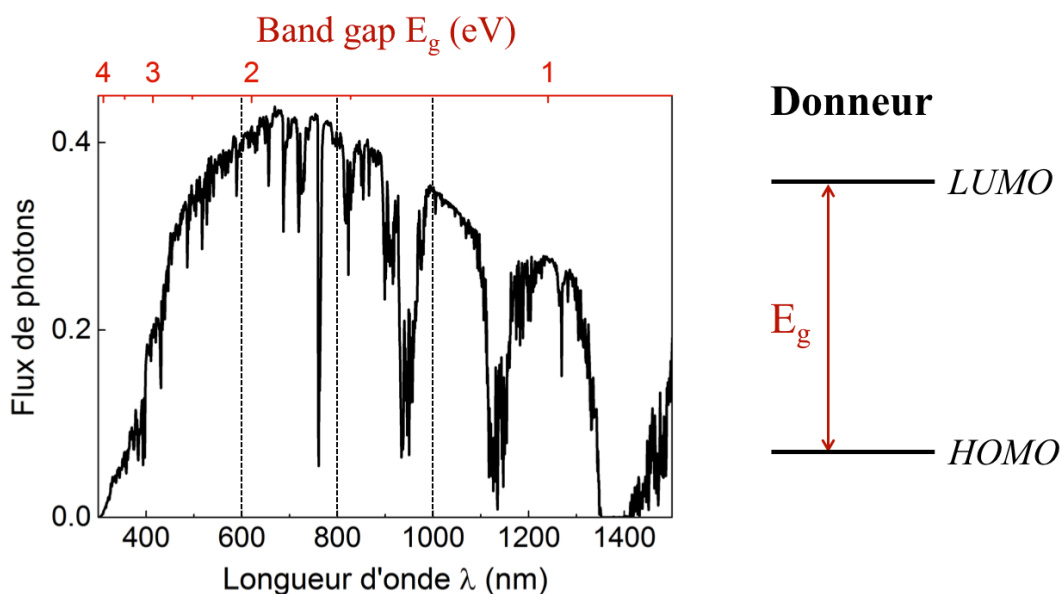


Figure 19 : Flux de photons en fonction de la longueur d'onde, et corrélation avec le band gap du matériau

Le contrôle des paramètres d'absorption, *ie.* le band gap et le coefficient d'extinction molaire, va surtout dépendre du monomère initialement utilisé. En effet, la brique élémentaire constituant le polymère devra lui même être un chromophore efficace. L'utilisation d'une molécule aromatique semble donc tout à fait adaptée pour répondre à ces critères.

L'aromaticité du monomère utilisé pour construire le polymère, ainsi qu'une conjugaison étendue sur plusieurs unités au sein du polymère, sont de bonnes stratégies pour rapprocher les orbitales frontières et ainsi diminuer le band gap.¹⁰⁹

Il existe cependant une autre stratégie appelée « push-pull ». Celle-ci a été imaginée au début des années 90.¹¹⁰ Cette approche a permis de générer les polymères, dits de 3^{ème} génération, avec des band gaps très faibles. Elle met en jeu une structure alternant des motifs donneur et accepteur (Figure 20).¹¹¹ *Nota bene : ici les termes « donneur » et « accepteur » ne doivent pas être confondus avec le donneur et l'accepteur d'électrons dans la BHJ. Ils représentent deux unités, riche (donneur) et pauvre (accepteur) en électrons, qui vont être liées l'une à l'autre de façon covalente.*

Cette structure va avoir pour conséquence de rapprocher les niveaux HOMO et LUMO de la molécule finale. Ainsi, de nouvelles transitions de plus basses énergies vont apparaître et cela va se traduire par un déplacement bathochrome de l'absorption. Ces nouvelles transitions qui résultent de l'interaction entre les orbitales du donneur et de l'accepteur sont appelées bandes de transfert de charge interne (ICT, pour « Internal Charge Transfer »). Cette stratégie est aujourd'hui largement appliquée, que ce soit pour les polymères ou les petites molécules, pour concevoir des systèmes pouvant absorber des photons de plus faibles énergies.

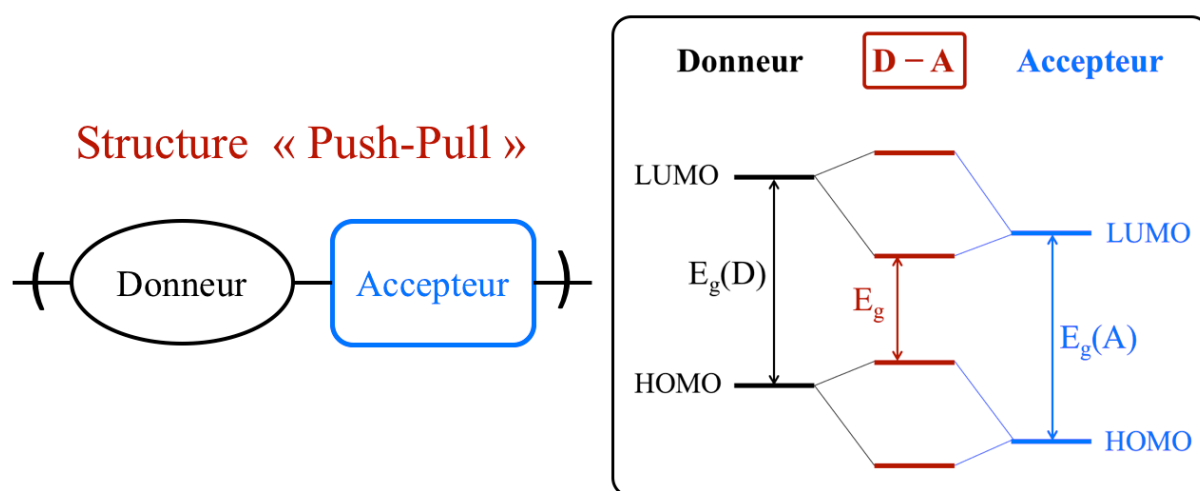


Figure 20 : L'approche « Push-Pull » - Structure et diagramme d'énergie

La notion de band gap est évidemment liée au niveau énergétique des orbitales HOMO et LUMO. En utilisant les différentes stratégies énoncées ci-dessus, nous pouvons faire varier le band gap et donc « régler » les orbitales moléculaire frontières. Les enjeux sont les suivants :

- Le niveau LUMO du donneur doit être adapté par rapport à la LUMO de l'accepteur afin de mener à un transfert d'électron efficace.
- Le niveau HOMO, lui, va être important pour augmenter le V_{OC} . En effet, nous rappelons que ce paramètre est proportionnel à la différence énergétique entre l'HOMO du donneur et la LUMO de l'accepteur.

La différence entre les niveaux LUMO du donneur et de l'accepteur ($\Delta LUMO$) représente la force motrice du transfert d'électron : si les LUMO sont trop proches en énergie, l'électron transféré peut retourner plus facilement sur la LUMO du donneur afin de rapprocher les charges du trou et de l'électron. Ainsi, il faut au moins que le $\Delta LUMO$ soit plus grande que la force de liaison de l'exciton formé. Pour atteindre un PCE maximal, il a été estimé que le $\Delta LUMO$ optimal est de 0,3 eV.⁸⁴ Pour un band gap entre 1,2 et 1,7 eV, ceci correspond donc à des niveaux HOMO associés allant de -5,2 à -5,7 eV si l'accepteur PC₆₁BM est utilisé (LUMO = -4,3 eV).

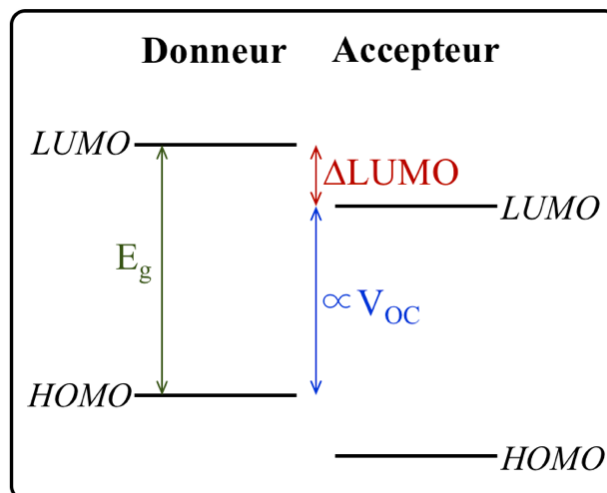


Figure 21 : Alignement des niveaux d'énergie des orbitales frontières du donneur et de l'accepteur au sein de la BHJ

Les différents niveaux d'énergies mis en jeu sont schématisés sur la Figure 21. La difficulté va consister à trouver l'équilibre entre la largeur du band gap permettant d'absorber un maximum de photons, mais sans pour autant trop élever le niveau HOMO du donneur au risque de faire diminuer le V_{OC} . Il va ainsi falloir amener le niveau LUMO du donneur à sa limite la plus basse pour que le transfert d'électron soit encore efficace, ce qui permettra d'abaisser au maximum le niveau HOMO du donneur.

Le Dr. M. C. Scharber, du groupe du Pr. N. S. Saricifti (deux des chercheurs les plus éminents dans le domaine), a beaucoup travaillé sur les polymères organiques conducteurs. Il a ainsi proposé plusieurs règles afin rationaliser les choix de design du donneur d'électron et l'impact sur son efficacité au sein des BHJ. En 2006, il publie dans *Advanced Materials* un « cahier des charges » que devrait respecter le donneur d'électron dans les BHJ pour atteindre un PCE théorique de 10 %.⁸² Ces paramètres ont servi d'inspiration pour beaucoup de travaux, y compris ceux présentés dans cet ouvrage, et au total, cette publication a été citée plus de 2750 fois (*SciFinder*, Nov. 2016). Un des outils présents est un graphique qui permet d'estimer l'efficacité d'un matériau donneur dans une cellule solaire. En connaissant le band gap du donneur ainsi que son niveau HOMO, il est ainsi possible d'avoir une idée du PCE d'un dispositif qui utiliserait le PC₆₁BM comme accepteur avec un facteur de forme FF et un EQE fixés à 65 %. Depuis, la limite d'efficacité a été revue à la hausse grâce aux améliorations observées dans la littérature des valeurs d'EQE et de FF.¹¹²⁻¹¹³

Pour résumer, l'élaboration du squelette du polymère doit être attentivement réfléchie. La première étape consiste à choisir un monomère possédant des coefficients d'extinction molaires élevés dans la gamme du visible. La structure du polymère devra être assez plane pour permettre une conjugaison efficace et un band gap faible, tout en veillant à bien garder les orbitales frontières à des niveaux d'énergie adaptés.

Malgré tout, ces quelques règles ne sont pas suffisantes à elles seules pour garantir les performances du dispositif photovoltaïque.

1.3.2.ii.Solubilité et Morphologie

Il est essentiel que le matériau donneur élaboré soit doté d'une bonne solubilité. En effet, le dépôt de la couche active s'effectue par méthode de spin-coating qui met en jeu la molécule en solution. Cette méthode assez simple est essentielle dans le procédé de fabrication, puisque c'est une stratégie de déposition peu coûteuse (en particulier en énergie), comparativement à d'autres techniques.

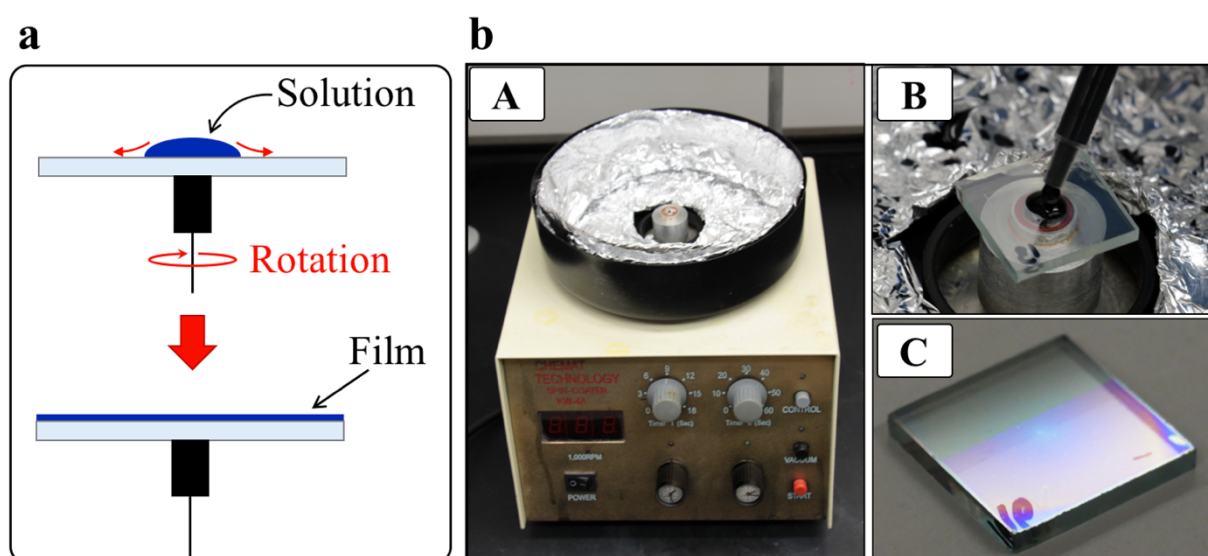


Figure 22 : a. Schématisation du procédé de spin-coating ; b. Différentes photos personnelles, A : Le spin-coater - B : Etape de dépôt du composé en solution - C : Film formé par le composé après évaporation du solvant

La procédure du dépôt par spin-coating est la suivante (Figure 22) : le substrat est maintenu grâce à un effet de succion par le vide. Quelques gouttes de solution contenant la molécule à déposer sont placées au centre du substrat, ou alors de façon à recouvrir tout le substrat, qui va ensuite être mis en rotation. A noter que le dépôt de la solution peut aussi s'effectuer postérieurement à la mise en rotation du substrat. La rotation rapide va permettre à la solution de s'aplanir uniformément sur le substrat et un nombre répété de rotations vont permettre à la solution de sécher pour former un film étendu sur toute la surface. Il y a plusieurs paramètres à prendre en compte afin de contrôler l'épaisseur du film formé : le solvant et la concentration de la solution initiale de l'échantillon à déposer, la vitesse de rotation

(généralement entre 500 et 4000 tours/minute), et le temps de rotation (le plus souvent de 30 à 90 s). Cette méthode est efficace mais très empirique : il est difficile de prévoir à l'avance le comportement d'un nouveau matériau. Cependant, plusieurs essais permettent aisément d'optimiser les conditions de dépôt en faisant varier ces quatre paramètres, afin d'obtenir l'épaisseur et la qualité de film désirées.

Dans le cas des cellules à BHJ, la couche active est déposée par cette méthode à partir d'un mélange en solution entre le donneur et l'accepteur. Le film qui en résulte est constitué du réseau interpénétré formé par les deux phases, qui va ainsi s'auto-organiser pendant l'étape où le solvant est éliminé par rotation.

L'introduction de groupements solubilisants dans la structure chimique permettent donc la « processabilité » du matériau final, tout en sachant que le dépôt par spin-coating requiert des concentrations élevées en matériaux (en général, entre 5 et 30 mg.mL⁻¹). Les solvants classiquement utilisés sont le THF, le chloroforme, le chlorobenzène ou des dichlorobenzènes différemment substitués.

Dans la grande majorité des cas, ces groupements sont des chaînes alkyles, linéaires ou branchées, qui vont rendre soluble la molécule par affinité avec le solvant organique (interactions de van der Waals), ou en supprimant les interactions intermoléculaires en solution par effet de répulsion stérique.¹¹⁴ Cependant, ce n'est pas le seul rôle que vont avoir ces groupements solubilisants.

Les chaînes solubilisantes vont aussi en partie gouverner les propriétés électroniques intramoléculaires. En effet, leurs positions de greffage, leur longueur, et leur encombrement stérique vont par exemple fortement influencer les angles dièdres.¹¹⁵ Cela va ainsi directement jouer sur le caractère conjugué, et donc le band gap et les niveaux d'énergie du matériau.

La présence des chaînes alkyles à l'état solide va aussi avoir un grand impact sur les interactions intermoléculaires, et donc sur la morphologie de la couche active. La notion de morphologie de la BHJ correspond à l'organisation dans l'espace des différents constituants de la couche active. Ainsi, elle correspond aux agencements à plusieurs échelles, des interactions intermoléculaires entre les polymères donneurs aux interactions intermoléculaires avec

l'accepteur d'électron. Au final, la morphologie va représenter la séparation des phases et la largeur des domaines qui auront un grand impact sur les performances de la cellule solaire.¹¹⁶

Il est très important d'avoir des informations sur l'organisation dans la BHJ à ces différentes échelles. Ainsi, des méthodes de Diffraction des Rayons X (DRX) sont classiquement utilisées afin de déterminer le degré de cristallinité au sein de la BHJ. De ces expériences, il est possible d'extraire les distances inter-chaines, et les distances d'empilement π (ou « π -stacking »). Une cristallinité élevée dans la phase du donneur comme dans celle de l'accepteur, améliore souvent les propriétés de transport des charges. Par ailleurs, de nombreuses méthodes de Microscopie, telles que la microscopie à force atomique (AFM) ou la microscopie en transmission (TEM), sont employées afin de déterminer la distance de séparation des phases formées par le donneur et l'accepteur.¹¹⁶

Une changement de motif solubilisant sur le squelette du donneur d'électron, paraissant parfois minime, peut ainsi avoir un impact critique sur la morphologie, les mobilités des charges, et donc au final, sur les propriétés photovoltaïques.^{114,117} En se basant sur la littérature, force est de constater qu'il n'y a pas de règle établie concernant des groupements solubilisants plus adaptés que d'autres pour leur application dans les BHJ.^{115,118-123} L'étude de l'influence des chaînes doit donc être systématique, en faisant varier les motifs utilisés lors de la conception de nouveaux matériaux.

Il existe des méthodes afin d'optimiser la morphologie de la couche active pour la rendre la plus avantageuse possible. La première est d'ajouter un additif chimique, dit « processing additive », à la solution depuis laquelle est formée la couche active. Le plus souvent, ce sont de petites molécules liquides à température ambiante (de types 1,8-diiodoctane, 1-chloronaphthalène, *etc.*),¹²⁴ qui vont promouvoir les interactions entre les différents constituants, donneur ou accepteur, avec le solvant pour améliorer les interfaces et la séparation des différents domaines.¹²⁵⁻¹²⁷

Le recuit thermique (ou « thermal annealing ») est utilisé comme méthode de post-traitement du film. Celui-ci consiste à chauffer la couche active une fois formée afin de réorganiser les matériaux donneur et accepteur. La cristallinité des domaines est ainsi souvent améliorée, de même que la séparation des phases, ce qui a pour conséquence d'augmenter les performances des cellules solaires.¹²⁸ Cependant, ce traitement thermique doit aussi être

contrôlé et optimisé (température et durée de recuit) de façon empirique afin de montrer les meilleurs résultats.

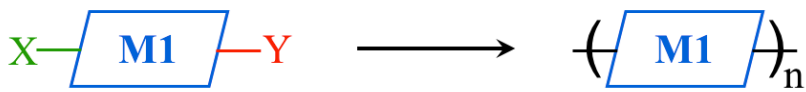
Il est connu que la morphologie de la BHJ évolue dans le temps : elle est thermiquement instable. Cela pose un sérieux problème en termes de durée de vie des dispositifs photovoltaïques. Des solutions ont été proposées afin de « figer » la morphologie. Parmi elles, une méthode de liens croisés (« crosslinking ») entre les différents constituants de la couche active a été développée. Une fois la morphologie idéale atteinte, ces liaisons se forment sous photo-activation par irradiation lumineuse afin de la maintenir en place.¹²⁹⁻¹³¹ Cette stratégie est une des plus utilisées et montre des résultats prometteurs. Le Dr. Guillaume Wantz et ses collaborateurs ont répertorié dans une revue différents groupements photo-activables décrits dans la littérature.¹³² Une autre approche est basée sur l'introduction de polymères avec des chaînes modifiées se plaçant à l'interface donneur – accepteur pour stabiliser la morphologie.¹³³

1.4. Concepts Théoriques

1.4.1. Synthèse par Polymérisation

Ces travaux de thèse impliquent l'obtention de polymères conjugués. Nous allons présenter dans cette partie quelques concepts importants concernant la synthèse par polymérisation. Tout d'abord, il y a (au moins) deux grandes classes de polymérisations à distinguer : l'homopolymérisation et la copolymérisation (Figure 23), dont les produits qui en résultent se nomment respectivement homopolymères et copolymères. Le premier possède une unité de répétition composée d'un même motif, tandis que la structure du second est composée de deux motifs différents alternés. Il existe aussi des méthodes de copolymérisations statistiques qui mettent en jeu l'utilisation de plus de deux monomères différents.

Homopolymérisation



Copolymérisation

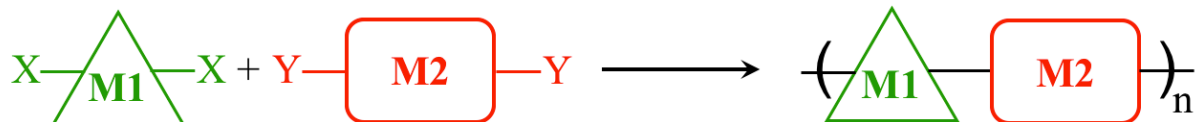


Figure 23 : Représentation schématique de la synthèse d'un homopolymère et d'un copolymère

La polymérisation met en jeu des réactions chimiques en chaîne à partir d'unités monomères, et ne résulte logiquement pas en un produit ayant une seule masse moléculaire, comme dans le cas des molécules « classiques ». La masse moléculaire d'un polymère est donc constituée d'une distribution de masses moléculaires correspondant à un mélange de chaînes polymériques de tailles différentes. Les quelques notions à connaître sur les grandeurs utilisées pour caractériser les polymères sont présentées ci-dessous.

La masse molaire moyenne en nombre, M_n , est définie par la masse totale de tous les polymères, divisée par le nombre total de chaînes polymériques, selon l'équation (14).

$$M_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} \quad (14)$$

où M_i est la masse moléculaire du polymère numéro i , et N_i le nombre de polymères i .

Lorsque la distribution en taille des polymères est importante à prendre en compte, la masse molaire moyenne en masse est alors plutôt considérée. C'est la masse molaire par unité de masse de polymère, *cf.* équation (15).

$$M_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i} \quad (15)$$

Le M_n est toujours plus faible que le M_w , ce qui est logique, puisque dans le M_w , les masses moléculaires des chaînes plus longues vont avoir un impact plus important sur la valeur calculée. L'index de polydispersité ou simplement polydispersité, PDI, est un indicateur de l'homogénéité de la distribution des masses molaires du polymère. Plus sa valeur sera proche de 1, plus la distribution sera étroite et donc plus les masses molaires des différentes chaînes seront proches les unes des autres. Le PDI est défini par le rapport entre le M_w et M_n selon l'équation (16).

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (16)$$

Ces différentes grandeurs (M_n , M_w et PDI), peuvent être déterminées par une technique appelée GPC (Gel Permeation Chromatography), ou SEC (Size-Exclusion Chromatography). Cette méthode sépare les molécules, ou macromolécules, en fonction de leur rayon hydrodynamique en solution. Cela va avoir pour conséquence une séparation en taille, reliée à la masse moléculaire. C'est donc une méthode de choix pour séparer et analyser les différentes chaînes qui composent un polymère. Cette technique chromatographique utilise une phase stationnaire qui consiste en un gel composé de billes poreuses. L'échantillon va être entraîné par un éluant, ou phase mobile, qui est classiquement un solvant organique (très souvent, le tétrahydrofurane, THF) : les plus grosses chaînes vont moins pénétrer dans les pores à cause de leur taille, elles seront donc moins retenues par la phase stationnaire et arriveront aux détecteurs plus tôt. Au contraire, les chaînes plus courtes seront plus retenues et arriveront en dernière.

Cependant, les polymères conjugués présentent parfois des propriétés d'agrégation en solution qui peuvent mener à des valeurs faussées, et une surestimation des masses moléculaires et du PDI. De plus, les masses molaires sont mesurées par rapport à un polymère étalon qui est classiquement le polystyrène. Cela signifie que les temps de rétention de l'échantillon sont directement comparés à une courbe d'étalonnage tracée à partir de différentes références polystyrènes dont les masses moléculaires (le plus souvent monodisperses) sont connues. Malheureusement la nature des structures chimiques (composition, rigidité) très différente entre

l'étalon et le polymère conjugué analysé, mène aussi à des incertitudes plus ou moins importantes sur la mesure.¹³⁴

Toutes les stratégies de synthèse ne peuvent être envisagées afin d'obtenir des polymères contenant un nombre important d'unités. Par exemple, les réactions avec de faibles rendements ne pourraient pas mener aux réactions multiples nécessaires pour former de longs polymères. De même, les voies de synthèses présentant des réactions secondaires mèneraient à des défauts qui seraient intégrés dans la chaîne polymérique sans possibilité de pouvoir être enlevés. Toutes les imperfections dans la régularité de la chaîne polymérique peuvent affecter les propriétés du matériau. C'est pour cela que des méthodes robustes et reproductibles doivent être utilisées lors de la synthèse de polymères conjugués.

Parmi les techniques les plus souvent utilisées, la méthode Ziegler-Natta fut une des premières employées pour la synthèse du polyacétylène.¹³⁵ Peu de temps après, la synthèse de polymères de type polyaromatique était souvent effectuée par méthode d'électropolymérisation, ou par couplage oxydant, qui pouvaient poser parfois des problèmes de régio-sélectivité lors de la réaction.^{44,136} Par la suite, des méthodes de couplage croisé catalysé par des métaux de transition se sont imposées comme des méthodes de choix, telle que l'utilisation de catalyseur au nickel pour les couplages de Kumada ou Negishi.¹³⁷ Cependant, l'utilisation de dérivés de type réactifs de Grignard (Kumada) ou organozinciques (Negishi) offrent une mauvaise compatibilité à l'égard de certains groupements fonctionnels qui peuvent être présents sur les monomères à polymériser. C'est pour cela que divers couplages organométalliques catalysés au palladium ont commencé à devenir populaires pour les réactions de polycondensation, tels que les couplages de Heck,¹³⁸ Suzuki,¹³⁹ Stille,¹⁴⁰ ou Sonogashira.¹⁴¹

1.4.1.i. Couplage de Sonogashira

Le couplage de Sonogashira est une réaction de référence parmi les couplages pallado-catalysés. Au même titre que les couplages de Suzuki et Stille, il est utilisée pour des réactions de polycondensation afin d'obtenir des polymères conjugués.¹⁴¹ La grande différence avec les autres couplages est l'introduction d'une fonction alcyne entre les unités couplées, tandis que les couplages croisés de Suzuki et Stille vont les lier directement par liaison carbone-carbone.

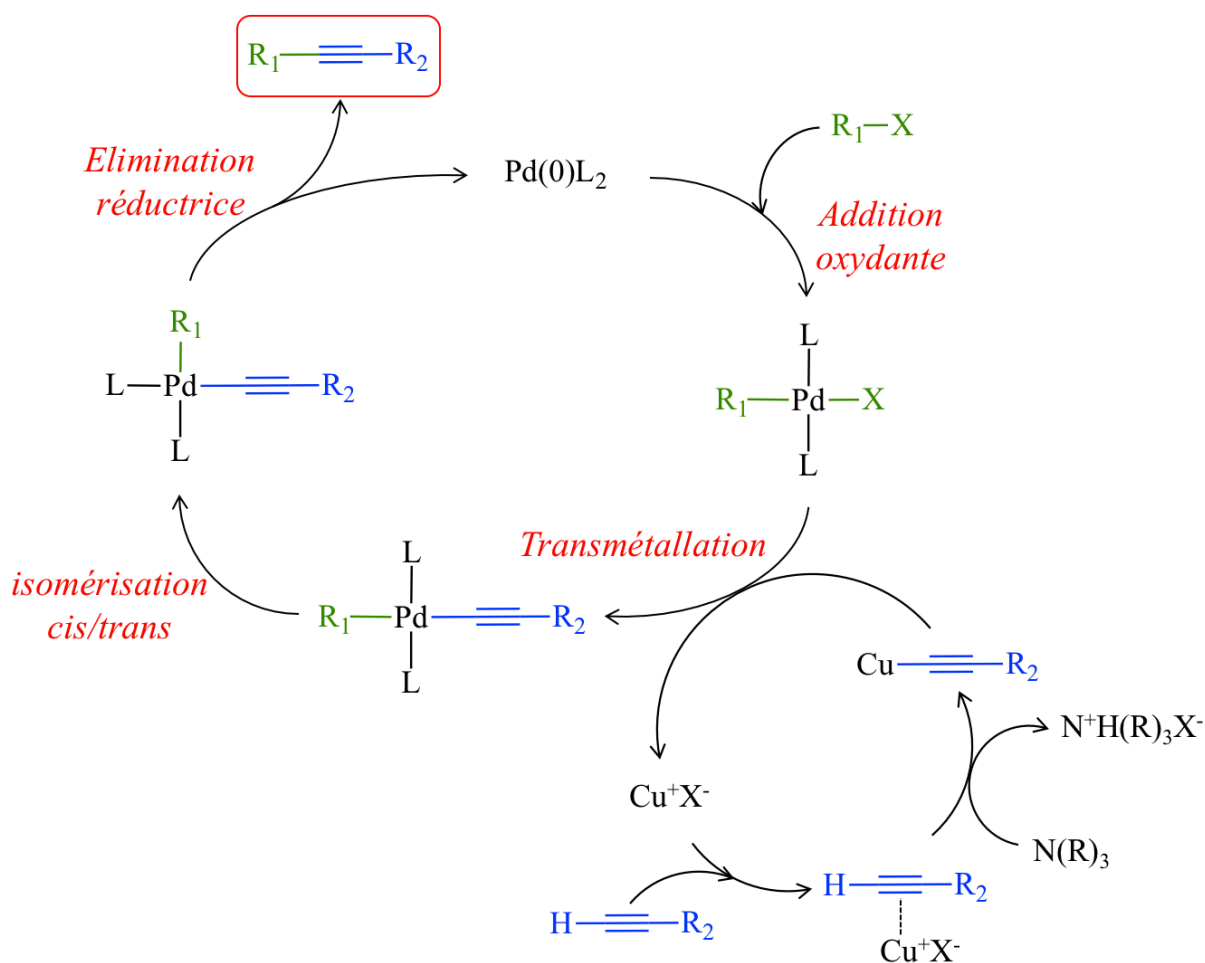


Figure 24 : Mécanisme proposé pour le couplage de Sonogashira

Le couplage de Sonogashira met en jeu un dérivé de type halogénure d'aryle (Ar-X) et un alcyne vrai. Bien qu'il ne soit pas encore compris en détail, un mécanisme global est présenté Figure 24. L'espèce palladium réactive de type $[\text{Pd}(0)\text{L}_2]$ doit être au degré d'oxydation 0, elle peut être générée depuis un catalyseur de type $[\text{Pd}(\text{II})\text{L}_2\text{X}_2]$ par déplacement de ligands, ou suite aux éliminations non-réductrices de ligands L depuis une espèce $[\text{Pd}(0)\text{L}_4]$. La première étape est l'addition oxydante de la liaison $\text{R}_1\text{-X}$ sur le palladium. Au même moment, dans le cycle catalytique du cuivre, un acétylure de cuivre $[\text{Cu}\equiv\text{R}_2]$ est formé avec l'aide d'une base (souvent une amine, mais des bases inorganiques peuvent parfois être utilisées), en passant par un complexe intermédiaire où le cuivre interagit avec les orbitales π de l'alcyne. Les espèces $[\text{Pd}(\text{II})\text{R}_1\text{XL}_2]$ et $[\text{Cu}\equiv\text{R}_2]$ vont ensuite réagir durant l'étape de

transmétallation pour mener à un échange de ligands afin de générer l'espèce $[\text{Pd}(\text{II})\text{R}_1(\equiv\text{R}_2)\text{L}_2]$. L'arrangement des ligands dans ce complexe va changer lors d'une étape d'isomérisation *cis/trans*. Cette configuration est nécessaire pour mener à la dernière étape d'élimination réductrice lors de laquelle le catalyseur $[\text{Pd}(0)\text{L}_2]$ est régénéré et l'espèce $[\text{R}_1-\equiv\text{R}_2]$, produit final de la réaction, formée.

Ce type de réaction est très sensible à la nature des substrats mis en jeu, ainsi, il est difficile de prévoir les conditions expérimentales optimales à utiliser. Cependant, quelques règles importantes peuvent être extraites des tendances observées dans la littérature concernant les étapes clés de la réaction :¹⁴²⁻¹⁴⁴

- L'addition oxydante est souvent considérée comme l'étape limitante dans le mécanisme de couplage de Sonogashira ; la réactivité de la liaison C-X (avec X = Cl, Br, I) vis-à-vis de l'addition oxydante varie selon l'ordre C-I > C-Br > C-Cl ; l'addition oxydante de la liaison C-X sur le catalyseur est facilitée par les groupements attracteurs sur l'halogénure d'aryle, ainsi, plus celui-ci sera riche en électrons, moins il sera réactif ; les ligands encombrés initialement coordonnés sur le palladium facilitent la formation d'un complexe monoligand Pd-L, qui est très réactif face à l'addition oxydante.
- L'encombrement stérique a un effet prononcé sur l'étape de transmétallation, tandis que les angles de morsure et les effets électroniques des ligands sont moins importants.¹⁴²
- L'élimination réductrice est favorisée par les ligands moins électron-donneurs, ainsi que par l'encombrement stérique.

Parmi d'autres remarques générales, il fut constaté que la substitution proche de l'alcyne vrai déterminait le choix du ligand phosphine utilisé : plus ce premier est encombré, moins le ligand utilisé devra l'être. Il semblerait aussi que les groupements électro-attracteurs sur le groupe alcyne accélèrent la vitesse de la réaction.¹⁴³

1.4.1.ii.DHAP

La DHAP, pour l'anglais « Direct (Hetero)Arylation Polymerization », est une technique de polymérisation émergente. Elle constitue, elle aussi, une méthode de couplage pallado-catalysé qui va permettre la formation de liaisons C–C. Ce couplage permet de faire directement réagir une liaison hétéroaromatique Ar–H avec une liaison halogénure d'aryle Ar–X (Figure 25). La réaction de DHAP nécessite l'utilisation d'un catalyseur de palladium, tel que le catalyseur d'Herrmann-Beller, un des plus utilisés dans ce rôle.

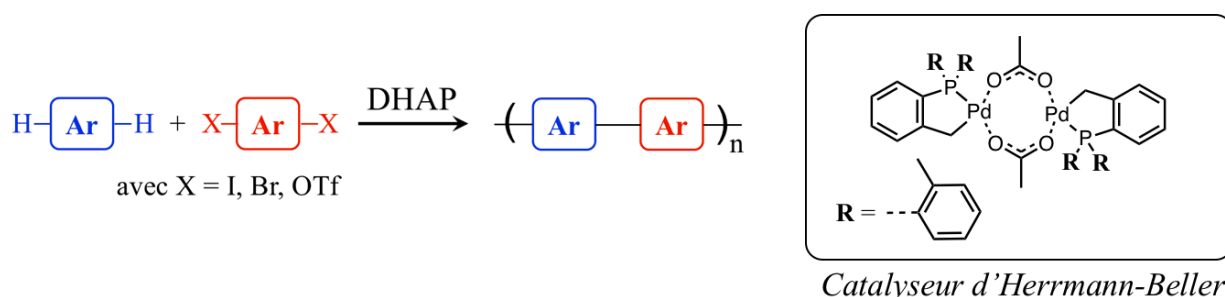


Figure 25 : Réaction de direct (hetero)arylation et structure du catalyseur d'Herrmann-Beller

Cette méthode possède la particularité attrayante d'éviter l'utilisation d'intermédiaires stannylés (Stille) ou autre ester boronique (Suzuki), ce qui représente un avantage en termes d'économie d'atomes et d'étapes de synthèse (donc de temps). De plus, cette méthodologie génère des sous-produits moins polluants ou toxiques que les dérivés d'étain par exemple.

L'équipe du Pr. Mario Leclerc a publié quelques revues très intéressantes et s'est imposée comme l'une des plus prolifiques sur le sujet.¹⁴⁵⁻¹⁴⁷ Nous remarquons ainsi depuis le début des années 2010, un intérêt grandissant de la communauté scientifique à l'égard de cette méthode de polymérisation,¹⁴⁸ afin de déterminer le mécanisme mis en jeu,^{146,149} ou pour l'optimisation des conditions expérimentales telle que l'élaboration de nouveaux ligands.¹⁵⁰

Malgré ce regain d'enthousiasme récent, la DHAP avait déjà été utilisée à la fin des années 90 pour préparer un poly(3-alkylthiophène).¹⁵¹ Malheureusement, le produit était plutôt un oligomère ($M_n = 3000 \text{ g.mol}^{-1}$), et la régio-régularité, qui influence fortement les propriétés du matériau, était relativement faible (~ 90 %). Ce n'est qu'en 2010, qu'Ozawa *et al.* utilisent des conditions, en particulier une combinaison efficace catalyseur – ligand, permettant d'accéder à un poly(3-hexylthiophène) très régio-régulier (98 %) avec un rendement de

polymérisation presque quantitatif (99 %), ainsi que des masses moléculaires élevées ($M_n = 30600 \text{ g.mol}^{-1}$).¹⁵²

La DHAP est non-seulement efficace pour les systèmes polythiophènes,¹⁵³ mais elle est adaptée à beaucoup d'autres squelettes polymériques, tels que les polymères à base de DPP.¹⁵⁴⁻¹⁵⁵

Des études ont été menées afin de comparer des polymères aux structures identiques, obtenus par couplage de Stille et par DHAP.¹⁵⁶ Si la DHAP offrait un réel gain de simplicité synthétique, les polymères obtenus par cette voie présenteraient toujours plus de défauts structuraux engendrant une diminution de la conjugaison globale du système, une moins bonne solubilité et des propriétés (photovoltaïques, dans ce cas-là) plus faibles. Ces « variations » sont attribuées à la présence de liens croisés inter-chaines dus à une moins bonne régio-sélectivité du couplage lors de la DHAP. En effet, lors de ce type de réaction, il y a un risque assez élevé que d'autres positions Ar-H présentes sur la molécule réagissent pour mener à des produits indésirables.

Aujourd'hui, la DHAP reste malgré tout plus que jamais considérée comme une option de choix pour les réactions de polycondensation, en particulier si des protocoles expérimentaux sont développés et optimisés afin de faire face aux problèmes de sélectivité lors des réactions. Néanmoins, il n'y a pas une méthode de polymérisation universelle pour obtenir des polymères conjugués. Il existe un panel de choix qui doivent être considérés comme des outils à utiliser et adapter selon la situation, c'est-à-dire suivant les monomères et les groupements fonctionnels présents, ou un cahier des charges bien précis à respecter (pureté chimique, nature des sous-produits, *etc.*).

1.4.2. Techniques Spectroscopiques Utilisées

Dans ces travaux, nous nous sommes intéressés aux phénomènes d'absorption et d'émission de lumière des différents matériaux que nous avons élaboré. L'étude de ces processus et de leur échelle de temps est plus largement appelée « photophysique ».

Voici une introduction aux principaux processus intervenant suite à l'absorption d'un photon par une molécule. Ils sont schématisés dans la Figure 26 par un diagramme de Jablonski simplifié :

- **Conversion interne, IC** (« Internal Conversion »)

C'est une transition non radiative entre deux états électroniques de même multiplicité de spin, depuis l'état le plus haut en énergie vers l'état le plus bas. Elle est très efficace depuis les états excités S_n vers S_1 . Elle est aussi possible, mais moins efficace, de S_1 vers S_0 en raison de l'écart énergétique plus important entre ces niveaux. Elle entre en compétition avec les processus radiatifs (fluorescence et phosphorescence), ainsi que le croisement inter-système. En général, elle est associée à la relaxation dite vibrationnelle et intervient à travers les niveaux vibrationnels, des états excités ou fondamentaux, qui vont mener à une relaxation par émission de chaleur due aux mouvements rapides des liaisons au sein de la molécule.

- **Fluorescence**

Elle représente l'émission de photons liée à la relaxation de l'état S_1 vers l'état fondamental S_0 . C'est un processus radiatif. A de rares exceptions près, la fluorescence se produit depuis l'état excité le plus bas en énergie (appelé état vibrationnel 0 de l'état S_1), suivant la loi de Kasha. Le spectre de fluorescence est toujours décalé vers les plus grandes longueurs d'onde par rapport au spectre d'absorption en raison de la perte en énergie par conversion interne des états excités S_n (ou des niveaux vibrationnels de S_1) vers l'état vibrationnel 0 de S_1 .

- **Croisement inter-système, ISC** (« InterSystem Crossing »)

C'est une transition non radiative entre deux niveaux vibrationnels appartenant à des états électroniques de multiplicité différente. Le plus souvent, il s'effectue de l'état S_1 vers un état vibrationnel de l'état T_1 . Il entre en compétition avec la fluorescence et les phénomènes de relaxation non radiative.

- **Phosphorescence**

Elle représente la désexcitation radiative associée à l'émission de photons depuis le niveau T_1 vers l'état fondamental S_0 . Cette transition est théoriquement interdite à cause du changement de spin, ce qui va avoir pour conséquence de fortement ralentir le processus. L'ensemble des phénomènes radiatifs (fluorescence + phosphorescence) est communément généralisé par le terme luminescence.

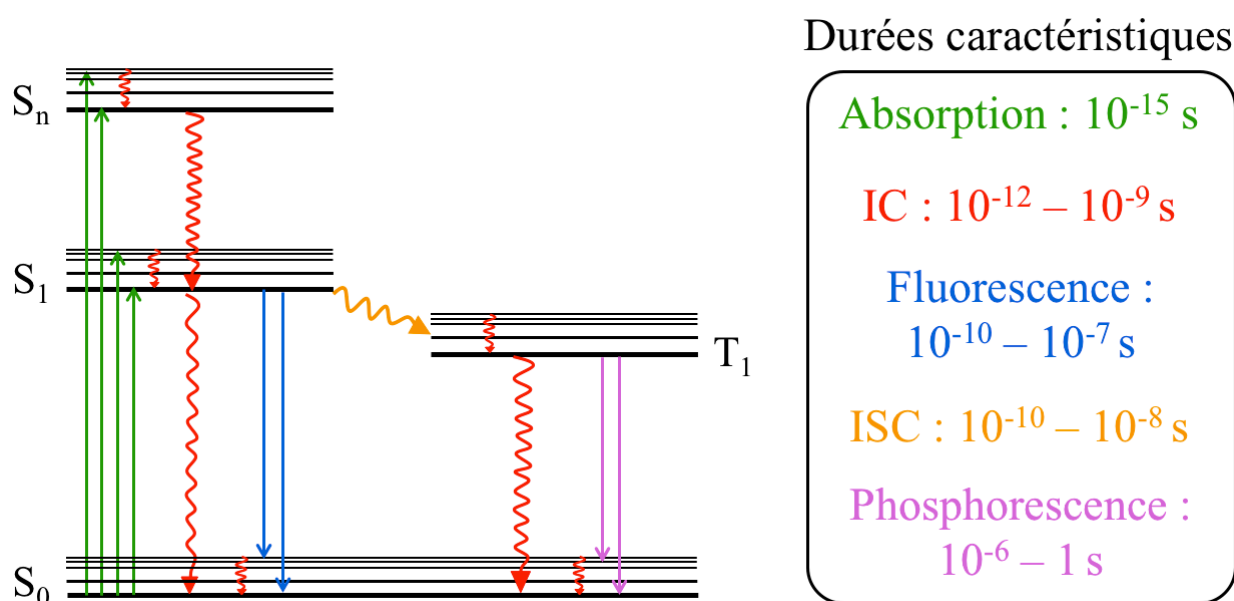


Figure 26 : Diagramme de Jablonski, ainsi que les temps caractéristiques associés aux différents processus, adapté de l'ouvrage de B. Valeur¹⁵⁷

Nous avons utilisé différentes techniques spectroscopiques afin de déterminer les propriétés photophysiques de nos molécules. Elles permettent d'étudier les différents paramètres liés aux phénomènes d'absorption et d'émission de lumière, mais aussi aux états électroniques transitoires responsables de processus non radiatifs. Nous allons maintenant brièvement présenter les différents appareils utilisés pour effectuer toutes ces mesures.

1.4.2.i. Spectrophotométrie d'Absorption

Les spectres d'absorption ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis *Varian Cary 300 Bio* pour les expériences à 298 K, et avec un spectrophotomètre à barrette de diodes *Hewlett-Packard 8452A* (Figure 27) pour les mesures à 77 K. Le premier possède une fenêtre spectrale d'analyse plus grande (jusqu'à 900 nm vs. 820 nm), mais le second s'avère très pratique pour les mesures à 77 K dans l'azote liquide. En effet, le détecteur à barrettes de diodes permet d'acquérir le profil d'absorption en une seule fois, et avec des temps d'intégration

très courts, ce qui est très utile lorsque le milieu est perturbé par le mouvement provoqué par l'évaporation de l'azote liquide.

Varian Cary 300 Bio



Hewlett-Packard 8452A



Figure 27 : Spectrophotomètres utilisés pour l'acquisition des spectres d'absorption

1.4.2.ii. Spectroscopie de Fluorescence Stationnaire

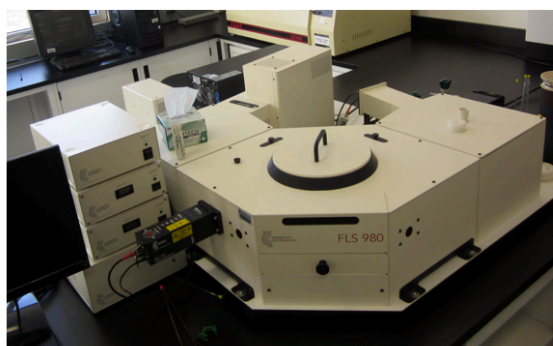
La spectroscopie de fluorescence stationnaire, ou « steady-state », est basée sur un principe relativement simple. Une lampe xénon est utilisée comme source d'excitation, elle offre l'avantage d'un spectre relativement continu de 250 nm jusqu'à l'infrarouge. Un premier monochromateur (ou monochromateur d'excitation) va permettre de sélectionner la longueur d'onde d'excitation désirée (= longueur d'onde à laquelle l'échantillon va absorber) du rayon lumineux incident. Ces éléments sont munis de moteur qui leur permettent de pivoter de façon très précise, et généralement, il est aussi possible de contrôler l'ouverture des fentes d'entrée et de sortie du monochromateur afin d'optimiser l'intensité lumineuse incidente. Le rayon d'excitation va frapper l'échantillon qui va pouvoir absorber des photons de lumière et réémettre des photons de fluorescence (ou de phosphorescence) en retour dans toutes les directions. Ceux-ci vont être détectés à 90° par rapport au faisceau incident, afin d'éviter de contaminer le signal d'émission avec le faisceau incident, et vont tout d'abord passer par un second monochromateur permettant de régler la longueur d'onde d'émission (= longueur d'onde d'observation), puis accéder au détecteur. Comme pour le premier monochromateur, les fentes peuvent permettre de faire varier l'intensité lumineuse, au besoin. Il existe de nombreux détecteurs mais les plus communs sont les tubes photomultiplicateurs.

Une expérience d'émission consiste à fixer la longueur d'onde d'excitation, et donc à garder le premier monochromateur immobile, tandis que la longueur d'onde d'émission mesurée va varier pas-à-pas à l'aide du second monochromateur. De cette façon, nous détectons le spectre de fluorescence, c'est-à-dire, l'intensité de fluorescence à chaque longueur pour une longueur d'onde d'excitation donnée.

L'expérience d'excitation consiste à fixer le monochromateur d'émission et à faire varier la longueur d'onde d'excitation. Cette fois-ci, le spectre mesuré va être l'intensité d'émission à une seule longueur d'onde, mais, en fonction de la longueur d'onde d'excitation. En d'autres termes, cela permet de connaître les longueurs d'onde d'excitation (et donc d'absorption de l'échantillon) qui sont « responsables » de l'émission de photons.

Au laboratoire, nous possédons deux appareils capables de réaliser de telles expériences (Figure 28). Le spectromètre FLS980 de chez Edinburgh Instrument (EI) et un fluorimètre QuantaMaster 400 de Photon Technology International (PTI). Ces machines sont semblables, même si quelques détails peuvent rendre l'un ou l'autre plus pratique suivant le cas de figure. Néanmoins, le grand intérêt qu'offre le second (PTI) est la présence de deux détecteurs différents. En effet, le QuantaMaster 400 est équipé d'un photomultiplicateur classique mais aussi d'un détecteur proche infrarouge (NIR PMT-7-B). Ce dernier est une photocathode qui permet de détecter des photons d'émission jusqu'à 1400 nm, à la différence des photomultiplicateurs qui sont efficaces jusqu'à ~820 nm. Par contre, afin d'atteindre sa sensibilité optimale, celui-ci doit être en permanence refroidi à -80 °C à l'aide d'azote liquide.

EI - FLS980



PTI - QuantaMaster 400



Figure 28 : Fluorimètres utilisés pour les mesures steady-state

1.4.2.iii. Spectroscopie de Fluorescence Résolue dans le Temps

Il est important de pouvoir obtenir des informations sur les cinétiques des différents états excités, afin de comprendre les phénomènes photophysiques associés à une molécule. Ces cinétiques sont liées aux durées de vie des états et peuvent être suivies en étudiant les phénomènes émissifs, telle que la fluorescence. Par exemple, la durée de vie de l'état responsable de l'émission de fluorescence peut être déterminée en étudiant la décroissance de l'intensité de fluorescence dans le temps après excitation de la molécule. Cette intensité peut être exprimée avec l'équation (17) :

$$I(t)=I_0\exp(-t/\tau_F) \quad (17)$$

où I_0 est l'intensité de fluorescence initiale directement après l'impulsion laser et τ_F la durée de vie de fluorescence. La courbe correspondant à cette décroissance exponentielle est représentée Figure 29. Les différents paramètres de l'équation précédente y sont aussi indiqués.

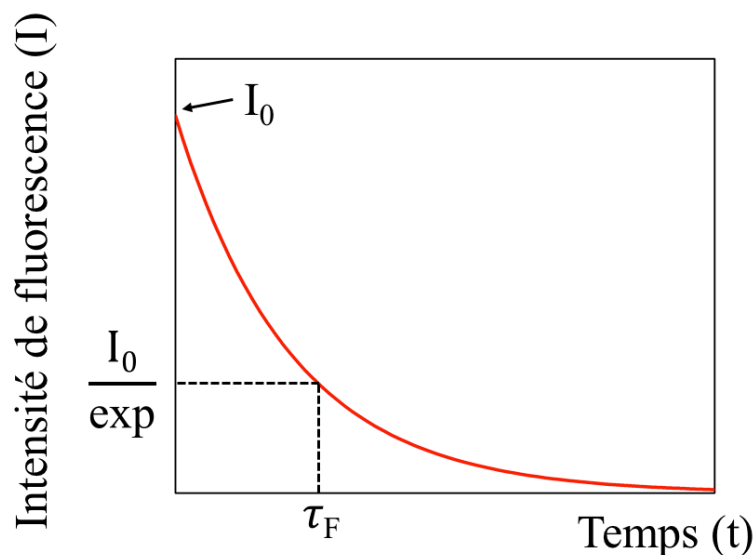


Figure 29 : Décroissance de la fluorescence dans le temps

Nous allons présenter ci-dessous différentes techniques de spectroscopie de fluorescence résolue dans le temps permettant d'obtenir ces informations par le biais de plusieurs techniques.

1.4.2.iii.a. TCSPC

La méthode TCSPC, pour « Time-Correlated Single Photon Counting », est une des méthodes de choix utilisées afin de déterminer les durées de vie des états excités à l'origine de la luminescence. Son utilisation est répandue en partie parce que c'est une des techniques les plus simples à mettre en oeuvre. En effet, elle permet de réutiliser l'appareillage disponible pour les expériences stationnaires. Et bien souvent, seule la source d'excitation va changer.

En TCSPC, une excitation impulsionnelle très courte va être nécessaire afin de pouvoir séparer la source d'excitation du signal d'émission étudié. Les sources d'excitation sont le plus souvent des lasers pulsés, qui sont caractérisés par la largeur de leur impulsion. Ainsi, l'expérience TCSPC consiste à exciter un échantillon à l'aide d'une impulsion monochromatique (fixée par la nature du laser), et le temps d'arrivée d'un photon de fluorescence. Ainsi, le détecteur va capter un seul et unique photon et va mesurer le temps que celui-ci a mis pour arriver jusqu'à lui. En effet, après l'absorption, l'émission de photon n'est pas fixée dans le temps, mais suit une règle de probabilité, et la probabilité de détecter un photon de fluorescence à un instant t est proportionnelle à l'intensité de fluorescence à cet instant.

En répétant cette expérience un grand nombre de fois, les photons vont pouvoir être « classés » selon leur ordre d'arrivée, et si le nombre de photons captés à un temps t est plus élevé qu'à un autre, cela va se traduire par une différence d'intensité à cet instant t . Les lasers utilisés possèdent souvent des fréquences de répétition très élevées qui sont adaptables selon l'échantillon analysé. L'objectif va être de pouvoir répéter l'expérience rapidement, de façon à raccourcir le temps global de l'expérience. Ainsi les impulsions vont être réglées de façon à être déclenchées une fois que l'émission de fluorescence de la mesure précédente est terminée. Par exemple, pour les durées vie de fluorescence τ_F typiques de nos fluorophores (~ 5 ns), le laser est réglé sur une fréquence de 16 MHz, la période entre deux impulsions est donc de ~ 63 ns, ce qui est largement suffisant pour être sûr que la molécule n'émette plus aucun photon. A cette fréquence, l'expérience est répétée 16 millions de fois par seconde. Le déroulement de l'expérience est schématisé Figure 30, et nous pouvons aussi constater qu'une impulsion ne mène pas forcément à la détection d'un photon. Au final, les durées de vie de l'ordre de la centaine de picoseconde peuvent être détectées avec cette technique.

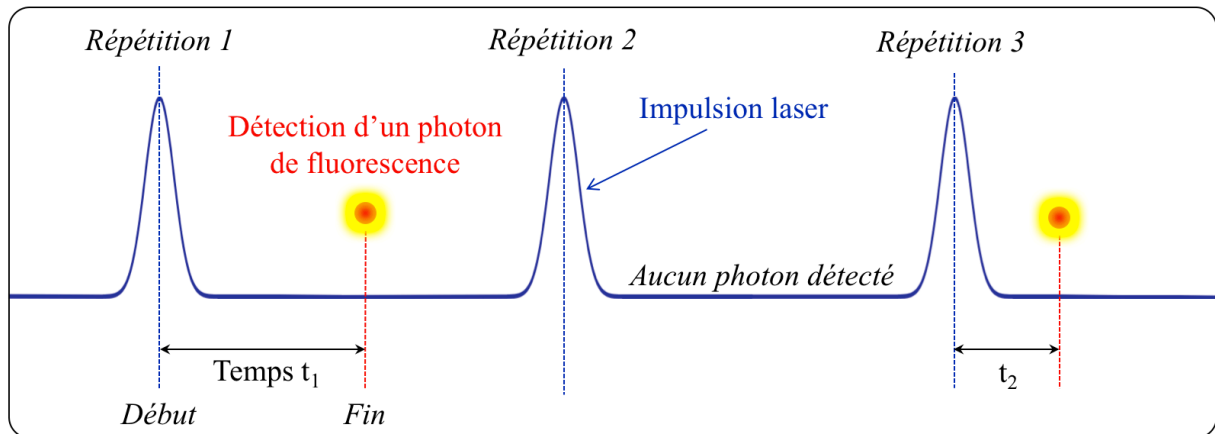


Figure 30 : Déroulement d'une expérience TCSPC

Le résultat va se présenter comme une courbe où chaque point correspond à l'arrivée d'un photon à des temps différents, avec la durée en abscisse et l'ordonnée correspondant à l'intensité de fluorescence (= le nombre de photons captés à l'instant t) de l'échantillon (Figure 31). Dans un cas idéal, une seule espèce et un seul état excité mèneront à l'émission de fluorescence et le déclin sera mono-exponentielle comme dans l'équation (1) présentée plus haut, mais expérimentalement, ce n'est pas toujours le cas. Ainsi, cette formule devra être adaptée selon un « fit » multi-exponentielles, permettant de retrouver les différentes composantes associées à la courbe de déclin.

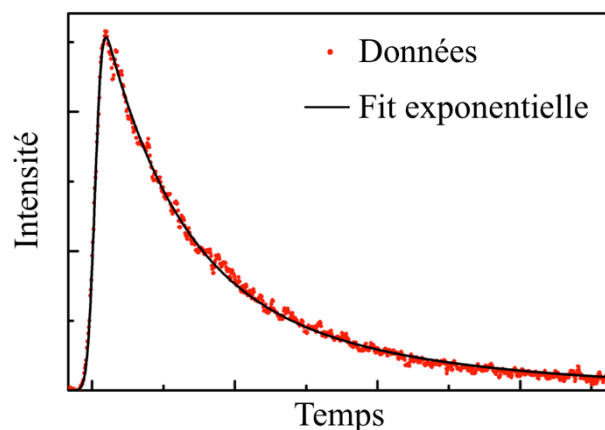


Figure 31 : Courbe expérimentale du déclin de fluorescence

Il faut aussi préciser que la réponse de l'instrument (IRF pour « Instrument Response Fonction ») doit aussi être prise en compte et soustraite lors de chaque expérience. Elle représente en quelques sortes le « blanc » et correspond au signal provenant du laser ou du montage expérimental lui-même.

Dans notre cas, nous avons utilisé le FLS980 sur lequel nous avons adapté différents types de lasers :

- Le laser « de série » fourni avec cet appareil, un EPL-375 de Edinburgh Instruments, dont la longueur d'onde d'excitation est centrée à 378 nm. L'impulsion laser est de 75 ps.
- Différents lasers DeltaDiode de Horiba Scientific que nous avons pu adapter sur le FLS980 afin d'avoir la possibilité d'exciter sélectivement nos échantillons à différentes longueurs d'onde selon les besoins. Ils sont puissants et peuvent atteindre des taux de répétitions très élevés. Nous avons utilisé dans ces travaux trois de ces lasers, le DD-440L, le DD-470L et le DD635L, possédant des longueurs d'onde d'excitation centrées à respectivement 443, 477 et 633 nm, ainsi que des durées d'impulsion entre 60 et 65 ps.

1.4.2.iii.b. Caméra Streak

La caméra à balayage de fente, ou caméra Streak, permet en principe une détection à toutes les longueurs d'onde, de l'UV à l'IR, résolue en temps. L'échantillon est tout d'abord excité par une source laser. La lumière d'émission est ensuite dispersée dans l'espace, en fonction de la longueur d'onde, et va venir frapper une photocathode. A ce moment, les photons associés à différentes longueurs d'onde arrivent selon une ligne en fonction de leur énergie. Les photons incidents sont convertis par la photocathode en un nombre d'électrons proportionnel à l'intensité lumineuse présente à chaque longueur d'onde. Dans le « tube streak », les électrons vont passer, toujours en décalage selon une ligne, entre deux électrodes. Seulement, celles-ci sont calibrées afin de produire un balayage de potentiel : cela signifie que les premiers électrons ne vont pas passer au même potentiel que les derniers. Cela va avoir pour conséquence de balayer les électrons de haut en bas. Ils vont ensuite percuter un écran de phosphore et l'image

qui en résulte va correspondre à l'impulsion de lumière d'émission : les photons seront distribués de gauche à droite selon leur arrivée à la photocathode (et donc suivant leur longueur d'onde), mais aussi de haut en bas selon leur ordre d'arrivée dans le temps (Figure 32). Cela permet d'obtenir après traitements des données, une image 3D intensité / longueur d'onde / durée de vie.

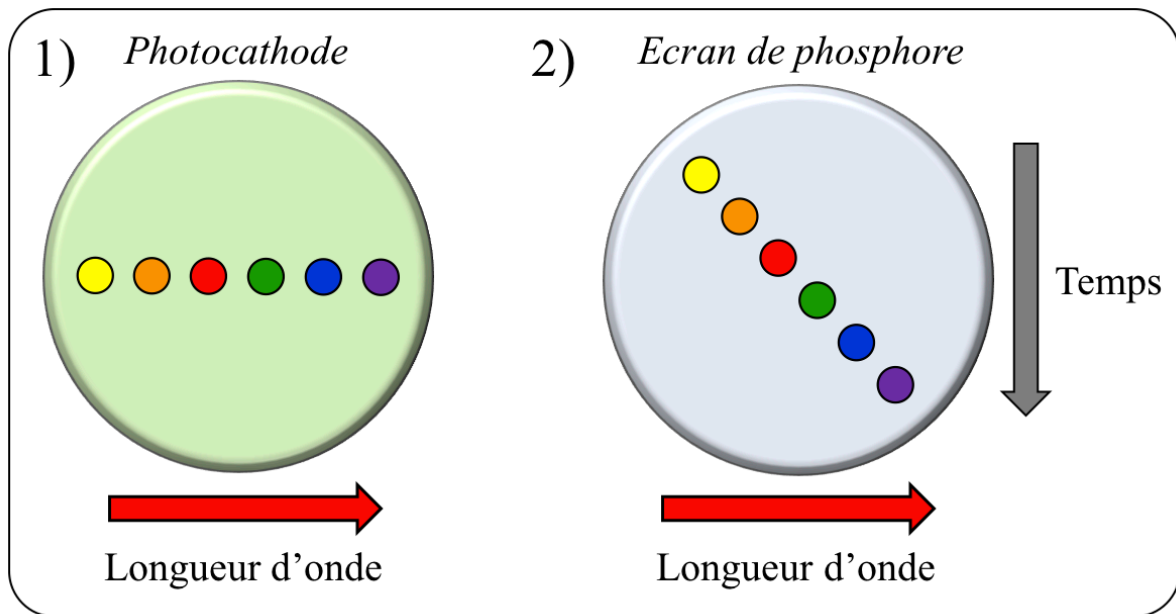


Figure 32 : 1) Arrivée des photons sur la photocathode 2) Image sur l'écran de phosphore à la fin de l'expérience de caméra streak

Le système utilisé au laboratoire comprend une caméra streak Axis-TRS de Axis Photonique Inc. et une excitation par laser femtoseconde (largeur à mi-hauteur de 75 fs, taux de répétition = 1 kHz). Cette méthode possède au final une résolution en temps d'environ 8 ps au maximum.

1.4.2.iv. L'Absorption Transitoire

Contrairement à la caméra streak ou la méthode TCSPC, l'absorption transitoire ne détecte pas l'émission de photons de fluorescence mais, comme son nom l'indique, ne repose que sur les propriétés d'absorption de la molécule. Cette caractéristique est très intéressante puisqu'elle permet de visualiser directement des phénomènes non-émissifs, tel que la relaxation

par conversion interne $S_n \rightarrow S_1$, voire même le croisement intersystème. Le seul prérequis nécessaire, c'est que les états responsables de ces phénomènes doivent absorber de la lumière.

Une expérience d'absorption transitoire consiste à mesurer l'absorption d'une molécule lorsqu'elle est à l'état excité. Ce sont les différents états excités, ou espèces chargées, possibles qui sont appelés « espèces transitoires ». Une première impulsion appelée « pompe », dont la longueur d'onde est accordée sur une transition électronique de l'échantillon à l'état fondamental, va entraîner au temps $t = 0$ la formation d'un état excité. La seconde impulsion nommée « sonde », constituée cette fois de lumière blanche, va venir ensuite exciter à l'instant t les états qui étaient déjà excités par la pompe. Une ligne à retard (« delay line » en anglais) est utilisée afin de séparer l'arrivée des signaux de la pompe et de la sonde. Il est possible de faire varier le chemin optique parcouru par le laser pour la sonde en augmentant ou diminuant à notre aise la distance dans cette ligne de retard. Nous pouvons ainsi contrôler le délai entre la pompe et la sonde de façon extrêmement précise. Par exemple, en considérant que la vitesse de la lumière est $c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$, si nous faisons varier la distance dans la ligne à retard de 30 cm, nous obtiendrions un délai entre les signaux égal à 1 ns. L'objectif est alors de mesurer le spectre d'absorption des états excités à différents délais, afin de suivre leur évolution. Nous allons ainsi pouvoir constater le peuplement ou le dépeuplement de certains états en suivant simplement la différence en intensité de leurs absorptions respectives. En corrélant les données des différents spectres dans le temps, il est possible de retrouver les cinétiques associées à chaque longueur d'onde d'absorption, et donc les durées de vie des différentes espèces correspondant aux états excités.

Au laboratoire du Pr. Pierre Harvey à l'Université de Sherbrooke, le système a entièrement été « fait-maison » par Paul-Ludovic Karsenti, qui s'occupe aussi de sa manipulation et de son entretien. Il utilise la génération de seconde harmonique d'un laser Ti-saphire Solstice (Spectra Physics), caractérisé par une longueur d'onde d'excitation initialement à 398 nm, une impulsion dotée d'une largeur à mi-hauteur (fwhm) d'environ 75 fs et un taux de répétition de 1 kHz. La longueur d'onde du faisceau d'excitation peut être ajustée à l'aide d'un oscillateur paramétrique optique. Le détecteur est sensible jusqu'à 1100 nm, et les durées de vie mesurables vont jusqu'à ~ 4 ns avec une précision d'environ 5 fs.

1.5. Les Chromophores Étudiés

Nous allons maintenant présenter brièvement les chromophores auxquels nous nous sommes intéressés afin d'élaborer nos systèmes. Ceux-ci sont basés sur les différents cœurs porphyrine, BODIPY et dicétopyrrolopyrrole, trois chromophores depuis longtemps étudiés dans nos laboratoires.

1.5.1. Porphyrines

Les porphyrines représentent une famille de macrocycle aromatique qui possède un squelette basé sur quatre unités pyrroliques liées entre elles par des ponts méthines. La structure du noyau le plus simple, appelé « porphine », est présentée Figure 33. Sa structure correcte fut proposée pour la première fois en 1912 par W. Z. Kuster. Seulement dix-huit des vingt-deux électrons π sont impliqués dans la délocalisation électronique autour d'une porphyrine, elle respecte donc le critère d'aromaticité décrit par la règle de Hückel ($4n + 2$, avec $n = 4$ dans ce cas).

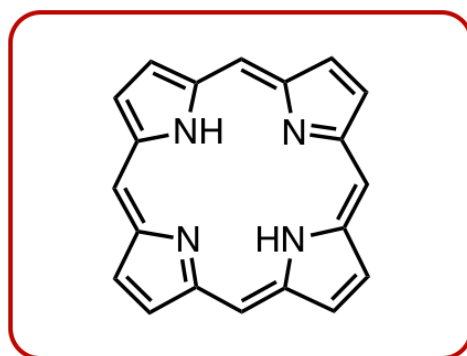


Figure 33 : Structure de la porphine, la porphyrine la plus simple

La chimie des porphyrines est très riche puisque la structure possède de nombreuses positions fonctionnalisables par voie chimique.¹⁵⁸⁻¹⁶¹ Il existe plusieurs nomenclatures afin de nommer les atomes sur les différentes positions du macrocycle (Figure 34). La nomenclature IUPAC donne un numéro à chaque atome, tandis que pour la nomenclature conventionnelle, nous parlerons de positions *meso*, α ou β . Cette dernière reprend d'ailleurs la nomenclature

spécifique aux hétérocycles de type pyrrole, furane ou thiophène, en ce qui concerne les positions α ou β .

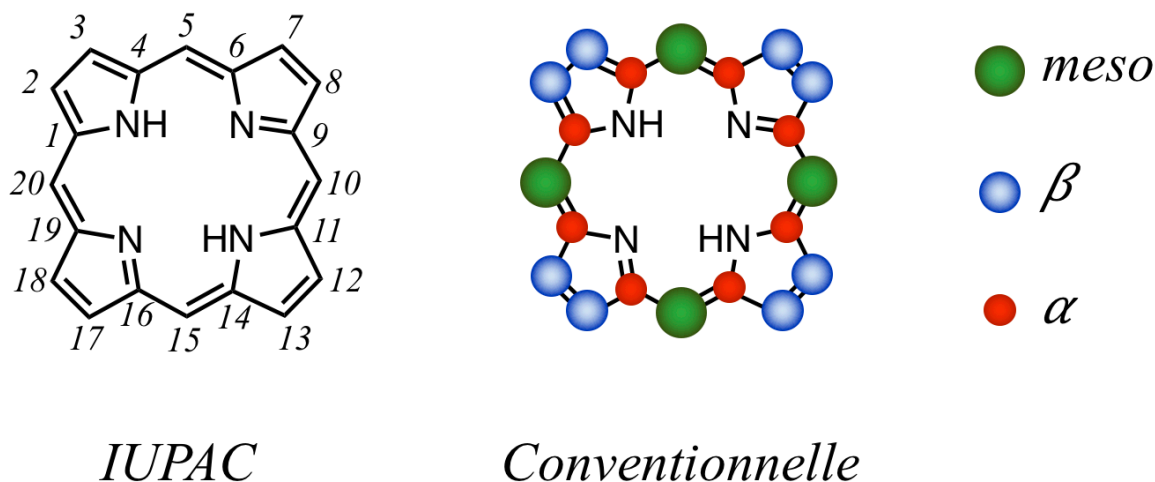


Figure 34 : Les différentes nomenclatures utilisées pour la porphyrine

L'agencement des atomes d'azote et la structure rigide d'une porphyrine forment une cavité assez grande qui font d'une porphyrine un ligand de choix, capable d'accueillir et de complexer efficacement un grand nombre de métaux du tableau périodique.¹⁶² Les porphyrines qui possèdent ainsi un métal en leur sein sont dites « métallées », et dans le cas contraire, elles sont appelées « bases libres ».

Les porphyrines métallées sont d'ailleurs très présentes dans la nature. Par exemple, le site actif de l'hémoglobine qui va venir fixer l'oxygène afin de l'acheminer dans l'organisme est une porphyrine de fer. Ce chromophore est aussi retrouvé complexant un atome de magnésium dans les chlorophylles a et b, jouant un rôle crucial lors du processus de photosynthèse. C'est probablement ce dernier exemple qui a motivé la communauté scientifique à s'intéresser à ce chromophore pour la construction de systèmes photosynthétiques artificiels ou pour des applications photovoltaïques.

Une porphyrine est un composé qui possède une structure très plane et conjuguée. Elle absorbe très intensément vers 430 nm et fortement entre 500 et 700 nm (Figure 35). L'absorption de plus haute énergie correspond à la transition $S_0 \rightarrow S_2$ (de type $\pi \rightarrow \pi^*$), elle est

appelée bande de Soret. Elle est assez étroite et très intense avec des coefficients d'extinction molaire ϵ allant classiquement de 2×10^5 jusqu'à $6 \times 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Les bandes d'absorption de plus faibles énergies et intensités ($\epsilon \sim 5 \times 10^3 - 5 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) sont aussi des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ qui correspondent cette fois au passage $S_0 \rightarrow S_1$. Elles sont appelées bandes Q, et sont au nombre de quatre dans le cas de la porphyrine base libre. Elles correspondent à deux transitions dipolaires dans des directions x et y différentes. Ces transitions Q_x et Q_y sont chacune associée avec une transition vers un de leur niveau vibrationnel, ce qui aboutit à quatre bandes d'absorption. La métallation de la porphyrine et la disparition des hydrogènes sur les atomes d'azote offre un gain de symétrie au système qui va passer de D_{2h} à D_{4h} . Les composantes x et y du moment dipolaire vont devenir équivalentes, il n'y aura donc plus qu'une transition et une harmonique vibrationnelle, ce qui explique la présence des deux bandes Q.

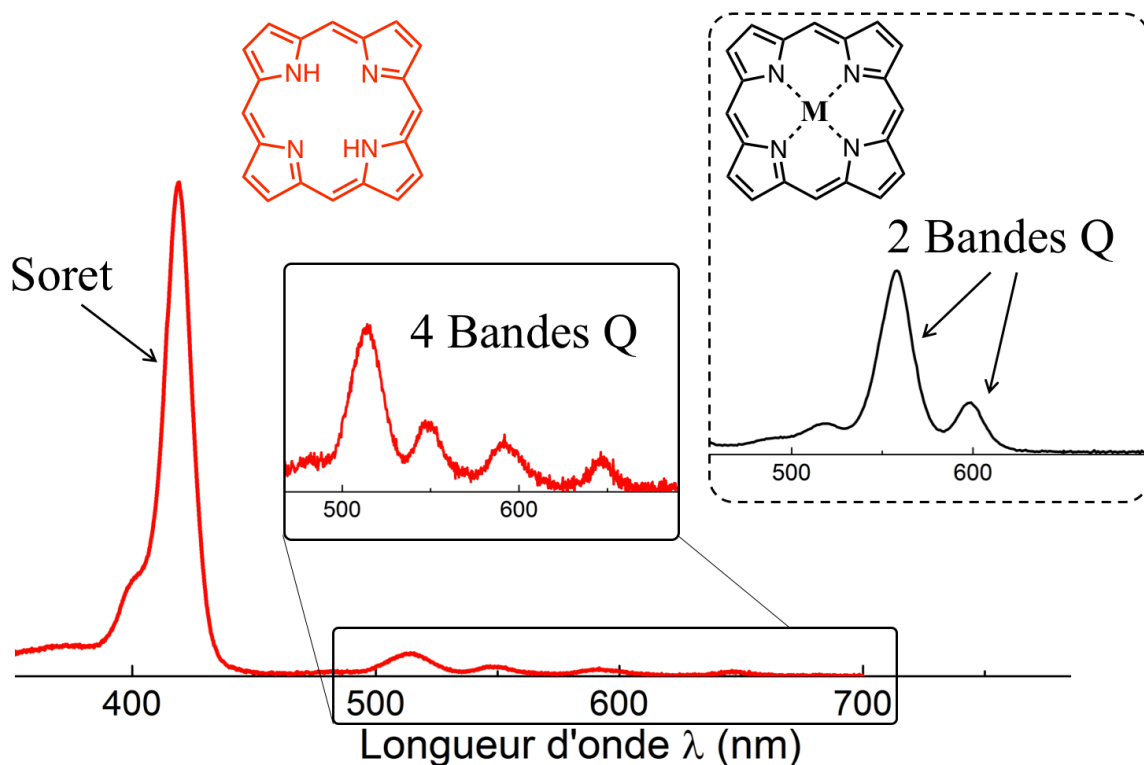


Figure 35 : Spectres d'absorption typiques d'une porphyrine (tétraphénylporphyrine). Les données utilisées proviennent de la base de données PhotochemCAD, développée par l'équipe du Pr. Lindsey (<http://omlc.org/spectra/PhotochemCAD/>)

1.5.2. BODIPY

Les BODIPY, pour 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diazaindacène ou **BO**ron**DIPY**rométhène, sont souvent considérés, d'un point de vue structural, comme des demi-porphyrines. En effet, ce chromophore est constitué de deux unités pyrroles, formant un dipyrrométhène, qui complexe un groupement BF₂ *via* des liaisons azote – bore.¹⁶³⁻¹⁶⁴ Les charges sur les atomes de bore et de fluor sont souvent éclipsées de la structure pour des raisons de simplicité de représentation. Comme pour la porphyrine, il existe deux systèmes de nomenclature, où nous pouvons retrouver les positions α , β et *meso* (Figure 36).

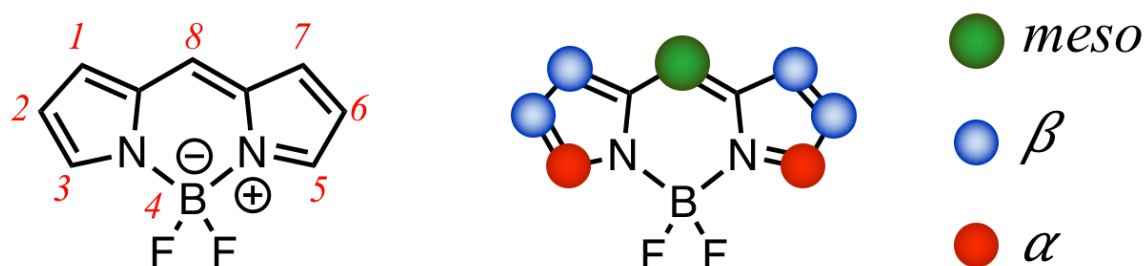


Figure 36 : Nomenclature IUPAC et positions fonctionnalisables sur le cœur BODIPY

La rigidification du système par l'introduction du bore est peut-être la caractéristique la plus importante du BODIPY. En effet, cela lui confère des coefficients d'extinction molaires variant classiquement entre 5×10^4 et 10^5 L.mol⁻¹.cm⁻¹, ainsi que des rendements quantiques de fluorescence souvent autour de 70 %.

Le cœur BODIPY est très versatile, en effet, il est possible de faire réagir sélectivement toutes les positions « libres » α , β et *meso* sur le BODIPY.¹⁶⁵⁻¹⁶⁶ De cette façon, les propriétés électroniques peuvent aisément être réglées pour, par exemple, déplacer la bande d'absorption principale initialement située autour de 500 nm, et correspondant à la transition S₀ → S₁, vers les énergies plus faibles jusque dans le proche IR.¹⁶⁷ Les stratégies les plus usuelles pour contrôler la zone d'absorption, sont l'insertion de fonctions permettant d'étendre la conjugaison du BODIPY, comme les liaisons doubles ou triples, directement liées par les positions α , β ou *meso*. Nous présentons sur la Figure 37 quelques BODIPY synthétisés durant ces travaux de

thèse. Nous pouvons remarquer que la position de fonctionnalisation à son importance : l'ajout d'un alcyne en position β ou *meso* engendre respectivement un déplacement bathochrome de ~25 nm ou ~50 nm par rapport au cœur non-étendu. L'ajout d'une double liaison sur une des positions α apporte un décalage un peu plus conséquent (~60 nm). Il est intéressant de constater que ces effets sont cumulables, donc par substitutions multiples, nous pouvons atteindre assez facilement des transitions correspondant à des énergies relativement basses (< 2 eV).

La première synthèse de ces composés a été décrite en 1968 par Treibs et Kreuzer.¹⁶⁸, mais ce n'est que quelques années plus tard qu'ils ont commencé à attirer l'attention. Ils ont depuis acquis une solide réputation, spécialement pour des applications dans le domaine de l'imagerie et de la thérapie médicale, grâce à leur bonne stabilité et leurs propriétés photophysiques très avantageuses.^{164,169-170}

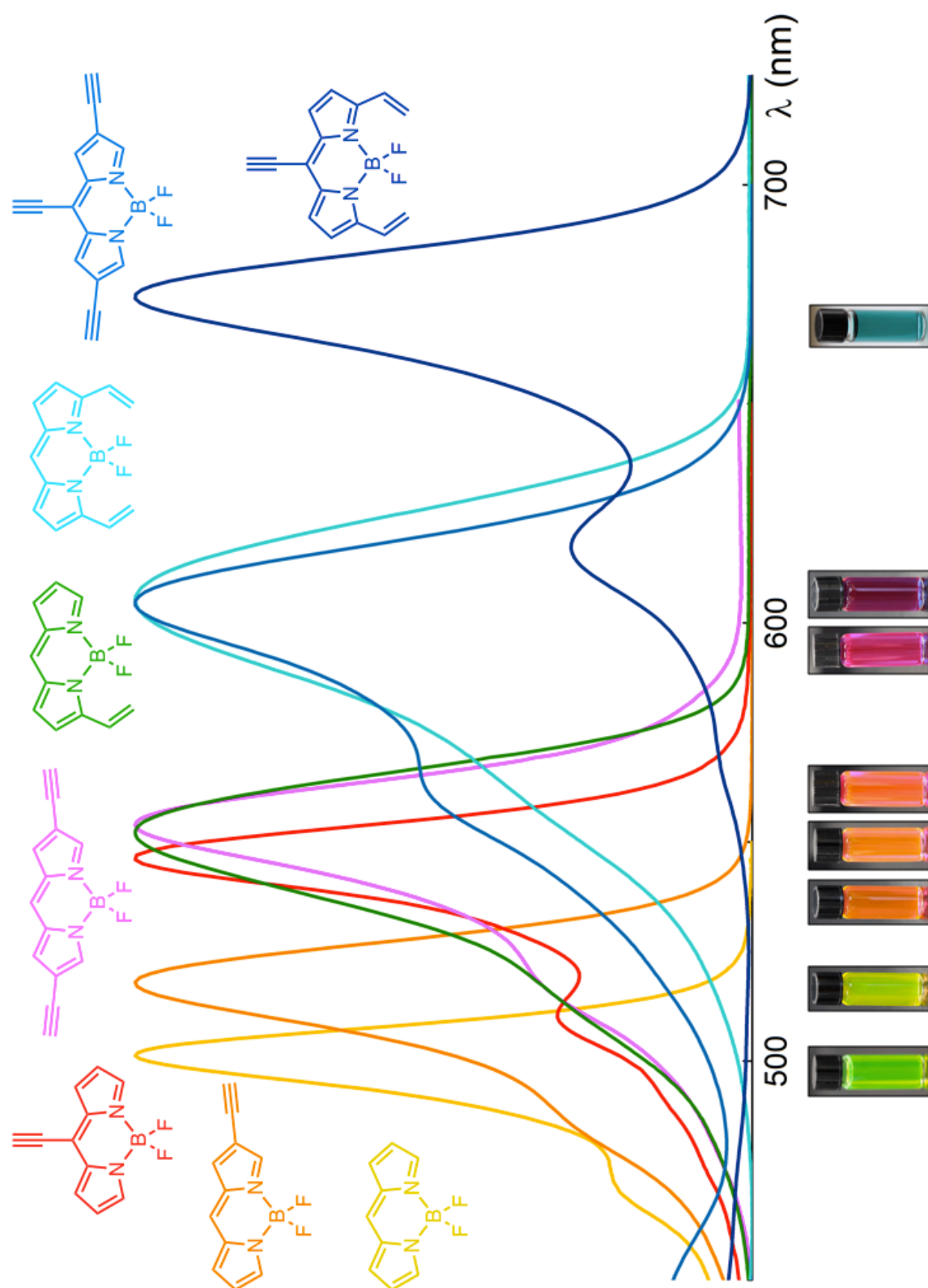


Figure 37 : Influence de l'extension du système π du cœur BODIPY sur le spectre d'absorption

1.5.3. DPP

Le DPP, pour dicétopyrrolopyrrole, est aussi une famille très célèbre des chromophores réputés pour leurs propriétés photophysiques. Sa structure est représentée Figure 38. Le cœur DPP est un lactame bicyclique. Il existe plusieurs voies de synthèse, et dans la majorité des cas, elles aboutissent aux positions 3 et 6 substituées par un groupement aromatique.¹⁷¹ Le premier dérivé qui fut largement utilisé est le DPP porteur de phényles, avec en figure de proue le Pigment « Red 254 » utilisé dans la peinture des voitures de la marque Ferrari®. Cependant, de nos jours ce groupement aromatique est peu à peu supplanté par les analogues cycliques à 5 membres, intégrant des hétéroatomes, qui offrent une meilleure planéité à la structure.¹⁷² Il y a donc beaucoup de possibilités pour changer les propriétés physico-chimiques et photophysiques de ce chromophore en jouant sur le groupement aromatique utilisé.

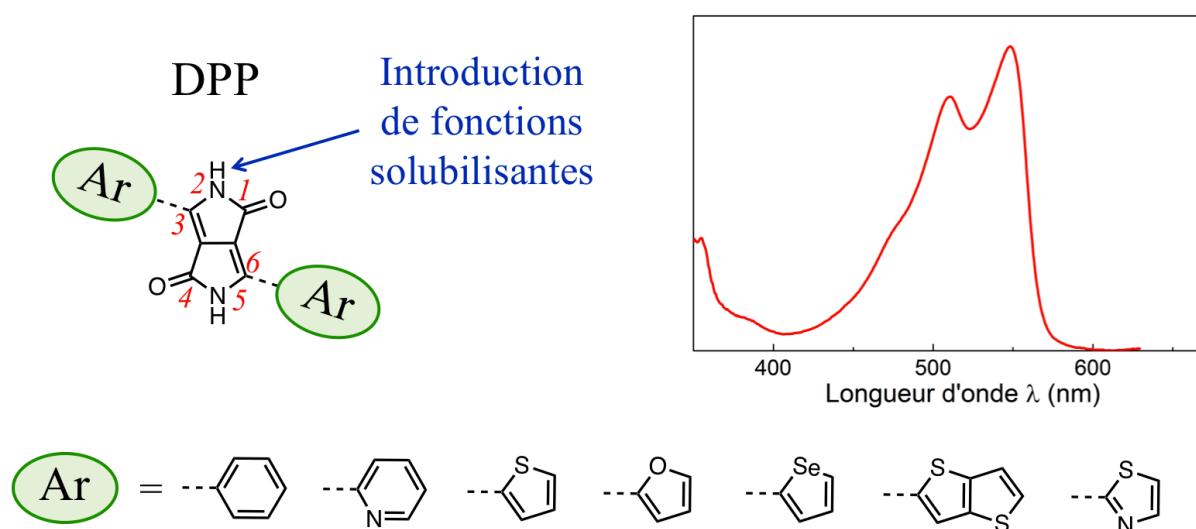


Figure 38 : Structure du DPP, avec les principaux groupements aromatiques utilisés ; profil d'absorption caractéristique d'un DPP

Les groupements amides induisent de fortes interactions intermoléculaires par création de liaisons hydrogène, rendant de ce fait le DPP très peu soluble. Cependant, il est aisé d'introduire un groupement solubilisant, de type chaîne alkyle, *via* l'alkylation des atomes d'azote afin de casser ces interactions et ainsi rendre cette molécule plus soluble en phase organique.

Le DPP présente des bandes d'absorption larges entre 500 et 550 nm, avec des coefficients d'extinction molaire généralement autour de $25000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Il est aussi très fluorescent ($\phi_F = 40 - 90 \%$), ce qui le rend intéressant, par exemple, pour les applications en tant que sondes fluorescentes.¹⁷³⁻¹⁷⁴

1.5.4. État de l'Art

NB : Nous avons choisi de consacrer une grande partie de ce chapitre d'introduction au recensement de matériaux développés et publiés par le passé, dans le but de situer au mieux ces travaux par rapport à la littérature. Si le lecteur désire poursuivre la trame principale de ce manuscrit, il peut aller directement à la page 114.

Dans cette partie, nous avons regroupé des exemples de la littérature qui rapportent l'utilisation des différents chromophores utilisés dans nos travaux (*ie.* porphyrines, BODIPY et DPP) pour une application dans les BHJ. Bien que les polymères soient au centre de notre projet, les petites molécules occupent aujourd'hui une part d'égale importance dans la Recherche, et il serait inapproprié de ne pas les traiter sur un même pied d'égalité.

Il s'avère que beaucoup d'autres composés développés comme semi-conducteurs organiques pour des applications dans les OFET (« Organic Field-Effect Transistor »),¹⁷⁵ ou les OLEDs (« Organic Light-Emitting Diode ») partagent beaucoup de caractéristiques communes (band gap, mobilité de charge, etc.) avec les matériaux utilisés pour les OPV (« Organic PhotoVoltaics »), mais, n'ont malheureusement souvent pas été évalués dans ce but.

1.5.4.i. Les Porphyrines dans les BHJ

Comme décrit précédemment, ces composés ont été largement étudiés pour leur application dans les cellules à colorant dès 1993.^{13,18-19,22} Ce développement intense a mené à des rendements de conversion impressionnants qui culminent actuellement autour de 13 % pour les DSSC.^{23,176} Malgré tout, les porphyrines n'avaient pas démontré tout leur potentiel dans les BHJ. En effet à la vue de leurs propriétés optiques, leur robustesse physico-chimique ainsi que leur structure plane et conjuguée, les porphyrines se présentent comme des candidats de choix

pour une utilisation dans les BHJ. De plus, les porphyrines ont été largement étudiées pour leur capacité à donner des électrons aux dérivés du C_{60} .¹⁷⁷⁻¹⁸² Ainsi, des transferts d'électron ultrarapides, et des états de charges séparés de plusieurs nanosecondes ont pu être observés.¹⁸³ De tels résultats semblent rendre idéales les porphyrines pour jouer le rôle de matériau donneur dans les BHJ.

En 2015, suite à des résultats prometteurs parus dans la littérature, Jurgen Kesters et ses collaborateurs publient une revue très complète sur l'utilisation des porphyrines pour cette application.¹⁸⁴ Ces chromophores font l'objet de recherches intenses, et très récemment un PCE supérieur à 12 % a d'ailleurs été publié pour une cellule tandem à BHJ intégrant des porphyrines.¹⁸⁵

1.5.4.i.a. Petites Molécules Basées sur les Porphyrines

Les porphyrines offrent de nombreuses possibilités de fonctionnalisation. Cela va permettre de moduler assez simplement leurs propriétés d'absorption, qui sont déjà naturellement très intéressantes, ainsi que leur solubilité.

Il est intéressant d'observer que le design est souvent proche de celui des systèmes développés pour les DSSC, où l'approche push-pull (D-A) est souvent utilisée pour le cœur de la molécule. Il y a quand même quelques différences majeures, parmi elles, la fonction « d'accroche » n'est pas nécessaire dans le cas des BHJ, mais par contre il faut intégrer des chaînes solubilisantes pour former des films avec des morphologies adaptées.

Avant le début des années 2010, les porphyrines n'ont montré que de modestes performances (PCE < 1 %) en tant que petites molécules, avec par exemple le composé **C14Por** développé par Sun et ses collaborateurs (Figure 39).¹⁸⁶ Ces porphyrines bases libres à longues chaînes alkyles possèdent des propriétés de cristaux liquides et ont montré un PCE de 0,78 %. Quelques années avant cela, Xiao *et al.* avaient combiné une porphyrine liée de façon covalente à l'accepteur fullerène *via* une unité pérylène diimide afin d'obtenir **ZnFPP**.¹⁸¹ L'étude de cette antenne montrait un transfert d'électrons efficace et l'apparition d'un état CS. Par contre, les performances PV étaient très faibles, avec un PCE mesuré de 0,035 %. Il est possible que cela soit dû à la proximité du donneur et de l'accepteur, en effet, si l'état CS peut se former rapidement, le CR doit aussi être prédominant dans un tel système où les charges sont très

localisées. Plus généralement, les faibles performances de ces systèmes ont été attribuées à la pauvre mobilité des trous dans les matériaux, un alignement des niveaux d'énergie imparfait et des morphologies de la couche active inadaptées.

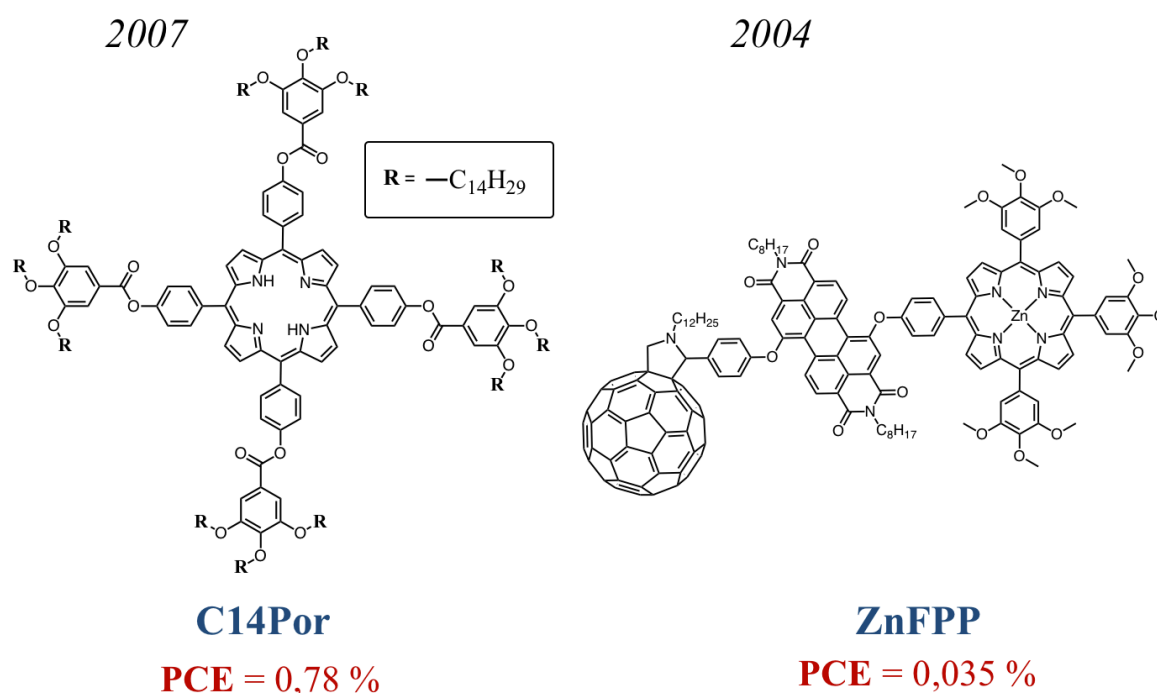


Figure 39 : Molécules développées par Sun *et al.* et Xiao *et al.*

A partir de 2012, les résultats ont été plus encourageants. Hatano *et al.* ont adapté le concept des porphyrines *meso*-éthynyles développées pour les DSSC, et ont ainsi rapporté la synthèse de **Hatano-1** (Figure 40).¹⁸⁷ Cette structure relativement simple est une porphyrine de magnésium, qui n'est pas sans rappeler les composés que nous retrouvons dans la nature avec les chlorophylles. Une fois mélangée avec l'accepteur PC₆₁BM, elle affichait un PCE de 2,50 % qui était à l'époque le plus élevé pour les petites molécules à base de porphyrine.

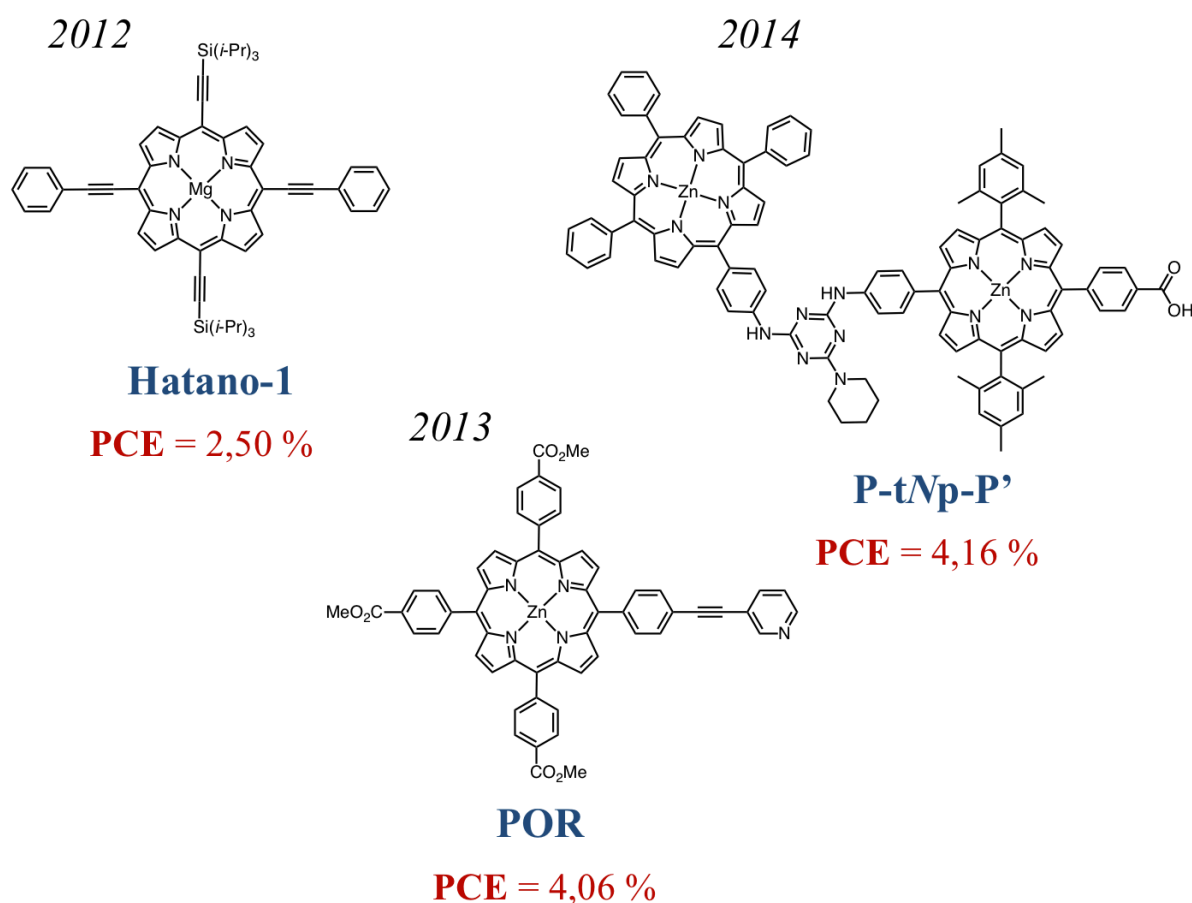


Figure 40 : Structures et performances de **Hatano-1**, **POR** et **P-tNp-P'**

En 2013, l'équipe du Pr. Coutsolelos a décrit **POR**, une porphyrine fonctionnalisée avec un groupement pyridinyléthynyle.¹⁸⁸ Dans un premier temps, les dispositifs fabriqués avec ce composé montraient un PCE de 3,27 %, qui fut par la suite amélioré jusqu'à 4,06 % par traitement de la couche de PEDOT:PSS avec le DMF. En effet, lors de la préparation de la solution aqueuse de PEDOT:PSS, l'ajout d'un solvant organique polaire (tel que le DMF) permet une meilleure organisation des segments PEDOT et PSS dans le film après le dépôt par spin-coating, ce qui a pour effet d'augmenter la conductivité de cette couche bloqueuse d'électrons.

Un an plus tard, la même équipe a développé l'antenne **P-tNp-P'** constituée de deux porphyrines de zinc liées par un pont triazine.¹⁸⁹ Après optimisation des dispositifs PV avec l'ajout de pyridine lors de la formation de la couche active, de très bonnes performances ont pu être mesurées (PCE = 4,16 %) avec une structure ITO/PEDOT:PSS/**P-tNp-P'**:PC₇₁BM/Al. L'additif utilisé dans ces travaux (pyridine) augmente le degré de cristallinité des films, et affine

le réseau interpénétré de la BHJ, menant ainsi à une dissociation des excitons plus efficace et ainsi à un PCE plus élevé.

Wang *et al.* ont récemment développé des porphyrines bis-éthynyles encadrées par deux unités terminales de type 3-éthylrhodanine (Figure 41).¹⁹⁰ Le PCE mesuré avec des cellules d'architecture standard ITO/PEDOT:PSS/**Wang-1**:PC₇₁BM/PFN/Al fut de 7,70 % après optimisation. Les structures inversées ITO/Ca/**Wang-1**:PC₇₁BM/MoO₃/Ag montrent aussi un excellent PCE de 7,55 % avec une stabilité dans le temps accrue. Il est intéressant de préciser que la nature des groupements solubilisants en position *meso* sur la porphyrine a été étudiée : il s'avère que l'analogue avec des phényles substitués par des longues chaînes **Wang-2** présente de moins bons rendements (PCE = 5,07 %) que lorsque les groupements 2-hexylnonyles sont introduits directement sur les carbones en *meso* pour **Wang-1**. En effet, ces derniers offrent une bonne solubilité à la molécule, tout en permettant de meilleures interactions π - π qui vont offrir une morphologie plus adaptée, avec des domaines de séparation de phases plus petits, ainsi qu'une mobilité de trous μ_H plus élevée ($\mu_h = 2,18 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour **Wang-1** contre $\mu_h = 8,48 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour **Wang-2**) : ces paramètres sont tous liés aux meilleures performances observées pour **Wang-1**.

2016

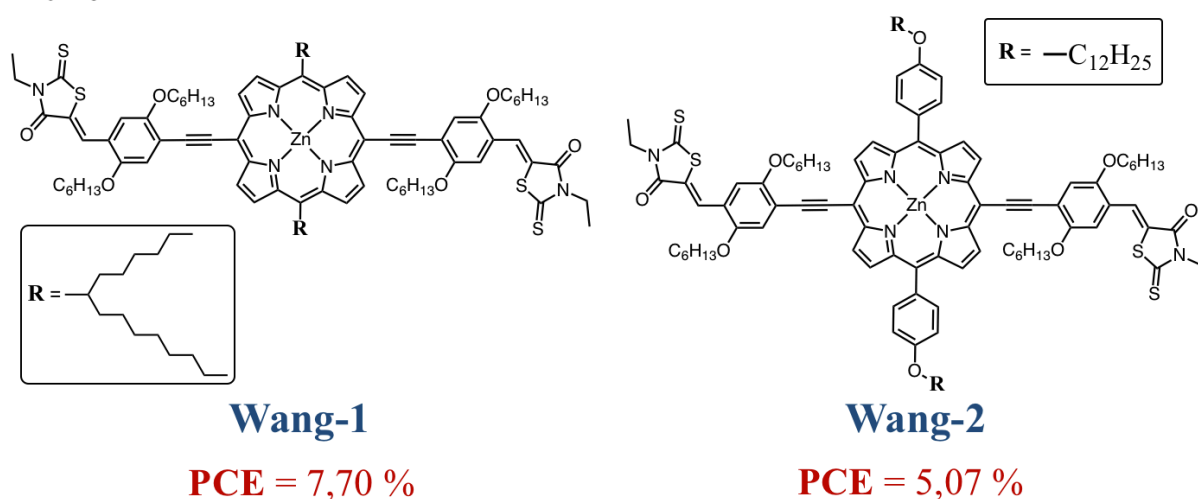


Figure 41 : Structures développées par Wang *et al.* et leurs performances photovoltaïques dans les BHJ

L'équipe de Pr. X. Peng à la « South China University of Technology » travaille depuis quelques années sur les petites molécules à base de porphyrines comme donneurs dans les BHJ et plus précisément sur des systèmes de type DPP–porphyrine–DPP.^{185,191-196} Ils ont certainement réalisé les progrès les plus importants dans ce domaine et ont successivement fait partie des records d'efficacité de conversion de l'énergie lumineuse pour les petites molécules, qui sont maintenant proches de dépasser les meilleurs polymères.

Les prémices de ces travaux remontent à 2012, où les systèmes ne comportaient alors pas de motifs DPP.¹⁹⁷ En effet, ils consistaient en des structures de type D–A intégrant une porphyrine centrale flanquée de deux unités benzothiadiazoles (Figure 42). La différence entre ces deux structures était la présence de triples liaisons entre les unités pour **DHTBTEZP**. Celles-ci induisaient une coplanarité et ainsi une bien meilleure conjugaison entre les unités que pour **DHTBTZP**. L'effet push-pull, combiné à la possibilité de délocaliser efficacement les électrons à travers tout le système, menait à un ICT qui générait ainsi une nouvelle bande d'absorption large et intense autour de 800 nm chez **DHTBTEZP**. Cette différence structurale se répercutait sur les PCE des dispositifs PV et soulignait l'importance du système π -conjugué efficace : 0,71 % pour **DHTBTZP** et 4,02 % pour **DHTBTEZP**. Ce PCE représentait déjà à l'époque le record pour les petites molécules basées sur des porphyrines en utilisant le PC₇₁BM en tant qu'accepteur d'électron.

2012

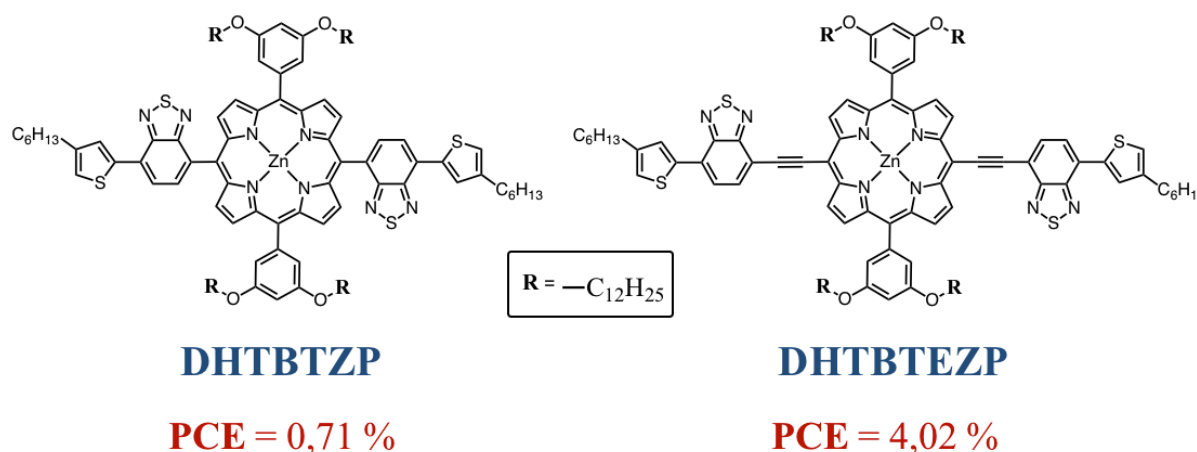


Figure 42 : Premières structures développées par Peng *et al.* et leurs performances dans des dispositifs à BHJ

La première version des molécules basées sur un DPP et une porphyrine arrive en 2013 avec la structure de **Por-2** présentée Figure 43.¹⁹⁶ Les unités benzothiadiazoles précédentes ont été remplacées par des motifs di-thiényl-DPP. Cette modification conduit à un PCE de 3,71 % qui est par la suite amélioré avec l'ajout d'une petite quantité de pyridine lors de la formation de la couche active afin d'atteindre 4,78 %. En effet, l'ajout de cet additif améliore la morphologie et ainsi le transport des charges, et permet d'augmenter l'efficacité globale de la cellule.

Cette première structure, **Por-2**, possédait de longues chaînes solubilisantes sur les positions *mé*ta des phényles en *meso* de la porphyrine. L'influence de ces chaînes fut étudiée par la synthèse de **DPPEZnP-O**.¹⁹⁵ Cette fois, les chaînes sont raccourcies de quatre carbones et sont situées en position *para*. Elles sont donc moins encombrantes et, contrairement à **Por-2**, sont situées dans le plan du cycle porphyrinique. Cela aboutit à moins de gêne stérique et donc plus d'interactions π - π intermoléculaires pour finalement mener à un PCE de 7,23 %. En 2015, les performances de **DPPEZnP-O** ont encore été améliorées par optimisation lors de la fabrication de la cellule.¹⁹³ L'évaporation lente de l'additif 1,8-diiodooctane lors du dépôt améliore le degré d'organisation et la séparation de phase au sein de la couche active pour finalement résulter en un PCE de 7,78 %.

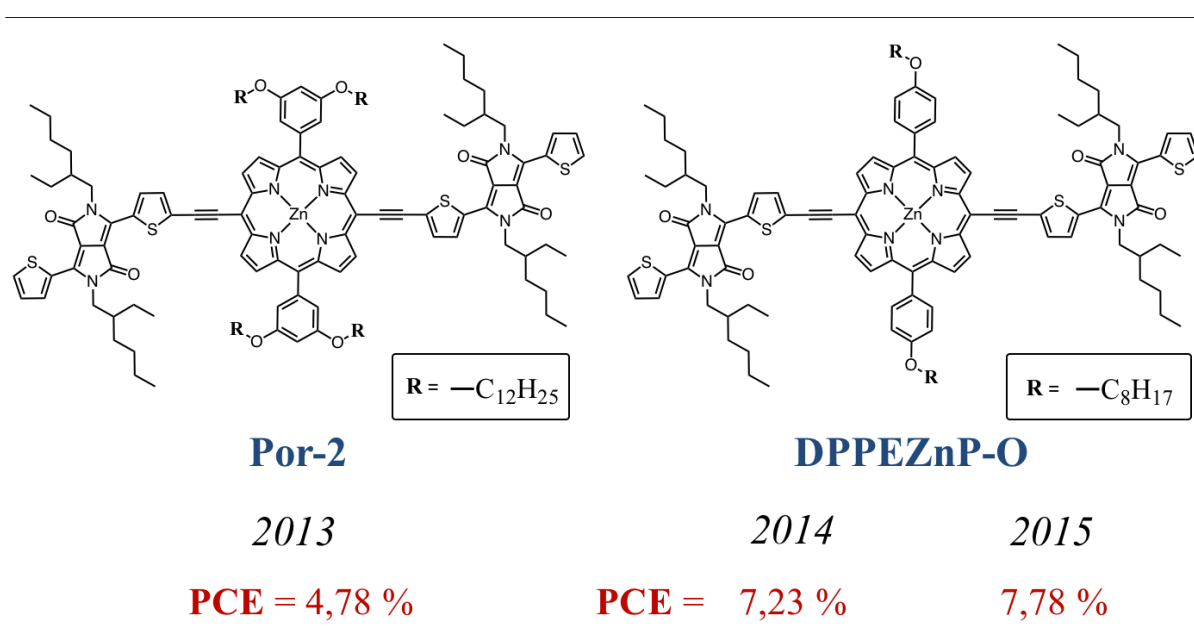


Figure 43 : Structures et performances PV des petites molécules DPP–porphyrine–DPP développées par Peng *et al.*

Plus récemment, des analogues de **DPPEZnP-O** ont été décrits (Figure 44).¹⁹³ Les variations proviennent de la substitution des atomes de soufre sur les thiophènes liés aux DPP par des atomes d'oxygène ou de sélénium pour donner, respectivement, **PorODPP** et **PorSeDPP**. L'effet de ces analogues du thiophène a d'ailleurs été beaucoup étudié dans le cas des polymères organiques semi-conducteurs, donnant tantôt des résultats prometteurs,^{121,198-199} et parfois plus mitigés.²⁰⁰⁻²⁰¹ Leur principal intérêt est de jouer sur la taille et l'électronégativité de l'atome afin de pouvoir régler les niveaux d'énergie et les propriétés de transport de charge. Les performances de ces deux composés ont été mesurées, **PorODPP** a montré un PCE de 4,26 % et **PorSeDPP** de 5,81 %. La meilleure efficacité du dérivé sélénium est attribuée aux angles dièdres plus favorables au sein de sa structure et l'absorption plus large qui en résulte, ainsi qu'une morphologie en présence de l'accepteur plus favorable. Malgré tout, ces deux molécules montrent de moins bonnes performances que les dérivés soufrés.

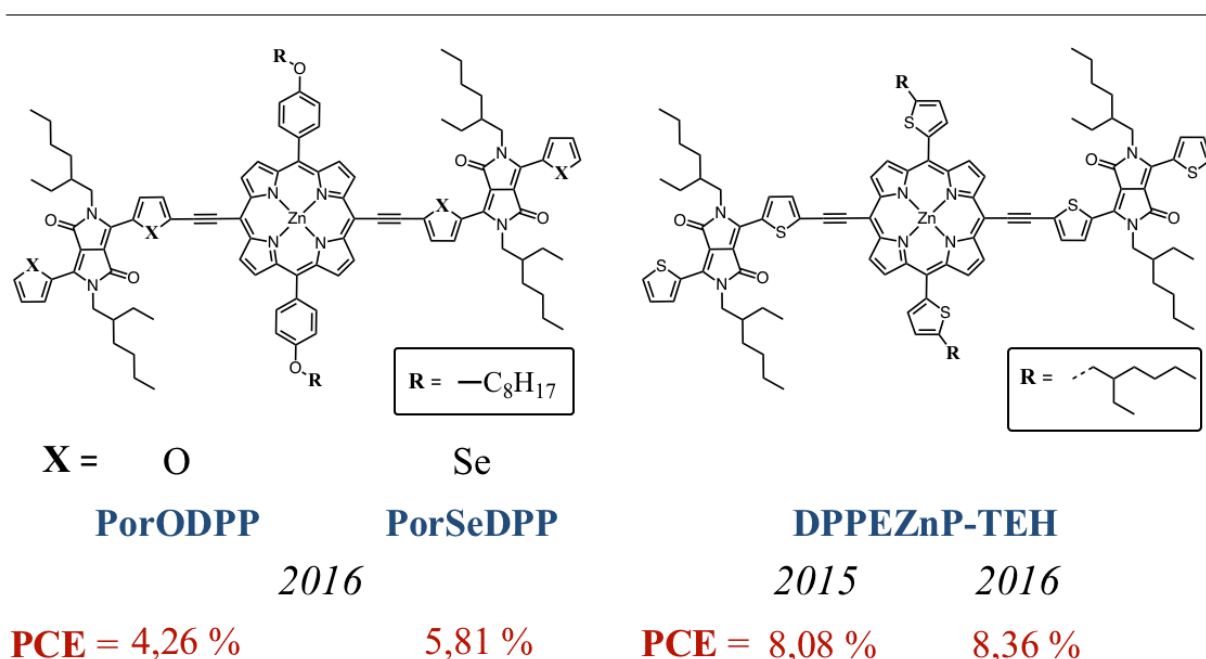


Figure 44 : Structures et performances PV des petites molécules DPP–porphyrine–DPP développées par Peng *et al.*

La génération suivante de molécules développées par Peng est représentée Figure 44 avec le **DPPEZnP-TEH**, décrit en 2015.¹⁹⁴ Cette fois-ci, ce sont les groupements aryles en positions *meso* qui ont changé, les phényles étant remplacés par des unités thiophènes. Ces cycles à cinq atomes sont préférables puisqu'ils vont aboutir à des systèmes plus planaires, et

donc plus conjugués, qui vont favoriser les interactions intramoléculaires. Au final, cela résulte en un PCE de 8,08 %. L'amélioration des performances, en comparaison des alkoxy-phényles précédents, est attribuée à l'excellente mobilité des charges mesurées, ainsi qu'au changement de type d'agrégation observée, en passant d'agrégats-*J* à des agrégats-*H*, *a priori* plus favorables pour améliorer le PCE.²⁰²

Le **DPPEZnP-TEH** a été réutilisé en 2016 et a montré un PCE de 8,36 % en optimisant les conditions de fabrication de la cellule.¹⁹² Dans la même publication, deux autres composés ont été obtenus en faisant varier les chaînes solubilisantes présentes sur les thiophènes (Figure 45). Ainsi, **DPPEZnP-TBO** possède des chaînes latérales 2-butyloctyles tandis que **DPPEZnP-THD** des groupements 2-hexyldécyles. **DPPEZnP-TBO** a montré un meilleur PCE (9,06 %) que **DPPEZnP-THD** (8,36 %). Ce résultat est dû à une cristallinité et une séparation de phase régies par les chaînes solubilisantes qui affectent directement le PCE, menant tout simplement à l'un des records actuels pour les cellules BHJ à simple jonction basées sur les petites molécules.

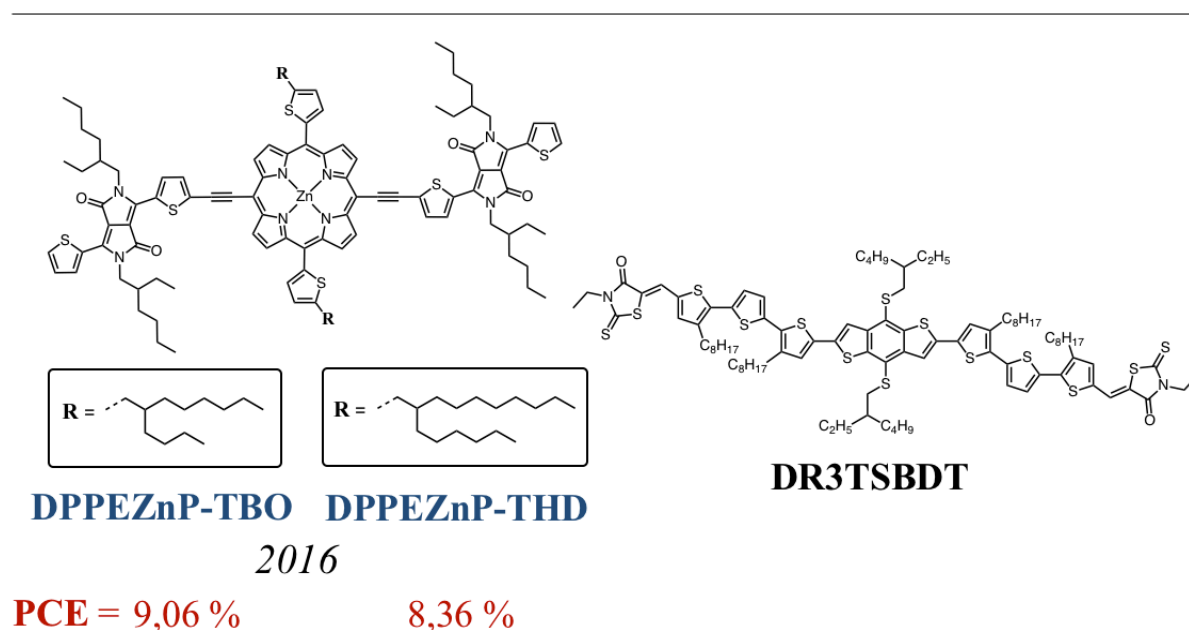


Figure 45 : Structures et performances PV des petites molécules DPP–porphyrine–DPP développées par Peng *et al.*

A la fin de l'année 2016, le **DPPEZnP-TBO** a été incorporé dans une cellule tandem avec le **DR3TSBDT**.¹⁸⁵ Ce dernier avait été déjà utilisé pour préparer des dispositifs BHJ simple jonction avec un PCE impressionnant de 9,60 % obtenu après l'optimisation des

conditions expérimentales.²⁰³ En plus d'offrir individuellement d'excellentes performances, ces deux matériaux possèdent des absorptions complémentaires, les rendant de ce fait des associés de choix dans une cellule tandem. Au final, un PCE sans précédent vérifié à 12,70 % a été mesuré.

Il est aussi intéressant de préciser qu'une molécule similaire avait aussi été élaborée au même moment par le Dr. J. Schmitt *et al.* afin d'en étudier les propriétés d'absorption à deux photons.²⁰⁴ Le **DPP-ZnP-DPP** diffère des molécules présentées précédemment par la présence de ponts phényles, plutôt que des thiophènes, entre les cœurs DPP et porphyrine (Figure 46). Des chaînes polyéthylène glycol (PEG) ont aussi été intégrées afin de rendre ce composé hydrosoluble. Celui-ci s'est révélé non seulement très efficace en absorption bi-photonique, avec une section efficace σ importante, mais aussi avec des rendements quantiques de production d'oxygène singulet élevés. La combinaison de ces propriétés rendent le **DPP-ZnP-DPP** très prometteur pour son utilisation en photothérapie dynamique à deux photons (2P-PDT). En effet cette technique permet d'utiliser la PDT classique, pour traiter des maladies tel que le cancer, mais avec une source d'excitation composée de photons plus faibles en énergie. Ce dernier paramètre va offrir une meilleure pénétrabilité du rayon d'excitation lumineuse dans les tissus biologiques, pour ainsi atteindre des cibles (une tumeur, par exemple) plus en profondeur. Les essais biologiques préliminaires menés *in vitro* avec ce système ont ainsi montré une pénétration cellulaire et une photo-toxicité efficaces en irradiant à $\lambda = 910$ nm.

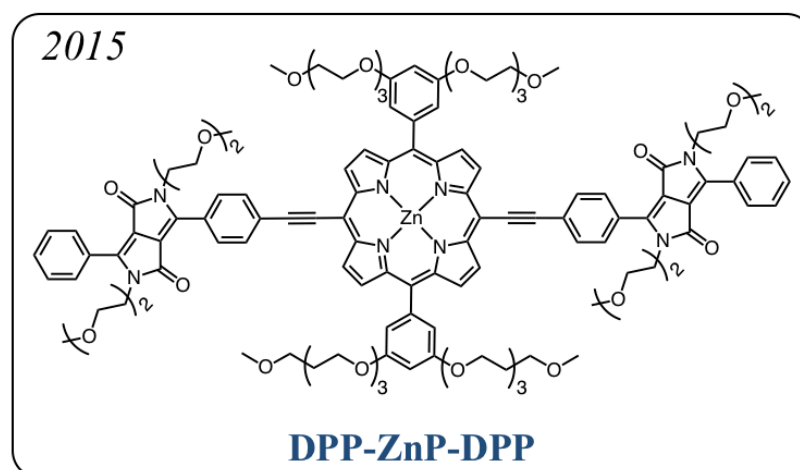


Figure 46 : DPP-ZnP-DPP développé au laboratoire du Pr. V. Heitz pour la 2P-PDT

1.5.4.i.b. Polymères Intégrant des Porphyrines

La littérature foisonne d'exemples de polymères (et oligomères) contenant des porphyrines. Ils ont pu être développés pour le photovoltaïque, pour l'optoélectronique organique, mais aussi pour la catalyse hétérogène ou le stockage de gaz et de molécules.^{184,205-208} Nous recommandons également deux revues récentes du Pr. Osuka présentant des arrangements homo-porphyriniques applicables aux matériaux fonctionnels.²⁰⁹⁻²¹⁰ C'est à partir de la fin des années 2000 que les premiers exemples notables de polymères contenant des porphyrines utilisés comme donneurs dans les BHJ sont parus dans la littérature. Bien que quelques-uns des polymères élaborés plus tôt possédaient des structures conjuguées « low band gap », les propriétés PV n'avaient pas forcément été étudiées à l'époque.²¹¹ Nous allons présenter dans cette partie deux catégories : les polymères pour lesquels les porphyrines forment la chaîne principale, et ceux où les porphyrines sont placées comme chaîne latérale.

Ainsi, en 2008, Huang *et al.* synthétisèrent **Huang-1** et **Huang-2** (Figure 47).²¹² Ce sont tous les deux des copolymères [porphyrine de Zinc – dithiéo(3,2-b :2',3'-d)thiophène]. **Huang-1** est obtenu par couplage pallado-catalysé de Stille et **Huang-2** par couplage de Sonogashira, cela induit que ce dernier possède un alcyne intercalé entre chaque unité. Cette différence va se traduire par un déplacement bathochrome de la bande de Soret et des bandes Q et ainsi générer une forte absorption de 600 à 900 nm pour **Huang-2**. Le spectre d'absorption de **Huang-1** ressemble au profil de la porphyrine monomérique. Cela traduit le gain de conjugaison- π entre les unités du polymère engendré par l'insertion des triples liaisons. Ces propriétés optiques, combinées à une mobilité de charge supérieure, offrent un PCE de 0,30 % à **Huang-2**, contre 0,15 % pour **Huang-1**. Bien que modestes, ces performances mesurées pour une architecture simple ITO/PEDOT:PSS/couche active/Al montraient quand même le potentiel de développement de systèmes polymériques à base de porphyrines.

2008

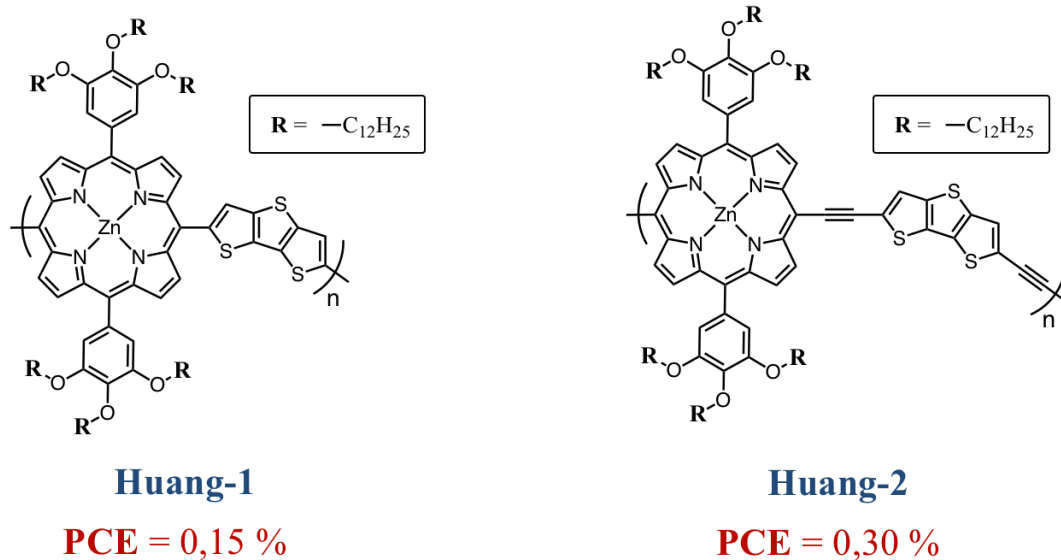


Figure 47 : Structures et performances PV des polymères obtenus par Huang *et al.*

En 2009, Umeyama *et al.* ont développé **PZnPF** et **PZnPT** (Figure 48).²¹³ Ces polymères possèdent des squelettes [porphyrine – thiophène] ou [porphyrine – furane] très intéressants. Effectivement, l'utilisation de ces deux hétérocycles est très répandue pour l'élaboration de systèmes efficaces dans les BHJ, leur utilisation conjointe avec les porphyrines était donc prometteuse. L'absorption de **PZnPF** est plus déplacée vers le rouge que celle de **PZnPT**, ce qui est attribué à l'atome d'oxygène, plus petit que le soufre, qui mène à une répulsion stérique moins prononcée entre le furane et le cycle porphyrinique que dans le cas du thiophène, offrant au final une meilleure coplanarité au polymère. Les performances de ces systèmes sont malgré tout très décevantes avec des PCE < 0,1 %.

Un an plus tard, le polymère **P-PTT** est publié, et il possède lui aussi une structure basée sur l'alternance d'unités porphyriniques et thiophènes.²¹⁴ Malheureusement, le manque de conjugaison le long de la chaîne ne lui offre qu'une absorption localisée avant 650 nm, qui est en partie responsable de ses faibles performances dans les dispositifs PV (PCE = 0,32 %). A noter que dans la même publication la synthèse d'un autre polymère est décrite, celui-ci possède en plus de **P-PTT** une troisième unité co-monomérique, le 3-héxylthiophène. Malheureusement, le polymère aléatoire ainsi obtenu présente un PCE encore plus faible que le **P-PTT**.

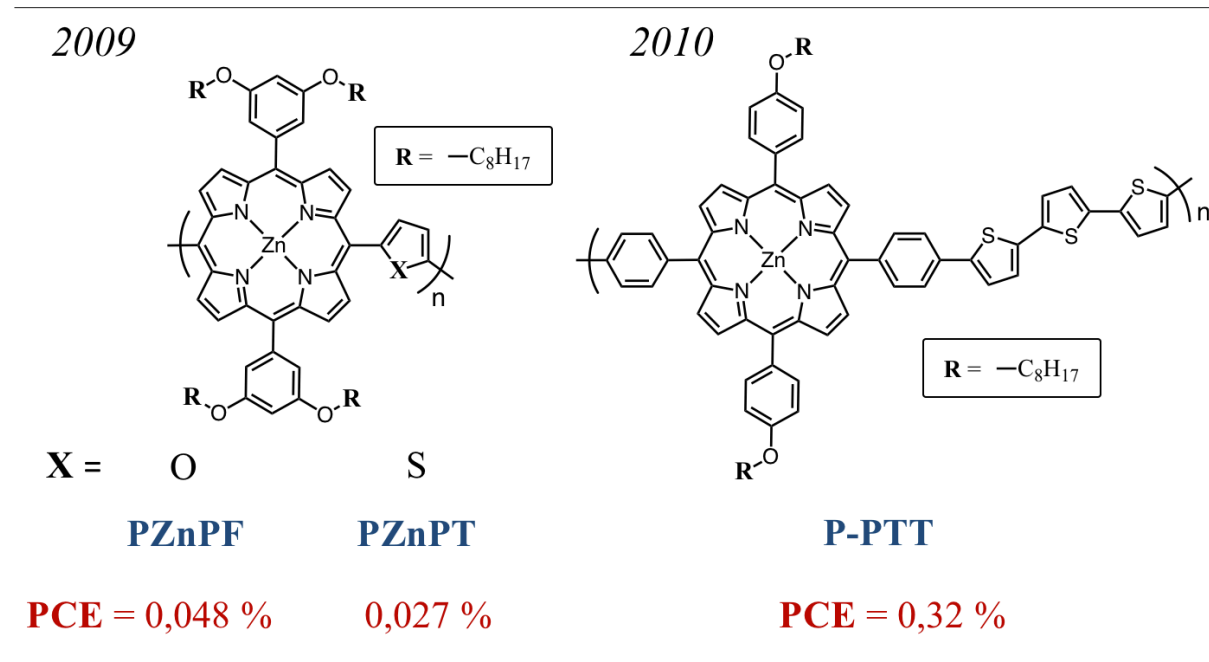


Figure 48 : Structures et performances PV des polymères **PZnPF**, **PZnPT** et **P-PTT**

En 2011, Lee *et al.* décrivent la synthèse de **PCPor** (Figure 49), un co-polymère [porphyrine – carbazole] obtenu par couplage de Suzuki.²¹⁵ Une nouvelle fois, la présence des ponts phényles entre les unités coupe la conjugaison le long de la chaîne, ce qui donne des propriétés d'absorption proches de celles de la porphyrine isolée, et donc un band gap élevé ($E_g = 1,95$ eV). Le meilleur PCE enregistré pour ce composé fut 0,76 %.

La même année, la structure du polymère **Zhou-1** est publiée par l'équipe du Pr. S. Tan, très active dans le domaine.²¹⁶ Il est composé de porphyrine à longues chaînes alkoxyphényles, de thiophène et d'unités benzothiadiazoles pauvres en électrons. Bien que ses chaînes polymériques semblent très courtes ($M_n = 2,1 \times 10^3$ g.mol⁻¹, $M_w = 3,2 \times 10^3$ g.mol⁻¹), son spectre d'absorption présente une bande de transfert de charge intense de 500 à 750 nm. Ses performances PV sont plutôt bonnes pour un polymère intégrant des porphyrines avec un PCE de 0,91 %, mais restent modestes, certainement en raison des masses molaires très faibles observées.

2011

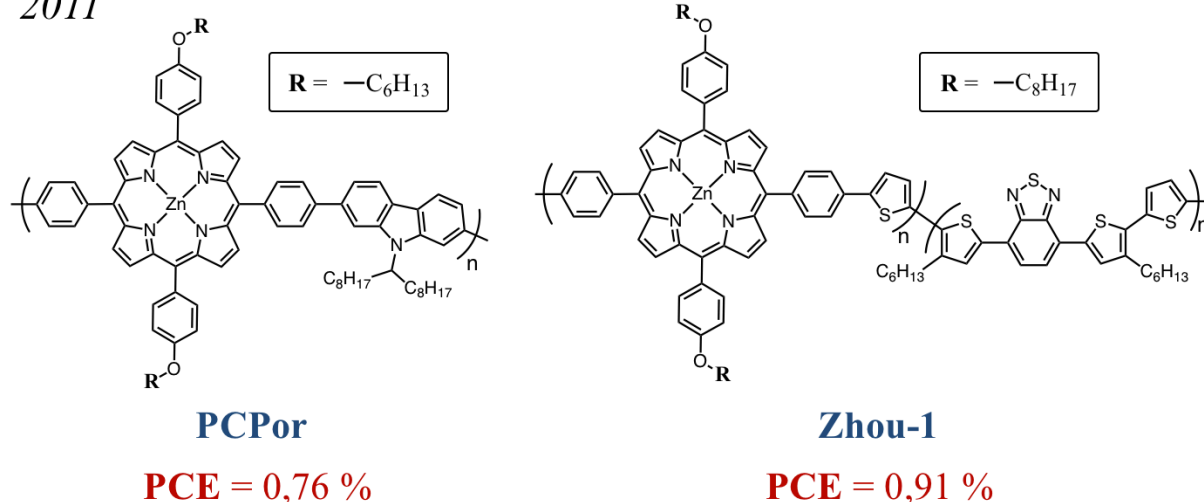


Figure 49 : Structures et performances PV des polymères **PCPor** et **Zhou-1**

Harvey-1 est un autre exemple de polymère de porphyrine utilisé comme donneur dans les BHJ qui fut synthétisé en 2011 dans notre laboratoire (Figure 50).²¹⁷ Son squelette organométallique est composé d'unités porphyrine – thiophène liées par des ponts Platine(II)-diacétylène. L'intégration d'un motif thiophène en *meso*, à la place d'un phényle par exemple, permet de garder un certain niveau de conjugaison ce qui a pour conséquence d'étendre l'absorption de la bande de Soret et des bandes Q. A l'instar, le recouvrement efficace entre les orbitales d_{xy} et d_{yz} du platine avec les orbitales p de l'alcyne permet une bonne communication tout au long de la chaîne polymérique. Après avoir mélangé **Harvey-1** avec un accepteur PC₆₁BM et intégré dans des dispositifs PV, un PCE de 1,04 % fut mesuré, ce qui représente encore actuellement une des meilleures performances obtenues avec un polymère composé de porphyrines.

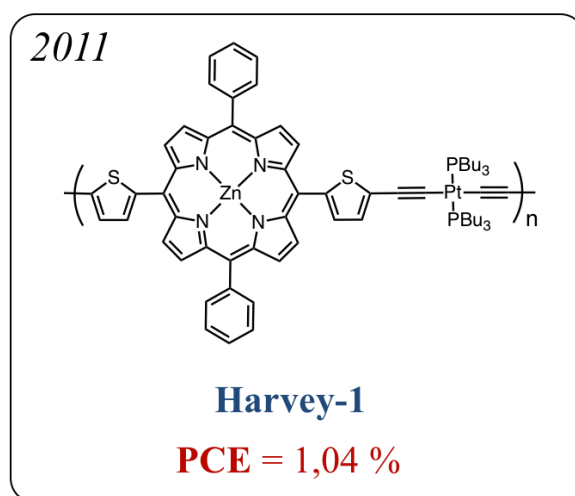


Figure 50 : Polymère organométallique développé par Harvey et al.

Jusqu'à maintenant, les polymères qui incorporent directement des porphyrines dans leur chaîne principale ont montré des PCE relativement faibles. Par contre, leur utilisation en tant que chaîne latérale a réellement prouvé leur potentiel. Par exemple, le Pr. H. Wang et ses collaborateurs ont rapporté la synthèse de plusieurs polymères conjugués alternant des unités riches en électrons et des unités pauvres « β -fused » quinoxalino[2,3-*b'*]porphyrines.²¹⁸⁻²¹⁹ Parmi ces composés, **C-TT-QP** et **C-TT-QP-Zn** utilisent le carbazole en tant que co-monomère, séparé du phényle lié à la porphyrine par un pont de trois unités thiophènes, celle-ci devient alors orthogonale à la chaîne principale (Figure 51).²¹⁸ Cette stratégie permet une structure très plane, contrairement au cas où les porphyrines sont liées *via* des phényles en positions *meso*. Ceci améliore efficacement la conjugaison du système. Initialement, les auteurs ont constaté que la métallation de la porphyrine par le zinc apportait une meilleure mobilité des trous à **C-TT-QP-Zn** ($\mu_h = 1,3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) comparée à celle de **C-TT-QP** ($\mu_h = 3,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Malgré cela, le J_{SC} et le FF décroissent fortement pour **C-TT-QP-Zn** par rapport à l'analogie base libre, ce qui mène à un PCE de 1,45 % pour celui-ci et 2,53 % pour **C-TT-QP**. Cette chute des performances est imputée à une moins bonne morphologie de la couche active.

La même équipe décrit en 2015 les synthèses de polymères statistiques se basant sur cette unité porphyrinique, mais en utilisant cette fois le DPP comme co-monomère.²²⁰ Un excellent PCE de 5,07 % est rapporté pour le polymère **P(QP1-BT-DPP4)**, pour lequel un ratio

porphyrine / DPP de 1 pour 4 a été utilisé lors de la synthèse. En comparaison, le polymère analogue [thiophène – DPP] sans porphyrine possédait un PCE de 1,51 %. L'introduction de la quinoxalino[2,3-*b'*]porphyrine comme unité complémentaire pour récolter l'énergie lumineuse s'est révélée être une stratégie efficace afin d'augmenter le J_{SC} de la cellule et ainsi améliorer les performances PV.

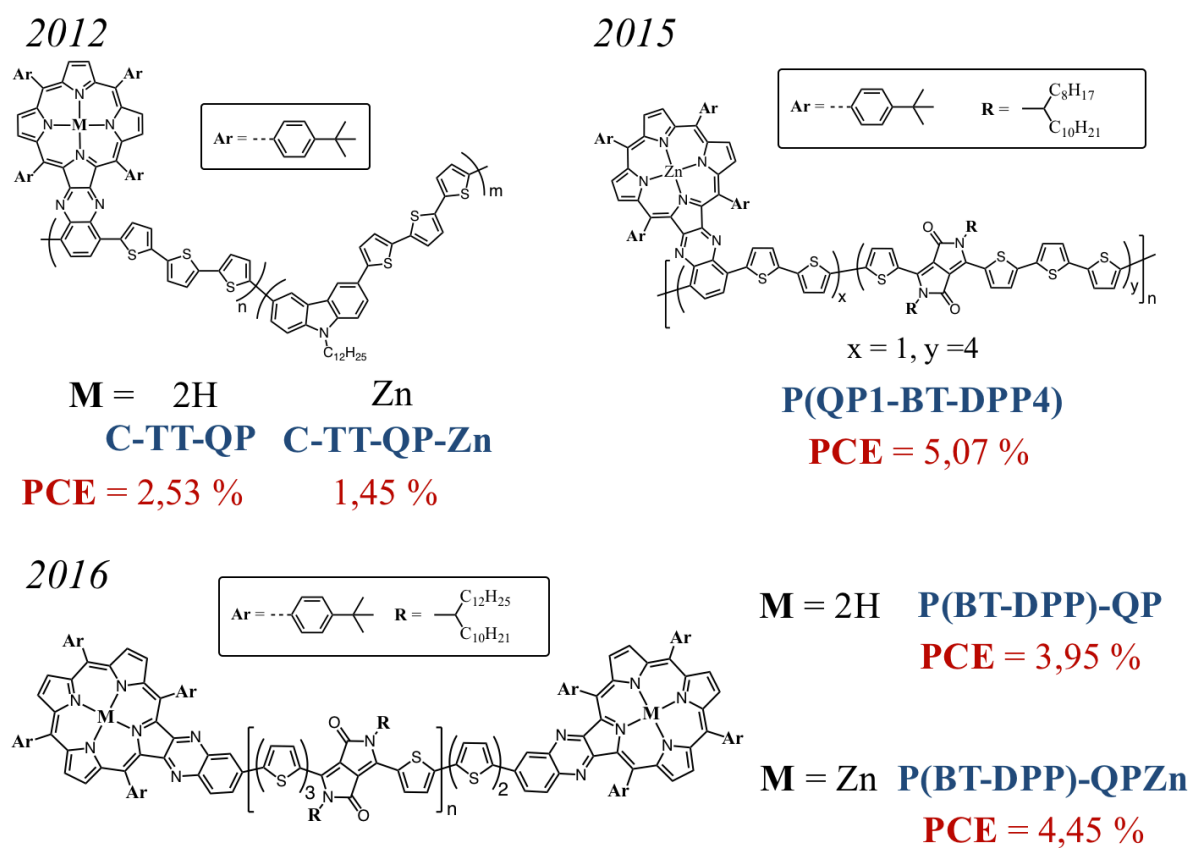


Figure 51 : Structures et performances PV des polymères développées par Wang *et al.*

Récemment, cette unité quinoxalino[2,3-*b'*]porphyrine fut utilisée par les mêmes auteurs comme unité de bout de chaîne pour stopper la polymérisation du [2,2'-bithiophène – DPP] utilisé dans l'exemple précédent.²²¹ L'intérêt d'utiliser une unité comme celle-ci est d'éviter la présence d'atomes halogène ou de dérivés stannylés (dans le cas du couplage de Stille) qui n'auraient pas réagi, considérés comme des défauts structuraux. Dans le cas de cette publication, la porphyrine joue le double emploi de bout de chaîne, mais aussi de chromophore complémentaire afin de stimuler la récolte des photons dans des zones où l'absorption du polymère originel est moins intense. Cette fois encore les analogues porphyrine base libre et porphyrine de zinc sont utilisés pour obtenir **P(BT-DPP)-QP** et

P(BT-DPP)-QPZn respectivement. Au départ, le polymère avec la porphyrine non-métallée présentait un meilleur PCE (3,33 % contre 2,92 % pour **P(BT-DPP)-QPZn**), alors que le polymère obtenu sans porphyrine affichait un rendement de 1,48 %. Mais, après optimisation et utilisation d'additifs, les performances de **P(BT-DPP)-QP** ne s'améliorent que peu (3,95 %) tandis que **P(BT-DPP)-QPZn** atteint un PCE de 4,45 %. Cet exemple fut une preuve forte de l'importance et des possibilités offertes par l'incorporation de groupements terminaux porphyriniques en bout de chaîne.

A l'aide d'une stratégie similaire basée sur l'enrichissement d'un polymère en porphyrines, Chao *et al.* développèrent **PPor-2** (Figure 52).²²² Ce polymère est obtenu par le couplage de Stille assisté par chauffage micro-ondes entre trois unités monomériques (un bithiophène, un dithiényl-benzothiadiazole et une phényl-éthynyl-porphyrine avec un ratio 6:5:1). Le motif porphyrinique introduit est d'ailleurs un ensemble porphyrine-pyrène qui forme une véritable antenne dans le but d'améliorer la capacité d'absorption du polymère final. Les chaînes alkoxy- en *meso* sur la porphyrine sont présentes pour empêcher une agrégation trop importante entre les molécules et ainsi apporter de la solubilité, tandis que les ponts éthynyles permettent d'étendre la conjugaison du système π de la porphyrine. Bien que la présence des groupes latéraux réduise la cristallinité et la mobilité des trous du matériau, le PCE après optimisation des dispositifs fut de 8,6 %. Cette équipe avait préalablement rapporté la synthèse du polymère équivalent sans porphyrine qui montrait alors un PCE de 6,8 %.²²³ L'amélioration provient de l'augmentation du J_{SC} apportée par l'ajout de l'antenne qui permet de récolter des photons dans la zone du proche UV, là où le polymère de référence absorbait peu. Cette stratégie représente un excellent moyen d'améliorer le J_{SC} sans pour autant affecter le V_{OC} .

Le dernier exemple présenté constitue la preuve que les porphyrines peuvent être utilisées dans des matériaux donneurs pour les cellules à BHJ. Cependant, si nous avons observé d'excellentes performances avec les petites molécules ainsi que les polymères utilisant les porphyrines comme chaînes latérales ou comme unités d'absorption complémentaire, il est évident que ces chromophores n'ont pas encore prouvé leur potentiel une fois incorporé dans la chaîne principale d'un polymère conjugué. En effet, les meilleurs PCE enregistrés dépassent difficilement les 1 % dans ce cas-là.

2014

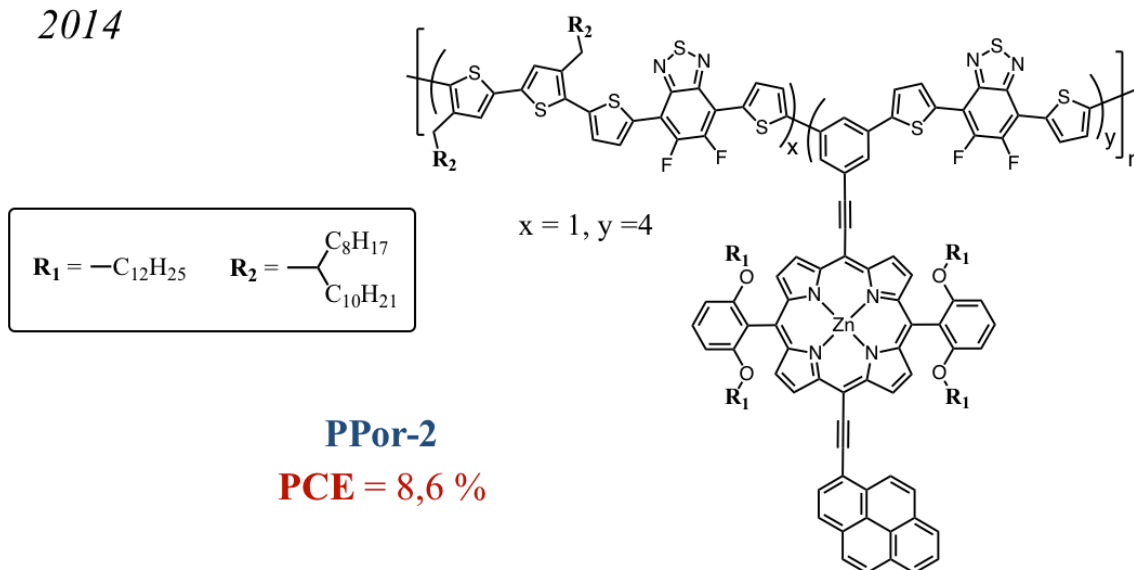


Figure 52 : Structure et performances PV du polymère **PPor-2**

1.5.4.ii. Les BODIPY dans les BHJ

Les BODIPY présentent des résultats inférieurs à leurs parents porphyrine pour leur utilisation dans les DSSC,^{15,26,224} malgré tout, des performances prometteuses ont été rapportées.²²⁵ Ces chromophores ont tout de même été largement étudiés pour leur application dans les OPV, comme en témoigne la revue d'André Bessette parue en 2014, qui référence de nombreux exemples de molécules et polymères intégrant des BODIPY possédant des propriétés adaptées à cette application.¹⁶ Dans cette partie nous allons présenter quelques exemple remarquables de leur utilisation dans les BHJ rapportés dans la littérature.

1.5.4.ii.a. Petites Molécules à Base de BODIPY

En plus de développer des BODIPY pour l'imagerie médicale,²²⁶⁻²²⁹ l'équipe du Pr. R. Ziessel a été très active dans le domaine des petites molécules solubles déposables en solution pour l'utilisation comme matériau donneur dans les BHJ. En 2009, il décrit la synthèse de iodoBODIPY mono- et bis-styryle (**Rousseau-1** et **Rousseau-2**, Figure 53).²³⁰ Les motifs

solubilisants sont introduits avec les bras styryles mais aussi *via* l'atome de bore tétraédrique central. Cela a pour effet de placer les chaînes PEG hors du plan de la molécule afin de réduire l'agrégation des colorants en solution. Des PCE de 1,17 % et 1,34 % ont été mesurés pour **Rousseau-1** et **Rousseau-2** respectivement. Les auteurs supposent que le système- π plus étendu chez **Rousseau-2** permet un meilleur transport des trous et ainsi un FF supérieur.

La même année, ces deux composés sont utilisés dans une même cellule « multi-donneurs ».²³¹ La complémentarité des absorptions du BODIPY-vert **Rousseau-1** et du BODIPY-bleu **Rousseau-2** augmentent l'EQE (et donc le J_{SC}) et même le V_{OC} afin d'atteindre un PCE de 1,70 %.

En 2010, une unité bithiophène est associée par couplage de Stille au BODIPY bis-styryle précédent afin d'obtenir **Rousseau-3**.²³² La présence des motifs thiophènes améliore l'absorption dans le proche-UV ainsi que la mobilité des trous du système afin de mener à un PCE de 2,20 %.

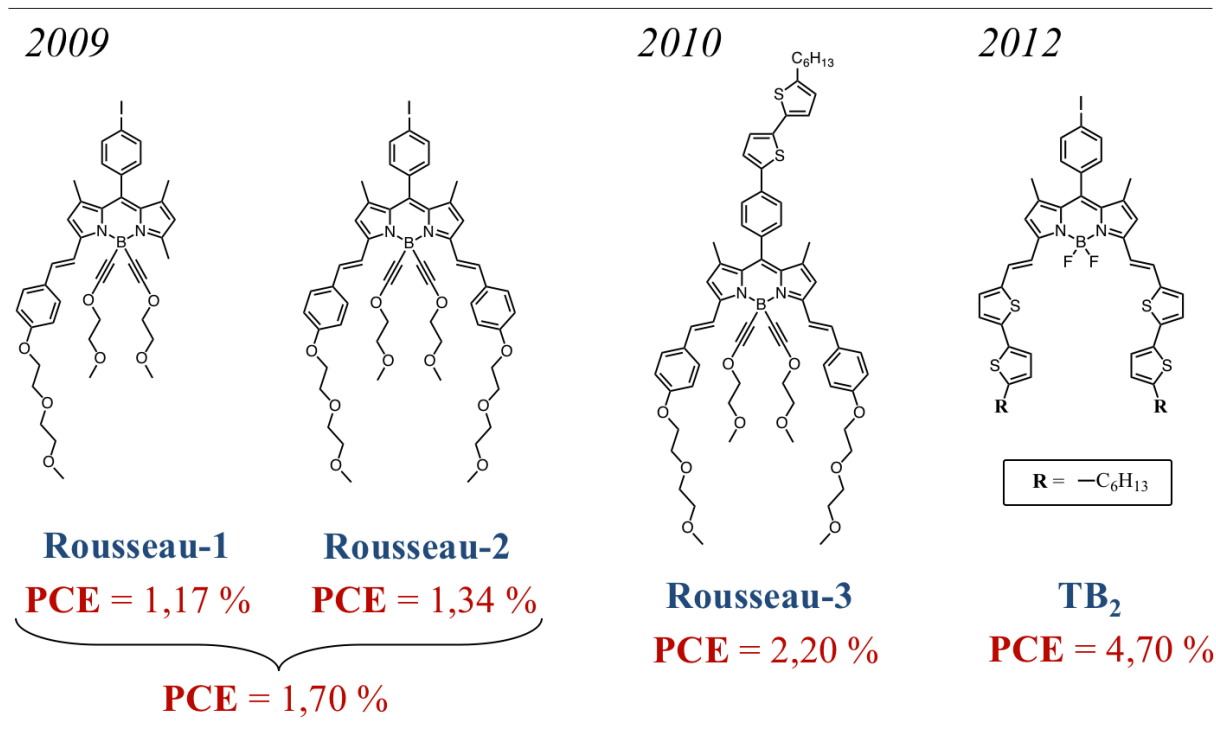


Figure 53 : Petite molécules développées par le Pr. R. Ziessel

Deux ans plus tard, une série de nouveaux BODIPY voit le jour, avec par exemple, **TB₂** qui est un iodoBODIPY étendu par les positions 3 et 5 avec des motifs bithiophène.²³³ Une chaîne *n*-hexyle est aussi utilisée afin d'apporter la solubilité requise à la molécule. Parmi tous

les composés donneurs décrits, **TB₂** montre de bien meilleures performances PV avec un PCE de 4,7 %. Elles sont expliquées par son comportement ambipolaire et par la meilleure mobilité des charges (μ_h et $\mu_e \sim 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) qu'il présente.

En 2012, Lin et *al.* étudient l'influence de groupements éthynyles sur les propriétés de structures conjuguées D–A–D, composées d'un cœur BODIPY encadré par deux unités riches en électrons diphenylamine-fluorène-thiophène.²³⁴ Le BODIPY dans **FBF** est directement lié par ses positions 2 et 6 aux thiophènes, tandis qu'un alcyne est utilisé comme pont dans le cas de **t-FBF** (Figure 54). Les propriétés optiques sont non-seulement favorisées par le caractère plus conjugué de **t-FBF**, ce qui augmente le V_{OC} et, de plus, la structure plane permet des interactions π - π favorables à la morphologie de la couche active. Cette combinaison de paramètres offre un PCE de 3,22 % à **t-FBF** contre 1,51 % pour **FBF**.

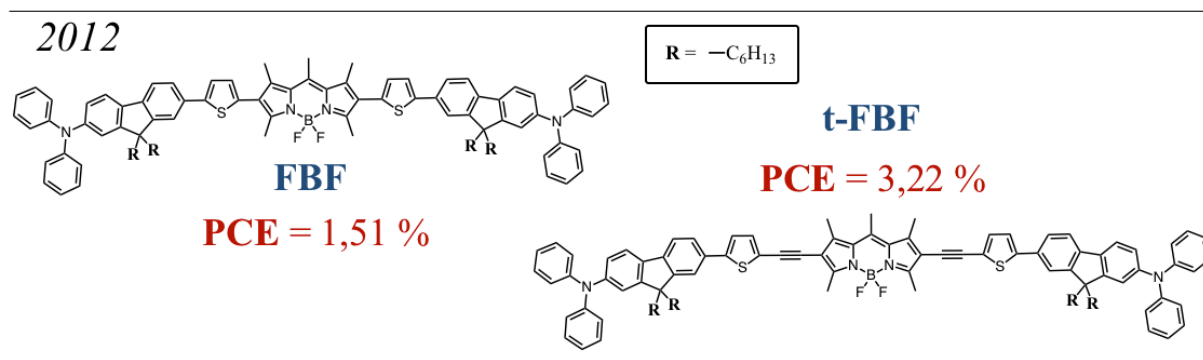


Figure 54 : Structures de **FBF** et **t-FBF** et performances PV

Le Pr. E. Akkaya en Turquie a aussi développé plusieurs molécules basées sur le noyau BODIPY. Parmi elles, **BHJ 1** et **BHJ 2** (Figure 55), dont la seule différence est la présence d'un alcène directement fonctionnalisé en position *meso*, avant le groupement triphénylamine.²³⁵ Au premier abord, il peut être étonnant de constater que les absorptions des deux composés sont identiques. Il s'avère que la double liaison en *meso* sur **BHJ 1** n'est pas conjuguée avec le reste du système aromatique, elle est orthogonale par rapport au plan du chromophore, comme c'est le cas pour le phényle en *meso* dans **BHJ 2**. De façon intéressante, **BHJ 2** est très fluorescent ($\phi_F = 24 \%$), comme l'est classiquement le BODIPY, alors qu'une fluorescence presque nulle a été mesurée pour **BHJ 1** ($\phi_F = 1 \%$). Nous avons constaté que plusieurs dérivés BODIPY décrits dans la littérature qui possèdent un alcène sur cette position,

présentent ce même quenching quasi-intégral de la fluorescence.²³⁶ Ce phénomène a été plus tard étudié par Lincoln *et al.* avec des analogues où l'insaturation peut-être une imine, un alcène ou un aldéhyde.²³⁷ Ils démontrèrent, expérimentalement et par méthode computationnelle, que cela provenait d'un changement de conformation dû à la rotation de la double liaison. En effet, une fois à l'état excité, un réarrangement structural va se dérouler : la double liaison va pivoter dans le plan de la molécule afin de faire partie du système de délocalisation des électrons π , et cela va avoir pour conséquence de courber tout le squelette BODIPY. Cette tension étant très défavorable, le système va rapidement se désexciter par voie non-radiative afin de retourner à l'état fondamental plus stable énergétiquement. Dans le cas de **BHJ 1** et **BHJ 2**, cela semble avoir une importance cruciale puisque ce premier amène à un PCE de 1,50 % et le second de 0,51 % seulement. La différence de performances est expliquée par l'éloignement du groupement encombrant en *meso* dans le cas de **BHJ 1** qui va permettre à l'accepteur fullerène d'approcher plus près afin de mener à un transfert d'électrons plus efficace.

2014

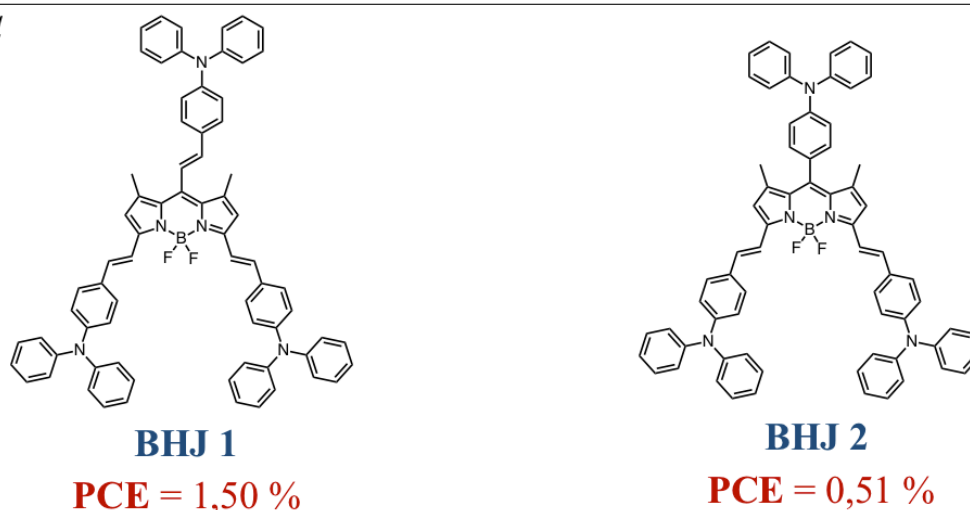


Figure 55 : Petites molécules à base de BODIPY obtenues par Akkaya *et al.*

La synthèse de **DIMER**, un double BODIPY-bleu, est publiée en 2014 (Figure 56).²³⁸ Sa conjugaison étendue et sa structure déformée encouragent les interactions moléculaires qui permettent un arrangement très ordonné une fois mélangé avec l'accepteur PC₇₁BM. Cela mène à un très bon PCE de 3,13 %.

Sharma *et al.* ont élaboré en 2015 des BODIPY *meso*-éthynyle substitués avec une unité carbazole.²³⁹ Des PCE élevés ont été mesurés pour **Sharma-1** et **Sharma-2** après optimisation

par traitements aux vapeurs de solvant et recuits, de 5,05 % et 4,80 % respectivement. Malgré leurs structures relativement simples, ces molécules possèdent des profils d'absorption favorables à des J_{SC} plus élevés et un niveau HOMO relativement bas qui permet d'améliorer le V_{OC} . Les différents traitements de la couche active mènent aussi à une meilleure séparation de phase qui permet d'atteindre ces excellents résultats.

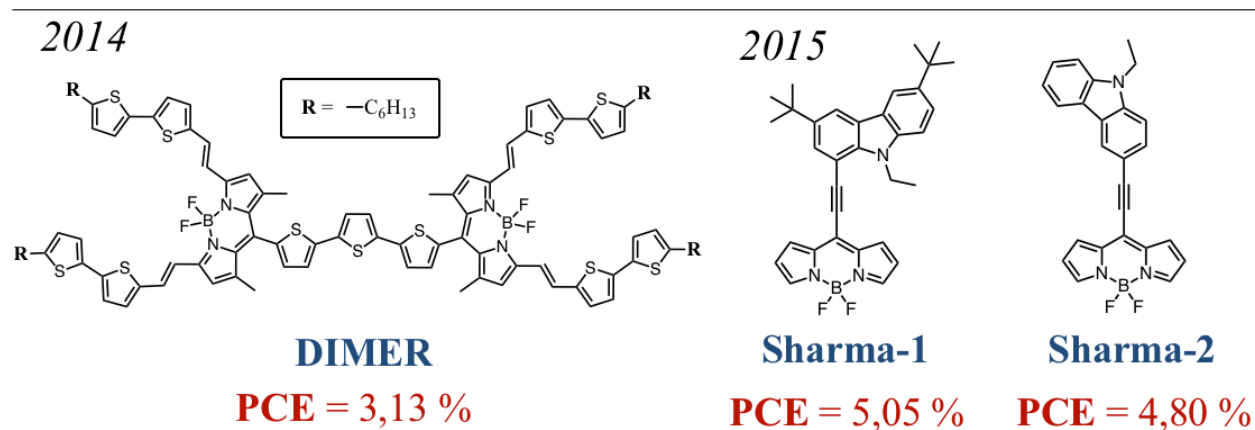


Figure 56 : Structures et performances PV des petites molécules obtenues par Liu et Sharma

Les petites molécules basées sur un cœur BODIPY ont montré des PCE > 5 %. Cela prouve d'ores et déjà le potentiel de ce chromophore dans les matériaux donneurs intégrés dans les BHJ.

1.5.4.ii.b. Polymères à Base de BODIPY

De nombreux exemples de copolymères intégrant des BODIPY pour une application dans les transistors organiques (OFETs) ont été publiés. Des polymères avec des mobilités de trous impressionnantes pour des polymères conjugués organiques ont ainsi été décrits dans la littérature (Figure 57). Par exemple, les polymères composés d'unités BODIPY et thiophènes **Usta-1** et **Zade-1** présentent respectivement des mobilités de trous $\mu_h = 0,17 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,²⁴⁰ et $\mu_h = 0,01 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.²⁴¹ Le polymère **Singh-1** est un co-polymère [BODIPY – DPP] qui

présente lui des propriétés ambipolaires de mobilité de trous $\mu_h = 1,76 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et de mobilité d'électrons $\mu_e = 1,12 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.²⁴²

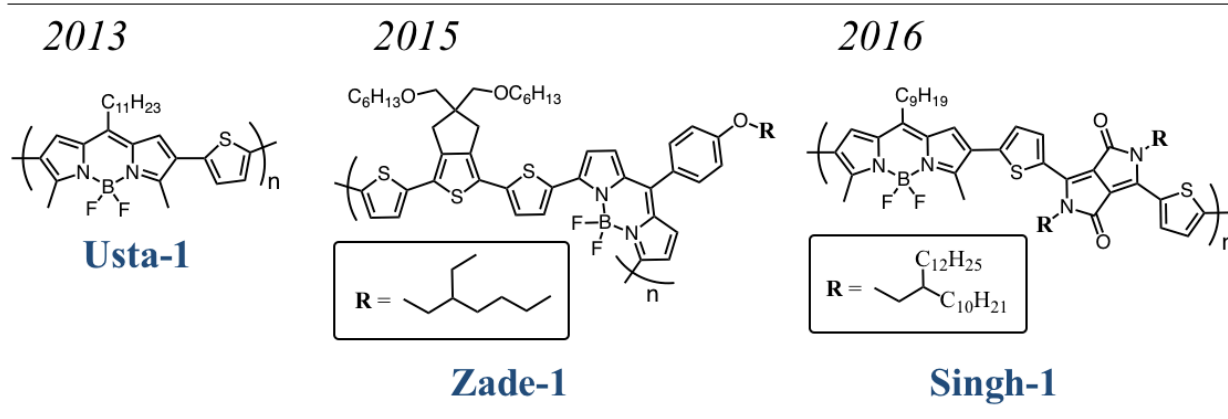


Figure 57 : Polymères à base de BODIPY présentant des mobilités de charges élevées

D'autres structures co-polymériques très intéressantes (BODIPY – DPP, BODIPY alterné avec différentes unités acceptrices d'électrons, ou BODIPY – EDOT) ont été développées pour la détection de gaz ou pour l'électronique organique, ces polymères possèdent par exemple des niveaux d'énergie pour leurs orbitales frontières qui pourraient être tout à fait adaptés à l'utilisation dans les cellules PV.²⁴³⁻²⁴⁶

Nous avons remarqué, en parcourant la littérature, que relativement assez peu de structures de polymères basées sur le motif BODIPY étaient rapportées avec leurs performances dans des dispositifs PV.

En 2009, Donuru *et al.* publient la synthèse de différents polymères à base de BODIPY absorbant dans le proche infrarouge.²⁴⁷ Un an plus tard, les auteurs étudient en collaboration avec l'équipe de J-M. Fréchet les propriétés photovoltaïques de deux de ces polymères, **pBodipy** et **pBodipy-T** (Figure 58), en présence de l'accepteur PC₆₁BM.²⁴⁸ Le premier est un homopolymère de BODIPY tandis que le second intègre un co-monomère, le 3-décylthiophène. Avec des architectures de cellules simples, ITO/PEDOT:PSS/polymère:PC₆₁BM/Al, le **pBodipy** et le **pBodipy-T** ont montré des PCE de 1,3 % et 2,0 % respectivement. Ces valeurs assez faibles furent attribuées aux mauvaises propriétés de transport des trous des matériaux ($\sim 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Malgré cela, ces résultats étaient très encourageants à l'époque puisqu'ils faisaient parties des plus élevés en regard d'autres polymères incorporant des colorants

rapportés ; d'autant plus que les morphologies des couches actives et les architectures de cellules n'avaient pas encore été optimisées.

En 2015, Squeo *et al.* publient la synthèse du **TBDPTV**.²⁴⁹ Celui-ci est composé d'unités *meso*-thiophène-BODIPY et bis(thiophén-2-yl)éthène assemblées par couplage croisé de Stille. Il en résulte un polymère avec un band gap ultra-faible ($E_g = 1,15$ eV). Malheureusement, les performances de ce polymère sont assez décevantes avec un PCE de 1,1 %. Bien que le facteur de forme obtenu soit assez élevé (FF = 56 %) le faible J_{SC} est probablement responsable du rendement mesuré. L'origine de ces propriétés PV vient probablement d'un alignement inadapté des niveaux LUMO du donneur et de l'accepteur PC₇₁BM utilisé, qui découle de la très faible énergie du band gap du polymère. En effet, l'état de charge séparée n'est pas stabilisé thermodynamiquement comme les LUMO sont très proches, et cela permet une recombinaison rapide et efficace empêchant la migration puis la collection des charges libres aux électrodes.

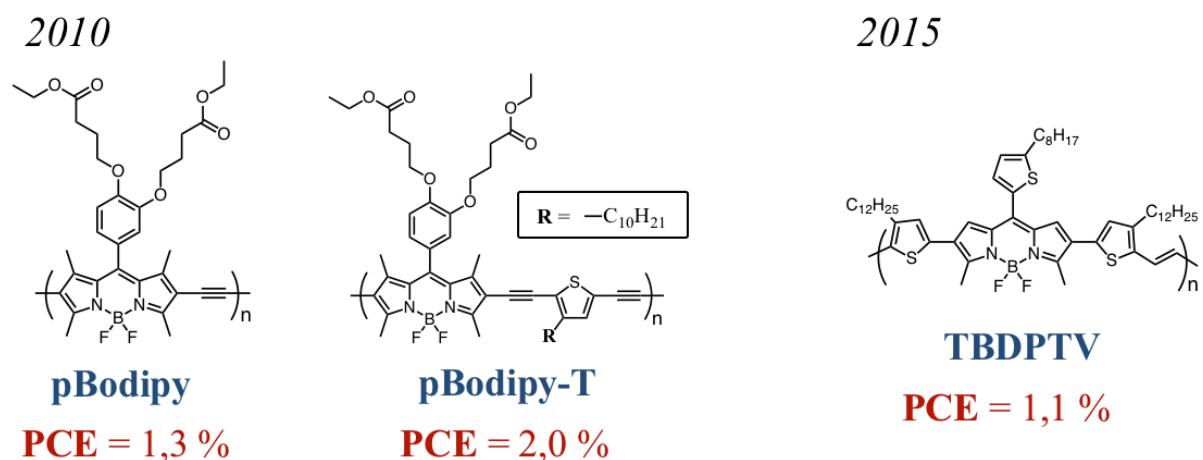
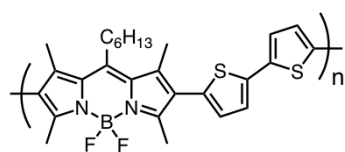


Figure 58 : Structures et performances PV de polymères à base de BODIPY

Quelques autres exemples montrant des PCE très faibles parsèment la littérature.²⁵⁰⁻²⁵¹ D'ailleurs, les polymères développés en 2013 par le Dr. S. Economopoulos et ses collaborateurs,²⁵¹ ont été de nouveau récemment étudiés afin de comprendre l'origine de ces performances très modestes.²⁵² Les polymères obtenus par couplage de Stille entre une unité BODIPY et différentes unités co-monomériques présentent des masses molaires très faibles (max. 5600 g.mol⁻¹). Ceci est probablement dû à l'absence de groupements permettant

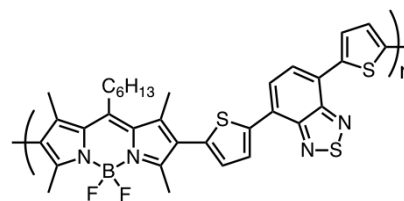
d'empêcher l'agrégation entre les chaînes, entraînant ainsi une solubilité réduite. Les performances de polymères **PBTT** et **PBTBT** ont été étudiées plus en détails (Figure 59). Bien que celles-ci aient été améliorées en éliminant les oligomères trop courts et en optimisant les dispositifs PV, l'absorption relativement étroite (500 - 700 nm) de ces composés, la morphologie défavorable des couches actives et les faibles mobilités des porteurs de charges menèrent à des valeurs de PCE de 1,20 % pour le **PBTT** et 1,34 % pour le **PBTBT**.

2017



PBTT

PCE = 1,20 %



PBTBT

PCE = 1,34 %

Figure 59 : Polymères développés par Economopoulos *et al.*

Le constat est donc similaire à celui que nous avons fait pour les porphyrines : l'utilisation du chromophore BODIPY a montré des résultats encourageants comme donneur dans les BHJ en tant que petites molécules, néanmoins, il est clair que les BODIPY n'ont pas encore prouvé leur potentiel pour la conversion de l'énergie solaire une fois intégrés dans des polymères conjugués.

1.5.4.iii. Les DPP dans les BHJ

Les dicétopyrrolopyrroles (DPP) constituent certainement la famille de chromophores la plus populaire et la plus utilisée pour développer des matériaux pour l'électronique ou le photovoltaïque organique depuis la fin des années 2000. Dans cette partie nous présenterons seulement quelques exemples de polymères ou de petites molécules utilisées dans les BHJ, bien que la littérature soit florissante à leurs égards.^{63,121,154-155,201,253-264} La première raison c'est qu'il

Il y a tellement de matériaux performants à base de DPP qu'il est difficile de trouver des critères de sélection pour les composés à présenter (ou non). En effet, les porphyrines ou les BODIPY constituent des chromophores plus « exotiques », les exemples de matériaux basés sur ces motifs, ainsi que leurs performances photovoltaïques sont donc plus « marquants ». La seconde, c'est que dans le cadre de ces travaux de thèse, le DPP est seulement employé dans le Chapitre 5, qui est un projet parallèle aux recherches principales.

Pour plus d'exhaustivité, nous invitons donc le lecteur à se référer à l'excellente revue de Tang *et al.* parue début 2017 qui réunit environ deux-cents petites molécules à bases de DPP, utilisées comme donneur ou comme accepteur dans les BHJ,²⁶⁵ ainsi que différentes publications concernant les analogues polymériques.^{172,266-270}

Le cœur DPP a très souvent été utilisé comme unité pauvre en électrons afin d'élaborer des polymères push-pull permettant d'absorber dans le NIR. Une des propriétés les plus intéressantes est la mobilité des charges que possèdent les polymères composés de cette brique élémentaire, avec un record pour la mobilité des trous $\mu_h = 17,8 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,²⁷¹ et pour la mobilité des électrons $\mu_e = 6,3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.²⁷² Outre l'unité π -conjuguée utilisée en combinaison du DPP, les substituants aromatiques adjacents au cœur de la molécule ainsi que les chaînes alkyles greffées *via* les atomes d'azote jouent aussi un rôle crucial dans les performances du matériaux. En général, les différents exemples de polymères décrits dans la littérature dépendent de cette triade, et il y a donc autant de combinaisons possibles que de groupements fonctionnels existants.

Plusieurs résultats impressionnants ont été publiés durant l'année 2015, notamment l'exemple du **C3-DPPTT-T** (Figure 60), un polymère décrit par l'équipe du Pr. Iain McCulloch.²⁷³ La chaîne solubilisante utilisée est un groupement alkyle branché au niveau du quatrième carbone. Le point de branchement avait déjà été étudié auparavant et les auteurs avaient démontré que cette position plus éloignée du squelette polymérique améliorerait les performances des dispositifs PV.²⁷⁴ Ce matériau présente un PCE de 8,8 % dans une structure inversée ITO/ZnO/C3-DPPTT-T:PC₇₁BM/MoO₃/Ag. Il est intéressant de préciser que les analogues sélénophène et tellurophène ont aussi été étudiés et ont présenté dans les mêmes conditions des PCE de 7,6 % et 7,1 % respectivement.²⁷³ La différence de performance avec le thiophène est expliquée par un V_{OC} qui diminue plus la taille de l'atome de chalcogène utilisé augmente.

Choi *et al.* ont eux publié **DT-PDPP2T-TT**, un polymère alternant un DPP flanqué de thiophène et une unité thiénothiophène.²⁷⁵ A l'inverse du **C3-DPPTT-T**, nous remarquons que le thiophène est le groupement aromatique directement substitué sur le DPP, et le thienothiophène le co-monomère π -conjugué. Un PCE impressionnant de 9,4 % fut atteint avec, assez étonnamment, une structure conventionnelle plutôt simple ITO/PEDOT:PSS/polymère:PC₇₁BM/Al. Un J_{SC} record de 20,07 mA.cm⁻², un FF élevé de 0,70 %, et une absorption maximisée par une couche active épaisse (340 nm), ainsi que l'utilisation d'additifs qui mène à une excellente morphologie et une mobilité de charges élevée, contribuent tous à cet excellent résultat qui est aujourd'hui le record pour les polymères intégrant des DPP.

2015

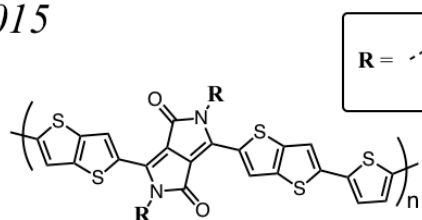
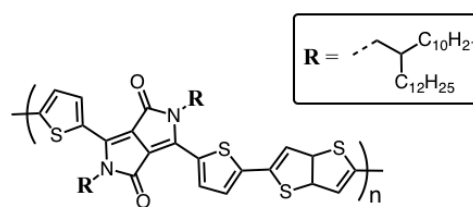
**C3-DPPTT-T****PCE = 8,8 %****DT-PDPP2T-TT****PCE = 9,4 %**

Figure 60 : Polymères synthétisés par McCulloch *et al.* et Choi *et al.* et leurs performances PV

Une autre structure [DPP – thiophène], le **PMDPP3T** (Figure 61), a été intégré dans une cellule triple-jonction pour obtenir une efficacité sans précédent de 11,83 %.⁵⁰ Le dispositif est en fait composé de trois cellules, avec des architectures inversées, empilées les unes sur les autres. De cette façon, l'absorption dans le NIR de ce polymère complète celles du **PSEHTT** et du **PTB7** pour absorber intensément de 300 nm à 1000 nm. Selon les auteurs, les cellules à triple-jonction ont encore beaucoup de possibilités pour s'améliorer, en particulier au niveau du J_{SC} et du V_{OC} .

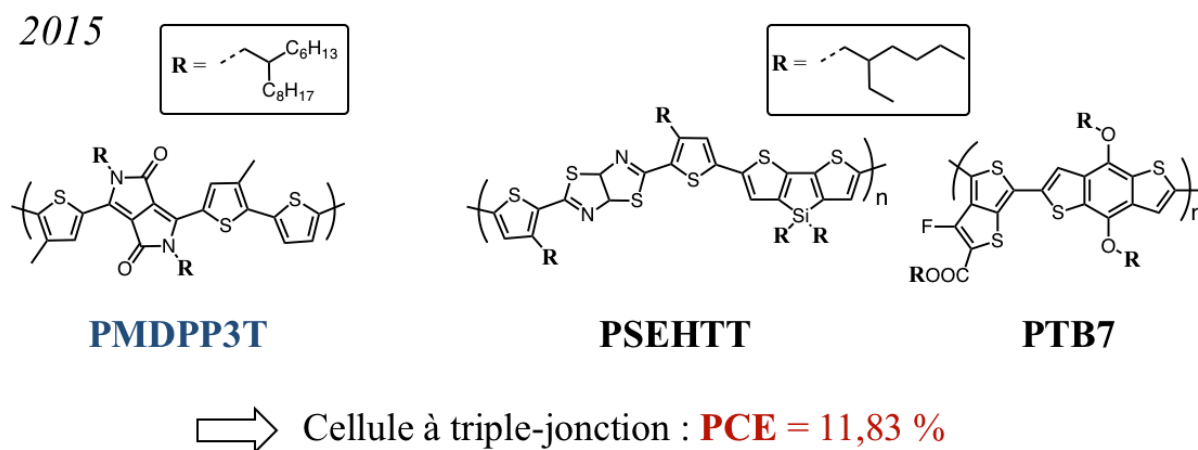


Figure 61 : Structures des matériaux donneurs employés dans une cellule à triple-jonction par Yusoff *et al.*

Au niveau des petites molécules, les plus performantes sont les [DPP – porphyrine – DPP] de X. Peng présentées précédemment.¹⁹² En 2015, Jo *et al.* décrivent le **DTP-DPP**, un trimère A–D–A constitué d’un cœur dithiénopyrane (DTP) et de deux DPP périphériques (Figure 62).²⁷⁶ Le DTP s’avère être un motif plus riche en électrons que les analogues benzodithiophène (BDT) grâce à l’atome d’oxygène présent dans sa structure, pour ainsi être un donneur efficace dans les systèmes push-pull. La bonne mobilité des trous et le J_{SC} élevé que présentent les films formés avec cette molécule mènent à un PCE de 6,88 %.

Un an plus tard, la synthèse du **BDTS-2DPP** est publiée.²⁷⁷ La chaîne latérale thio-éther apporte une bonne cristallinité et une structure très ordonnée qui offre un PCE de 6,03 %. La particularité des dispositifs PV construits avec ce composé réside dans l’utilisation d’un accepteur non-fullerène tout en menant à d’excellentes performances.

Nous constatons dans le cas des DPP que les polymères conjugués affichent des PCE un peu plus élevés que les petites molécules. Il est intéressant de noter que les dispositifs les plus efficaces sont très majoritairement basés sur des DPP équipés de cycles aromatiques thiophènes périphériques.

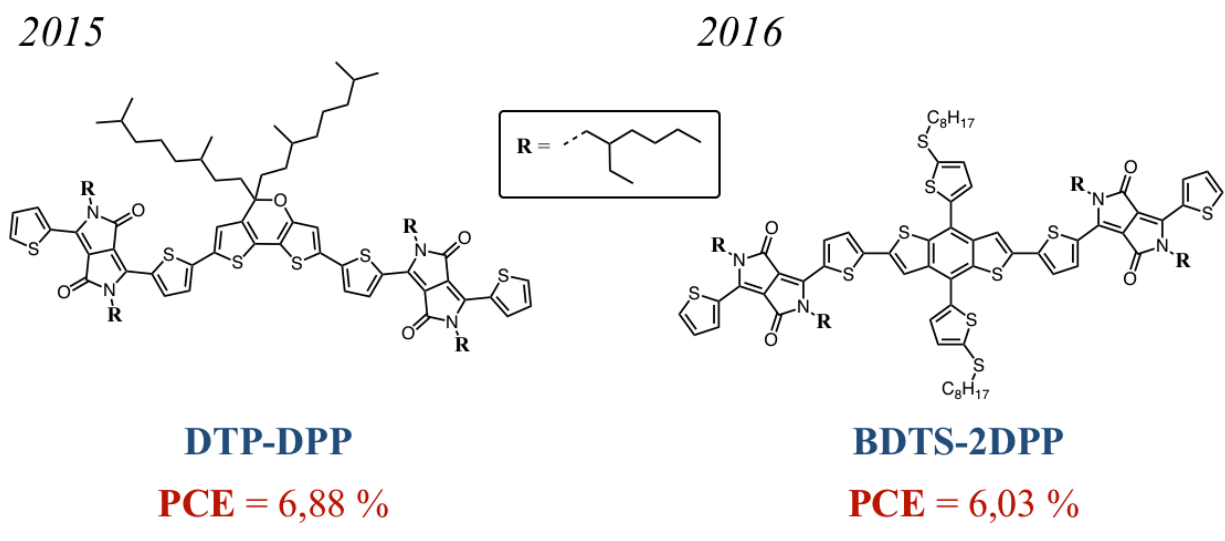


Figure 62 : Petites molécules donneuses basées sur le motif DPP

1.6. Le Projet de Recherche

Ces travaux de thèse sont divisés en deux projets qui consistent à synthétiser des polymères comme matériaux donneur dans les cellules à bulk heterojunction :

- Le sujet principal concerne l'élaboration de copolymères [BODIPY – thiophène] sur lesquels nous avons greffé des porphyrines en tant que chaînes latérales afin d'améliorer la gamme d'absorption du matériau. Ce projet regroupe les Chapitres 2 à 4 de ce manuscrit.
- Dans le second projet, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'un copolymère [DPP – porphyrine] où, cette fois, le cœur porphyrinique fait partie intégrante de la chaîne conjuguée. Ce travail concerne uniquement le Chapitre 5 de ce manuscrit et peut-être abordé indépendamment des chapitres précédents.

1.6.1. Élaboration de Copolymères [BODIPY – Thiophène] Enrichis en Porphyrines

La genèse de ce projet peut se résumer avec les deux observations ci-dessous :

- Comme nous l'avons vu en recensant l'état de l'art, il n'y a que peu de polymères conjugués basés sur les BODIPY et utilisés dans les BHJ. Cette affirmation était d'autant plus juste au début de cette thèse, fin 2013.
- Au regard de leurs propriétés d'absorption et d'émission, l'association d'un BODIPY de type « étendu » et d'une porphyrine, semble très favorable afin de construire des structures menant à des transferts d'énergies efficaces entre les unités. En effet, l'absorption du BODIPY et l'émission de la porphyrine se situent dans une zone idéale pour obtenir un bon recouvrement entre les spectres et une intégrale J élevée (Figure 63a). D'ailleurs, des transferts d'énergies ont déjà été observés dans ce type de systèmes.²⁷⁸ Un moyen intéressant d'assembler ces deux chromophores serait d'utiliser la réactivité des deux méthyles en positions 3 et 5 sur le BODIPY pour introduire directement une ou deux porphyrines, afin de former un système d'antenne (Figure 63b).

Nous désirions à ce moment trouver un moyen d'élaborer de nouveaux matériaux en se basant sur ces concepts : obtenir un polymère basé sur le motif BODIPY et intégrant ces systèmes d'antenne.

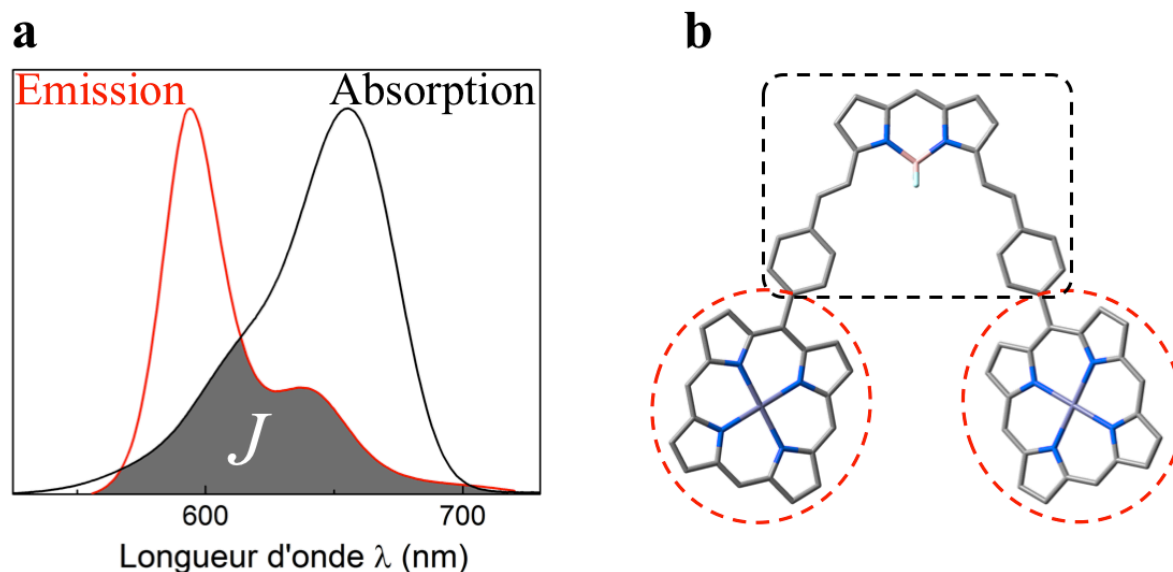


Figure 63 : **a.** Intégrale J attendue pour un système porphyrine (donneur d'énergie) – BODIPY (accepteur d'énergie) ; **b.** Schématisation de l'antenne BODIPY – porphyrine initialement imaginée

Nous avons ainsi imaginé une structure qui serait adaptée à une application dans les BHJ. Nous avons opté pour synthétiser tout d'abord un polymère de base [BODIPY–thiophène]. Ce polymère assez simple serait un bon point de départ puisque une structure semblable décrite dans la littérature présente un des PCE les plus élevés concernant les polymères donneurs basés sur les BODIPY.²⁴⁸ Le BODIPY va absorber efficacement la lumière, tandis que l'unité thiophène permet de garder une bonne conjugaison tout au long de la chaîne polymérique. La solubilité requise au polymère est aussi apportée par l'introduction de chaînes alkyles solubilisantes. Les liaisons alcynes permettent de garder un squelette plan et très conjugué puisqu'elles vont éloigner les unités les unes des autres, diminuant ainsi les contraintes stériques. Une fois ce polymère obtenu, il sera enrichi en porphyrines liées aux BODIPY de façon aléatoire et covalente. Cette réaction de condensation formerait des doubles liaisons en positions 3 et 5 du BODIPY. L'ajout de la porphyrine aurait ainsi deux effets. Le premier serait le déplacement bathochrome de l'absorption du BODIPY par extension de son système π , et le second serait l'absorption complémentaire offerte par l'introduction de ce nouveau chromophore.

Plusieurs cibles finales sont envisagées en faisant varier les motifs solubilisants sur le thiophène. Il faudra aussi quantifier le nombre de porphyrines ajoutées au polymère avec cette technique pour déterminer les espèces présentes sur le polymère. En effet, nous nous attendions à ce que ce matériau soit composé d'un mélange d'espèces BODIPY non-étendues et étendues avec une ou deux porphyrines. Au final, le mécanisme prévu serait celui schématisé Figure 64. En premier lieu il y aurait l'absorption des photons par le BODIPY et la porphyrine, puis un transfert d'énergie uniquement dans le sens porphyrine \rightarrow BODIPY. De cette façon un maximum d'énergie d'excitation serait canalisé vers le BODIPY qui serait ensuite responsable du transfert d'électron vers l'accepteur d'électron. Le transfert d'électron direct porphyrine \rightarrow PCBM est lui aussi envisageable.

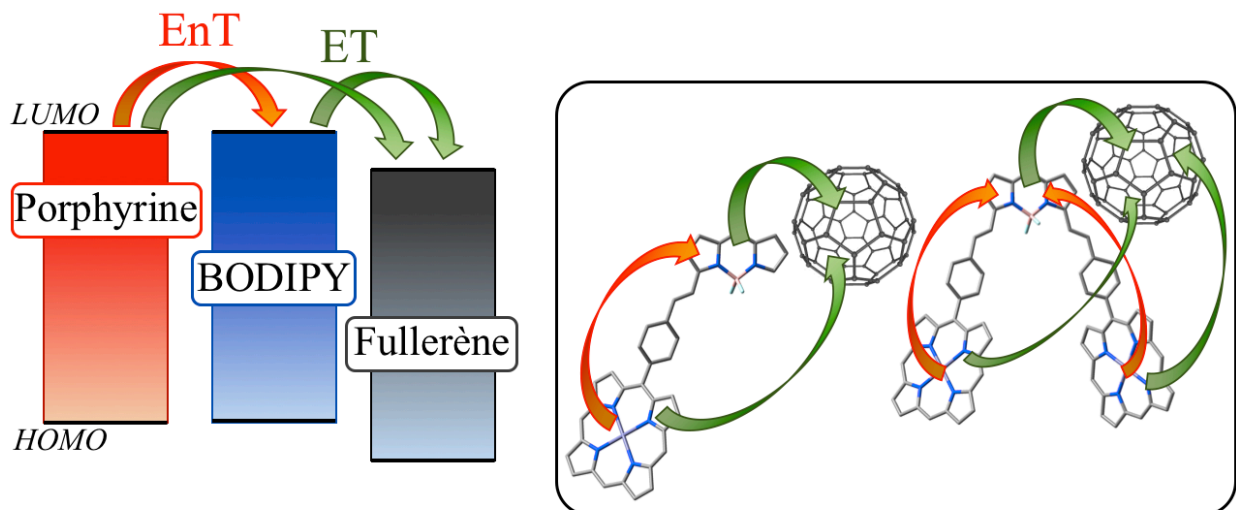


Figure 64 : Diagramme d'énergie schématisé et différents processus attendus (EnT : transfert d'énergie, ET : transfert d'électron), ainsi que les structures des différentes formes d'antennes et d'un dérivé fullerène dessinées arbitrairement

Cette approche d'absorption complémentaire permet de récolter plus de photons, et donc d'augmenter le J_{SC} , sans pour autant diminuer le V_{OC} . Une stratégie similaire a déjà été plusieurs fois appliquée avec succès. Elle est appelée approche par mélange ternaire, ou « ternary blend » et consiste à enrichir le mélange donneur / accepteur avec un troisième composant. Une molécule de type colorant est souvent utilisée pour son absorption intense.

Ainsi, Honda *et al.* rapportaient en 2009 un des premiers exemples, où ils ajoutaient une phthalocyanine de silicium au mélange P3HT/PCBM. L'absorption de ce chromophore permettait de faire d'augmenter le J_{SC} de 6,5 à 7,9 mA.cm⁻² pour mener à une amélioration du PCE d'environ 20 %.²⁷⁹ Depuis, quelques études impliquant des colorants de type squaraine par exemple,²⁸⁰⁻²⁸¹ ainsi que plusieurs revues,²⁸²⁻²⁸³ sont parues sur le sujet. En 2014, Yao *et al.* ont réussi à augmenter la durée de vie des excitons, ainsi que leurs longueurs de diffusion, en enrichissant la couche active (P3HT/PCBM) avec des molécules phosphorescentes à basse d'iridium.⁹⁷ Il est intéressant de noter que l'équipe du Pr. X. Peng a d'ailleurs récemment utilisé cette approche avec leurs petites molécules. Ainsi, le PCE de leur cellule passait de 7,47 à 8,39 % après incorporation de 20 % de leur antenne DPP – Porphyrine – DPP dans un mélange initialement composé de seulement PTB7 et PC₇₁BM.²⁸⁴

Malgré tout, notre stratégie est différente des exemples précédents dans le sens où l'unité d'absorption complémentaire à l'origine du transfert d'énergie est, dans notre cas, liée de façon covalente, et non pas seulement ajoutée dans le mélange. Nous espérons que la rigidité de la liaison et la proximité entre le donneur et l'accepteur d'énergie permettent de favoriser le transfert d'énergie. De plus, le sens du transfert d'énergie des chaînes latérales vers la chaîne principale conjuguée pourrait être favorable à la migration subséquente de l'exciton généré qui lui permettra de rejoindre une interface pour se séparer.

Le Chapitre 2 présente la synthèse de différents modèles de façon à prouver que la voie de synthèse est réalisable, ainsi que de valider le concept de transfert d'énergie porphyrine → BODIPY. Le Chapitre 3 regroupe les synthèses des cibles finales. Le Chapitre 4 est constitué des différentes expériences de caractérisation électrochimiques et photophysiques des matériaux et des modèles associés.

1.6.2. Synthèse d'un Copolymère [DPP – Porphyrine]

Au regard des performances rapportées dans la littérature (PCE ~1%), il est clair que les polymères qui intègrent des porphyrines dans leur chaîne principale conjuguée n'ont pas encore démontré leur potentiel.

Nous désirons comparer l'efficacité d'un polymère analogue aux petites molécules décrites dans la littérature par le Pr. Peng. En effet, celles-ci possèdent des performances impressionnantes et une telle comparaison pourrait être très intéressante. Cela pourrait, par exemple, permettre de comprendre l'origine de la différence des performances observées dans la littérature entre les petites molécules et les polymères contenant des porphyrines.

Nous avons synthétisé un copolymère à partir de briques élémentaires de type porphyrines à longues chaînes et DPP. Nous avons étudié ses propriétés électrochimiques et mené une caractérisation de ses propriétés photophysiques. Finalement, nous avons testé ce matériau dans des cellules à BHJ afin d'essayer de relier l'ensemble de ses caractéristiques à ses performances photovoltaïques (Figure 65).

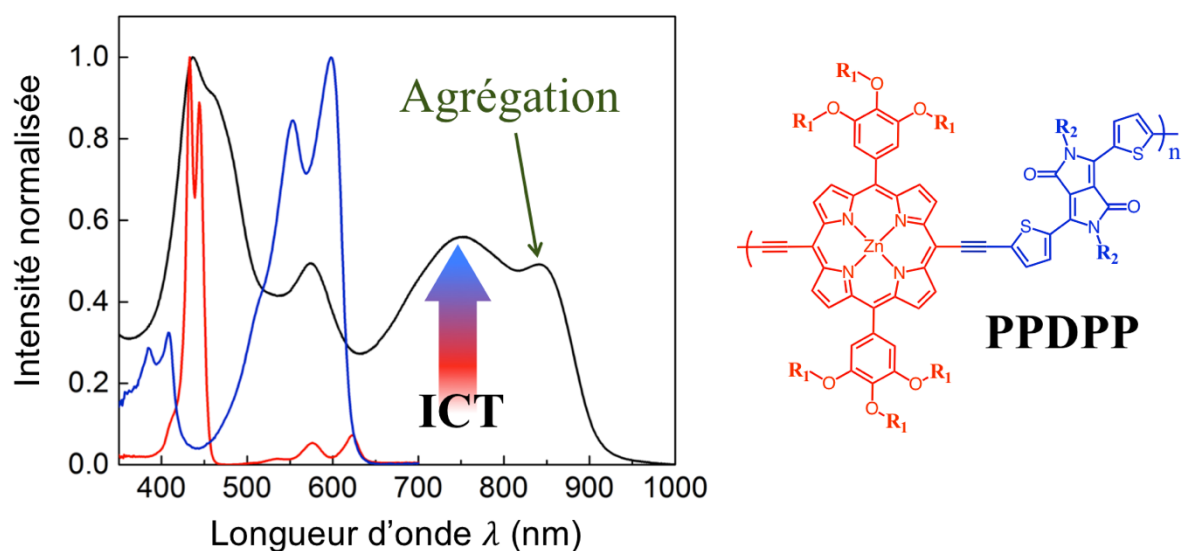


Figure 65 : Structure du copolymère et propriétés d'absorption

1.6.3. Note du Rédacteur

Les composés synthétisés et présentés dans les chapitres suivants, sont numérotés selon la logique suivante : les molécules suivant le fil principal du sujet sont numérotées de **1** à **36**, qu'elles soient des précurseurs, des intermédiaires, ou des modèles importants. Les molécules numérotées **X'**, ou avec une lettre majuscule (par exemple « Antenne **A** »), constituent des alternatives envisagées et qui ont été explorées lors de ces travaux, ou bien des modèles permettant de prouver un concept ou de répondre à une hypothèse. Ces dernières n'apparaissent plus par la suite et leur propriétés photophysiques ne seront pas comparées ni étudiées en détails.

Toutes les structure DRX présentées dans la suite de ce manuscrit sont des structures originales qui ne sont pas référencées dans les bases de données disponibles à notre connaissance.

Les quelques calculs d'optimisation de géométrie par méthode computationnelle ont été effectués avec le logiciel Gaussian 09²⁸⁵ à l'Université de Sherbrooke à l'aide du super-ordinateur Mammouth fourni par *Le Réseau Québécois de Calculs de Haute Performances*. Les calculs DFT (« Density Functional Theory »)²⁸⁶⁻²⁸⁹ et TD-DFT (« Time-Dependant Density Functional Theory »)²⁹⁰⁻²⁹² ont tous été effectués par méthode B3LYP.²⁹³⁻²⁹⁵ Le set de base 6-31g*²⁹⁶⁻³⁰¹ a été utilisé pour tous les atomes, sauf ceux de zinc, tandis que 3-21g*²⁹⁶⁻³⁰¹ fut utilisé pour optimiser les chaînes alkyles seulement. La base VDZ (« Valence Double Zeta ») avec le potentiel effectif des noyaux SBKJC (« Stevens, Basch, Krauss, Jasien et Cundari ») a été employée pour les atomes de zinc.³⁰²⁻³⁰³ Les spectres d'absorption calculés et les contributions associées aux orbitales moléculaires ont été obtenus depuis les résultats de TD-DFT (état singulet) à l'aide de gaussSum 2.2.³⁰⁴

Toutes les photos présentées dans ce manuscrit ont été capturées par Mme Laure Giancarlo et sont la propriété de l'auteur.

1.7. Bibliographie

1. *World Energy Resources 2016*. **2016**.
2. Bundgaard, E.; Krebs, F., Low Band Gap Polymers for Organic Photovoltaics. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2007**, *91*, 954-985.
3. Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D.; Levi, D. H.; Ho-Baillie, A. W. Y., Solar cell efficiency tables (version 49). *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2017**, *25*, 3-13.
4. Stella, P. M.; Ewell, R. C.; Hoskin, J. J., Design and Performance of the MER (Mars Exploration Rovers) Solar Arrays. *IEEE 31st Photovolt. Spec. Conf.* **2005**.
5. Shockley, W.; Queisser, J., Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510-519.
6. De Vos, A., Detailed Balance Limit of the Efficiency of Tandem Solar Cells. *J. Phys. D: J. Appl. Phys.* **1980**, *13*, 839-846.
7. Gerbinet, S.; Belboom, S.; Léonard, A., Life Cycle Analysis (LCA) of Photovoltaic Panels: A Review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2014**, *38*, 747-753.
8. Yue, D.; Khatav, P.; You, F.; Darling, S. B., Deciphering the Uncertainties in Life Cycle Energy and Environmental Analysis of Organic Photovoltaics. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9163-9172.
9. Knapp, K.; Jester, T., Empirical Investigation of the Energy Payback Time for Photovoltaic Modules. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2001**, *71*, 165-172.
10. Espinosa, N.; Hosel, M.; Angmo, D.; Kerbs, F. C., Solar Cells with One-day Energy Payback for the Factories of the Future. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5117-5132.
11. O'Regan, B.; Grätzel, M., A Low Cost, High-efficiency Solar Cell Based on Dye-sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature* **1991**, *353*, 737-741.
12. Ooyama, Y.; Harima, Y., Molecular Designs and Syntheses of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2903-2934.
13. Giribabu, L.; Kanaparthi, R. K., Are porphyrins an alternative to ruthenium(II) sensitizers for dye-sensitized solar cells? *Curr. Sci.* **2013**, *104*, 847-855.
14. Warnan, J.; Favereau, L.; Meslin, F.; Severac, M.; Blart, E.; Pellegrin, Y.; Jacquemin, D.; Odobel, F., Diketopyrrolopyrrole-porphyrin Conjugates as Broadly Absorbing Sensitizers for Dye-sensitized Solar Cells. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1568-1577.
15. Singh, S. P.; Gayathri, T., Evolution of BODIPY Dyes as Potential Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 4689-4707.

16. Bessette, A.; Hanan, G. S., Design, Synthesis and Photophysical Studies of Dipyrromethene-based Materials: insights into their applications in organic photovoltaic devices. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3342-3405.
17. Martinez-Diaz, M. V.; de la Torre, G.; Torres, T., Lighting Porphyrins and Phthalocyanines for Molecular Photovoltaics. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7090-7108.
18. Ladomenou, K.; Nikolaou, V.; Charalambidis, G.; Coutsolelos, A. G., Artificial Hemes for DSSC and/or BHJ Applications. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1111-1126.
19. Higashino, T.; Imahori, H., Porphyrins as Excellent Dyes for Dye-sensitized Solar Cells: Recent Developments and Insights. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 448-463.
20. Zeng, Z.; Zhang, B.; Li, C.; Peng, X.; Liu, X.; Shuxian Meng, S.; Feng, Y., A Key Point of Porphyrin Structure Affect DSSCs Performance Based on Porphyrin Sensitizers. *Dyes Pigm.* **2014**, *100*, 278-285.
21. Urbani, M.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K.; Torres, T., Meso-Substituted Porphyrins for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12330-12396.
22. Kay, A.; Grätzel, M., Artificial Photosynthesis. 1. Photosensitization of TiO₂ Solar Cells with Chlorophyll Derivatives and Related Natural Porphyrins. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6272-6277.
23. Yella, A.; Mai, C. L.; Zakeeruddin, S. M.; Chang, S. N.; Hsieh, C. H.; Yeh, C. Y.; Gratzel, M., Molecular Engineering of Push-pull Porphyrin Dyes for Highly Efficient Dye-sensitized Solar Cells: the Role of Benzene Spacers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2973-2977.
24. Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M., Dye-sensitized Solar Cells with 13% Efficiency Achieved Through the Molecular Engineering of Porphyrin Sensitizers. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 242-247.
25. Parra, M. R.; Pandey, P.; Singh, N.; Siddiqui, H.; Haque, F. Z., Solid-state Polymer/ZnO Hydrid Dye Sensitized Solar Cell: A Review. *Mat. Sci. Res. India* **2013**, *10*, 57-68.
26. Kolemen, S.; Cakmak, Y.; Erten-Ela, S.; Altay, Y.; Brendel, J.; Thelakkat, M.; Akkaya, E. U., Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Using Red and Near-IR Absorbing Bodipy Sensitizers. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3812-3815.
27. Wang, Y.; Bai, S.; Cheng, L.; Wang, N.; Wang, J.; Gao, F.; Huang, W., High-Efficiency Flexible Solar Cells Based on Organometal Halide Perovskites. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 4532-4540.

28. Brenner, T. M.; Egger, D. A.; Kronik, L.; Hodes, G.; Cahen, D., Hybrid Organic-inorganic Perovskites: Low-cost Semiconductors with Intriguing Charge-transport Properties. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 1-16.
29. Hodes, G., Perovskite-Based Solar Cells. *Science* **2013**, *342*, 317-318.
30. Heo, J. H.; Im, S. H.; Noh, J. H.; Mandal, T. N.; Lim, C.-S.; Chang, J. A.; Lee, Y. H.; Kim, H.-j.; Sarkar, A.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Seok, S. I., Efficient inorganic–organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors. *Nat. Photon.* **2013**, *7*, 486-491.
31. Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T., Organometal Halide Perovskites as Visible-light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050-6051.
32. Giustino, F.; Snaith, H. J., Toward Lead-free Perovskite Solar Cells. *ECS Energy Lett.* **2016**, *1*, 1233-1240.
33. Nelson, J., Organic Photovoltaic Films. *Mater. Today* **2002**, *6*, 20-27.
34. Tang, C. W., Two-layer Organic Photovoltaic Cell. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183-185.
35. Brabec, C. J.; Zerza, G.; Cerullo, G.; De Silvestri, S.; Luzzati, S.; Hummelen, J. C.; Sariciftci, N. S., Tracing Photoinduced Electron Transfer Process in Conjugated Polymer/fullerene Bulk Heterojunctions in Real Time. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *340*, 232-236.
36. Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F., Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science* **1992**, *258*, 1474-1476.
37. Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudi, F.; Heeger, A. J., Polymer Photovoltaic Cells : Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science* **1995**, *270*, 1789-1790.
38. Kang, H.; Kim, G.; Kim, J.; Kwon, S.; Kim, H.; Lee, K., Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells: Five Core Technologies for Their Commercialization. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 7821-7861.
39. Kim, Y. H.; Sachse, C.; Machala, M. L.; May, C.; Müller-Meskamp, L.; Leo, K., Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1076-1081.
40. Mohd Yusoff, A. R. b.; Kim, D.; Schneider, F. K.; da Silva, W. J.; Jang, J., Au-doped Single Layer Graphene Nanoribbons for a Record-high Efficiency ITO-Free Tandem Polymer Solar Cell. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1523-1537.
41. Angmo, D.; Andersen, T. R.; Bentzen, J. J.; Helgesen, M.; Søndergaard, R. R.; Jørgensen, M.; Carlé, J. E.; Bundgaard, E.; Krebs, F. C., Roll-to-Roll Printed Silver Nanowire Semitransparent Electrodes for Fully Ambient Solution-Processed Tandem Polymer Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 4539-4547.

42. Cao, B.; He, X.; Fetterly, C. R.; Olsen, B. C.; Lubner, E. J.; Buriak, J. M., Role of Interfacial Layers in Organic Solar Cells: Energy Level Pinning versus Phase Segregation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 18238-18248.
43. McCullough, R. D.; Lowe, R. D., Enhanced Electrical-Conductivity in Regioselectively Synthesized Poly(3-Alkylthiophenes). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 70-72.
44. Roncali, J., Conjugated poly(Thiophènes): Synthesis, Functionalization, and Applications. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711-738.
45. Mehmood, U.; Al-Ahmed, A.; Hussein, I. A., Review on Recent Advances in Polythiophene Based Photovoltaic Devices. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2016**, *57*, 550-561.
46. Bundgaard, E.; Krebs, F. C., Low-Band-Gap Conjugated Polymers Based on Thiophene, Benzothiadiazole, and Benzobis(thiadiazole). *Macromolecules* **2006**, *39*, 2823-2831.
47. Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S. T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L., For the Bright Future - Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E135-E138.
48. Liu, C.; Yi, C.; Wang, K.; Yang, Y.; Bhatta, R. S.; Tsige, M.; Xiao, S.; Gong, X., Single-junction Polymer Solar Cells with over 10% Efficiency by a Novel Two-dimensional Donor-acceptor Conjugated Copolymer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 4928-4935.
49. Liao, S. H.; Jhuo, H. J.; Yeh, P. N.; Cheng, Y. S.; Li, Y. L.; Lee, Y. H.; Sharma, S.; Chen, S. A., Single junction Inverted Polymer Solar Cell Reaching Power Conversion Efficiency 10.31% by Employing Dual-doped Zinc Oxide Nano-film as Cathode Interlayer. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 1-7.
50. Yusoff, A. R. b. M.; Kim, D.; Kim, H. P.; Shneider, F. K.; da Silva, W. J.; Jang, J., A High Efficiency Solution Processed Polymer Inverted Triple-junction Solar Cell Exhibiting a Power Conversion Efficiency of 11.83%. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 303-316.
51. Yin, H.; Chiu, K. L.; Ho, C. H. Y.; Lee, H. K. H.; Li, H. W.; Cheng, Y.; Tsang, S. W.; So, S. K., Bulk-heterojunction Solar Cells with Enriched Polymer Contents. *Org. Electron.* **2017**, *40*, 1-7.
52. Backer, S. A.; Sivula, K.; Kavulak, D. F.; Fréchet, J. M. J., High Efficiency Organic Photovoltaics Incorporating a New Family of Soluble Fullerene Derivatives. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2927-2929.
53. Ganesamoorthy, R.; Sathiyam, G.; Sakthivel, P., Review: Fullerene Based Acceptors for Efficient Bulk Heterojunction Organic Solar Cell Applications. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2017**, *161*, 102-148.

54. Li, C.-Z.; Yip, H.-L.; Jen, A. K. Y., Functional Fullerenes for Organic Photovoltaics. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4161-4177.
55. Troshin, P. A.; Hoppe, H.; Renz, J.; Egginger, M.; Mayorova, J. Y.; Goryachev, A. E.; Peregodov, A. S.; Lyubovskaya, R. N.; Gobsch, G.; Sariciftci, N. S.; Razumov, V. F., Material Solubility-Photovoltaic Performance Relationship in the Design of Novel Fullerene Derivatives for Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 779-788.
56. Lin, Y. Z.; Zhan, X. W., Non-fullerene Acceptors for Organic Photovoltaics: an Emerging Horizon. *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 470-488.
57. Ball, M.; Zhong, Y.; Wu, Y.; Schenck, C.; Ng, F.; Steigerwald, M.; Xiao, S.; Nuckolls, C., Contorted Polycyclic Aromatics. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 267-276.
58. Eftaiha, A. F.; Sun, J. P.; Hill, I. G.; Welch, G. C., Recent advances of non-fullerene, small molecular acceptors for solution processed bulk heterojunction solar cells. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 1201-1213.
59. Zhang, X.; Lu, Z. H.; Ye, L.; Zhan, C. L.; Hou, J. H.; Zhang, S. Q.; Jiang, B.; Zhao, Y.; Huang, J. H.; Zhang, S. L.; Liu, Y.; Shi, Q.; Liu, Y. Q.; Yao, J. N., A Potential Perylene Diimide Dimer-Based Acceptor Material for Highly Efficient Solution-Processed Non-Fullerene Organic Solar Cells with 4.03% Efficiency. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5791-5797.
60. Zhan, X. W.; Facchetti, A.; Barlow, S.; Marks, T. J.; Ratner, M. A.; Wasielewski, M. R.; Marder, S. R., Rylene and Related Diimides for Organic Electronics. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 268-284.
61. Cominetti, A.; Pellegrino, A.; Longo, L.; Po, R.; Tacca, A.; Carbonera, C.; Salvalaggio, M.; Baldrighi, M.; Valdo Meille, S., Polymer Solar Cells Based on poly(3-Hexylthiophene) and Fullerene: Pyrene Acceptor Systems. *Mater. Chem. Phys.* **2015**, *159*, 46-55.
62. Kang, H.; Lee, W.; Oh, J.; Kim, T.; Lee, C.; Kim, B. J., From Fullerene-Polymer to All-Polymer Solar Cells: The Importance of Molecular Packing, Orientation, and Morphology Control. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2424-2434.
63. Li, W.; An, Y.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J., Polymer-polymer Solar Cells with a Near-infrared Spectral Response. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 6756-6760.
64. Hwang, Y. J.; Courtright, B. A.; Ferreira, A. S.; Tolbert, S. H.; Jenekhe, S. A., 7.7% Efficient All-Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4578-4584.
65. Singh, C. R.; Li, C.; Mueller, C. J.; Hüttner, S.; Thelakkat, M., Influence of Electron Extracting Interface Layers in Organic Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, *3*, 1500422.

66. He, Z.; Zhong, C.; Su, S.; Xu, M.; Wu, H.; Cao, Y., Enhanced Power-conversion Efficiency in Polymer Solar Cells Using an Inverted Device Structure. *Nature Photon.* **2012**, *6*, 593-597.
67. Huang, Q.; Li, H., Recent Progress of Bulk Heterojunction Solar Cells Based on Small-molecular Donors. *Chin. Sci. Bull.* **2013**, *58*, 2677-2685.
68. Mishra, A.; Bauerle, P., Small Molecule Organic Semiconductors on the Move: Promises for Future Solar Energy Technology. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020-2067.
69. Lin, Y.; Li, Y.; Zhan, X., Small Molecule Semiconductors for High-efficiency Organic Photovoltaics. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4245-4272.
70. Xiao, S.; Zhang, Q.; You, W., Molecular Engineering of Conjugated Polymers for Solar Cells: An Updated Report. *Adv. Mater.* **2016**, *1601391*.
71. Zhou, H.; Yang, L.; You, W., Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells. *Macromolecules* **2012**, *45*, 607-632.
72. Boudreault, P.-L. T.; Najari, A.; Leclerc, M., Processable Low-bandgap Polymers for Photovoltaic Applications. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 456-469.
73. Ostroverkhova, O., Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13279-13412.
74. Chen, Y.; Wan, X.; Long, G., High Performance Photovoltaic Applications Using Solution-processed Small Molecules. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2645-2655.
75. Kan, B.; Li, M.; Zhang, Q.; Liu, F.; Wan, X.; Wang, Y.; Ni, W.; Long, G.; Yang, X.; Feng, H.; Zuo, Y.; Zhang, M.; Huang, F.; Cao, Y.; Russell, T. P.; Chen, Y., A Series of Simple Oligomer-like Small Molecules Based on Oligothiophenes for Solution Processed Solar Cells with High Efficiency. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3886-3893.
76. He, Z.; Xiao, B.; Liu, F.; Wu, F.; We, H.; Yang, Y.; Xiao, S.; Wang, C.; Russel, T. P.; Cao, Y., Single-junction Polymer Solar Cells with High Efficiency and Photovoltage. *Nature Photon.* **2015**, *9*, 174-179.
77. Zhao, J.; Li, Y.; Yang, G.; Jiang, K. Y.; Lin, H.; Ade, H.; Ma, W.; Yan, H., Efficient Organic Solar Cells Processed from Hydrocarbon Solvents. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 1-6.
78. Zhang, S.; Ye, L.; Zhao, W.; Yang, B.; Wang, Q.; Hou, J., Realizing over 10% Efficiency in Polymer Solar Cell by Device Optimization. *Sci. China Chem.* **2015**, *58*, 248-256.
79. Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispen, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C., Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 374-380.
80. Vandewal, K.; Tvingstedt, K.; Gadisa, A.; Inganas, O.; Manca, J. V., On the Origin of the Open-circuit Voltage of Polymer-fullerene Solar Cells. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 904-909.

81. Cowan, S. R.; Roy, A.; Heeger, A. J., Recombination in Polymer-fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 245207/1-245207/10.
82. Scharber, M. C.; Wuhlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. L., Design Rules for Donors in Bulk-heterojunction Solar Cells - Towards 10 % Energy-conversion Efficiency. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789-794.
83. Koster, L. J. A.; Mihailetschi, V. D.; Ramaker, R.; Blom, P. W. M., Light Intensity Dependence of Open-circuit Voltage of Polymer-fullerene Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 123509-1/123509-3.
84. Dennler, G.; Scharber, M. C.; Brabec, C. J., Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1323-1338.
85. Qi, B.; Wang, J., Fill Factor in Organic Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 8972-8982.
86. Zhang, Y.; Dang, X.-D.; Kinm, C.; Nguyen, T.-Q., Effect of Charge Recombination on the Fill Factor of Small Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 610-617.
87. Wu, L.; Zang, H.; Hsiao, Y.-C.; Zhang, X.; Hu, B., Origin of the Fill Factor Loss in Bulk-heterojunction Organic Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 153903-1/153903-4.
88. Jao, M.-H.; Liao, H. C.; Su, W. F., Achieving a High Fill Factor for Organic Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 5784-5801.
89. Li, Y.; Sonar, P.; Murphy, L.; Hong, W., High Mobility Diketopyrrolopyrrole (DPP)-based Organic Semiconductor Materials for Organic Thin Film Transistors and Photovoltaics. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1684-1710.
90. Wurfel, U.; Neher, D.; Spies, A.; Albrecht, S., Impact of Charge Transport on Current-voltage Characteristics and Power-conversion Efficiency of Organic Solar Cells. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6951/1-6951/9.
91. Bartelt, J. A.; Lam, D.; Burke, T. M.; Sweetnam, S. M.; McGehee, M. D., Charge-Carrier Mobility Requirements for Bulk Heterojunction Solar Cells with High Fill Factor and External Quantum Efficiency >90%. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500577/1-1500577/10.
92. Arkhipov, V. I.; Bassler, H., Exciton Dissociation and Charge Photogeneration in Pristine and Doped Conjugated Polymers. *Phys. Stat. sol. A* **2004**, *201*, 1152-1187.
93. Tamai, Y.; Ohkita, H.; Benten, H.; Ito, S., Exciton Diffusion in Conjugated Polymers: From Fundamental Understanding to Improvement in Photovoltaic Conversion Efficiency. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3417-3428.

94. Rose, A.; Tover, J. D.; Yamaguchi, S.; Nesterov, E. E.; Zhu, Z. G.; Swager, T. M., Energy Migration in Conjugated Polymers: the Role of Molecular Structure. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2007**, *365*, 1589-1606.
95. Langlois, A.; Harvey, P. D., MapleTM-assisted calculations of the J-integral: a key parameter for the understanding of excited state energy transfer in porphyrins and other chromophores. *J. Porphy. Phthalocyanines* **2014**, *18*, 666-674.
96. Dias, F. B.; Knaapila, M.; Monkman, A. P.; Burrows, H. D., Fast and Slow Time Regimes of Fluorescence Quenching in Conjugated Polyfluorene-Fluorenone Random Copolymers: The Role of Exciton Hopping and Dexter Transfer along the Polymer Backbone. *Macromolecules* **2006**, *39*, 1598-1606.
97. Yao, E. P.; Tsai, Y. J.; Hsu, W. C., An Investigation of Organic Photovoltaics Improvement via Extension of the Exciton Lifetime. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 5826-5831.
98. Goswami, S.; Gish, M. K.; Wang, J.; Winkel, R. W.; Papanikolas, J. M.; Schanze, K. S., pi-Conjugated Organometallic Isoindigo Oligomer and Polymer Chromophores: Singlet and Triplet Excited State Dynamics and Application in Polymer Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 26828-26838.
99. Andernach, R.; Utzat, H.; Dimitrov, S. D.; McCulloch, I.; Heeney, M.; Durrant, J. R.; Bronstein, H., Synthesis and Exciton Dynamics of Triplet Sensitized Conjugated Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10383-10390.
100. Najafov, H.; Lee, B.; Zhou, Q.; Feldman, L. C.; Podzorov, V., Observation of Long-range Exciton Diffusion in Highly Ordered Organic Semiconductors. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 938-943.
101. Savoie, B. M.; Jackson, N. E.; Chen, L. X.; Marks, T. J.; Ratner, M. A., Mesoscopic Features of Charge Generation in Organic Semiconductors. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3385-3394.
102. Gao, F.; Inganäs, O., Charge Generation in Polymer-fullerene Bulk-heterojunction Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 20291-20304.
103. Bassler, H.; Kohler, A., "Hot or cold": How Do Charge Transfer States at the Donor-acceptor Interface of an Organic Solar Cell Dissociate? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 28451-28462.
104. Pal, S. K.; Kesti, T.; Maiti, M.; Zhang, F.; Inganäs, O.; Hellström, S.; Andersson, M. R.; Oswald, F.; Langa, F.; Osterman, T.; Pascher, T.; Yartsev, A.; Sundström, V., Geminate Charge Recombination in Polymer/fullerene Bulk Heterojunction Films and Implications for Solar Cell Function. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12440-12451.

105. Xu, L.; Wang, J.; Lee, Y.-J.; Hsu, J., Relating Nongeminate Recombination to Charge-Transfer States in Bulk Heterojunction Organic Photovoltaic Devices. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 19628-19633.
106. Etzold, F.; Howard, I. A.; Mauer, R.; Meister, M.; Kim, T. D.; Lee, K. S.; Baek, N. S.; Laquai, F., Ultrafast Exciton Dissociation Followed by Nongeminate Charge Recombination in PCDTBT:PCBM Photovoltaic Blends. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9469-9479.
107. Clarke, M. T.; Durrant, J. R., Charge Photogeneration in Organic Solar Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6736-6767.
108. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; McDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J., Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578-580.
109. Winder, S.; Sariciftci, N. S., Low Bandgap Polymers for Photon Harvesting in Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1077-1086.
110. Havinga, E. E.; ten Hoeve, W.; Wynberg, H., A New Class of Small Band Gap Organic Polymer Conductors. *Polym. Bull.* **1992**, *29*, 119-126.
111. Duan, C.; Huang, F.; Cao, Y., Recent Development of Push-pull Conjugated polymers for Bulk-heterojunction Photovoltaics: Rational Design and Fine Tailoring of Molecular Structures. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10416-10434.
112. Scharber, M. C., On the Efficiency Limit of Conjugated Polymer:Fullerene-Based Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 1994-2001.
113. Scharber, M. C.; Sariciftci, N. S., Efficiency of Bulk-heterojunction Organic Solar Cells. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1929-1940.
114. Lei, T.; Wang, J.-Y.; Pei, J., Roles of Flexible Chains in Organic Semiconducting Materials. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 594-603.
115. Akkuratov, A. V.; Susarova, D. K.; Moskvina, Y. L.; Anokhin, D. V.; Chernyak, A. V.; Prudnov, F. A.; Novikov, D. V.; Babenko, S. D.; Troshin, P. A., A Strong Influence of the Positions of Solubilizing Alkyl Side Chains on Optoelectronic and Photovoltaic Properties of TTBTBTT-based Conjugated Polymers. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 1497-1506.
116. Huang, Y.; Kramer, E. J.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C., Bulk Heterojunction Solar Cells: Morphology and Performance Relationships. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7006-7043.
117. Duan, C.; Willems, R. E. M.; van Franeker, J. J.; Bruijnaers, B. J.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J., Effect of Side Chain Length on the Charge Transport, Morphology, and Photovoltaic Performance of Conjugated Polymers in Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 1855-1866.

118. Walker, B.; Yum, S.; Jang, B.; Kim, J.; Kim, T.; Kim, J. Y.; Woo, H. Y., Effect of Alkyl Chain Topology on the Structure, Optoelectronic Properties and Solar Cell Performance of Thienopyrroledione-Cored Oligothiophene Chromophores. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 77655-77665.
119. Zhang, F.; Hu, Y.; Schuettfort, T.; Di, C. A.; Gao, X.; McNeill, C. R.; Thomsen, L.; Mannsfeld, S. C.; Yuan, W.; Siringhaus, H.; Zhu, D., Critical Role of Alkyl Chain Branching of Organic Semiconductors in Enabling Solution-processed N-Channel Organic Thin-film Transistors with Mobility of up to $3.50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2338-49.
120. Cabanetos, C.; El Labban, A.; Bartelt, J. A.; Douglas, J. D.; Mateker, W. R.; Frechet, J. M.; McGehee, M. D.; Beaujuge, P. M., Linear Side Chains in Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione Polymers Direct Self-assembly and Solar Cell Performance. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4656-4659.
121. Yiu, A. T.; Beaujuge, P. M.; Lee, O. P.; Woo, C. H.; Toney, M. F.; Frechet, J. M., Side-chain Tunability of Furan-containing Low-band-gap Polymers Provides Control of Structural Order in Efficient Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2180-2185.
122. Naik, M. A.; Venkatramaiah, N.; Kanimozhi, C.; Patil, S., Influence of Side-Chain on Structural Order and Photophysical Properties in Thiophene Based Diketopyrrolopyrroles: A Systematic Study. *J. Mater. Chem. C* **2012**, *116*, 26128-26137.
123. Burkhart, B.; Khlyabich, P. P.; Thompson, B. C., Influence of the Ethylhexyl Side-Chain Content on the Open-Circuit Voltage in rr-Poly(3-hexylthiophene-co-3-(2-ethylhexyl)thiophene) Copolymers. *Macromolecules* **2012**, *45*, 3740-3748.
124. Lee, J. K.; Ma, W. L.; Brabec, C. J.; Yuen, J.; Moon, J. S.; Kim, J. Y.; Lee, K.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J., Processing Additives for Improved Efficiency from Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3619-3623.
125. Wang, D. H.; Morin, P.-O.; Lee, C.-L.; Ko Kyaw, A. K.; Leclerc, M.; Heeger, A. J., Effect of Processing Additive on Morphology and Charge Extraction in Bulk-heterojunction Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 15052-15057.
126. Kwon, S.; Kang, H.; Lee, J.-H.; Lee, J.; Hong, S.; Kim, H.; Lee, K., Effect of Processing Additives on Organic Photovoltaics: Recent Progress and Future Prospects. *Adv. Energy Mater.* **2016**, 1601496.
127. Vongsaysy, U.; Bassani, D. M.; Servant, L.; Pavageau, B.; Wantz, G.; Aziz, H., Formulations Strategies for Optimizing the Morphology of Polymeric Bulk Heterojunction Organic Solar Cells: A Brief Review. *J. Photon. Energy* **2014**, *4*, 040998/1-040998/22.
128. Dang, M. T.; Hirsch, L.; Wantz, G.; Wuest, J. D., Controlling the Morphology and Performance of Bulk Heterojunctions in Solar Cells. Lessons Learned from the Benchmark

- Poly(3-hexylthiophene):[6,6]-Phenyl-C61-butyric Acid Methyl Ester System. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3734-3765.
129. Lanzi, M.; Salatelli, E.; Di-Nicola, F. P.; Zuppiroli, L.; Pierini, F., A New Photocrosslinkable Oligothiophene for Organic Solar Cells with Enhanced Stability. *Mater. Chem. Phys.* **2016**, *186*, 98-107.
130. Rumer, J. W.; McCulloch, I., Organic Photovoltaics: Crosslinking for Optimal Morphology and Stability. *Mater. Today* **2015**, *18*, 425-435.
131. Derue, L.; Dautel, O.; Tournebize, A.; Drees, M.; Pan, H.; Berthumeyrie, S.; Pavageau, B.; Cloutet, E.; Chambon, S.; Hirsch, L.; Rivaton, A.; Hudhomme, P.; Facchetti, A.; Wantz, G., Thermal Stabilisation of Polymer-fullerene Bulk Heterojunction Morphology for Efficient Photovoltaic Solar Cells. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5831-5838.
132. Wantz, G.; Derue, L.; Dautel, O.; Rivaton, A.; Hudhomme, P.; Dagrón-Lartigau, C., Stabilizing Polymer-based Bulk Heterojunction Solar Cells via Crosslinking. *Polym. Int.* **2014**, *63*, 1346-1361.
133. Liu, J.; Zhu, X.; Li, J.; Shen, J.; Tu, G., Enhancing the Thermal Stability of the Bulk-heterojunction Photovoltaics Based on P3HT/PCBM by Incorporating Diblock Amphipathic P3HT-PEO at D/A Interface. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 61934-61943.
134. Becker, K.; Gaefke, G.; Rolffs, J.; Hoger, S.; Lupton, J. M., Quantitative Mass Determination of Conjugated Polymers for Single Molecule Conformation Analysis: Enhancing Rigidity with Macrocycles. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4686-4688.
135. Ito, T.; Shirakawa, H.; Ikeda, S., Simultaneous Polymerization and Formation of Polyacetylene Film on the Surface of Concentrated Soluble Ziegler-type Catalyst Solution. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1974**, *12*, 11-20.
136. McCulloch, R. D., The Chemistry of Conducting Polythiophenes. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 93-115.
137. Xu, S.; Kim, E. H.; Wei, A.; Negishi, E. I., Pd- and Ni-catalyzed Cross-coupling Reactions in the Synthesis of Organic Electronic Materials. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2014**, *15*, 044201-1/044201-23.
138. Franzen, R., The Suzuki, the Heck, and the Stille Reaction - Three Versatile Methods for the Introduction of New C-C Bonds on Solid Support. *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 957-962.
139. Sakamoto, J.; Rehahn, M.; Wegner, G.; Schlüter, A. D., Suzuki Polycondensation: Polyarylenes a la Carte. *Macromol. Rapid. Commun.* **2009**, *30*, 653-687.
140. Carsten, B.; He, F.; Son, H. J.; Xu, T.; Yu, L., Stille Polycondensation for Synthesis of Functional Materials. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1493-1528.

141. Hu, R.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z., Recent Progress in the Development of New Acetylenic Polymers. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 175-187.
142. Clarke, M. L.; Frew, J. J. R., Ligand Electronic Effects in Homogeneous Catalysis Using Transition Metal Complexes of Phosphine Ligands. *Organomet. Chem.* **2009**, *35*, 19-46.
143. Schilz, M.; Plenio, H., A Guide to Sonogashira Cross-coupling Reactions: the Influence of Substituents in Aryl Bromides, Acetylenes, and Phosphines. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 2798-2807.
144. Fleckenstein, C. A.; Plenio, H., Sterically Demanding Trialkylphosphines for Palladium-catalyzed Cross Coupling Reactions-Alternatives to PtBu₃. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 694-711.
145. Pouliot, J. R.; Grenier, F.; Blaskovits, J. T.; Beaupre, S.; Leclerc, M., Direct (Hetero)arylation Polymerization: Simplicity for Conjugated Polymer Synthesis. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14225-14274.
146. Bura, T.; Blaskovits, J. T.; Leclerc, M., Direct (Hetero)arylation Polymerization: Trends and Perspectives. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10056-10071.
147. Mercier, L. G.; Leclerc, M., Direct (hetero)arylation: a New Tool for Polymer Chemists. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1597-1605.
148. Rossi, R.; Bellina, F.; Lessi, M.; Manzini, C., Cross-Coupling of Heteroarenes by C-H Functionalization : Recent Progress towards Direct Arylation and Heteroarylation Reactions Involving Heteroarenes Containing One Heteroatom. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 17-117.
149. Lapointe, D.; Fagnou, K., Overview of the Mechanistic Work on the Concerted Metallation-Deprotonation Pathway. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1118-1126.
150. Roger, J.; Mom, S.; Beaupérin, M.; Royer, S.; Meunier, P.; Ivanov, V. V.; Doucet, H.; Hierso, J.-C., Direct Arylation of Heterocycles: The Performances of Ferrocene-Based Polyphosphane Ligands in Palladium- Catalyzed C-H Bond Activation. *ChemCatChem* **2010**, *2*, 296-305.
151. Sévignon, M.; Papillon, J.; Schulz, E.; Lemaire, M., New Synthetic Method for the Polymerization of Alkylthiophenes. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5873-5876.
152. Wang, Q.; Takita, R.; Kikuzaki, Y.; Ozawa, F., Palladium-catalyzed Dehydrohalogenative Polycondensation of 2-Bromo-3-hexylthiophene: an Efficient Approach to Head-to-tail poly(3-Hexylthiophene). *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11420-11421.
153. Pouliot, J.-R.; Wakioka, M.; Ozawa, F.; Li, Y.; Leclerc, M., Structural Analysis of Poly(3-hexylthiophene) Prepared via Direct Heteroarylation Polymerization. *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, *217*, 1493-1500.

154. Pouliot, J. R.; Sun, B.; Leduc, M.; Najari, A.; Li, Y. N.; Leclerc, M., A High Mobility DPP-based Polymer Obtained via Direct (Hetero)arylation Polymerization. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 278-282.
155. Hendsbee, A. D.; Sun, J.-P.; Rutledge, L. R.; Hill, I. G.; Welch, G. C., Electron Deficient Diketopyrrolopyrrole Dyes for Organic Electronics: Synthesis by Direct Arylation, Optoelectronic Characterization, and Charge Carrier Mobility. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 4198-4207.
156. Marzano, G.; Kotowski, D.; Babudri, F.; Musio, R.; Pellegrino, A.; Luzzati, S.; Po, R.; Farinola, G. M., Tin-Free Synthesis of a Ternary Random Copolymer for BHJ Solar Cells: Direct (Hetero)arylation versus Stille Polymerization. *Macromolecules* **2015**, *48*, 7039-7048.
157. Valeur, B., *Invitation à la Fluorescence Moléculaire*. **2004**; p 23.
158. Hiroto, S.; Miyake, Y.; Shinokubo, H., Synthesis and Functionalization of Porphyrins through Organometallic Methodologies. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2910-3043.
159. Vicente, M. D. H.; Smith, K. M., Syntheses and Functionalizations of Porphyrin Macrocycles. *Curr. Org. Synth.* **2014**, *11*, 3-28.
160. Yorimitsu, H.; Osuka, A., Organometallic Approaches for Direct Modification of Peripheral C-H Bonds in Porphyrin Cores. *Asian J. Chem.* **2013**, *2*, 356-373.
161. Lindsey, J. S., Synthetic Routes to meso-Patterned Porphyrins. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 300-311.
162. Sanders, J. K. M.; Bampos, N.; Clyde-Watson, Z.; Darling, L.; Hawley, J. C.; Kim, H.-J.; Ching Mak, C.; Webb, S. J.; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R., *The Porphyrin Handbook*. Academic Press: **2000**; Vol. 3, p 1-40.
163. Banuelos, J., BODIPY Dye, the Most Versatile Fluorophore Ever? *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 335-348.
164. Loudet, A.; Burgess, K., BODIPY Dyes and their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891-932.
165. Lakshmi, V.; Rao, M. R.; Ravikanth, M., Halogenated Boron-dipyrrromethenes: Synthesis, Properties and Applications. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 2501-2517.
166. Boens, N.; Verbelen, B.; Dehaen, W., Postfunctionalization of the BODIPY Core: Synthesis and Spectroscopy. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 6577-6595.
167. Lu, H.; Mack, J.; Yang, Y.; Shen, Z., Structural modification strategies for the rational design of red/NIR region BODIPYs. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4778-4823.
168. Treibs, A.; Kreuzer, F. H., Difluorboryl-Komplexe von Di- und Tripyrrylmethenen. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *718*, 208-223.

169. Kamkaew, A.; Lim, S. H.; Lee, H. B.; Kiew, L. V.; Chung, L. Y.; Burgess, K., BODIPY Dyes in Photodynamic Therapy. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 77-88.
170. Ulrich, G.; Ziessel, R.; Harriman, A., The Chemistry of Fluorescent Bodipy Dyes: Versatility Unsurpassed. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1184-1201.
171. Grzybowski, M.; Gryko, D. T., Diketopyrrolopyrroles: Synthesis, Reactivity, and Optical Properties. *Adv. Optical Mater.* **2015**, *3*, 280-320.
172. Li, W.; Hendriks, K. H.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A., Diketopyrrolopyrrole Polymers for Organic Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 78-85.
173. Kaur, M.; Choi, D. H., Diketopyrrolopyrrole: Brilliant Red Pigment Dye-based Fluorescent Probes and their Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 58-77.
174. Heyer, E.; Lory, P.; Leprince, J.; Moreau, M.; Romieu, A.; Guardigli, M.; Roda, A.; Ziessel, R., Highly Fluorescent and Water-soluble Diketopyrrolopyrrole Dyes for Bioconjugation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2995-1999.
175. Siringhaus, H., 25th Anniversary Article: Organic Field-effect Transistors: the Path Beyond Amorphous Silicon. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1319-35.
176. Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M., Dye-sensitized Solar Cells with 13% Efficiency Achieved Through the Molecular Engineering of Porphyrin Sensitizers. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 242-247.
177. D'Souza, F.; Amin, A. N.; El-Khouly, M. E.; Subbaiyan, N. K.; Zandler, M. E.; Fukuzumi, S., Control over Photoinduced Energy and Electron Transfer in Supramolecular Polyads of Covalently Linked AzaBODIPY-bisporphyrin 'Molecular Clip' Hosting Fullerene. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 654-664.
178. Bandi, V.; Gobeze, H. B.; Karr, P. A.; D'Souza, F., Preferential Through-space Charge Separation and Charge Recombination in V-Type Configured Porphyrin-azaBODIPY-Fullerene Supramolecular Triads. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 18969-18982.
179. D'Souza, F.; Wijesinghe, C. A.; El-Khouly, M. E.; Hudson, J.; Niemi, M.; Lemmetyinen, H.; Tkachenko, N. V.; Zandler, M. E.; Fukuzumi, S., Ultrafast Excitation Transfer and Charge Stabilization in a Newly Assembled Photosynthetic Antenna-reaction Center Mimic Composed of Boron Dipyrin, Zinc Porphyrin and Fullerene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 18168-18178.
180. Wessendorf, F.; Grimm, B.; Guldi, D. M.; Hirsch, A., Pairing Fullerenes and Porphyrins: Supramolecular Wires that Exhibit Charge Transfer Activity. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10786-10795.

181. Xiao, S.; Li, Y.; Li, Y.; Zuhuang, J.; Wang, N.; Liu, H.; Ning, B.; Liu, Y.; Lu, F.; Fan, L.; Yang, C.; Li, Y.; Zhu, D., [60]Fullerene-based Molecular Triads with Expanded Absorptions in the Visible Region: Synthesis and Photovoltaic Properties. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16677-16685.
182. Wang, C. L.; Zhang, W. B.; Van Horn, R. M.; Tu, Y.; Gong, X.; Cheng, S. Z.; Sun, Y.; Tong, M.; Seo, J.; Hsu, B. B.; Heeger, A. J., A Porphyrin-fullerene Dyad with a Supramolecular "Double-cable" Structure as a Novel Electron Acceptor for Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2951-2956.
183. El-Khouly, M. E.; Fukuzumi, S.; D'Souza, F., Photosynthetic Antenna-Reaction Center Mimicry by Using Boron Dipyrromethene Sensitizers. *Chemphyschem* **2014**, *15*, 30-47.
184. Kesters, J.; Verstappen, P.; Kelchtermans, M.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Maes, W., Porphyrin-Based Bulk Heterojunction Organic Photovoltaics: The Rise of the Colors of Life. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500218.
185. Li, M.; Gao, K.; Wan, X.; Zhang, Q.; Kan, B.; Xia, R.; Liu, F.; Yang, X.; Feng, H.; Ni, W.; Wang, Y.; Peng, J.; Zhang, H.; Liang, Z.; Yip, H.-L.; Peng, X.; Cao, Y.; Chen, Y., Solution-processed Organic Tandem Solar Cells With Power Conversion Efficiencies >12%. *Nat. Photon.* **2016**, *11*, 85-90.
186. Sun, Q.; Dai, L.; Zhou, X.; Li, L.; Li, Q., Bilayer- and Bulk-heterojunction Solar Cells Using Liquid Crystalline Porphyrins as Donors by Solution Processing. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 253505/1-253505/3.
187. Hatano, J.; Obata, N.; Yamaguchi, S.; Yasudac, T.; Matsuo, Y., Soluble porphyrin donors for small molecule bulk heterojunction solar cells. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 19258–19263.
188. Sharma, G. D.; Daphnomili, D.; Biswas, S.; Coutsolelos, A. G., New Soluble Porphyrin Bearing a Pyridinylethynyl Group as Donor for Bulk Heterojunction Solar Cells. *Org. Electron.* **2013**, *14*, 1811-1819.
189. Sharma, G. D.; Zervaki, G. E.; Angaridis, P.; Coutsolelos, A. G., New Solution Processed Bulk-heterojunction Organic Solar Cells Based on a Triazine-bridged Porphyrin Dyad as Electron Donor. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 50819-50827.
190. Wang, H.; Xiao, L.; Yan, L.; Chen, S.; Zhu, X.; Peng, X.; Wang, X.; Wong, W.-K.; Wong, W.-Y., Structural engineering of porphyrin-based small molecules as donors for efficient organic solar cells. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 4301-4307.
191. Liang, T.; Xiao, L.; Liu, C.; Gao, K.; Qin, H.; Cao, Y.; Peng, X., Porphyrin Small Molecules Containing Furan- and Selenophene-substituted Diketopyrrolopyrrole for Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. *Org. Electron.* **2016**, *29*, 127-134.

192. Gao, K.; Miao, J.; Xiao, L.; Deng, W.; Kan, Y.; Liang, T.; Wang, C.; Huang, F.; Peng, J.; Cao, Y.; Liu, F.; Russell, T. P.; Wu, H.; Peng, X., Multi-Length-Scale Morphologies Driven by Mixed Additives in Porphyrin-Based Organic Photovoltaics. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 4727-4733.
193. Li, L.; Xiao, L.; Qin, H.; Gao, K.; Peng, J.; Cao, Y.; Liu, F.; Russell, T. P.; Peng, X., High-Efficiency Small Molecule-Based Bulk-Heterojunction Solar Cells Enhanced by Additive Annealing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 21495-21502.
194. Gao, K.; Li, L.; Lai, T.; Xiao, L.; Huang, Y.; Huang, F.; Peng, J.; Cao, Y.; Liu, F.; Russell, T. P.; Janssen, R. A.; Peng, X., Deep Absorbing Porphyrin Small Molecule for High-performance Organic Solar Cells with Very Low Energy Losses. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7282-7285.
195. Qin, H.; Li, L.; Guo, F.; Su, S.; Peng, J.; Cao, Y.; Peng, X., Solution-processed Bulk Heterojunction Solar Cells Based on a Porphyrin Small Molecule with 7% Power Conversion Efficiency. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1397-1401.
196. Li, L.; Huang, Y.; Peng, J.; Cao, Y.; Peng, X., Enhanced Performance of Solution-processed Solar Cells Based on Porphyrin Small Molecules with a Diketopyrrolopyrrole Acceptor Unit and a Pyridine Additive. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2144-2150.
197. Huang, Y.; Li, L.; Peng, X.; Peng, J.; Cao, Y., Solution Processed Small Molecule Bulk Heterojunction Organic Photovoltaics Based on a Conjugated Donor-acceptor Porphyrin. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 21841-21844.
198. Lee, J.; Han, A. R.; Kim, J.; Kim, Y.; Oh, J. H.; Yang, C., Solution-processable Ambipolar Diketopyrrolopyrrole-selenophene Polymer with Unprecedentedly High Hole and Electron Mobilities. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20713-20721.
199. Dou, L.; Chang, W. H.; Gao, J.; Chen, C. C.; You, J.; Yang, Y., A Selenium-substituted Low-bandgap Polymer with Versatile Photovoltaic Applications. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 825-831.
200. Hendsbee, A. D.; Sun, J.-P.; McCormick, T. M.; Hill, I. G.; Welch, G. C., Unusual Loss of Electron Mobility Upon Furan for Thiophene Substitution in a Molecular Semiconductor. *Org. Electron.* **2015**, *18*, 118-125.
201. Hendriks, K. H.; Li, W.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A., Small-bandgap Semiconducting Polymers with High Near-infrared Photoresponse. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12130-12136.
202. Hiramoto, M.; Kitada, K.; Iketaki, K.; Kaji, T., Near Infrared Light Driven Organic p-i-n Solar Cells Incorporating Phthalocyanine J-Aggregate. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 023302/1-023302/3.

203. Kan, B.; Zhang, Q.; Li, M.; Wan, X.; Ni, W.; Long, G.; Wang, Y.; Yang, X.; Feng, H.; Chen, Y., Solution-processed Organic Solar Cells Based on Dialkylthiol-substituted Benzodithiophene Unit with Efficiency near 10%. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15529-15532.
204. Schmitt, J.; Heitz, V.; Sour, A.; Bolze, F.; Ftouni, H.; Nicoud, J. F.; Flamigni, L.; Ventura, B., Diketopyrrolopyrrole-porphyrin conjugates with high two-photon absorption and singlet oxygen generation for two-photon photodynamic therapy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 169-173.
205. Sugiura, K.-i.; Rana, S.; Yamashita, K.-i., Oligomerization Reactions of Bis(ethynyl)tetraphenylporphyrin Derivatives by Glaser–Hay Coupling Reaction: Isolation and Characterization of Dimer, Trimer, and Tetramer. *Synthesis* **2016**.
206. Day, N. U.; Wamser, C. C.; Walter, M. G., Porphyrin Polymers and Organic Frameworks. *Polym. Int.* **2015**, *64*, 833-857.
207. Kumar, S.; Wani, M. Y.; Arranja, C. T.; e Silva, J. d. A.; Avula, B.; Sobral, A. J. F. N., Porphyrins as Nanoreactors in the Carbon Dioxide Capture and Conversion: a review. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 19615-19637.
208. Zha, Q.; Rui, X.; Wei, T.; Xie, Y., Recent Advances in the Design Strategies for Porphyrin-based Coordination Polymers. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 7371-7384.
209. Osuka, A., Towards meso-meso-Linked Porphyrin Arrays and meso-Aryl Expanded Porphyrins. *Chem. Rec.* **2015**, *15*, 143-159.
210. Tanaka, T.; Osuka, A., Conjugated Porphyrin Arrays: Synthesis, Properties and Applications for Functional Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 943-969.
211. Yamamoto, T.; Fukushima, N.; Nakajima, H.; Maruyama, T.; Yamaguchi, I., Synthesis and Chemical Properties of pi-Conjugated Zinc Porphyrin Polymers with Arylene and Aryleneethylene Groups between Zinc Porphyrin Units. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5988-5994.
212. Huang, X.; Zhu, C.; Zhang, S.; Li, W.; Guo, Y.; Zhan, X.; Liu, Y.; Bo, Z., Porphyrin-dithienothiophene pi-Conjugated Copolymers: Synthesis and Their Applications in Field-effect Transistors and Solar Cells. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6895-6902.
213. Umeyama, T.; Takamatsu, T.; Tezuka, N.; Matano, Y.; Araki, Y.; Wada, T.; Yoshikawa, O.; Sagawa, T.; Yoshikawa, S.; Imahori, H., Synthesis and Photophysical and Photovoltaic Properties of Porphyrin-Furan and -Thiophene Alternating Copolymers. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10798-10806.
214. Xiang, N.; Liu, Y.; Zhou, W.; Huang, H.; Guo, X.; Tan, Z.; Zhao, B.; Shen, P.; Tan, S., Synthesis and Characterization of Porphyrin-terthiophene and Oligothiophene π -Conjugated Copolymers for Polymer Solar Cells. *Eur. Polym. J.* **2010**, *46*, 1084-1092.

215. Lee, J. Y.; Song, H. J.; Lee, S. M.; Lee, J. H.; Moon, D. K., Synthesis and Investigation of Photovoltaic Properties for Polymer Semiconductors Based on Porphyrin Compounds as Light-harvesting Units. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 1686-1693.
216. Zhou, W.; Shen, P.; Zhao, B.; Jiang, P.; Deng, L.; Tan, S., Low Band Gap Copolymers Consisting of Porphyrins, Thiophenes, and 2,1,3-Benzothiadiazole Moieties for Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2011**, *49*, 2685-2692.
217. Zhan, H.; Lamare, S.; Ng, A.; Kenny, T.; Guernon, H.; Chan, W.-K.; Djurišić, A. B.; Harvey, P. D.; Wong, W.-Y., Synthesis and Photovoltaic Properties of New Metalloporphyrin-Containing Polyplatinyne Polymers. *Macromolecules* **2011**, *44*, 5155-5167.
218. Shi, S.; Jiang, P.; Chen, S.; Sun, Y.; Wang, X.; Wang, K.; Shen, S.; Li, X.; Li, Y.; Wang, H., Effect of Oligothiophene π -Bridge Length on the Photovoltaic Properties of D-A Copolymers Based on Carbazole and Quinoxalinoporphyryl. *Macromolecules* **2012**, *45*, 7806-7814.
219. Jiang, P.; Shi, S.; Chen, S.; Wang, X.; Wang, H.; Li, Y.; Li, X., Synthesis and Characterization of Porphyrin-based D- π -A Conjugated Polymers for Polymer Solar Cells. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2013**, *51*, 2243-2251.
220. Wang, L.; Shi, S.; Ma, D.; Chen, S.; Gao, C.; Wang, M.; Shi, K.; Li, Y.; Li, X.; Wang, H., Improved Photovoltaic Properties of Donor-Acceptor Copolymers by Introducing Quinoxalino[2,3-b']porphyrin as a Light-Harvesting Unit. *Macromolecules* **2015**, *48*, 287-296.
221. Wang, L.; Qiao, Z.; Gao, C.; Liu, J.; Zhang, Z.-G.; Li, X.; Li, Y.; Wang, H., End-Capping Effect of Quinoxalino[2,3-b']porphyrin on Donor-Acceptor Copolymer and Improved Performance of Polymer Solar Cells. *Macromolecules* **2016**, *49*, 3723-3732.
222. Chao, Y. H.; Jheng, J. F.; Wu, J. S.; Wu, K. Y.; Peng, H. H.; Tsai, M. C.; Wang, C. L.; Hsiao, Y. N.; Wang, C. L.; Lin, C. Y.; Hsu, C. S., Porphyrin-incorporated 2D D-A Polymers with Over 8.5% Polymer Solar Cell Efficiency. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5205-5210.
223. Jheng, J. F.; Lai, Y. Y.; Wu, J. S.; Chao, Y. H.; Wang, C. L.; Hsu, C. S., Influences of the Non-covalent Interaction Strength on Reaching High Solid-state Order and Device Performance of a Low Bandgap Polymer with Axisymmetrical Structural Units. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2445-2451.
224. Erten-Ela, S.; Yilmaz, M. D.; Icli, B.; Dede, Y.; Icli, S.; Akkaya, E. U., A Panchromatic Boradiazaindacene (BODIPY) Sensitizer for Dye-sensitized Solar Cells. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3299-3302.

225. Zhang, J.; Lu, F.; Qi, S.; Zhao, Y.; Wang, K.; Zhang, B.; Feng, Y., Influence of Various Electron-donating Triarylamine Groups in BODIPY Sensitizers on the Performance of Dye-sensitized Solar Cells. *Dyes Pigm.* **2016**, *128*, 296-303.
226. Niu, S. L.; Massif, C.; Ulrich, G.; Renard, P. Y.; Romieu, A.; Ziessel, R., Water-soluble Red-emitting Distyryl-borondipyrromethene (BODIPY) Dyes for Biolabeling. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7229-7242.
227. Bura, T.; Ziessel, R., Water-soluble Phosphonate-substituted BODIPY Derivatives with Tunable Emission Channels. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3072-3075.
228. Niu, S. L.; Ulrich, G.; Ziessel, R.; Kiss, A.; Renard, P. Y.; Romieu, A., Water-soluble BODIPY Derivatives. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2049-2052.
229. Niu, S.-L.; Ulrich, G.; Retailleau, P.; Harrowfield, J.; Ziessel, R., New Insights into the Solubilization of Bodipy Dyes. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3840-3844.
230. Rousseau, T.; Cravino, A.; Bura, T.; Ulrich, G.; Ziessel, R.; Roncali, J., BODIPY Derivatives as Donor Materials for Bulk Heterojunction Solar Cells. *Chem. Commun.* **2009**, 1673-1675.
231. Rousseau, T.; Cravino, A.; Bura, T.; Ulrich, G.; Ziessel, R.; Roncali, J., Multi-donor Molecular Bulk Heterojunction Solar Cells: Improving Conversion Efficiency by Synergistic Dye Combinations. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2298-2300.
232. Rousseau, T.; Cravino, A.; Ripaud, E.; Leriche, P.; Rihn, S.; De Nicola, A.; Ziessel, R.; Roncali, J., A Tailored Hybrid BODIPY-oligothiophene Donor for Molecular Bulk Heterojunction Solar Cells with Improved Performances. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5082-5084.
233. Bura, T.; Leclerc, N.; Fall, S.; Leveque, P.; Heiser, T.; Retailleau, P.; Rihn, S.; Mirloup, A.; Ziessel, R., High-performance Solution-processed Solar Cells and Ambipolar Behavior in Organic Field-Effect Transistors with Thienyl-BODIPY Scaffoldings. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17404-17407.
234. Lin, H. Y.; Huang, W. C.; Chen, Y. C.; Chou, H. H.; Hsu, C. Y.; Lin, J. T.; Lin, H. W., BODIPY dyes with beta-conjugation and their applications for high-efficiency inverted small molecule solar cells. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8913-8915.
235. Kolemen, S.; Cakmak, Y.; Ozdemir, T.; Erten-Ela, S.; Buyuktemiz, M.; Dede, Y.; Akkaya, E. U., Design and Characterization of Bodipy Derivatives for Bulk heterojunction Solar Cells. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 6229-6234.

236. Arroyo, I. J.; Hu, R.; Tang, B. Z.; López, F. I.; Peña-Cabrera, E., 8-Alkenylborondipyrromethene Dyes. General Synthesis, Optical Properties, and Preliminary Study of their Reactivity. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 7244-7250.
237. Lincoln, R.; Greene, L. E.; Bain, C.; Flores-Rizo, J. O.; Bohle, D. S.; Cosa, G., When Push Comes to Shove: Unravelling the Mechanism and Scope of Nonemissive *meso*-Unsaturated BODIPY Dyes. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 4758-4765.
238. Liu, W.; Tang, A.; Chen, J.; Wu, Y.; Zhan, C.; Yao, J., Photocurrent Enhancement of BODIPY-based Solution-processed Small-molecule Solar Cells by Dimerization via the *meso* Position. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 22496-505.
239. Jadhav, T.; Misra, R.; Biswas, S.; Sharma, G. D., Bulk Heterojunction Organic Solar Cells Based on Carbazole-BODIPY Conjugate Small Molecules as Donors with High Open Circuit Voltage. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 26580-26588.
240. Usta, H.; Yilmaz, M. D.; Avestro, A. J.; Boudinet, D.; Denti, M.; Zhao, W.; Stoddart, J. F.; Facchetti, A., BODIPY-thiophene Copolymers as p-Channel Semiconductors for Organic Thin-film Transistors. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4327-4334.
241. Debnath, S.; Singh, S.; Bedi, A.; Krishnamoorthy, K.; Zade, S. S., Synthesis, Optoelectronic, and Transistor Properties of BODIPY- and Cyclopenta[c]thiophene-Containing π -Conjugated Copolymers. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 15859-15867.
242. Singh, S.; Chithiravel, S.; Krishnamoorthy, K., Copolymers Comprising Monomers with Various Dipoles and Quadrupole as Active Material in Organic Field Effect Transistors. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 26199-26205.
243. Sen, C. P.; Shrestha, R. G.; Shrestha, L. K.; Ariga, K.; Valiyaveetil, S., Low-Band-Gap BODIPY Conjugated Copolymers for Sensing Volatile Organic Compounds. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17344-17354.
244. Popere, B. C.; Della Pelle, A. M.; Thayumanavan, S., BODIPY-Based Donor-Acceptor Pi-Conjugated Alternating Copolymers. *Macromolecules* **2011**, *44*, 4767-4776.
245. Algi, F.; Cihaner, A., An Ambipolar Low Band Gap Material Based on BODIPY and EDOT. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 453-458.
246. Zhu, M.; Jiang, L.; Yuan, M.; Liu, X.; Ouyang, C.; Zheng, H.; Yin, X.; Zuo, Z.; Liu, H.; Li, Y., Efficient tuning nonlinear optical properties: Synthesis and characterization of a series of novel poly(aryleneethynylene)s co-containing BODIPY. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2008**, *46*, 7401-7410.

247. Donuru, V. R.; Vegesna, G. K.; Velayudham, S.; Green, S.; Liu, H. Y., Synthesis and Optical Properties of Red and Deep-Red Emissive Polymeric and Copolymeric BODIPY Dyes. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2130-2138.
248. Kim, B.; Ma, B. W.; Donuru, V. R.; Liu, H. Y.; Frechet, J. M. J., Bodipy-backboned Polymers as Electron Donor in Bulk Heterojunction Solar Cells. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4148-4150.
249. Squeo, B. M.; Gasparini, N.; Ameri, T.; Palma-Cando, A.; Allard, S.; Gregoriou, V. G.; Brabec, C. J.; Scherf, U.; Chochos, C. L., Ultra Low Band Gap α,β -Unsubstituted BODIPY-based Copolymer Synthesized by Palladium Catalyzed Cross-coupling Polymerization for Near Infrared Organic Photovoltaics. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 16279-16286.
250. Cortizo-Lacalle, D.; Howells, C. T.; Gambino, S.; Vilela, F.; Vobecka, Z.; Findlay, N. J.; Inigo, A. R.; Thomson, S. A. J.; Skabara, P. J.; Samuel, I. D. W., BODIPY-based Conjugated Polymers for Broadband Light Sensing and Harvesting Applications. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 14119-14126.
251. Economopoulos, S. P.; Chochos, C. L.; Ioannidou, H. A.; Neophytou, M.; Charilaou, C.; Zissimou, G. A.; Frost, J. M.; Sachetan, T.; Shahid, M.; Nelson, J.; Heeney, M.; Bradley, D. D. C.; Itskos, G.; Koutentis, P. A.; Choulis, S. A., Novel BODIPY-based Conjugated Polymers Donors for Organic Photovoltaic Applications. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 10221-10229.
252. Baran, D.; Tuladhar, S.; Economopoulos, S. P.; Neophytou, M.; Savva, A.; Itskos, G.; Othonos, A.; Bradley, D. D. C.; Brabec, C. J.; Nelson, J.; Choulis, S. A., Photovoltaic Limitations of BODIPY:fullerene Based Bulk Heterojunction Solar Cells. *Synth. Met.* **2017**, *226*, 25-30.
253. Zhang, H.; Qiu, N.; Ni, W.; Kan, B.; Li, M.; Zhang, Q.; Wan, X.; Chen, Y., Diketopyrrolopyrrole Based Small Molecules with Near Infrared Absorption for Solution Processed Organic Solar Cells. *Dyes Pigm.* **2016**, *126*, 173-178.
254. Xia, Y.; Tan, W.-Y.; Wang, L.-P.; Zhang, C.-H.; Peng, L.; Zhu, X.-H.; Peng, J.; Cao, Y., Soluble Acetylenic Molecular Glasses Based on Dithienyldiketopyrrolopyrrole for Organic Solar Cells. *Dyes Pigm.* **2016**, *126*, 96-103.
255. Gao, K.; Xiao, L.; Kan, Y.; Li, L.; Yan, Y.; Huang, H.; Peng, J.; Cao, Y.; Peng, X., A- π -D- π -A type Small Molecules Using Ethynylene Linkages for Organic Solar Cells with High Open-circuit Voltages. *Chin. J. Chem.* **2016**, *34*, 353-358.
256. Sun, Y.; Zhang, C.; Huang, Q.; Dai, B.; Lin, B.; Yang, H.; Zhang, X.; Guo, L.; Liu, Y., Systematic Structure Modification of a Low Bandgap Conjugated Polymer Improves Thin Film

Morphology and Photovoltaic Performance by Incorporating Naphthalene into Side Chains. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7669-7676.

257. Park, S. J.; Jung, J. E.; Kang, M. K.; Na, Y. H.; Song, H. H.; Kang, J. W.; Baek, N. S.; Kim, T.-D., Diketopyrrolopyrrole-based Conjugated Polymers Containing Alkyl and Aryl Side-chains for Bulk Heterojunction Solar Cells. *Synth. Met.* **2015**, *203*, 221-227.

258. Pattanasattayavong, P.; Sygletou, M.; Kymakis, E.; Stratakis, E.; Yan, F.; Gregoriou, V. G.; Anthopoulos, T. D.; Chochos, C. L., The Role of the Ethynylene Bond on the Optical and Electronic Properties of Diketopyrrolopyrrole Copolymers. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 58404-58411.

259. Cortizo-Lacalle, D.; Howells, C. T.; Pandey, U. K.; Cameron, J.; Findlay, N. J.; Inigo, A. R.; Tuttle, T.; Skabara, P. J.; Samuel, I. D., Solution Processable Diketopyrrolopyrrole (DPP) Cored Small Molecules with BODIPY End Groups as Novel Donors for Organic Solar Cells. *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 2683-2695.

260. Bagde, S.; Dutta, P.; Park, H.; Lee, S.-H., Synthesis and Photovoltaic Properties of Moderate Band Gap Diketopyrrolopyrrole Based Small Molecules for Solution Processed Organic Solar Cells. *Mol. Cryst. Liq. Cryst* **2014**, *598*, 163-170.

261. Liu, J.; Sun, Y.; Moonsin, P.; Kuik, M.; Proctor, C. M.; Lin, J.; Hsu, B. B.; Promarak, V.; Heeger, A. J.; Nguyen, T. Q., Tri-diketopyrrolopyrrole Molecular Donor Materials for High-performance Solution-processed Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5898-5903.

262. Sahu, D.; Tsai, C.-H.; Wei, H.-Y.; Ho, K.-C.; Chang, F.-C.; Chu, C.-W., Synthesis and Applications of Novel Low Bandgap Star-burst Molecules Containing a Triphenylamine Core and Dialkylated Diketopyrrolopyrrole Arms for Organic Photovoltaics. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7945-7953.

263. Zhou, E.; Yamakawa, S.; Tajima, K.; Yang, C.; Hashimoto, K., Synthesis and Photovoltaic Properties of Diketopyrrolopyrrole-Based Donor–Acceptor Copolymers. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4055-4061.

264. Huo, L.; Hou, J.; Chen, H.-Y.; Zhang, S.; Jiang, Y.; Chen, T. L.; Yang, Y., Bandgap and Molecular Level Control of the Low-Bandgap Polymers Based on 3,6-Dithiophen-2-yl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione toward Highly Efficient Polymer Solar Cells. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6564-6571.

265. Tang, A.; Zhan, C.; Yao, J.; Zhou, E., Design of Diketopyrrolopyrrole (DPP)-Based Small Molecules for Organic-Solar-Cell Applications. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1600013.

266. Chandran, D.; Lee, K.-S., Diketopyrrolopyrrole: A Versatile Building Block for Organic Photovoltaic Materials. *Macromol. Res.* **2013**, *21*, 272-283.

267. Naik, M. A.; Patil, S., Diketopyrrolopyrrole-based Conjugated Polymers and Small Molecules for Organic Ambipolar Transistors and Solar Cells. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2013**, *51*, 4241-4260.
268. Li, Y. N.; Sonar, P.; Murphy, L.; Hong, W., High Mobility Diketopyrrolopyrrole (DPP)-based Organic Semiconductor Materials for Organic Thin Film Transistors and Photovoltaics. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1684-1710.
269. Jung, J. W.; Jo, J. W.; Jung, E. H.; Jo, W. H., Recent Progress in High Efficiency Polymer Solar Cells by Rational Design and Energy Level Tuning of Low Bandgap Copolymers with Various Electron-withdrawing Units. *Org. Electron.* **2016**, *31*, 149-170.
270. Qu, S.; Tian, H., Diketopyrrolopyrrole (DPP)-based Materials for Organic Photovoltaics. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3039-3051.
271. Back, J. Y.; Yu, H.; Song, I.; Kang, I.; Ahn, H.; Shin, T. J.; Kwon, S.-K.; Oh, J. H.; Kim, Y.-H., Investigation of Structure–Property Relationships in Diketopyrrolopyrrole-Based Polymer Semiconductors via Side-Chain Engineering. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1732-1739.
272. Sun, B.; Hong, W.; Yan, Z.; Aziz, H.; Li, Y., Record High Electron Mobility of $6.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ Achieved for Polymer Semiconductors Using a new Building Block. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2636-2642.
273. Ashraf, R. S.; Meager, I.; Nikolka, M.; Kirkus, M.; Planells, M.; Schroeder, B. C.; Holliday, S.; Hurhangee, M.; Nielsen, C. B.; Siringhaus, H.; McCulloch, I., Chalcogenophene Comonomer Comparison in Small Band Gap Diketopyrrolopyrrole-based Conjugated Polymers for High-performing Field-effect Transistors and Organic Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1314-1321.
274. Meager, I.; Ashraf, R. S.; Mollinger, S.; Schroeder, B. C.; Bronstein, H.; Beatrup, D.; Vezie, M. S.; Kirchartz, T.; Salleo, A.; Nelson, J.; McCulloch, I., Photocurrent Enhancement From Diketopyrrolopyrrole Polymer Solar Cells Through Alkyl-Chain Branching Point Manipulation. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11537-11540.
275. Choi, H.; Ko, S. J.; Kim, T.; Morin, P. O.; Walker, B.; Lee, B. H.; Leclerc, M.; Kim, J. Y.; Heeger, A. J., Small-bandgap Polymer Solar Cells with Unprecedented Short-circuit Current Density and High Fill Factor. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3318-3324.
276. Jung, J. W.; Russell, T. P.; Jo, W. H., A Small Molecule Composed of Dithienopyran and Diketopyrrolopyrrole as Versatile Electron Donor Compatible with Both Fullerene and Nonfullerene Electron Acceptors for High Performance Organic Solar Cells. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 4865-4870.

277. Lin, Y.; Wang, J.; Li, T.; Wu, Y.; Wang, C.; Han, L.; Yao, Y.; Ma, W.; Zhan, X., Efficient Fullerene-free Organic Solar Cells Based on Fused-ring Oligomer Molecules. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 1486-1494.
278. Eggenstill, A.; Takai, A.; El-Khouly, M. E.; Ohkubo, K.; Gros, C. P.; Bernhard, C.; Goze, C.; Denat, F.; Barbe, J. M.; Fukuzumi, S., Synthesis and Photodynamics of Fluorescent Blue BODIPY-porphyrin Tweezers Linked by Triazole Rings. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 3889-3898.
279. Honda, S.; Nogami, T.; Ohkita, H.; Benten, H.; Ito, S., Improvement of the Light-harvesting Efficiency in Polymer/fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells by Interfacial Dye Modification. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 804-810.
280. Huang, J.-S.; Goh, T.; Li, X.; Sfeir, M. Y.; Bielinski, E. A.; Tomasulo, S.; Lee, M. L.; Hazari, N.; Taylor, A. D., Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells Employing Förster Resonance Energy Transfer. *Nat. Photon.* **2013**, *7*, 479-485.
281. Feron, K.; Cave, J. M.; Thameel, M. N.; O'Sullivan, C.; Kroon, R.; Andersson, M. R.; Zhou, X.; Fell, C. J.; Belcher, W. J.; Walker, A. B.; Dastoor, P. C., Utilizing Energy Transfer in Binary and Ternary Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 20928-20937.
282. Yang, L.; Yan, L.; You, W., Organic Solar Cells beyond One Pair of Donor-Acceptor: Ternary Blends and More. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1802-1810.
283. Ameri, T.; Khoram, P.; Min, J.; Brabec, C. J., Organic Ternary Solar Cells: A Review. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4245-4266.
284. Xiao, L.; Gao, K.; Zhang, Y.; Chen, X.; Hou, L.; Cao, Y.; Peng, X., A Complementary Absorption Small Molecule for Efficient Ternary Organic Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 5288-5293.
285. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A. C., J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G. L., A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; W. Gill, P. M.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A., . Gaussian, Inc.: Wallingford, CT *Gaussian 09*, Revision D.01; Wallingford, 2009.

286. Salahub, D. R.; Zerner, M. C., *The Challenge of d and f Electrons*. American Chemical Society: Washington, D.C., **1989**.
287. Parr, R. G.; Yang, W., *Density-functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford Univ. Press: New York, Oxford, **1989**.
288. Kohn, W.; Sham, L. J.; Phys. Rev. 1965, A1133–A1138, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.
289. Hohenberg, P.; Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
290. Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J., An Efficient Implementation of Time-dependent Density-functional Theory for the Calculation of Excitation Energies of Large Molecules. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8218-8224.
291. Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R., Molecular Excitation Energies to High-lying Bound States from Time-dependent Density-functional Response Theory: Characterization and Correction of the Time-dependent Local Density Approximation Ionization Threshold. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4439-4449.
292. Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R., Treatment of Electronic Excitations within the Adiabatic Approximation of Time Dependent Density Functional Theory. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454-464.
293. Becke, A. D., Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
294. Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H., Results Obtained with the Correlation Energy Density Functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200-206.
295. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti Correlation-energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, *37*, 785–789.
296. Dobbs, K. D.; Hehre, W. J., Molecular Orbital Theory of the Properties of Inorganic and Organometallic Compounds 5. Extended Basis Sets for First-row Transition Metals. *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 861–879.
297. Dobbs, K. D.; Hehre, W. J., Molecular Orbital Theory of the Properties of Inorganic and Organometallic Compounds. 6. Extended Basis Sets for Second-row Transition Metals. *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 880-893.
298. Dobbs, K. D.; Hehre, W. J., Molecular Orbital Theory of the Properties of Inorganic and Organometallic Compounds 4. Extended Basis Sets for Third-and Fourth-row, Main-group Elements. *J. Comput. Chem.* **1986**, *7*, 359–378.

299. Pietro, W. J.; Francl, M. M.; Hehre, W. J.; Defrees, D. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S., Self-consistent Molecular Orbital Methods. 24. Supplemented Small Split-valence Basis Sets for Second-row Elements. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5039–5048.
300. Gordon, M. S.; Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J., Self-consistent Molecular-orbital Methods. 22. Small Split-valence Basis Sets for Second-row Elements. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2797–2803.
301. Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J., Self-consistent Molecular Orbital Methods. 21. Small Split-valence Basis Sets for First-row Elements. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939-947.
302. Stevens, W. J.; Krauss, M.; Basch, H.; Jasien, P. G., Relativistic Compact Effective Potentials and Efficient, Shared-exponent Basis Sets for the Third-, Fourth-, and Fifth-row Atoms. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 612-630.
303. Godbout, N.; Salahub, D. R.; Andzelm, J.; Wimmer, E., Optimization of Gaussian-type Basis Sets for Local Spin Density Functional Calculations. Part I. Boron Through Neon, Optimization Technique and Validation *Can. J. Chem* **1992**, *70*, 560-571.
304. O'boyle, N. M.; Tenderholt, A. L.; Langner, K. M., Software News and Updates cclib: A Library for Package-Independent Computational Chemistry Algorithms. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 839-845.

Chapitre 2

Élaboration d'Antennes BODIPY–Porphyrine

Chapitre 2 : Élaboration d'Antennes BODIPY–Porphyrine

Ce chapitre présente les travaux effectués en amont de l'élaboration des cibles finales. Au départ, nous avons cherché à valider la stratégie de synthèse qui consiste à ajouter des porphyrines sur un noyau BODIPY. Cette étape passe par le choix des structures des chromophores BODIPY et porphyrine qui seront adaptées aux objectifs de ces travaux : ces monomères doivent rester facilement accessibles par la synthèse et posséder une bonne solubilité en prévision de leur incorporation dans des polymères. Cela aboutira à l'obtention de composés modèles ainsi qu'aux premiers essais d'ajout d'unités porphyrine sur des polymères simples à base de BODIPY.

2.1. Choix du BODIPY

Nous souhaitons au départ identifier un monomère BODIPY qui constituera la clé de voûte de notre système, puisqu'il sera à la fois l'une des unités principales du polymère et permettra par la suite l'introduction des porphyrines. Deux structures simples de BODIPY ont été envisagées, les BODIPY **1** et **1'** (Figure 66a). Ils disposent tous les deux des positions β 2 et 6 libres permettant une fonctionnalisation chimique aisée. Le BODIPY **1** possède un groupement mésityle en position 8. En comparaison avec l'analogue phényle, la libre rotation de l'aryle axial va être restreinte par la présence des groupements méthyles en *ortho* du mésityle qui vont conduire à une gêne stérique avec ceux des positions 1 et 7 du BODIPY (Figure 66b). Ceci devrait ainsi diminuer efficacement les phénomènes de désexcitation non-radiative, et ainsi augmenter les rendements quantiques de fluorescence.¹⁻² Dans la littérature, les rendements quantiques rapportés pour **1** varient de 0,76 à 0,97,³⁻⁴ contre 0,36 pour l'analogue possédant un groupement phényle simple.⁵ Ce blocage conformationnel permet aussi de placer les groupements méthyles du mésityle orthogonalement au plan du BODIPY afin de réduire les interactions π entre les noyaux aromatiques et ainsi améliorer la solubilité de la molécule. Le

BODIPY **1** possède un alcyne silylé en position 8 qui peut servir, après déprotection, de point de greffage à d'autres groupements fonctionnels. Cet alcyne est conjugué avec le système- π du BODIPY, nous envisageons alors la génération de transitions énergétiques plus faibles et donc un profil d'absorption déplacé vers le rouge.

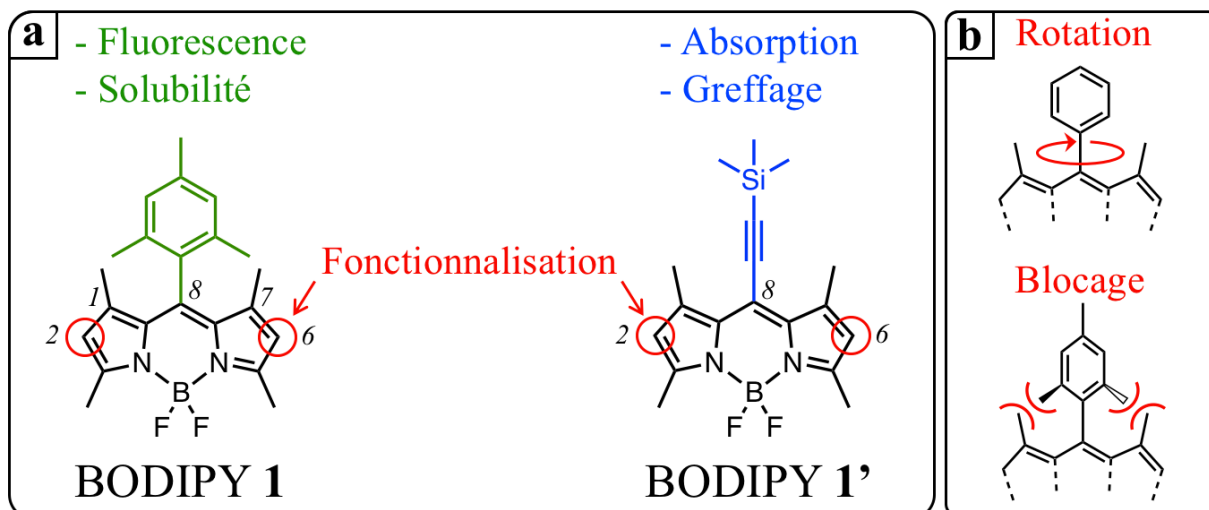


Figure 66 : a. Structures des BODIPY **1** et **1'** - b. Effet stérique des groupements méthyle en *ortho*

La synthèse du BODIPY **1** a été décrite dans la littérature à partir de 2011.³⁻⁴ Cette réaction est une condensation activée par catalyse acide entre deux équivalents de 2,4-diméthylpyrrole et un équivalent de mésitaldéhyde (Figure 67). Le dipyrrométhane formé est oxydé en dipyrrométhène par action du *p*-chloranile. Nous avons préféré utiliser cet oxydant, plutôt que le DDQ classiquement employé, car nous avons remarqué qu'il est plus simple d'éliminer en fin de réaction le dérivé phénolique qui se forme avec le *p*-chloranile. La complexation du bore est ensuite effectuée avec le $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ en présence de triéthylamine.

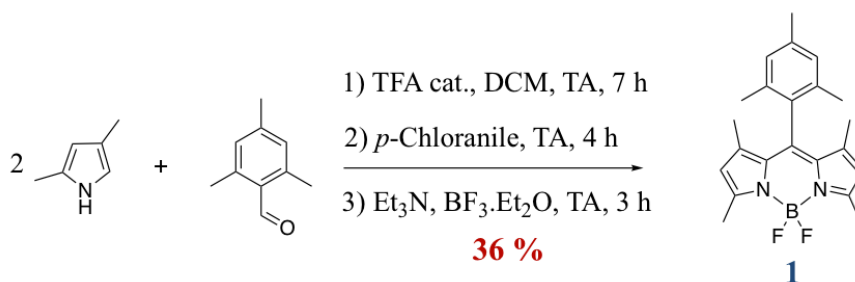


Figure 67 : Schéma de synthèse du BODIPY **1**

Le fluorophore BODIPY **1'** a été isolé au laboratoire du Pr. Pierre Harvey à l'Université de Sherbrooke au début de ce doctorat par le Dr. Antoine Bonnot et Adam Langlois. Il a par la suite été décrit dans la littérature par l'équipe du Pr. Kevin Smith en partant d'un dérivé du 8-chloro-BODIPY.⁶ Une méthode plus directe, et similaire à la nôtre a été publiée courant 2015,⁷ où ce BODIPY développé pour une utilisation en tant que marqueur fluorescent fut obtenu avec un rendement modeste (17 %). Cette réaction est aussi une condensation classique entre deux équivalents de pyrrole fonctionnalisé et un aldéhyde suivi de la complexation du bore. Il met en jeu l'utilisation du 2,4-diméthylpyrrole et du 3-TMS-2-propynal (Figure 68).

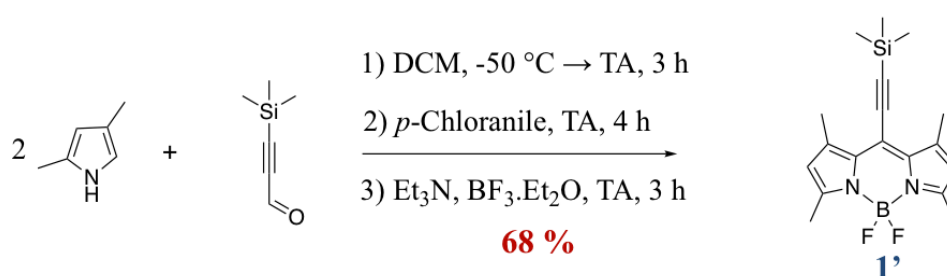
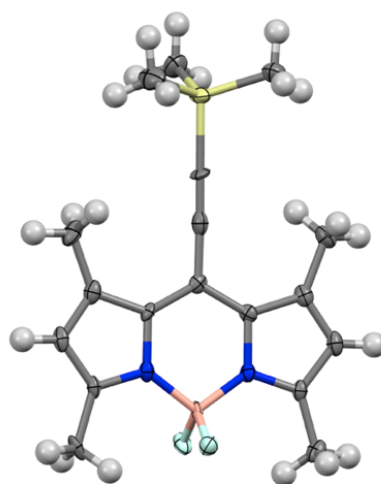


Figure 68 : Schéma de synthèse du BODIPY **1'**

Dans notre cas, nous avons obtenu **1'** avec un rendement de 68 %, nettement supérieur à celui mentionné dans la littérature. Si la différence peut paraître très significative, il s'avère que nos premiers essais ont aussi montré de faibles rendements autour de 20 %. L'amélioration ensuite observée provient d'une optimisation de la méthode expérimentale. En effet, il semblerait que le 3-TMS-2-propynal soit un aldéhyde très réactif lors de la condensation avec les pyrroles, et nous avons remarqué lors des premières tentatives la formation de quantité non négligeable de sous-produits indésirables. Nous avons alors choisi de ne plus utiliser le catalyseur acide (TFA) puisque l'aldéhyde semble déjà assez activé, et nous avons effectué l'ajout de ce dernier très lentement à basse température dans un bain acétone / azote liquide. Nous avons gardé la solution autour de - 50 °C durant toute la durée de l'ajout. Le milieu réactionnel est ensuite laissé revenir lentement à température ambiante, les conditions de réactions sont alors plus douces. L'oxydation, l'ajout du bore sur le dipyrrométhène, le « work-up » et la purification sont ensuite effectués classiquement.

La structure du BODIPY **1'** a été confirmée avec l'obtention de la structure par DRX (Figure 69). Les spectres d'absorption des BODIPY **1** et **1'** (Figure 70) présentent tous les deux une bande intense correspondant à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ ($\pi \rightarrow \pi^*$). Le λ_{\max} du composé **1** est à 501 nm, ce qui est très proche de l'absorption du cœur BODIPY « nu », c'est à dire sans aucun substituant, rapportée à 500 nm dans le THF.⁸ L'incorporation de la triple liaison dans **1'** déplace le maximum à 546 nm. Ce déplacement bathochrome inhabituel pour un BODIPY « simple » rend cette structure particulièrement intéressante. Nous pouvons aussi noter que les coefficients d'absorption molaire des BODIPY sont similaires bien que légèrement plus élevés pour le BODIPY **1** ($\epsilon = 82\,300\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) que pour **1'** ($\epsilon = 71\,800\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).



BODIPY 1'

Figure 69 : Structure DRX du composé **1'** - Solvant : DCM / hexanes

Nous pouvons déjà établir une comparaison entre **1** et **1'** en se basant sur quelques paramètres. **1'** est obtenu avec un meilleur rendement (68 % contre 36 % pour **1**) mais à partir d'un précurseur aldéhyde plus coûteux (10 à 20 fois plus cher). Le BODIPY **1** présente un groupement mésityle qui va apporter plus de solubilité aux produits finaux, tandis que le BODIPY **1'** possède un alcyne conjugué au cœur BODIPY qui offre des propriétés optiques intéressantes (λ_{abs} plus élevée) à ce composé. A ce stade, il est d'ailleurs intéressant de préciser que **1** possède une bien meilleure solubilité que **1'**, qui est très peu soluble dans l'hexane ou l'acétate d'éthyle, contrairement au premier. Ceci n'est pas étonnant compte-tenu de la structure plane de **1'** qui doit favoriser les interactions de π -stacking et conduire à des phénomènes d'agrégation en solution.

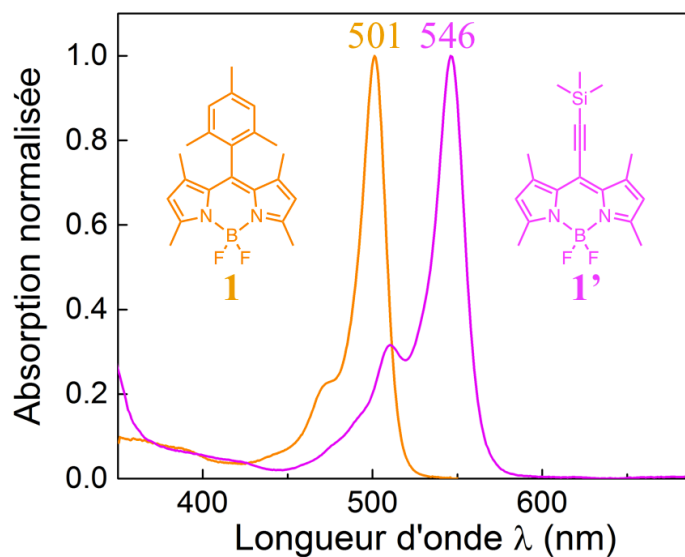


Figure 70 : Spectres d'absorption des BODIPY **1** et **1'** dans le 2-MeTHF à 298 K

La seconde étape consiste à introduire des atomes d'halogènes sur les positions β du BODIPY, afin d'envisager, par exemple, des couplages organo-métalliques. Nous avons dans notre cas choisi d'insérer des atomes d'iode. Les BODIPY ont l'avantage de posséder des positions avec des réactivités légèrement différentes, permettant une certaine sélectivité. Ainsi plusieurs conditions pour l'halogénéation des positions α ou β sont décrites dans la littérature.⁹ Nous pouvons y retrouver l'utilisation de Br_2 ,¹⁰⁻¹¹ ou de I_2 .¹²⁻¹³ Les *N*-halosuccinimide (NXS) ont été aussi beaucoup utilisés pour les réaction de substitution électrophile aromatique sur les BODIPY,^{4,14} ces réactifs offrent même la possibilité de substituer préférentiellement les positions 2 et 6 plutôt que les positions 3 et 5, dans le cas où les deux seraient disponibles.¹⁵ Les BODIPY **1** et **1'** ne possèdent que deux positions β libres, les positions 1, 3, 5 et 7 portant déjà des méthyles, nous ne craignons donc pas d'autre réaction de substitution. Nous avons donc utilisé un excès de *N*-iodosuccinimide (NIS) dans le DCM à température ambiante afin d'obtenir les BODIPY **2** et **2'** avec d'excellents rendements (Figure 71).

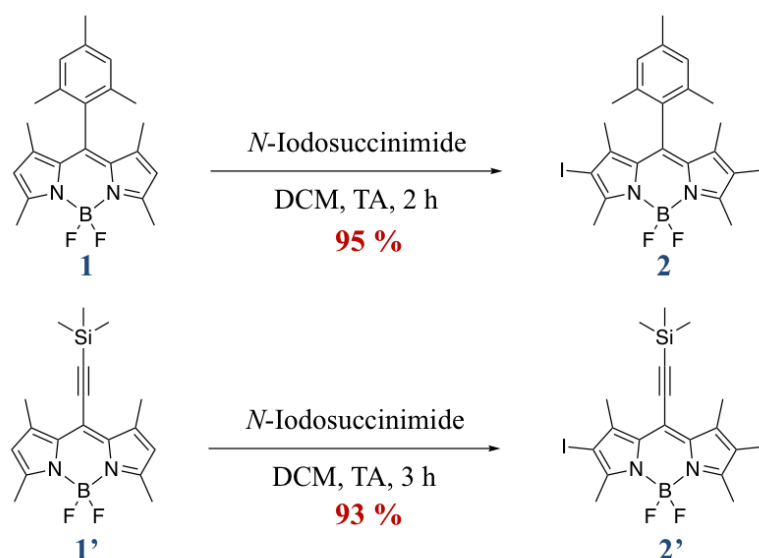


Figure 71 : Schémas de synthèse des BODIPY 2 et 2'

Nous avons compilé dans le Tableau 1 les différents résultats obtenus pour la réaction d'iodation du BODIPY 2. Les premiers essais (1 à 3) en milieu dilué ont abouti à des rendements assez faibles avec la formation d'une quantité plus ou moins importante d'espèce monoiodée. Le BODIPY 3 monoiodé a ainsi pu être isolé en bonne quantité puis caractérisé lors de ces premières tentatives, la structure DRX est présentée Figure 73b. Des améliorations sont observées en augmentant le temps de réaction (essai 2) ou les équivalents de NIS (essai 3). Il s'avère que le paramètre le plus important est la concentration, le rendement est ainsi fortement amélioré en milieu concentré (essai 4), cela nous permet même de diminuer la quantité de NIS employée (essai 5).

Tableau 1 : Optimisation de la réaction d'halogénéation menant au BODIPY 2

essai	conc. (mg/mL) ^a	éq. NIS ^b	durée (h)	η_{diiodo} (%) ^c	η_{monoiodo} (%) ^d
1	1	4	1,5	5	38
2	1	4	24	30	11
3	1	10	3	38	10
4	20	4	2	84	-
5	25	2,5	2	95	-

η = rendement de la réaction ^aConcentration initiale en BODIPY 1 ; ^bNombre d'équivalents de NIS ; ^cespèce diiodée isolée ; ^despèce monoiodée isolée

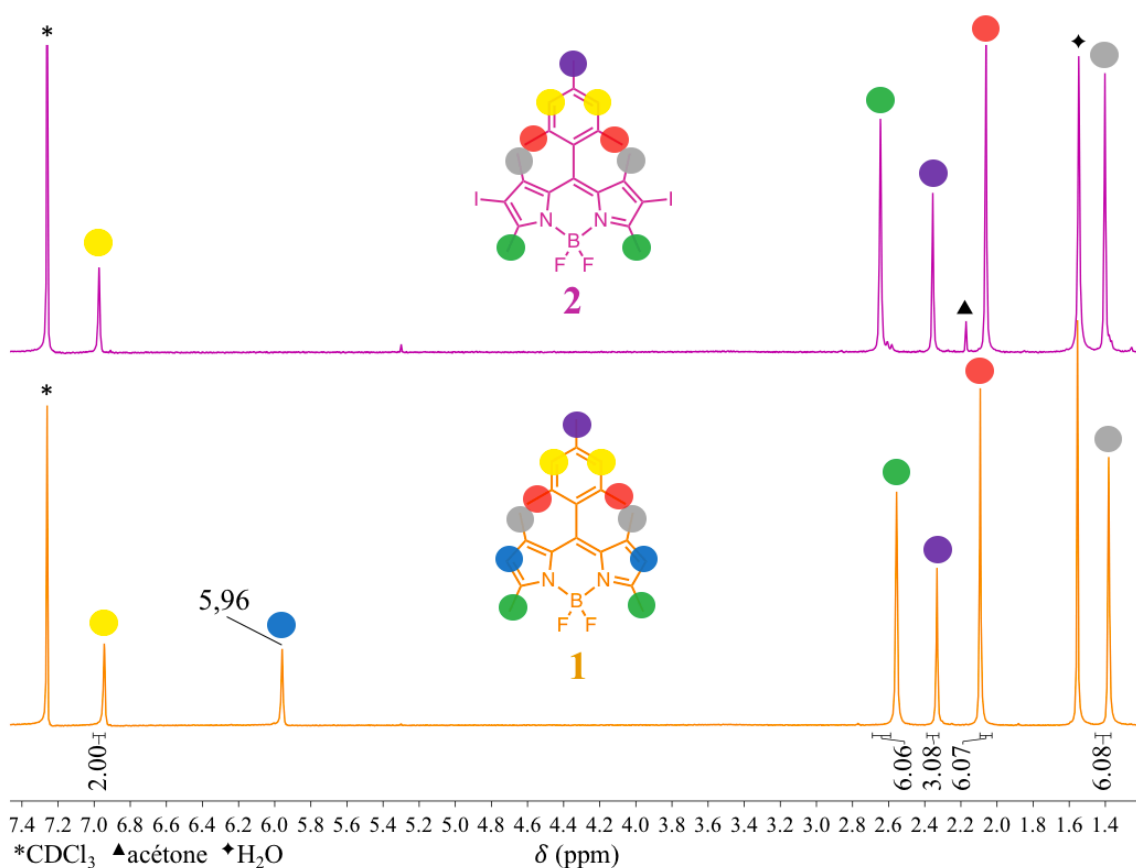


Figure 72 : Spectres RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) des BODIPY **1** et **2**

La réaction peut être facilement suivie par CCM, la polarité variant comme ceci : produit de départ > intermédiaire monoiodé **3** > produit final **2**. En parallèle, la RMN ^1H nous permet de confirmer la réaction de diiodation. En prenant l'exemple du BODIPY **2** (Figure 72), les protons méthyliques sont présents de 1,4 à 2,6 ppm et le signal singulet à 6,98 ppm correspond aux deux protons du mésityle. Le plus intéressant est de suivre l'évolution du signal singulet initialement présent sur le spectre de **1** à 5,96 ppm correspondant aux protons β -pyrroliques. Leur absence sur le spectre de **2** confirme la di-substitution par les atomes d'iode.

Les structures DRX du BODIPY diiodo **2'** et du BODIPY monoiodo **3** ont pu être obtenues suite aux recristallisations dans un mélange chloroforme / méthanol (Figure 73a et b) et confirment bien les structures chimiques des deux composés.

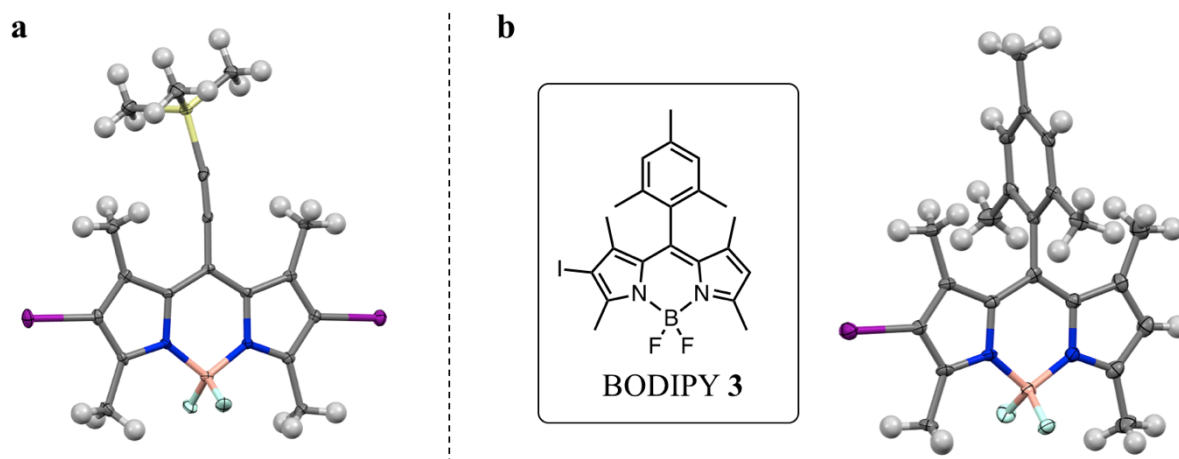


Figure 73 : **a.** Structure DRX du BODIPY 2' ; **b.** Structures Chemdraw et DRX du BODIPY 3

L'efficacité des BODIPY 1 et 2, et de leurs dérivés 1' et 2', sera vérifiée et comparée lors de la prochaine étape de synthèse. Nous avons préféré avoir deux candidats avec des structures différentes afin de multiplier les possibilités et pouvoir choisir celui qui nous semble le plus adapté.

2.2. Choix de la Porphyrine

A l'instar de ce que nous avons fait pour le fragment BODIPY, nous avons sélectionné plusieurs candidats qui pourraient constituer la brique élémentaire porphyrine. Le cahier des charges est le suivant : une structure A₃B fonctionnalisée par un aldéhyde, une bonne solubilité en phase organique et des propriétés optiques adaptées, tel qu'un spectre de fluorescence permettant un transfert d'énergie efficace. Les trois structures ciblées sont présentées dans la Figure 74. Les porphyrines 7 et 7' sont de type A₃B, avec des positions β libres et uniquement fonctionnalisées sur les positions *meso*, contrairement à la porphyrine 7''. Nous allons ainsi pouvoir comparer les effets des substituants en positions *meso* et β sur la solubilité de la molécule. Les cycles porphyriniques contiendront du zinc afin de le rendre plus « inertes » en supprimant les liaisons hydrogènes ainsi que la présence de protons labiles ou de lieu de protonation, induits par le lien N–H. Si les structures paraissent assez simples, les stratégies de synthèse les plus directes envisageables passent toutefois par des méthodes de synthèse statistiques.

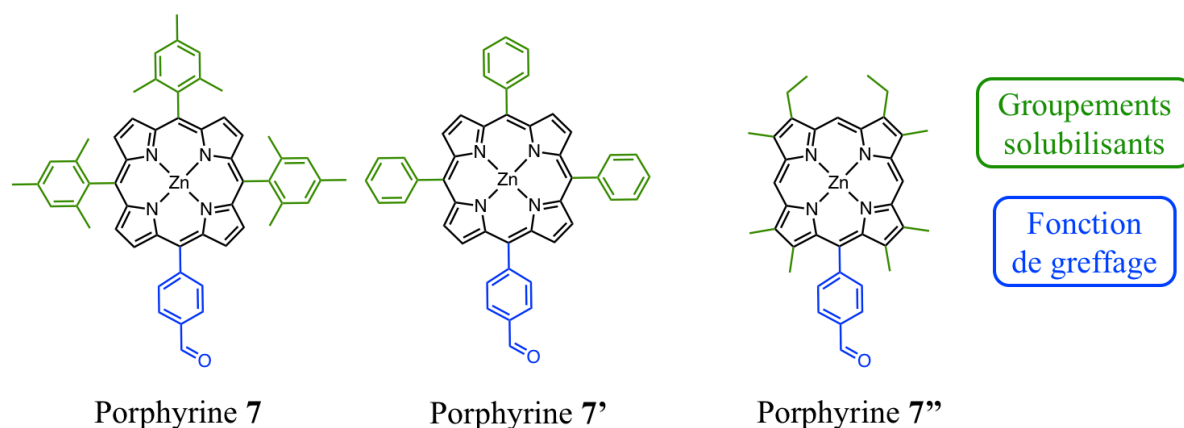


Figure 74 : Structures des porphyrines visées

Les synthèses de **7** et **7'** sont ici réalisées selon une méthode de condensation [2+2] de type MacDonald,¹⁶ entre deux dipyrrométhanés identiques et deux aldéhydes différents. Les synthèses des précurseurs sont présentées ci-dessous (Figure 75). La première étape consiste à protéger la fonction aldéhyde en la transformant en acétal. Nous avons fait réagir un diol, le néopentyl glycol, avec le 4-bromobenzaldéhyde en chauffant dans le toluène, tout en éliminant l'eau formée durant la réaction à l'aide d'un montage de type Dean-Stark.¹⁷ L'action du *n*-BuLi sur le composé **4** formé va permettre l'échange halogène-métal entre l'atome de brome et de lithium, et le carbanion ainsi généré va alors pouvoir réagir avec le DMF afin de former la fonction aldéhyde et ainsi obtenir le précurseur formylé **5**.¹⁸

Le dipyrrométhane est le précurseur clé dans l'approche de MacDonald, et les dérivés **6** et **6'** font partie des dipyrrométhanés dits « symétriques » puisque les deux unités pyrrole sont identiques. Ils sont obtenus par la réaction du mésitaldéhyde, pour former **6**, ou du benzaldéhyde, pour **6'**, en présence de TFA et de pyrrole. Ce dernier joue à la fois le rôle de solvant et il est recyclé en fin de réaction par distillation.¹⁹⁻²⁰ Cette méthode décrite par Lindsey en 1994 représente une avancée considérable dans la synthèse de ce type de composés en réduisant fortement la formation d'oligomères polypyrroles.²¹

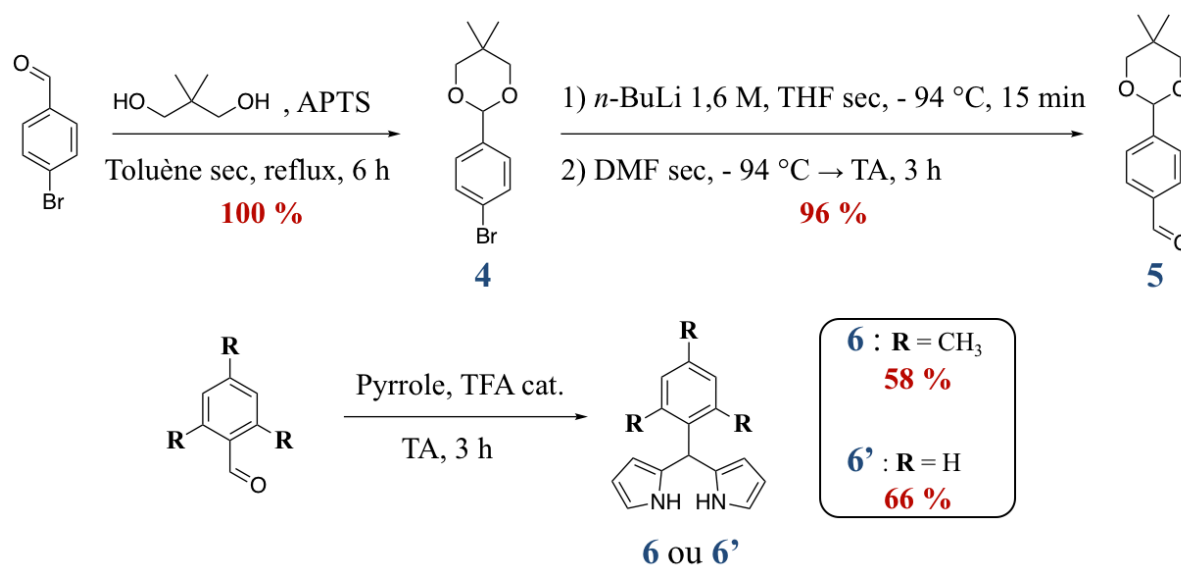
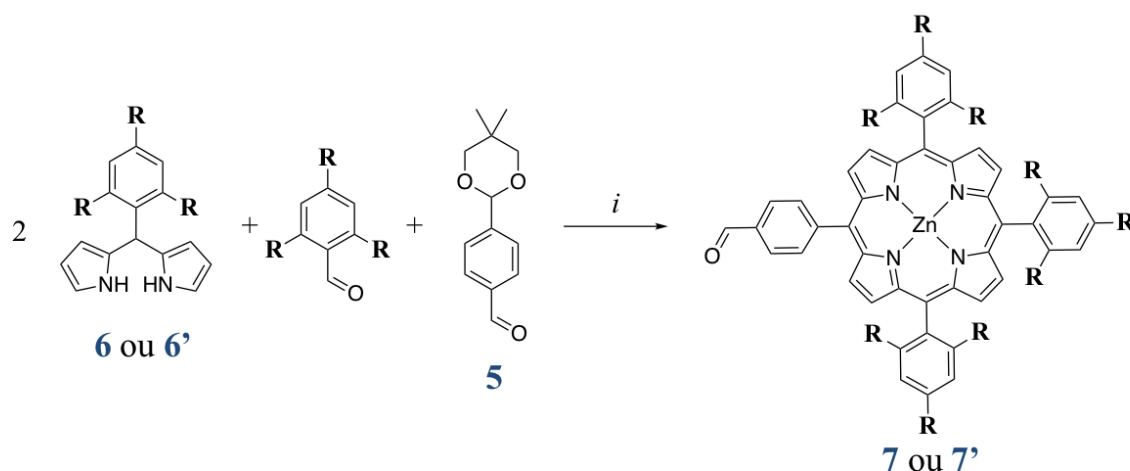


Figure 75 : Schémas de synthèse du composé **5**, et des dipyrrométhane **6** et **6'**

La formation des porphyrines **7** et **7'** est une condensation, suivie d'une oxydation, entre deux équivalents de dipyrrométhane (**6** ou **6'**) avec l'aldéhyde **5** et un second aldéhyde : le mésitaldéhyde ou le benzaldéhyde (Figure 76). La réaction se déroule en présence d'un catalyseur acide, en milieu très dilué dans le chloroforme. Le porphyrinoïde obtenu est oxydé par le *p*-chloranile. De cette méthode statistique résultent trois porphyrines possibles, une porphyrine A₄, une porphyrine A₂B₂ et le produit A₃B désiré. Il est facile de séparer le produit A₄ après l'étape de cyclisation/oxydation de la porphyrine à l'aide d'un plug de silice rapide puisque ce produit est beaucoup moins polaire que les autres. Le mélange d'intermédiaires A₃B et A₂B₂ bases libres qui portent un ou deux aldéhydes protégés sous forme acétal sont directement engagés dans l'étape de déprotection. Elle est opérée en milieu très acide, dans un mélange biphasique eau/TFA/DCM.^{17-18,22} Lors de cette étape, nous constatons un changement de couleur quasi-instantané, le milieu passant du rouge au vert suite à la protonation du cycle porphyrinique. Des lavages avec une solution aqueuse saturée en NaHCO₃ permettent de retourner à pH neutre, ce qui se traduit par le retour à la couleur rouge. Le produit brut est directement mis en solution dans un mélange chloroforme / méthanol avec plusieurs équivalents d'acétate de zinc dihydrate et d'acétate de sodium. La séparation des deux composés A₃B et A₂B₂ sous forme métallées et aldéhyde déprotégé est rendue beaucoup plus simple par chromatographie sur silice dans le dichlorométhane pur. En suivant ce protocole nous avons pu obtenir la porphyrine **7** au départ du dipyrrométhane **6** et du mésitaldéhyde, ainsi que la porphyrine **7'** en partant de **6'** et du benzaldéhyde.

**7** : R = CH₃

i. 1) BF₃·Et₂O 46.5% cat., CHCl₃, 0 °C → TA, 3 h ; 2) *p*-Chloranile, TA, 1 h ; 3) H₂O/TFA/DCM (1:1:2), TA, 12 h ; 4) Zn(OAc)₂·2H₂O, NaOAc, MeOH/CHCl₃ (1:2), reflux, 4 h

11 %**7'** : R = H

i. 1) TFA cat., CHCl₃, TA, 12 h ; 2) *p*-Chloranile, TA, 1 h ; 3) H₂O/TFA/DCM (1:1:2), TA, 22 h ; 4) Zn(OAc)₂·2H₂O, NaOAc, MeOH/CHCl₃ (1:2), reflux, 5 h

3 %**Figure 76** : Schéma de synthèse des porphyrines **7** et **7'**

Lors des premiers essais de synthèse, nous avons obtenu les porphyrines **7** et **7'** avec des rendements globaux de 4 et 3 % respectivement. Nous utilisons à ce moment le TFA comme catalyseur acide pour l'étape de cyclisation. Les quantités de produits isolées nous ont rapidement permis de remarquer que la porphyrine **7'** présentait une moins bonne solubilité dans les solvants organiques que **7**. Etant donné que les spectres d'absorption et d'émission des deux composés sont similaires (Figure 77), à l'exception d'une petite variation dans l'intensité entre les deux bandes d'émission, nous avons de bonnes raisons de penser que les propriétés électroniques seront identiques. Nous avons alors choisi de continuer avec le dérivé **7**, et d'optimiser sa synthèse. Nous avons remarqué qu'en remplaçant le TFA par le trifluorure de bore étherate, et en effectuant l'ajout de celui-ci à 0 °C, nous obtenons un meilleur rendement global, atteignant 11 % (contre 4 % initialement avec le TFA). La structure de la porphyrine **7** avait déjà été décrite dans la littérature selon une autre voie de synthèse.²³ Sazanovich *et al.* ont tout d'abord obtenu une porphyrine A₃B par méthode statistique fonctionnalisée par un groupement nitrile qui peut, par la suite, être réduit par action du DIBAL-H puis transformé en aldéhyde après un traitement acide. Leur rendement global est de 7 %. Il est un peu moins bon que notre rendement, mais cette méthode permet de s'affranchir de la synthèse de l'aldéhyde protégé **5** et du dipyrrométhane **6**. Une procédure similaire avait aussi été publiée pour obtenir la structure du dérivé **7'**.²⁴⁻²⁵

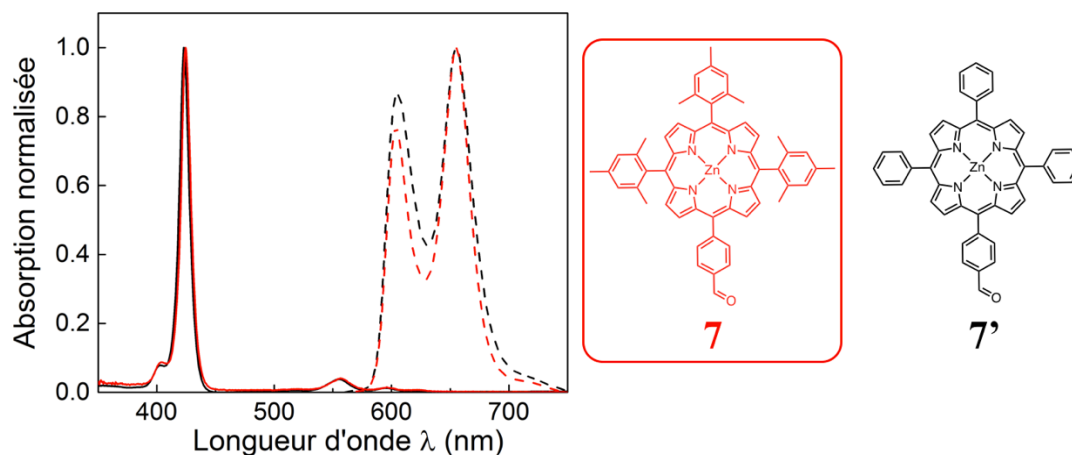


Figure 78 : Spectres d'absorption (lignes continues) et d'émission (lignes tiretées) de **7** (rouge) et **7'** (noir) dans le 2-MeTHF à 298 K

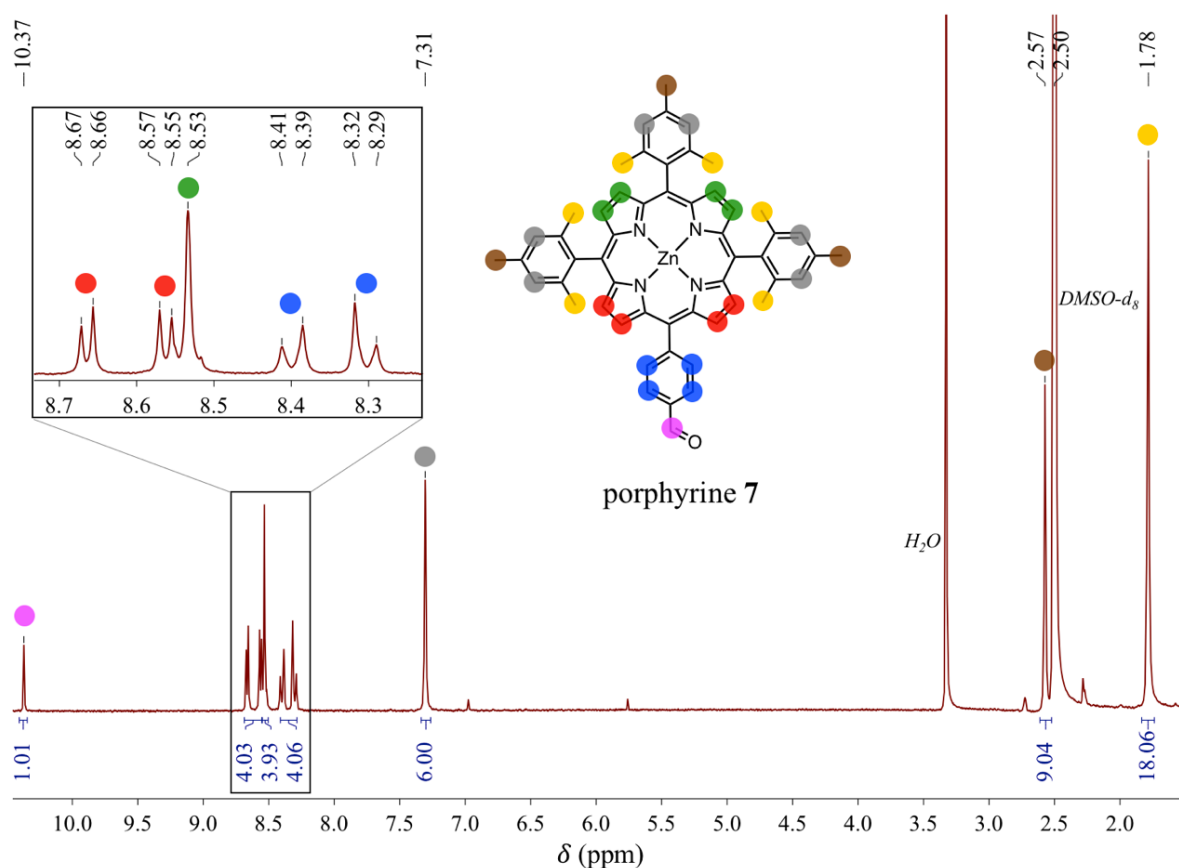


Figure 77 : Spectre RMN ^1H ($\text{DMSO-}d_6$, 300 MHz) de la porphyrine **7**

L'étude du spectre RMN ^1H du composé **7** montre un singulet à 10,37 ppm qui est une preuve de la présence de la fonction aldéhyde (Figure 78). Les huit protons sur les positions β de la porphyrine se trouvent entre 8,67 et 8,53 ppm et les quatre protons aromatiques du phényle correspondent bien aux deux doublets observés à 8,40 et 8,30 ppm présentant un « effet de toit »

caractéristique de substituants arrangés en *para*. Les six protons équivalents sur les mésityles résonnent à 7,31 ppm et les méthyles à 2,57 et 1,78 ppm.

La structure DRX de la porphyrine **7** n'est à notre connaissance pas référencée dans aucune base de données, nous avons donc essayé d'obtenir des cristaux exploitables. De nombreux essais ont été nécessaires afin de résoudre une première structure, mais celle-ci ne correspondait pas à celle attendue (Figure 79a). En effet, nous constatons la présence de deux groupements méthoxy en lieu et place de la fonction aldéhyde. Il s'avère que le solvant de cristallisation était un mélange de chloroforme et de méthanol. Le temps nécessaire à la formation des cristaux, la présence d'un alcool et l'acidité des protons présents dans le solvant (chloroforme) ont conduit à la formation d'un acétal –CH(OMe)₂.

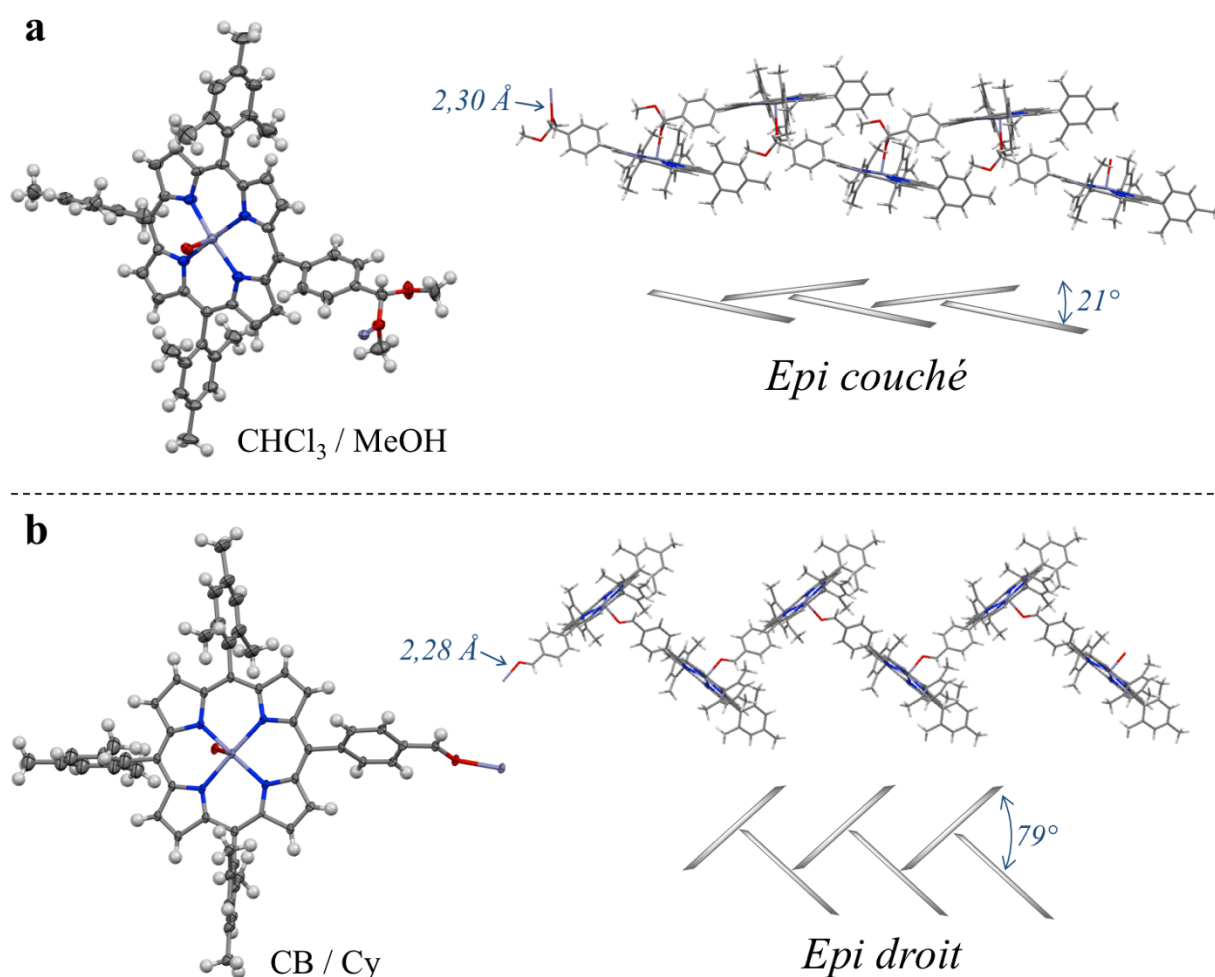


Figure 79 : Structures DRX obtenues suite à la cristallisation de la porphyrine **7** dans des mélanges de : **a.** chloroforme / méthanol - **b.** chlorobenzène (CB) / cyclohexane (Cy)

Ce problème peut être évité en cristallisant le composé dans un mélange de chlorobenzène et de cyclohexane, dont aucun ne possède de proton labile ou de groupement nucléophile, la structure de la porphyrine **7** est présentée Figure 79b. Il est particulièrement intéressant de noter que les structures possèdent en apparence un atome d'oxygène sur le zinc ainsi qu'un atome de zinc lié à l'oxygène de l'aldéhyde (ou sur un des deux méthoxy dans le cas de l'acétal Figure 79a). En réalité, l'oxygène provient d'une autre unité porphyrinique qui va venir se coordiner au zinc tel un ligand apical. Nos structures cristallographiques sont donc des polymères de coordination où les unités de répétition sont liées par les liaisons $Zn \cdots O$. Les distances entre ceux deux atomes sont 2,30 et 2,28 Å pour les structures **a** et **b** respectivement. Ces longueurs sont cohérentes avec celles mesurées dans la littérature pour ce type de liaisons.²⁶⁻²⁷ Dans leur structure cristallographique, les porphyrines **7** s'agencent en épi selon des angles presque droits (79°) alors que l'analogue méthoxy crée une structure plus plate (21°).

Comme nous l'avons énoncé plus tôt, la troisième cible (porphyrine **7''**) est aussi une porphyrine A_3B mais possédant cette fois trois positions *meso* libres sur quatre et des substituants alkyles sur les positions β . Elle nécessite l'utilisation de l'a,c-biladiène dont la synthèse est aujourd'hui bien optimisée. Les rendements des étapes de synthèse visant à obtenir les pyrroles, par les méthodes de Knorr et de Barton-Zard,²⁸ ainsi que le dipyrrométhane par la méthode de Clezy,²⁹ pour finalement obtenir ce produit selon la méthode de Johnson et Kay,³⁰ sont tous très élevés (autour de 80 %). Plusieurs grammes de composé peuvent être obtenus au final mais, malgré tout, cette voie de synthèse reste très longue et relativement coûteuse. Toutefois, elle permet de n'obtenir qu'un seul dérivé porphyrine et elle offre plus de facilité lors de la purification. Dans notre cas, l'a,c-biladiène était disponible au laboratoire à Dijon, ce qui nous a permis d'obtenir la porphyrine **7''** par condensation avec l'aldéhyde **5** déjà préparé précédemment (Figure 80). L'ajout très lent de l'APTS est crucial afin d'éviter au maximum la formation du corrole, produit résultant de la « fermeture » de l'a,c-biladiène sur lui-même.

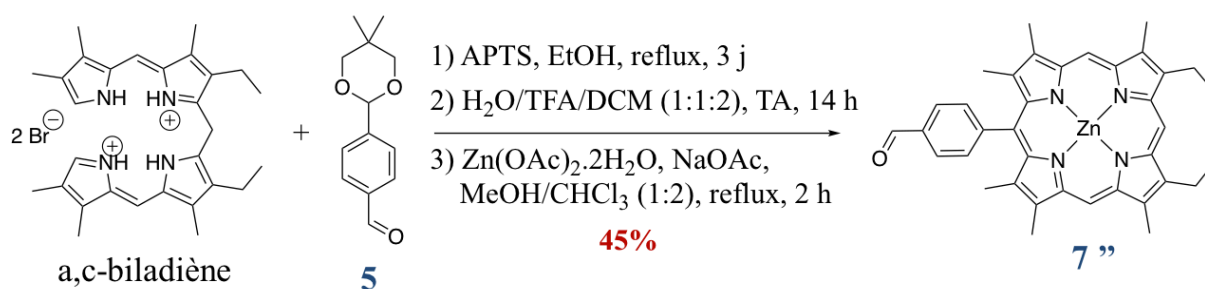


Figure 80 : Schéma de synthèse de la porphyrine 7''

Cette structure avait déjà été obtenue par le passé par une voie de synthèse plus directe, en condensant l'a,c-biladiène avec un grand excès de téréphtaldéhyde.³¹⁻³² Nous avons opté pour notre méthode puisque nous avons déjà préparé l'aldéhyde **5** afin d'obtenir la porphyrine **7**. Au final, la porphyrine **7''** est isolée avec un rendement de 45 %. Son spectre d'absorption présente un déplacement hypsochrome global d'environ 20 nm par rapport à la porphyrine **7** (Figure 81), ainsi qu'une bande de Soret plus large (FWHM = 13 nm pour **7''** contre 9 nm pour **7**). Cette différence d'épaisseur se traduit par un coefficient d'extinction molaire au maximum de l'absorption, de 603000 L.mol⁻¹.cm⁻¹ pour **7** contre 260000 L.mol⁻¹.cm⁻¹ pour **7''**.

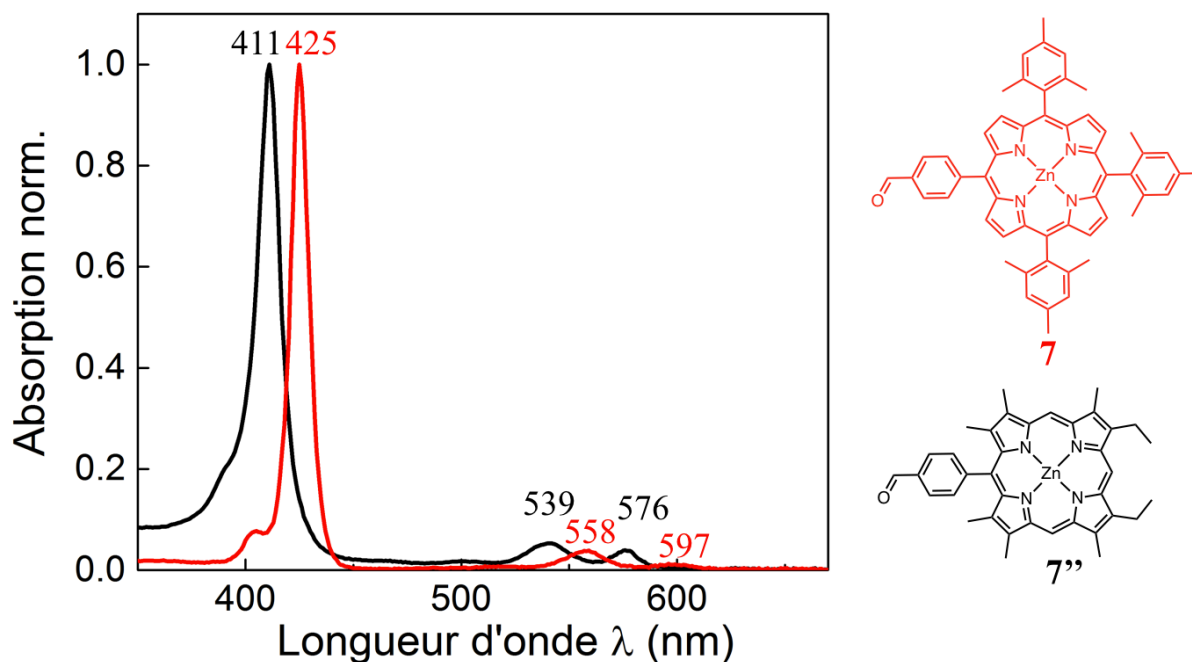


Figure 81 : Spectres d'absorption des porphyrines **7** et **7''** dans le THF à 298 K

Selon nos premières observations, la porphyrine 7'' semble moins soluble que 7. Ainsi, nous constatons que le produit se dissout plus difficilement dans des volumes identiques de THF, DCM ou CHCl_3 . Les groupements alkyles en β semblent moins empêcher les interactions entre porphyrines que les groupements mésityles en positions *meso*. Toutefois, nous avons décidé de passer à la prochaine étape en conservant ces deux porphyrines afin de les comparer une fois couplées aux BODIPY.

2.3. Synthèse des Antennes

Nous avons sélectionné deux candidats BODIPY et porphyrines afin de préparer des antennes capables d'absorber de façon panchromatique. L'objectif est de trouver un couple, 1 ou 1' avec 7 ou 7'' pour lequel la formation de l'antenne pourrait s'effectuer efficacement avec comme critère principal la solubilité que posséderait le produit final en vue de son incorporation dans des polymères. La stratégie est d'utiliser des porphyrines aldéhyde et les faire réagir *via* les groupements méthyles en α sur le BODIPY par condensation de Knoevenagel en présence d'APTS et de pipéridine.³³ Nous faisons ainsi « d'une pierre deux coups » en ajoutant les porphyrines et en étendant le système π des BODIPY afin de déplacer leur absorption vers le NIR (Figure 82).

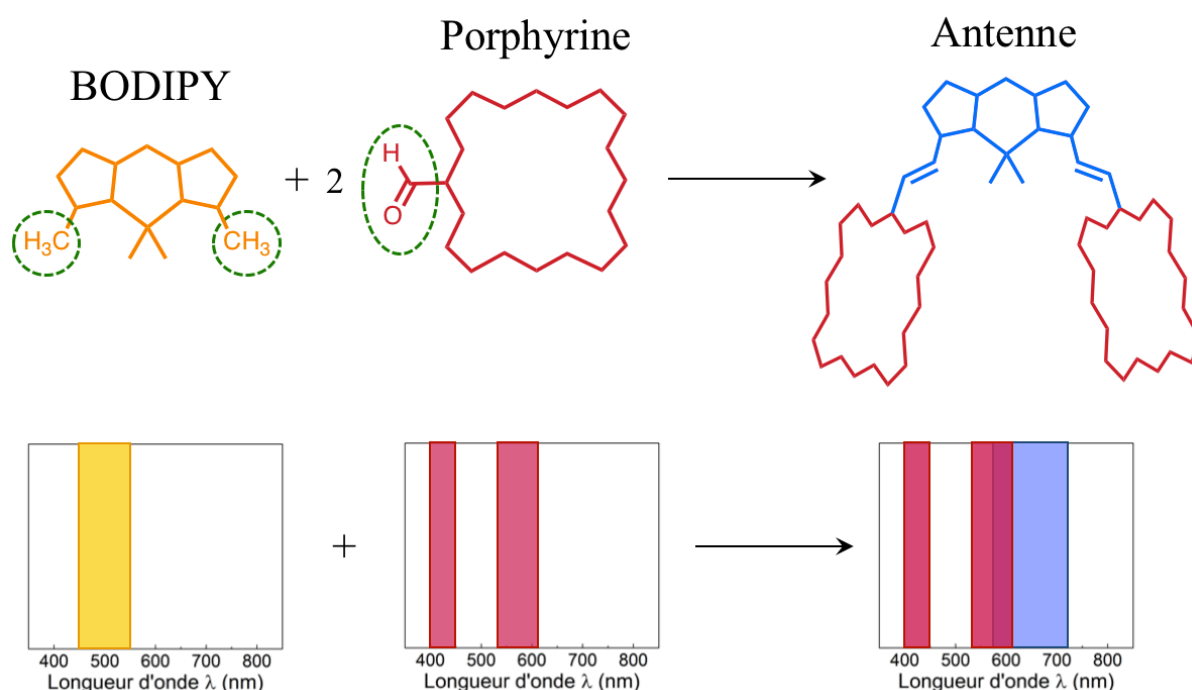


Figure 82 : Stratégie de synthèse de l'antenne et zones d'absorption des chromophores

Nous voulions tout d'abord valider notre méthode sur un modèle, afin de vérifier s'il était possible d'introduire aisément les porphyrines de cette façon. Celui-ci comprendrait un BODIPY étendu deux fois (BODIPY bleu) avec des porphyrines. A notre connaissance, il n'y a jamais eu de formyl-porphyrine utilisée dans ce type de réaction. Nous observons dans la littérature une tendance à utiliser de « petits aldéhydes » qui peuvent par la suite être fonctionnalisés. Les exemples notables de groupements encombrants concernent l'utilisation de dérivés du benzaldéhyde à longues chaînes PEG solubilisantes par Zhu *et al.*,³⁴ de différents diphénylaminobenzaldéhydes par le Pr. Akkaya,³⁵ ou encore de pyrènes et anthracènes carboxaldéhydes du Pr. Ziessel.³⁶

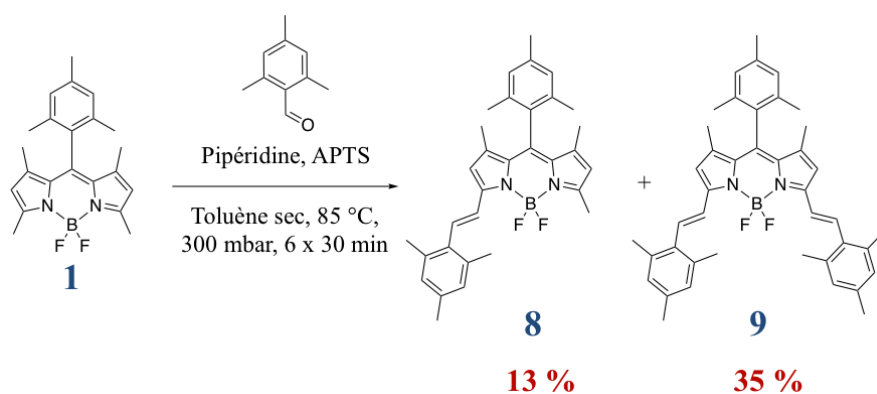


Figure 83 : Schéma de synthèse des composés **8** et **9**

Dans un premier temps, nous avons mis au point le protocole expérimental utilisé pour la condensation de Knoevenagel, qui représente l'étape clé de notre stratégie de synthèse. Nous sommes partis du BODIPY **1** que nous avons fait réagir avec le mésitaldéhyde en présence de pipéridine et d'APTS (Figure 83). La réaction s'effectue dans le toluène et l'eau formée comme sous-produit de réaction doit être éliminée au fur et à mesure afin de déplacer l'équilibre vers le produit final. Un montage de type Dean-Stark pourrait être utilisé, mais il implique de chauffer à des températures élevées afin d'être efficace. Pour éviter de dégrader les matériaux de départ ou même les produits finaux, nous avons conduit la réaction directement dans une poire d'évaporation connectée à un évaporateur rotatif. Un bain d'huile permet de chauffer le milieu réactionnel à 85 °C, tout en diminuant la pression à 300 mbar, ce qui est suffisant pour évaporer le mélange azeotrope de toluène et d'eau formée. Nous avons travaillé par cycles d'ajout de réactifs selon cette chronologie : le BODIPY **1**, le mésitaldéhyde, un cristal d'APTS et la pipéridine sont mis en solution dans quelques mL de toluène sec ; le mélange est évaporé

selon les conditions énoncées précédemment pendant 30 minutes jusqu'à être pratiquement à sec ; la pression est réduite jusqu'à 20 mbar afin d'évaporer le liquide restant ; l'avancement de la réaction est suivi par CCM ; s'il reste le BODIPY **1** de départ, le mésitaldéhyde, la pipéridine et le toluène sont de nouveau ajoutés et un nouveau cycle d'évaporation est lancé. Pour cette étape, six cycles ont été nécessaires pour finalement isoler deux produits de réaction, les espèces mono-étendue **8** (« BODIPY vert ») et bis-étendue **9** (« BODIPY bleu »). Le rendement global est de 48 %.

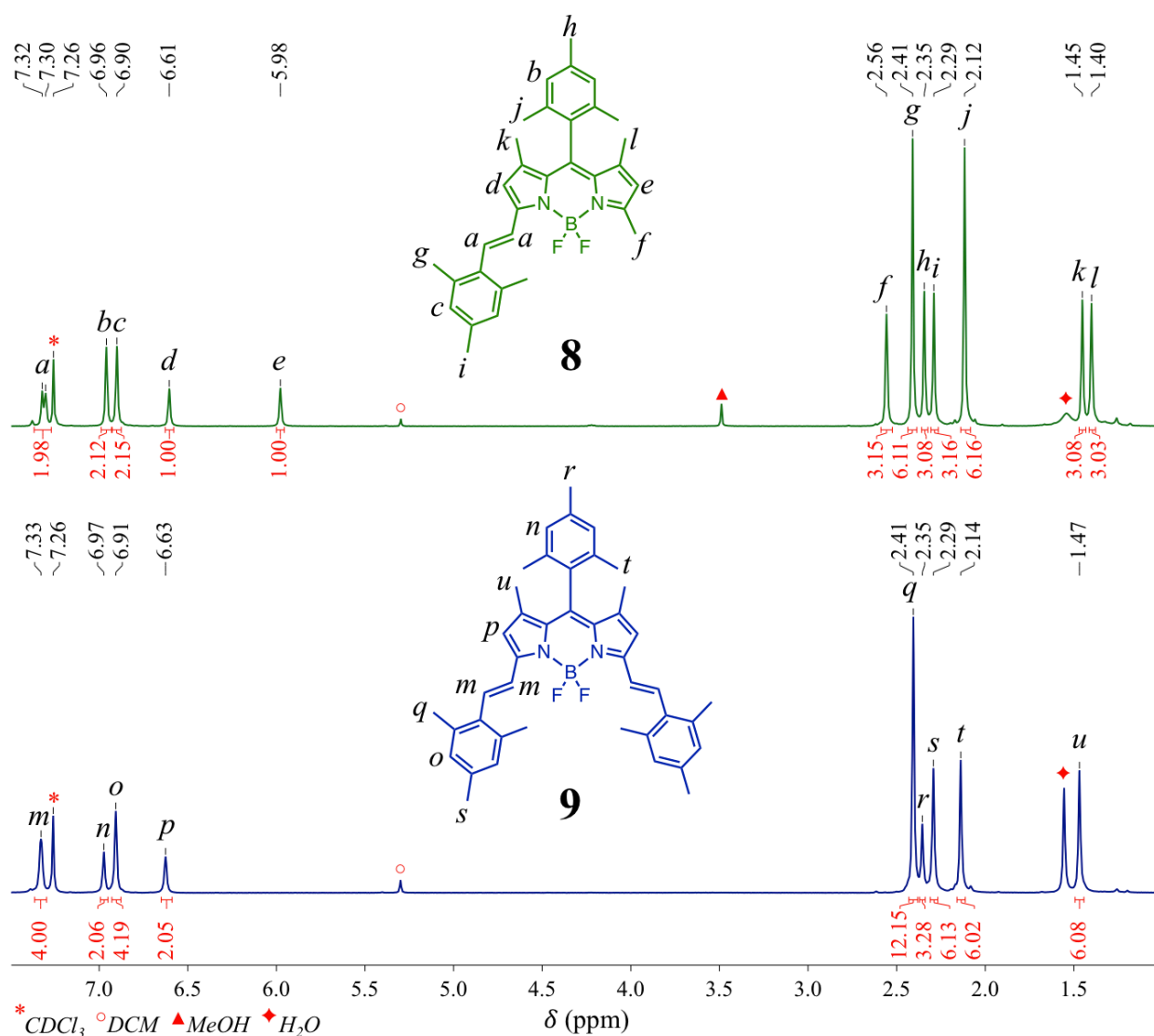


Figure 84 : Spectres RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) des BODIPY **8** et **9**

Les spectres RMN ^1H de **8** et **9** sont présentés Figure 84. La structure non-symétrique de **8** se traduit par un dédoublement des signaux des méthyles (vers 1,42 ppm) et des deux

protons β sur le BODIPY (*d* et *e*). Nous pouvons aussi constater l'absence du signal du dernier méthyle en position α (2,56 ppm) en passant de **8** à **9**. Les protons présents sur les groupements mésityles ajoutés lors de la réaction sont facilement identifiables puisque leurs intégrations varient du simple au double pour les composés mono- et bis-styryles.

Les structures DRX des composés **8** et **9** ont pu être obtenues par recristallisation dans un mélange DCM / hexanes (Figure 85a-b). Le groupement mésityle en position *meso* est orthogonal au plan du BODIPY, les méthyles peuvent alors efficacement empêcher le π -stacking entre les cœurs aromatiques des chromophores et ainsi apporter une excellente solubilité.

Le phényle du premier bras styryle est tordu de 87,5° par rapport au plan moyen du BODIPY, tandis que pour **9**, le second bras est beaucoup plus aligné (23,2°). L'orthogonalité du premier semble due à l'interaction au sein de la maille cristalline avec le mésityle du bras styryle d'une molécule voisine. L'agencement des mésityles, avec un décalage entre les cycles, semble correspondre à des interactions π de type « Parallel Displaced » (PD) observées pour le benzène par exemple.³⁷ Les distances centre – centre mesurées indiquent une interaction plus forte dans le cas de **9** (4,83 Å) que pour **8** (5,76 Å). Malgré tout, ces distances restent relativement élevées pour des interactions PD benzéniques classiques (~4,0 Å). Il semblerait que dans notre cas, ces interactions PD mettent en jeu un des substituants méthyles qui interagit avec les orbitales π du cycle voisin. Des études théoriques rapportent d'ailleurs ce phénomène pour le toluène, et la participation du groupement méthyle explique l'éloignement des deux cycles π -conjugués.³⁸⁻³⁹

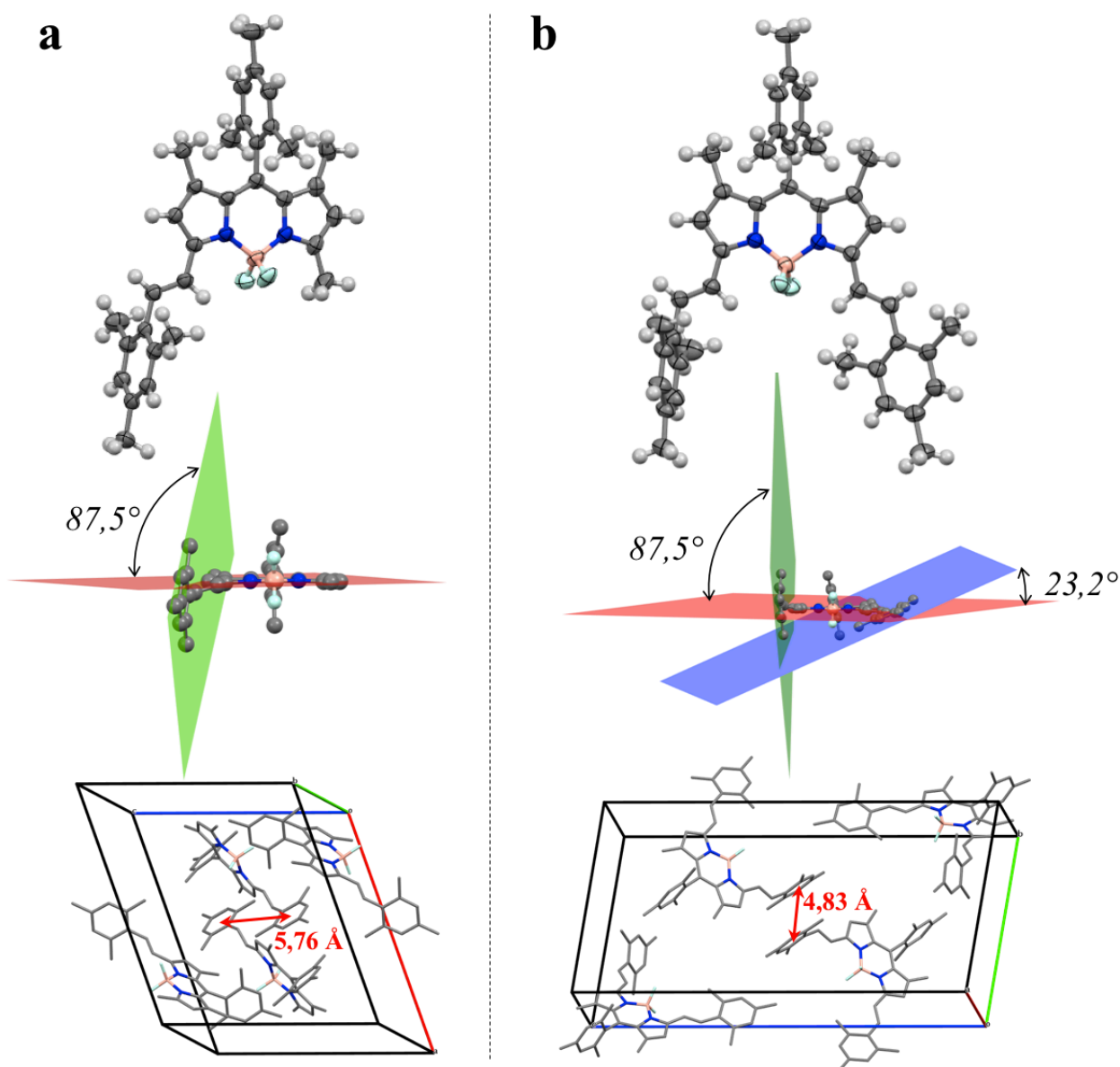


Figure 85 : Structures DRX **a.** du BODIPY **8** – *de haut en bas* : Vue ORTEP ; Angles entre les plans du BODIPY (rouge) et du bras styryle (vert) ; arrangement dans le réseau et distance entre unités. **b.** du BODIPY **9** – *de haut en bas* : Vue ORTEP ; Angles entre les plans du BODIPY (rouge) et les bras styryles (vert et bleu) ; arrangement dans le réseau et distance entre unités.

La méthode de synthèse développée pour le BODIPY **9** peut maintenant être utilisée pour concevoir nos antennes BODIPY–(Porphyrine)₂. Cette stratégie est employée en partant du BODIPY **1'** et en utilisant les porphyrines **7** et **7''** à la place du le mésitaldéhyde (Figure 86). Néanmoins, il y a une différence : nous introduisons deux équivalents de porphyrine au début

de la réaction mais nous n'en rajoutons plus entre chaque cycle. Nous avons en effet constaté la disparition du mésitaldéhyde en fin de cycle pour la synthèse de **8** et **9**, d'où la nécessité d'en ré-introduire à chaque fois. Nous obtenons ainsi l'**Antenne A** et l'**Antenne B**. Un meilleur rendement est constaté lorsque nous avons employé la porphyrine **7''** par rapport à la porphyrine **7** (28 % contre 8 %).

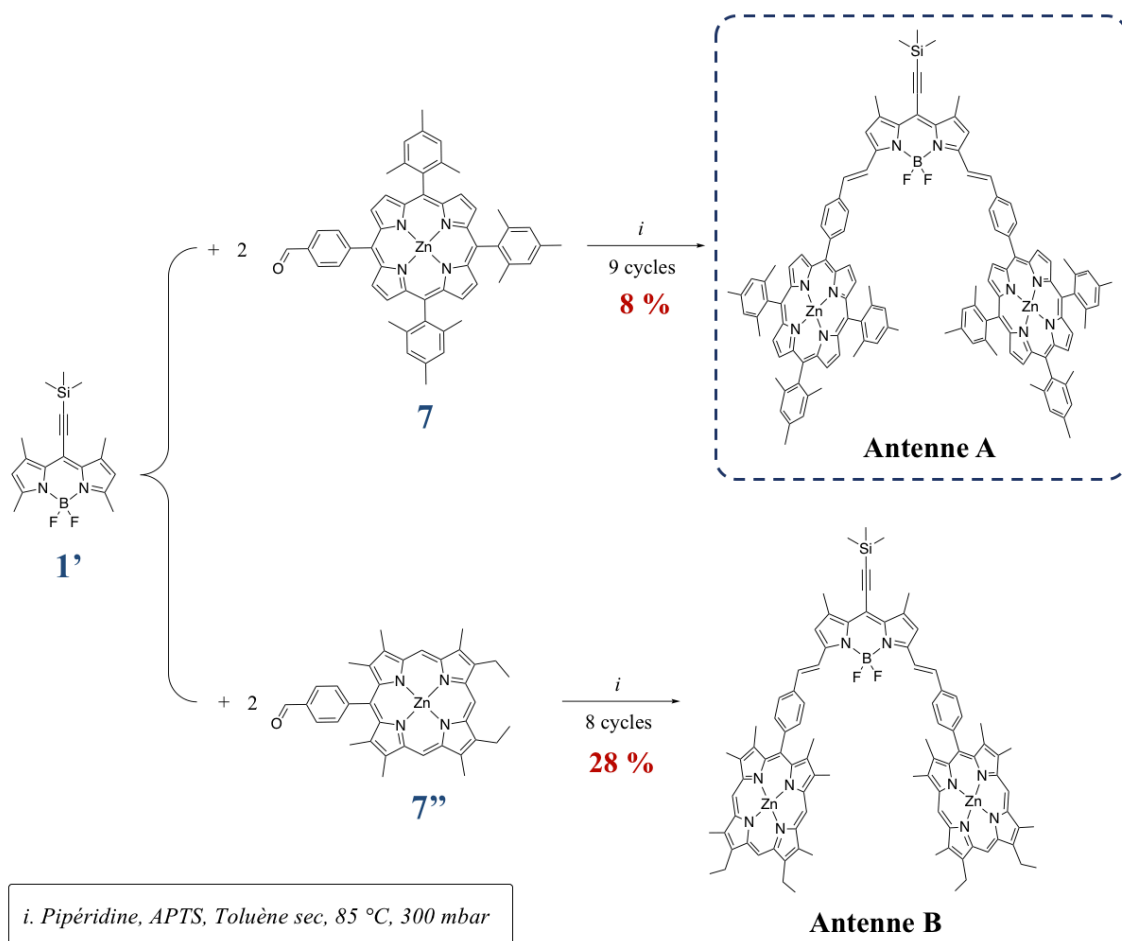


Figure 86 : Schéma de synthèse des **Antennes A** et **B**

Ces produits ont pu être caractérisés, par spectrométrie de masse MALDI-TOF et spectroscopie d'absorption UV-visible (Figure 87). Ils présentent tous les deux dans leur profil d'absorption la bande du BODIPY étendu vers 700 nm, ainsi que l'épaule caractéristique du motif BODIPY **1'** vers 650 nm dû à une transition vers un niveau vibrationnel de plus haute énergie. Nous retrouvons aussi les bandes d'absorption de chaque porphyrine, avec toujours un déplacement hypsochrome pour la porphyrine *meso*-libre.

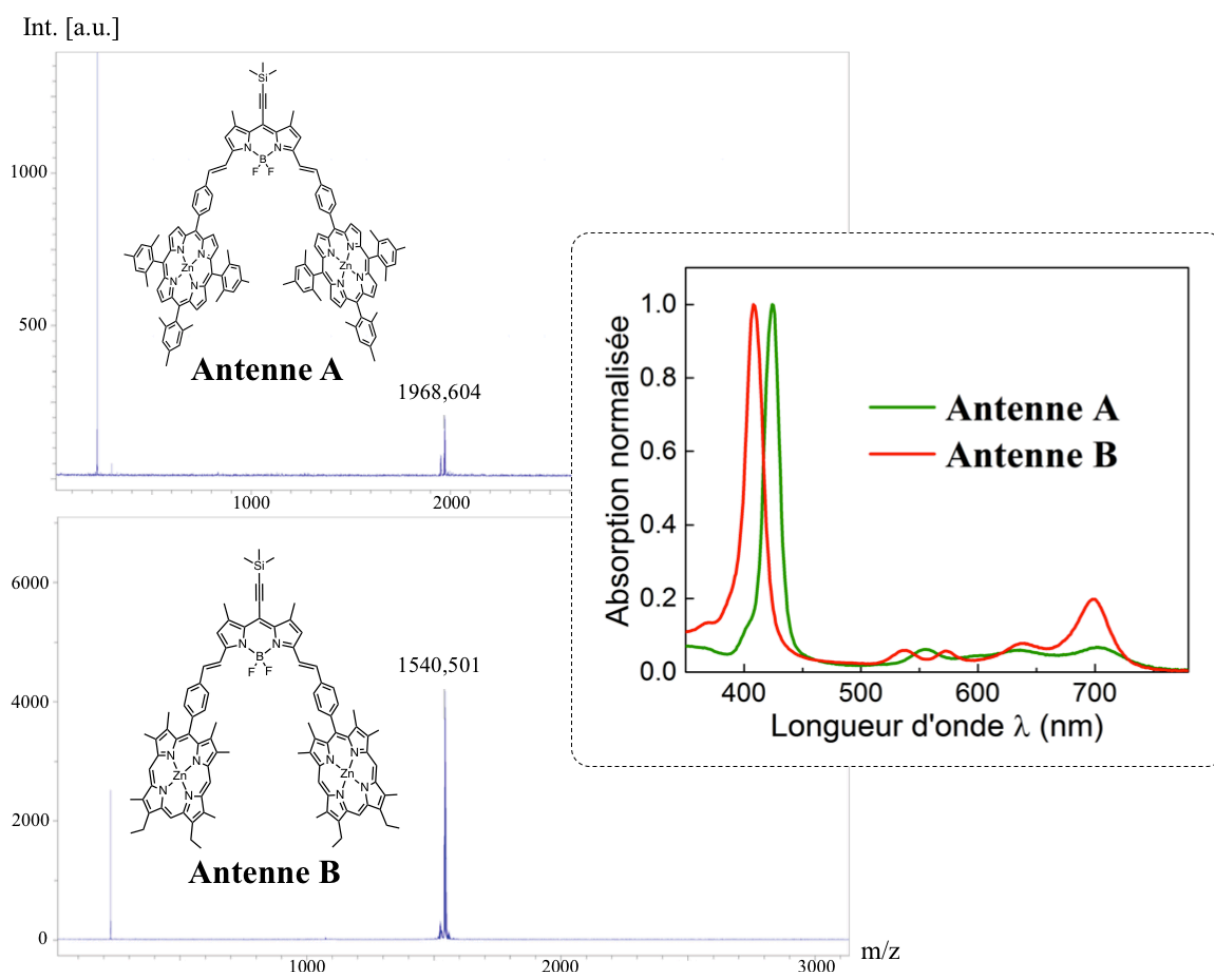


Figure 87 : Spectres de masse MALDI-TOF et d'absorption de l'Antenne A et de l'Antenne B dans le CHCl₃ à 298 K

Malheureusement, l'Antenne B présente une solubilité relativement faible. L'aggrégation en solution provient certainement de fortes interactions π dues à l'absence de groupements encombrants sur le BODIPY 1' et les porphyrines 7''. Comme nous l'avions pressenti, la solubilité de la porphyrine β substituée 7'' est un sérieux problème pour notre application, et le nombre d'étapes pour la synthèse de son précurseur est un autre argument pour continuer à partir d'ici avec la porphyrine 7 uniquement. Par contre, dans l'état actuel, le faible rendement pour obtenir l'Antenne A est aussi problématique sachant que cette étape est cruciale pour notre stratégie d'ajout des porphyrines. Le rendement serait probablement amélioré en activant l'acidité des protons sur les méthyles en α . La présence des iodes en positions 2 et 6 sur le BODIPY 2' devrait appauvrir les liaisons voisines par effet inductif attracteur et ainsi exacerber le caractère labile des atomes d'hydrogène.

Nous avons donc fait réagir le BODIPY **2'** avec la porphyrine **7** (Figure 88). Nous constatons lors des deux premiers cycles la formation rapide des produits mono- et bis-étendus, mais par la suite, plusieurs autres produits apparaissent. Plus la réaction dure, plus le produit final semble se dégrader, la réaction est donc stoppée prématurément. L'**Antenne C** est isolée avec un rendement de 11 % au bout de quatre cycles, la présence des iodes améliore donc l'efficacité de la réaction. Malgré tout nous observons la formation de produits secondaires non observés précédemment.

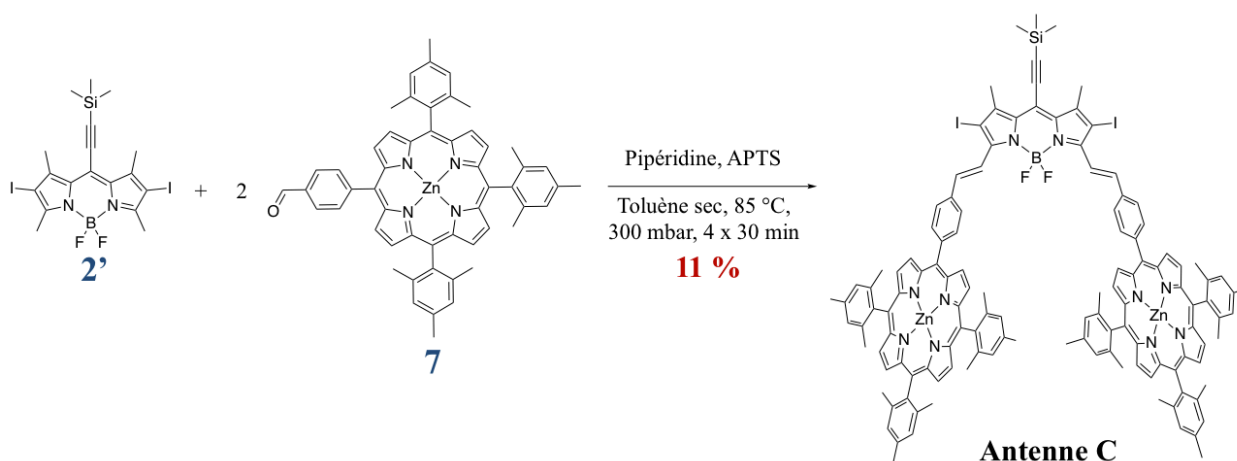


Figure 88 : Schéma de synthèse de l'**Antenne C**

Ces composés possèdent des poids moléculaires élevés et semblent correspondre à une addition de pipéridine sur la fonction alcyne. Le spectre de masse et la structure proposée pour le sous-produit majoritaire isolé sont présentés Figure 89. Gräf *et al.* ont publié en 2013 la synthèse de différents BODIPY étendus et livré une étude mécanistique très intéressante de la condensation de Knoevenagel dans les informations supplémentaires de la publication.⁴⁰ Il y figure d'ailleurs un spectre RMN ^1H , qui n'est pas commenté dans le texte, d'un composé dont la structure a été identifiée comment étant le produit de l'amination par la pipéridine d'un BODIPY *meso*-éthynyle utilisé par cette équipe : nous supposons donc que ce composé a été isolé comme sous-produit lors de tentatives de condensation de Knoevenagel. Ceci étaye notre hypothèse concernant la sous-réaction entre l'alcyne et la pipéridine lors de laquelle les conditions réactionnelles semblent permettre la perte du TMS et l'amination sur l'alcyne. Cette réaction tandem désilylation-amination a déjà été reportée dans la littérature avec des amines primaires ou secondaires ;⁴¹⁻⁴² elle nécessite un alcyne pauvre en électrons. Si la présence des atomes d'iode semble bénéfique pour la réaction entre les groupements méthyles des positions

α et un aldéhyde, elle appauvrit aussi l'alcyne en position *meso* et permet ainsi la réaction parasite d'amination.

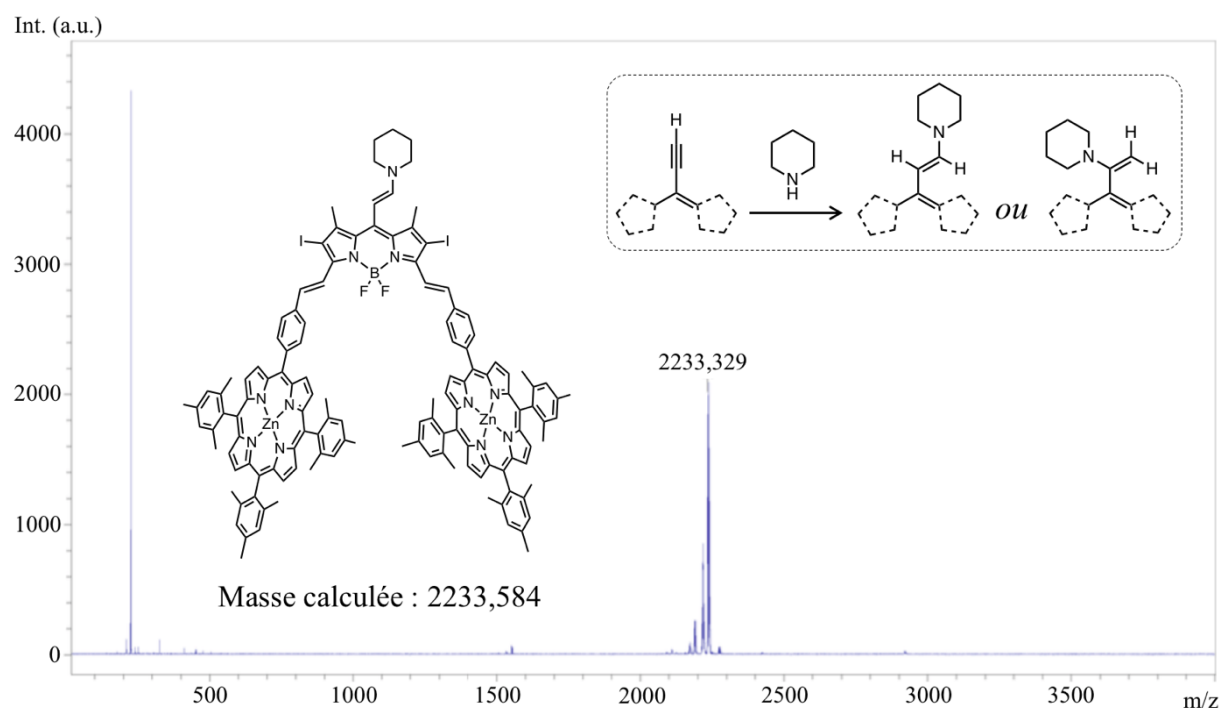


Figure 89 : Spectre de masse MALDI-TOF LRMS du sous-produit observé lors de la synthèse de l'Antenne C

L'instabilité de la molécule face aux conditions expérimentales utilisées lors de cette réaction est rédhibitoire pour l'intégration de ce motif BODIPY éthyne dans de futurs polymères. En effet, ceux-ci doivent être stables, et la dégradation ou transformation de certaines unités BODIPY au sein de sa chaîne polymérique aurait de lourdes conséquences sur les propriétés du matériau final et la reproductibilité des résultats.

Le BODIPY **1** a lui aussi été testé pour la formation d'une antenne avec la porphyrine **7**, mais ni le produit attendu ni le mono-étendu n'ont été observés (Figure 90). L'acidité des protons α de ce BODIPY n'est peut-être pas assez activée pour réagir avec un aldéhyde encombré tel que **7**.

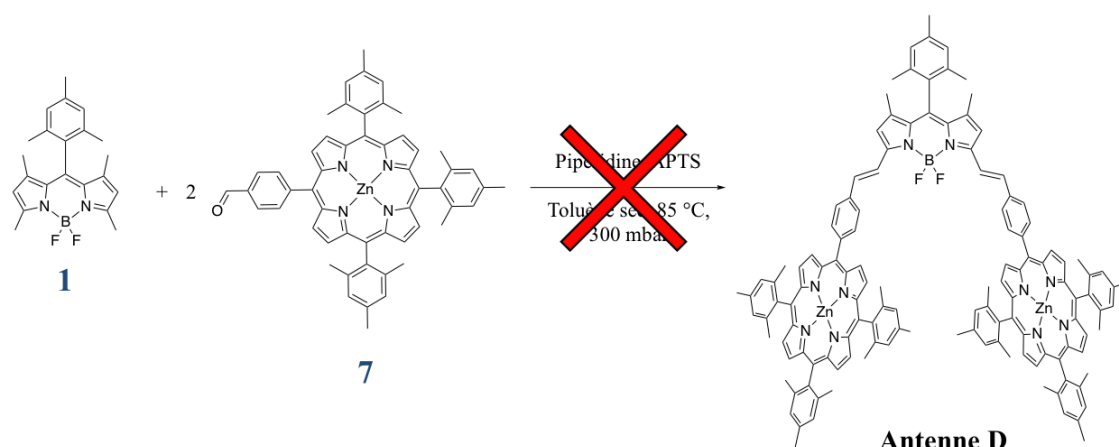


Figure 90 : Schéma de synthèse de l'Antenne D

Nous avons essayé de faire varier les conditions expérimentales en remplaçant l'APTS par l'acide acétique mais aussi en utilisant de nombreuses amines secondaires et tertiaires (Figure 91). Les premières ne peuvent fonctionner que si le mécanisme Hann-Lapworth est valable,⁴³ puisqu'il ne nécessite pas de base nucléophile, par contre pour les secondes, nous pouvons aussi imaginer le mécanisme organo-catalytique.⁴⁴ Malheureusement, aucune de ces conditions ne nous a permis d'obtenir ni même d'observer le composé désiré.

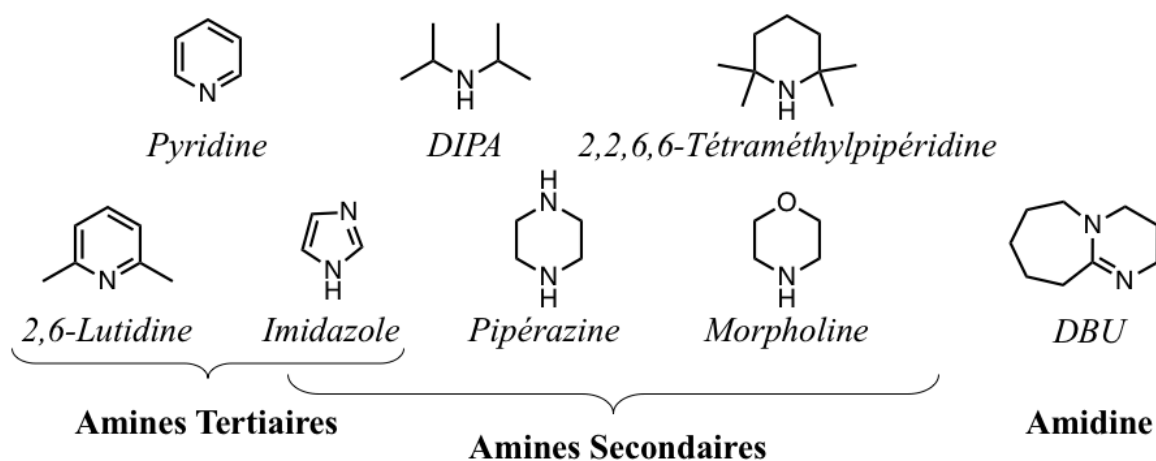


Figure 91 : Amines testées comme alternatives à la pipéridine pour la synthèse de l'Antenne D

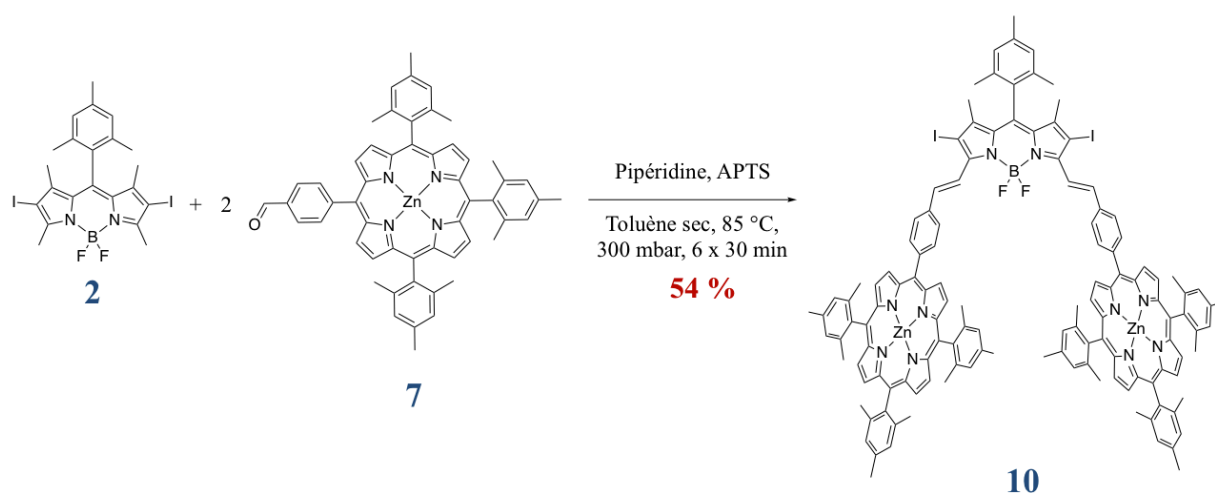


Figure 92 : Schéma de synthèse de l'antenne **10**

Nous avons donc essayé de partir du BODIPY dihalogéné **2** (Figure 92). Cette fois-ci, les atomes d'iode ne devraient pas avoir d'autres effets que de rendre les protons α plus labiles. Après six cycles sur l'évaporateur rotatif, nous avons pu former l'antenne **10** de façon efficace avec un rendement de 54 %, ce qui est bien supérieur à tous les résultats obtenus avec les autres antennes. De plus, nous n'avons pas observé de produit de dégradation ou de sous-produits gênants. L'apport des atomes d'iode est évident dans ce cas-ci, et leur présence n'est pas un problème puisqu'ils permettront une fonctionnalisation *a posteriori*. Cette stratégie d'introduction de groupements attracteurs en positions β est simple à mettre en œuvre, en particulier la substitution avec des atomes d'halogènes, et pourrait servir dans de nombreux cas pour améliorer voir même rendre possible certaines réactions de Knoevenagel.

La RMN ^1H du composé **10** est détaillée Figure 93. Nous identifions les signaux du cœur porphyrinique et du pont phényle entre 8,03 et 8,85 ppm. Les protons des alcènes sont présents comme deux doublets à 8,09 et 8,55 ppm et possèdent des constantes de couplage 3J autour de 16,5 Hz caractéristiques d'une configuration E. La zone des protons aliphatiques (groupements méthyle) est cohérente avec la structure symétrique de l'antenne bis-porphyrine. En comparaison au BODIPY non-étendu, il n'y a plus qu'un seul singulet (1,60 ppm) correspondant aux deux méthyles qui restent sur le BODIPY.

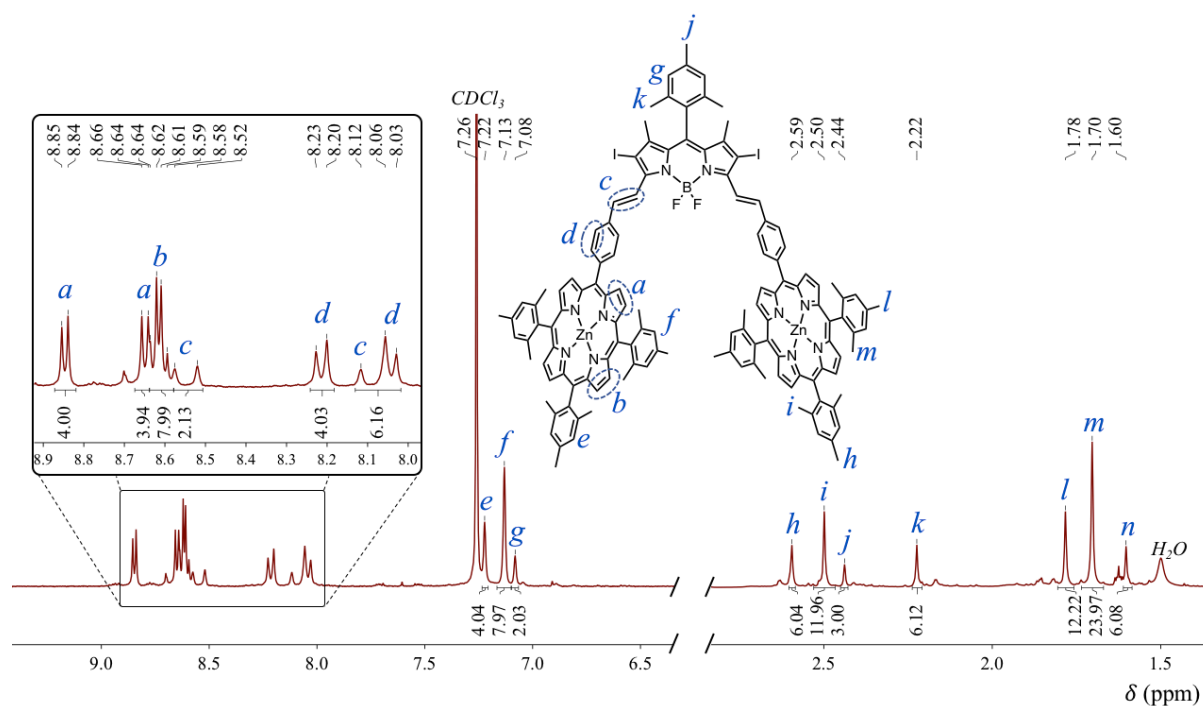


Figure 93 : Spectre RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) de l'antenne **10**

Nous souhaitons également préparer un modèle plus proche d'un polymère de BODIPY qui serait fonctionnalisé par des groupements alcynes. L'insertion préalable des atomes d'halogène en positions β permettrait non seulement d'améliorer grandement l'efficacité de l'étape d'ajout des porphyrines mais offre aussi la possibilité d'introduire d'autres fonctions par couplage de Sonogashira. Nous obtenons ainsi le composé **11** par réaction de l'antenne **10** avec le triméthylsilylacétylène (Figure 94). Les conditions expérimentales employées permettent d'atteindre un excellent rendement de 85 % pour ce double couplage.

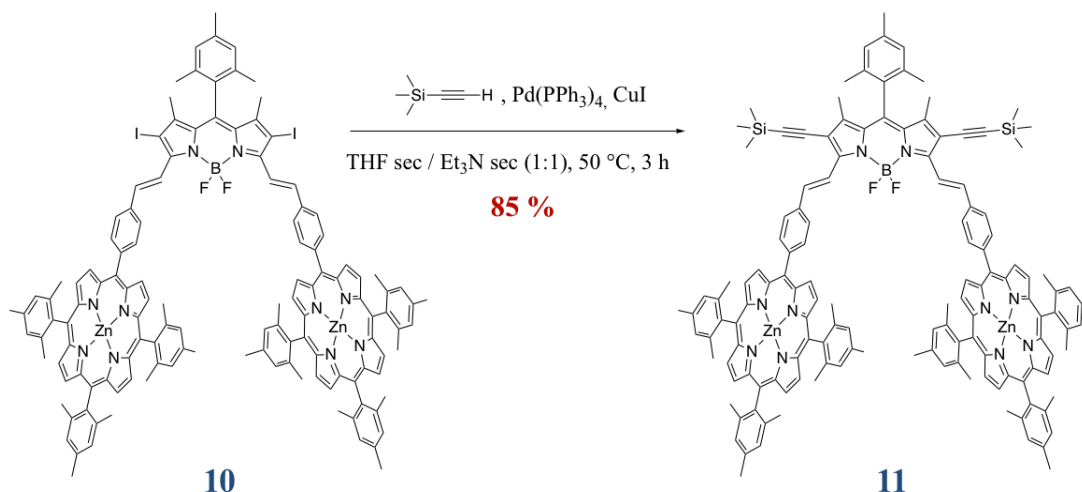


Figure 94 : Schéma de synthèse de l'antenne **11**

Afin de comparer cette antenne **11** au BODIPY non étendu analogue, le composé **12** est obtenu de la même façon depuis le BODIPY **2** (Figure 95). Nous avons remarqué que l'ajout rapide du TMS-acétylène directement dans le mélange réactionnel préalablement chauffé était favorable pour obtenir de très bons rendements. Pour cela, nous plongeons une longue aiguille directement au fond du ballon *via* laquelle nous ajoutons le réactif en une portion.

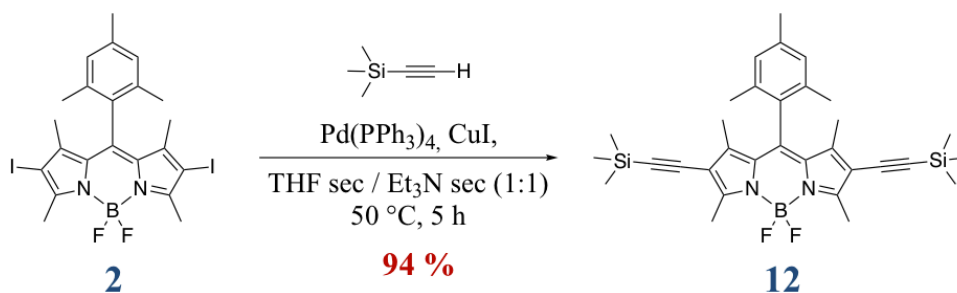


Figure 95 : Schéma de synthèse du BODIPY **12**

L'ajout des alcynes pour former le BODIPY **12** déplace l'absorption de 53 nm vers le rouge en comparaison du noyau BODIPY **1** (Figure 96). En regardant plus en détail l'absorption de l'antenne **11** (à droite, en vert), nous constatons que nous retrouvons bien la signature de l'absorption de la porphyrine avec les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ correspondant à la bande de Soret et les bandes Q. Ce profil est superposable à celui du monomère porphyrine **7**, indiquant que les propriétés électroniques des porphyrines intégrées dans l'antenne **11** ne sont pas modifiées, et

que ces unités ne sont donc probablement pas conjuguées avec le reste du système. Nous retrouvons comme prévu l'absorption du BODIPY bis-étendu à 670 nm qui permet maintenant à l'antenne de couvrir la zone du NIR. Cette bande subit un déplacement bathochrome de 64 nm par rapport au BODIPY étendu mais β -libre **9** (avec un maximum d'absorption à 606 nm). Cette observation est cohérente avec l'ajout des éthynyles directement conjugués avec le reste du système π , comme nous l'avons vu en passant de **1** à **12**.

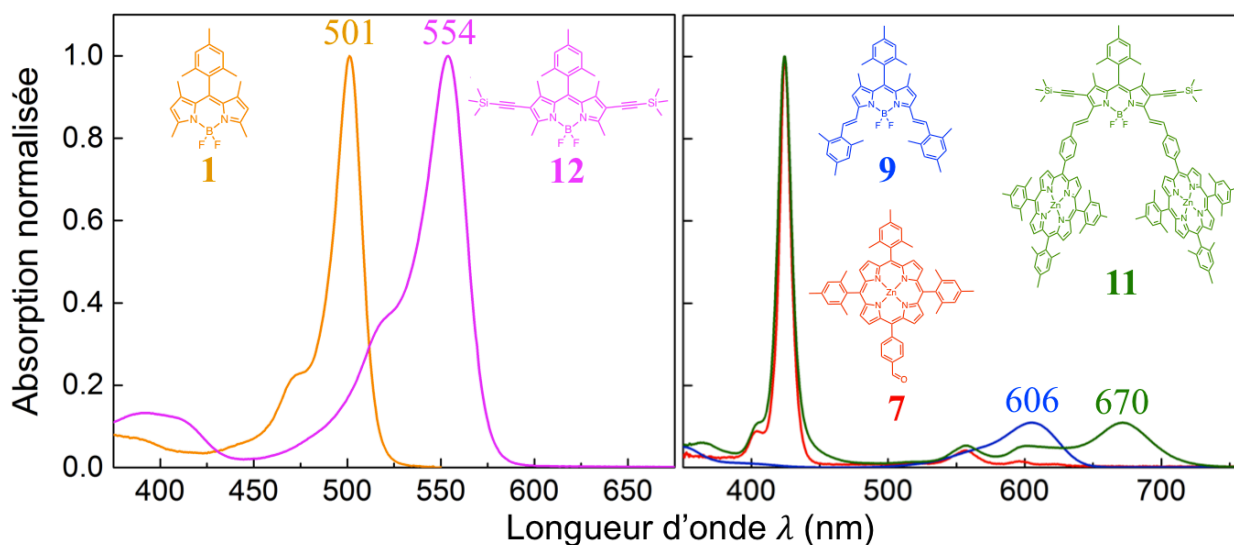


Figure 96 : Spectres d'absorption des BODIPY **1** et **12** et des composés **7**, **9** et **11** dans le 2-MeTHF à 298 K

Des études DFT et TD-DFT peuvent nous donner quelques informations sur la géométrie et sur la nature des transitions observées sur le spectre d'absorption de l'antenne **11** (Figure 97). Les angles dièdres entre les phényles et les porphyrines de $65,9^\circ$ et $64,1^\circ$ sont défavorables pour la conjugaison entre les unités, ce qui explique la superposition entre les spectres d'absorption des porphyrines avant et après le greffage sur le BODIPY. Nous pouvons aussi noter que les porphyrines semblent s'agencer de façon parallèle les unes par rapport aux autres pour minimiser la gêne stérique et favoriser les interactions. Le spectre d'absorption calculé correspond plutôt bien à celui obtenu expérimentalement (Figure 97a). En particulier, il nous permet de confirmer les origines de la transition électronique de plus basse énergie observée sur le spectre d'absorption et qui correspond presque intégralement à un passage HOMO \rightarrow LUMO. Ces orbitales moléculaires frontières sont en grande majorité localisées sur le BODIPY (Figure 97b). En particulier, la densité électronique du niveau LUMO est

concentrée à 86,6 % sur l'unité BODIPY. Cette transition possède donc une caractéristique de transfert de charge.

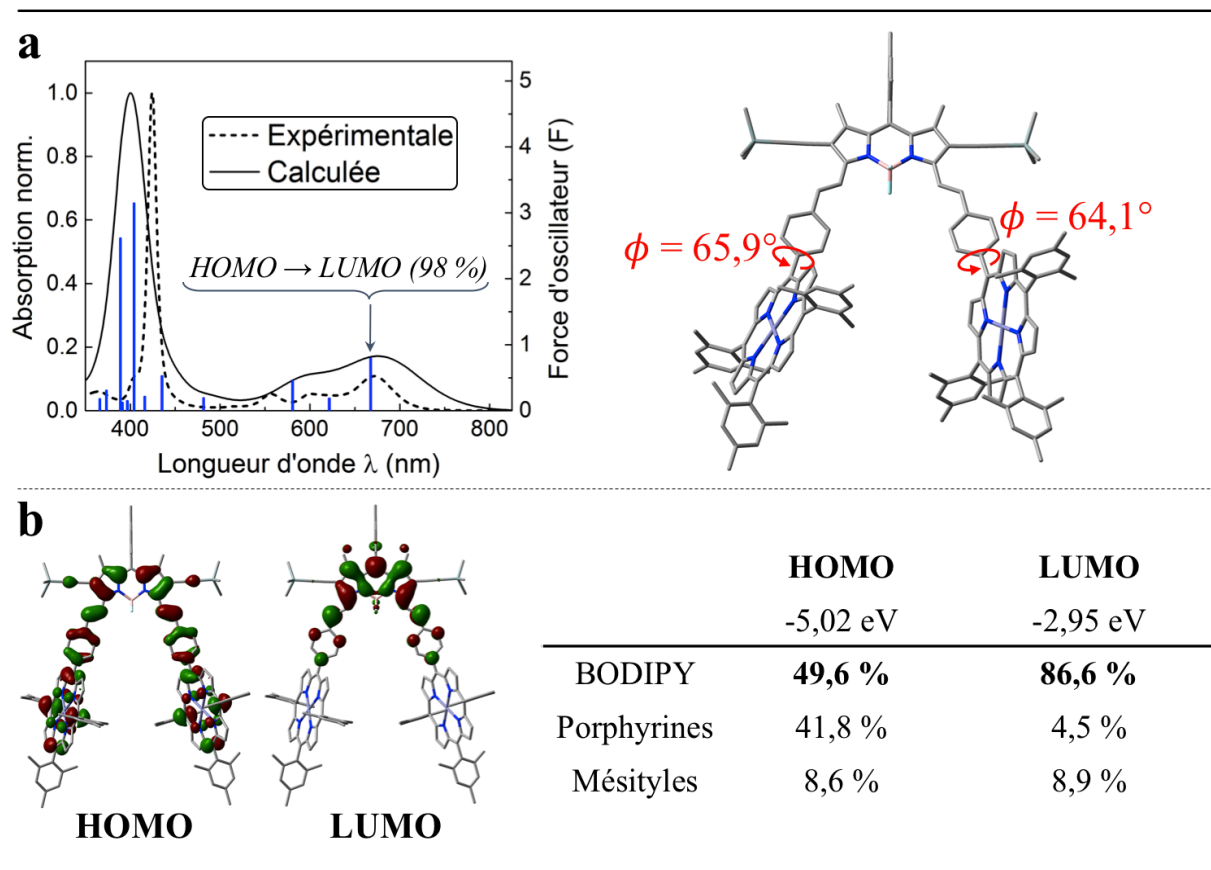


Figure 97 : **a**. Structure optimisée par calcul DFT de **11** et angles dièdres, spectres d'absorption de **11** expérimental dans le 2-MeTHF à 298 K et calculé par TD-DFT, les barres d'oscillateur ont une épaisseur arbitrairement fixée à 2000 cm^{-1} ; **b**. Représentation des orbitales moléculaires frontières calculées et distribution de celles-ci sur les différents fragments de **11**.

Après avoir obtenu **11**, nous voulions vérifier si notre concept d'antenne fonctionnait : est-il possible d'absorber la lumière avec les porphyrines et de transmettre l'énergie d'excitation aux BODIPY ? En prenant en compte les petits déplacements de Stoke des porphyrines, nous imaginons que son spectre d'émission sera recouvert par l'absorption du BODIPY étendu. Nous constatons en effet sur la Figure 98a la superposition efficace entre les spectres, et pour une meilleure visualisation de la bande correspondant à l'absorption de l'unité BODIPY au sein de l'antenne, nous avons prolongé cette bande (ligne en tirets) en nous basant sur le profil d'absorption du composé **9**. Le paramètre d'intégrale J nécessaire pour un transfert

d'énergie efficace par Förster semble donc rempli et nous nous attendons alors à ce que la porphyrine soit le donneur d'énergie et le BODIPY l'accepteur.

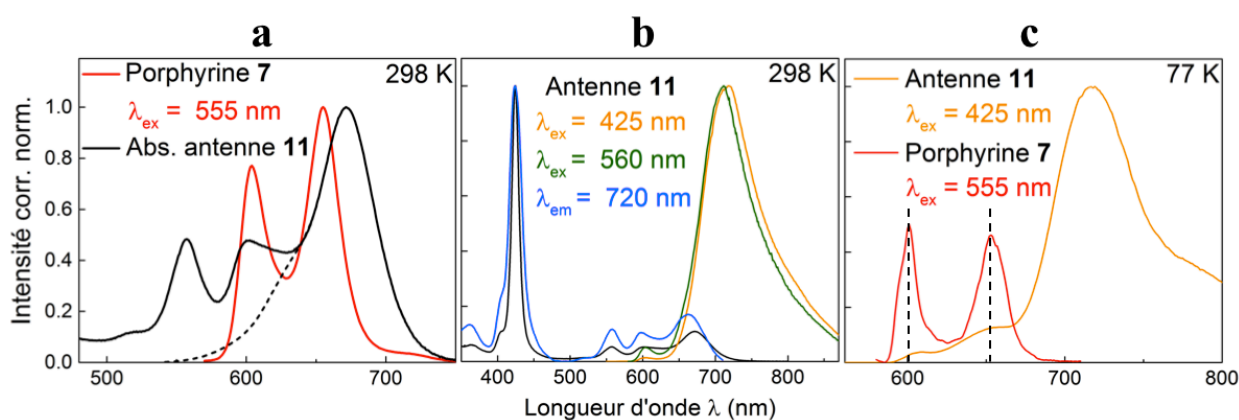


Figure 98 : **a**. Spectres d'émission de la porphyrine **7** et d'absorption de l'antenne **11** dans le 2-MeTHF à 298 K ; **b**. Spectres d'absorption, d'émission (à des λ_{ex} différentes) et d'excitation de **11** dans le 2-MeTHF à 298 K ; **c**. Spectres d'émission de **11** et **7** dans le 2-MeTHF à 77 K.

Nous avons mesuré les propriétés de luminescence de cette antenne **11** à 298 et 77 K (Figure 98b-c). L'excitation de la porphyrine, que ce soit dans le maximum de la bande de Soret (425 nm) où celle-ci absorbe énormément en comparaison du BODIPY, ou dans la première bande Q (560 nm), résulte en l'émission de photons selon un profil quasi identique (Figure 98b). Nous remarquons un faible signal vers 600 nm qui semble en partie recouvert. L'étude à 77 K (Figure 98c) permet l'affinement des bandes, laissant apparaître une seconde faible bande d'émission à 650 nm. Par comparaison avec la fluorescence de la porphyrine seule, nous constatons que les positions des émissions concordent parfaitement, nous pouvons donc attribuer ces deux bandes au fluorophore porphyrine. Le spectre d'émission de l'antenne comporte aussi surtout une bande intense à 710 nm, qui correspond sans aucun doute à la fluorescence du BODIPY. Il est très intéressant de constater que l'excitation sélective de la porphyrine mène à la fluorescence intense du BODIPY. L'acquisition du spectre d'excitation (courbe bleue) lorsque l'on fixe la longueur d'onde d'émission à 720 nm, là où seul le BODIPY va émettre, résulte d'un profil très proche à l'absorption de l'antenne. Nous y retrouvons les attributs de la porphyrine et des proportions en intensité qui sont conservées. Ceci constitue une réelle preuve de la communication qui existe au sein de notre système, en effet, lorsque la porphyrine absorbe de la lumière, le BODIPY va émettre, et cette émission est dépendante de l'intensité d'absorption de la porphyrine. Ces deux éléments valident ainsi notre concept d'antenne où l'énergie d'excitation va converger vers l'unité centrale BODIPY.

Ces structures [BODIPY bleu–bisporphyrines] sont tout à fait originales de part leur stratégie de synthèse, la proximité entre les chromophores et la rigidité du squelette en comparaison des rares exemples présents dans la littérature.⁴⁵ Maintenant que nous avons la preuve du fonctionnement de notre système, nous pouvons proposer un moyen d'incorporer ces antennes à des polymères.

2.4. Synthèse d'Oligomères et Polymères

Modèles

La polymérisation directe des monomères antennes semble assez irréaliste à la vue de leur taille très conséquente, et il serait très peu probable d'obtenir des polymères assez longs et solubles pour former des films avec une morphologie adaptée pour les BHJ. La stratégie la plus favorable, selon nous, est de tout d'abord obtenir un polymère relativement simple qui possède ces caractéristiques puis d'ajouter par la suite les porphyrines afin de former le système d'antenne (Figure 99). Nous serions alors probablement en présence d'une structure aléatoire comprenant un mélange de motifs BODIPY simple (BODIPY « rouge »), mono-étendu (BODIPY « vert ») et bis-étendu (BODIPY « bleu »). La cible finale serait comparable à un polymère statistique intégrant trois monomères distincts en proportions différentes, formant un ensemble très favorable à l'absorption de photons sur une large gamme spectrale.

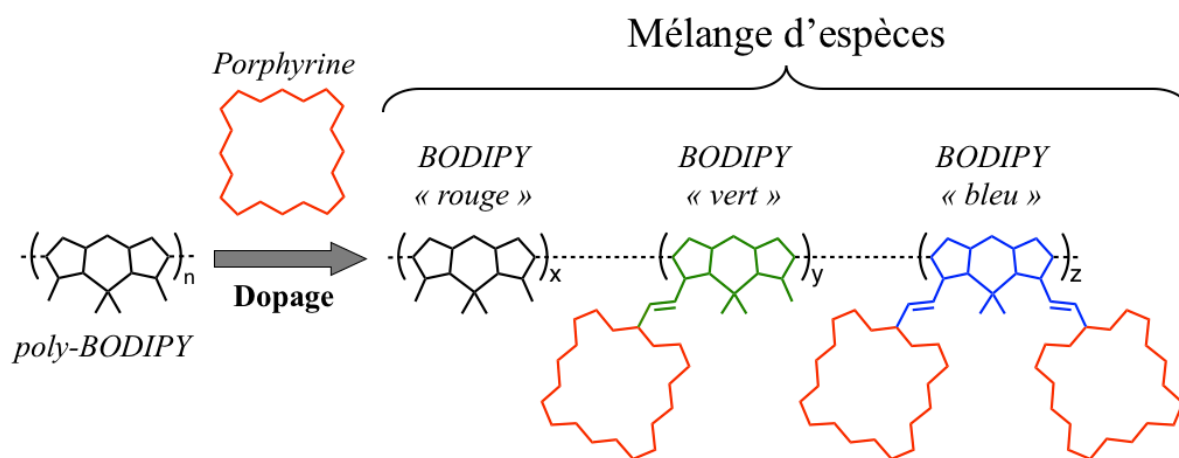


Figure 99 : Stratégie de synthèse d'un polymère enrichi en porphyrines

Précédemment, nous avons pu ajouter deux porphyrines sur un BODIPY simple mais, est-il possible de greffer les porphyrines *post*-polymérisation ? Nous avons vu que cette réaction de condensation était défavorisée si les positions méthyles n'étaient pas assez acides, et à ceci pourrait s'ajouter l'effet de gêne stérique occasionnée par la chaîne polymérique. Dans un premier temps nous allons développer un modèle simple de poly-BODIPY. Nous avons commencé par la synthèse du trimère **14**. Il est obtenu par couplage de Sonogashira entre le BODIPY mono-iodé **3** et le BODIPY **13**, obtenu après déprotection des alcynes du BODIPY **12** (Figure 100).

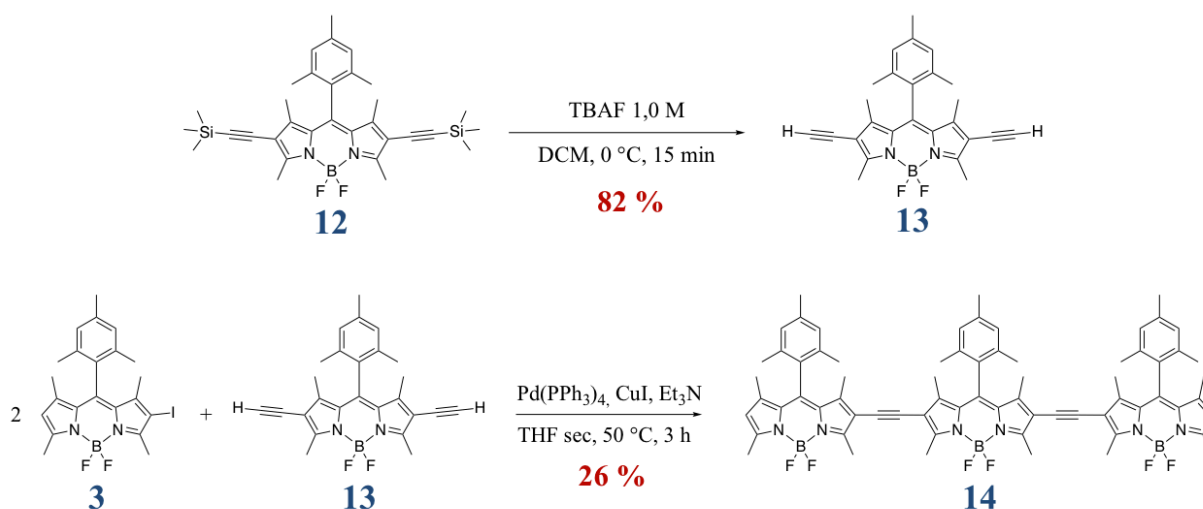


Figure 100 : Schéma de synthèse des composés **13** et **14**

L'ajout du TBAF pour obtenir **13** doit impérativement être effectué à froid (0 °C), et la réaction doit être stoppée au bout de quelques minutes seulement. Les essais à température ambiante ont mené à une dégradation rapide du produit en solution. La perte des TMS est rapidement vérifiée par RMN ^1H (Figure 101). Le singulet correspondant aux 18 protons des deux fonctions TMS initialement présent à 0,21 ppm pour le composé **12** est absent du spectre du composé **13**. A la place, nous constatons la présence d'un singulet intégrant pour 2 protons à 3,32 ppm, caractéristique de la résonance de protons d'alcynes vrais.

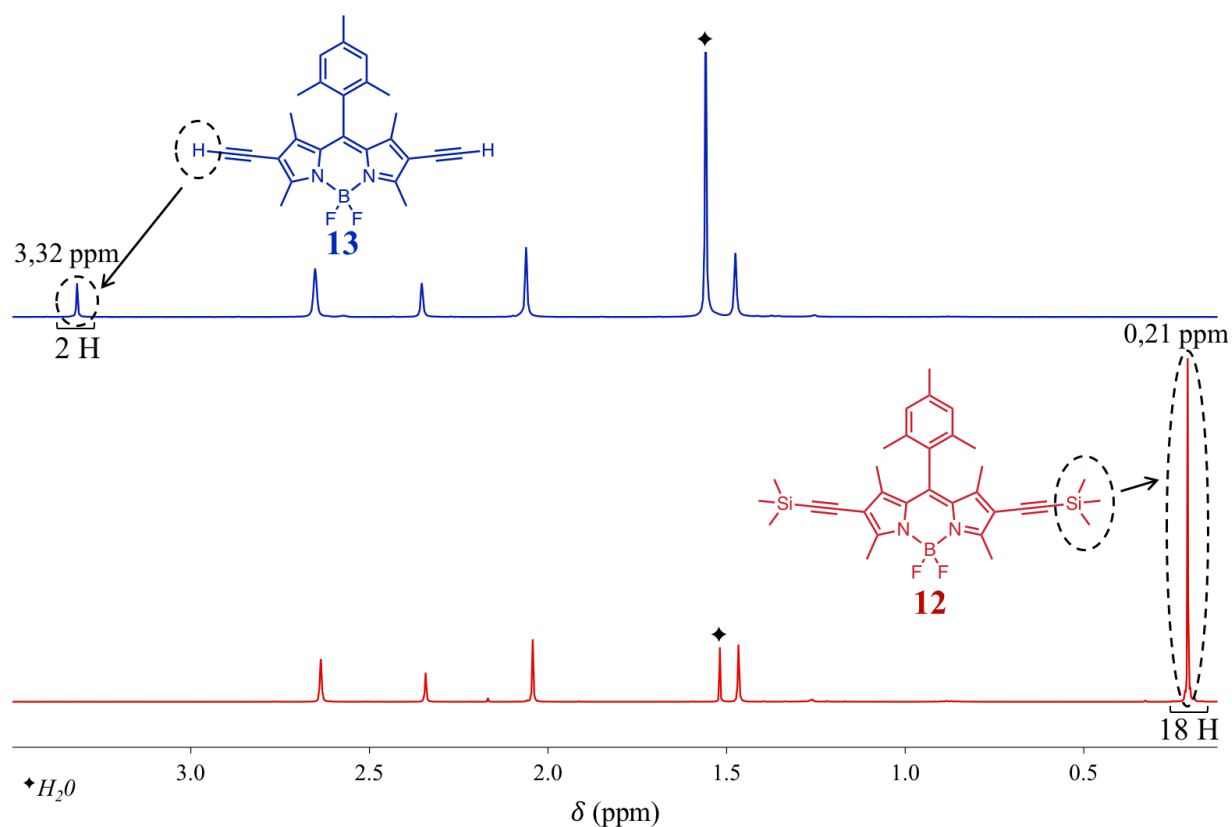


Figure 101 : Spectres RMN ^1H des BODIPY **12** (rouge, CDCl_3 , 500 MHz) et **13** (bleu, CDCl_3 , 300 MHz)

Le trimère de BODIPY **14** présente un déplacement vers le rouge de 83 nm par rapport au BODIPY **13** de départ et surtout un élargissement de la bande d'absorption correspondant à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ (Figure 102a). En réalité, ceci est dû à la présence de plusieurs espèces BODIPY dans la molécule : les deux BODIPY périphériques (équivalents) et le BODIPY central. Le profil d'absorption final provient de la contribution de chacun d'entre eux. Par contre, le comportement en émission et en excitation semble différent (Figure 102b). En effet, lorsque nous excitons à deux longueurs d'ondes différentes (500 et 560 nm), nous obtenons à chaque fois le même profil pour le spectre d'émission. Celui-ci ne respecte d'ailleurs pas le principe de l'image miroir, basé sur les lois de Franck-Condon et Kasha, en apparaissant comme significativement plus étroit que l'absorption. A l'inverse, le spectre d'excitation lorsque que nous observons dans la zone des transitions de plus petites énergies d'émission (710 nm) permet de retrouver un profil identique à celui de l'absorption. Ces deux éléments tendent à prouver que l'émission provient seulement du fluorophore qui possède les transitions de plus faibles énergies, soit le BODIPY central qui est le plus étendu, et qu'il existe une excellente

communication au sein du système. Ainsi, peu importe l'entité excitée suite à l'absorption d'un photon, l'énergie sera transférée vers l'émetteur de fluorescence central.

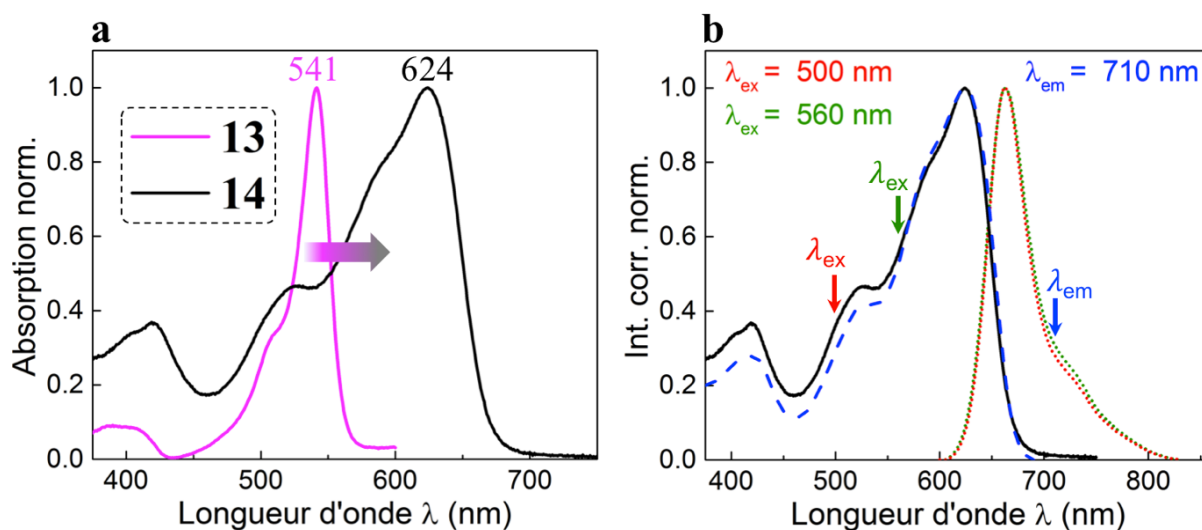


Figure 102 : **a.** Spectres d'absorption des composés **13** et **14** à 298 K dans le 2-MeTHF ; **b.** Spectres d'absorption (ligne solide), d'émission (lignes pointillées) à deux λ_{ex} différentes et d'excitation (ligne tiretée) à 298 K dans le 2-MeTHF

Nous avons ensuite ajouté les porphyrines sur le trimère **14**, selon les conditions décrites précédemment pour la condensation de Knoevenagel avec les différentes antennes (Figure 103). Nous avons utilisé six équivalents de porphyrine **7**, correspondant aux six méthyles en position α disponibles sur **14** qui pourraient réagir. Nous observons directement par CCM l'apparition d'un produit vert foncé, tandis que le réactif de départ est bleu. La réaction est stoppée après sept cycles lorsque nous ne constatons plus aucune évolution apparente dans l'avancement de la réaction par CCM. Nous pouvons séparer le trimère **14** de départ restant pour n'isoler que le produit **15** correspondant à l'ajout de porphyrines.

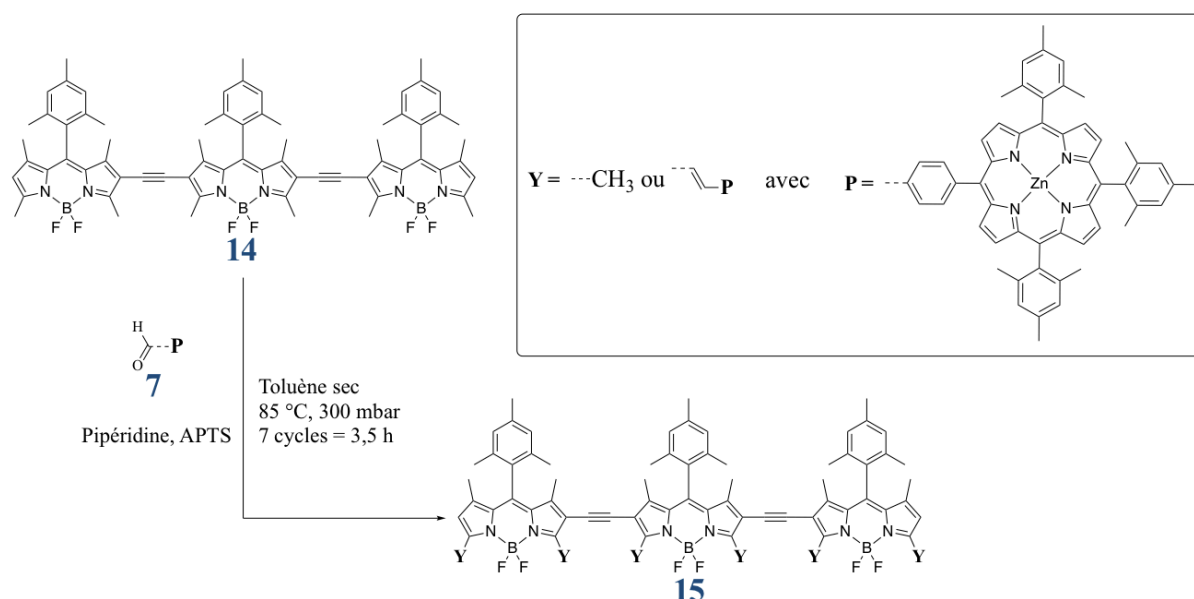


Figure 103 : Schéma de synthèse du composé **15**

Les porphyrines peuvent s'additionner sur six méthyles différents, le composé **15** est donc un mélange de produits. Il y en a plusieurs possibles et il est assez difficile de déterminer combien de porphyrines ont été ajoutées. Malgré tout, ce mélange représente un bon modèle de comparaison avec de futurs polymères.

L'analyse par spectrométrie de masse du mélange permet, notamment, d'identifier la présence de trois composés (Figure 104). Nous retrouvons majoritairement le trimère avec un adduit d'une porphyrine à $1955,853 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, mais nous identifions aussi les signaux correspondant à l'ajout de deux et même trois porphyrines, respectivement à $2770,057 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $3581,987 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il est utile de préciser que l'absence d'autres adduits ne veut pas forcément dire que ces composés ne se forment pas du tout, mais peut être juste que ces produits de masses plus élevées s'ionisent moins facilement.

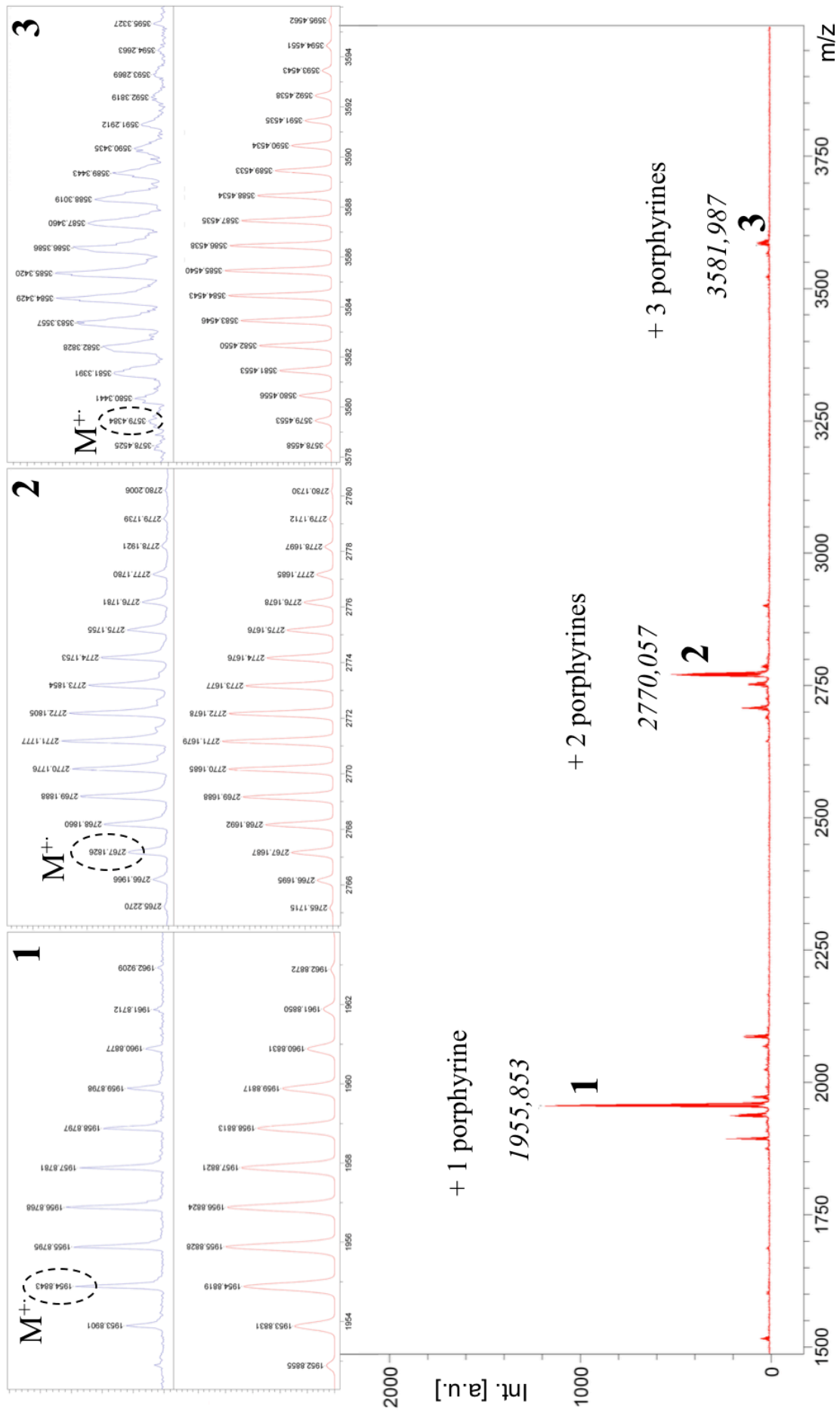


Figure 104 : Spectre de masse MALDI-TOF du mélange de trimères 15

Le spectre d'absorption du composé **15** (Figure 105) comporte la bande d'absorption des BODIPY « nus » présents dans **14**, qui a subi un déplacement de 35 nm, ainsi que les attributs du spectre de la porphyrine métallée : la bande de Soret et les deux bandes Q. Il apparaît une nouvelle bande après 700 nm qui correspond au BODIPY étendu. En regard des expériences MALDI-TOF précédentes, et bien qu'elles ne soient pas quantitatives, il y a *a priori* une grande proportion en espèce mono-fonctionnalisée dans le mélange de produit. De plus, nous supposons que pour des raisons d'encombrement stérique, s'il devait y avoir un second, voire un troisième ajout sur le même trimère de BODIPY, celui-ci s'effectuerait de préférence sur un méthyle éloigné des positions ayant déjà réagi. La nouvelle transition de basse énergie observée sur le spectre de **15** serait donc un mélange de BODIPY étendus, et majoritairement attribuée à l'espèce BODIPY mono-styryle.

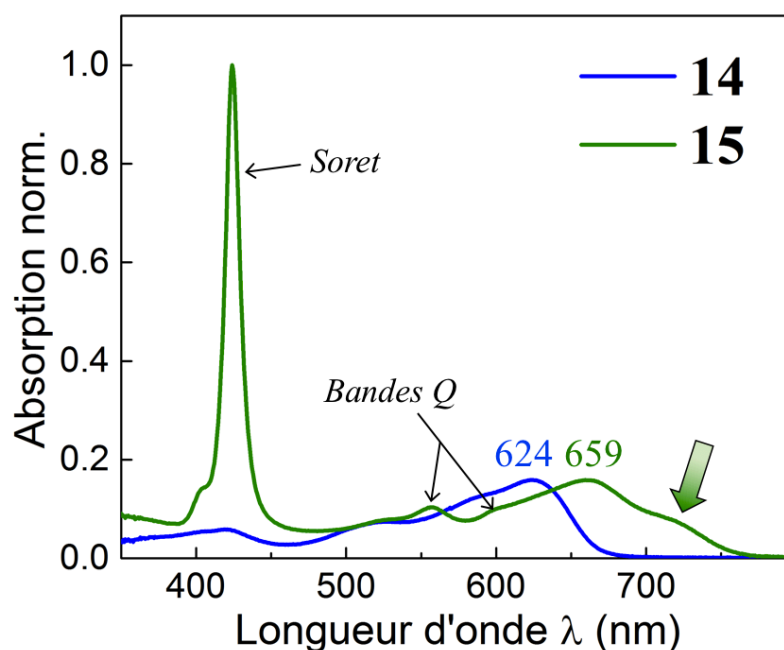


Figure 105 : Spectres d'absorption des composés **14** et **15** dans le 2-MeTHF à 298 K

Ainsi, nous avons confirmé qu'il était possible d'ajouter des porphyrines sur un oligomère court de BODIPY. Nous avons ensuite appliqué ce concept synthétique à un modèle polymérique simple : un poly(BODIPY) pour lequel les unités sont liées par des ponts éthylnyles. Ce squelette a déjà été décrit dans la littérature pour des applications en imagerie médicale,^{34,46-47} en tant que capteurs,⁴⁸ ou en opto-électronique organique.⁴⁹⁻⁵⁰ Ainsi, nous obtenons le polymère **P1** à partir des BODIPY **2** et **13** préalablement synthétisés (Figure 106). L'ajout du BODIPY éthylnyle **13** doit être effectué au goutte à goutte très lent, à chaud, et après

l'introduction de tous les autres réactifs afin d'éviter de former le produit de l'homocouplage de Gläser (BODIPY–≡≡–BODIPY) au sein de la chaîne polymérique.

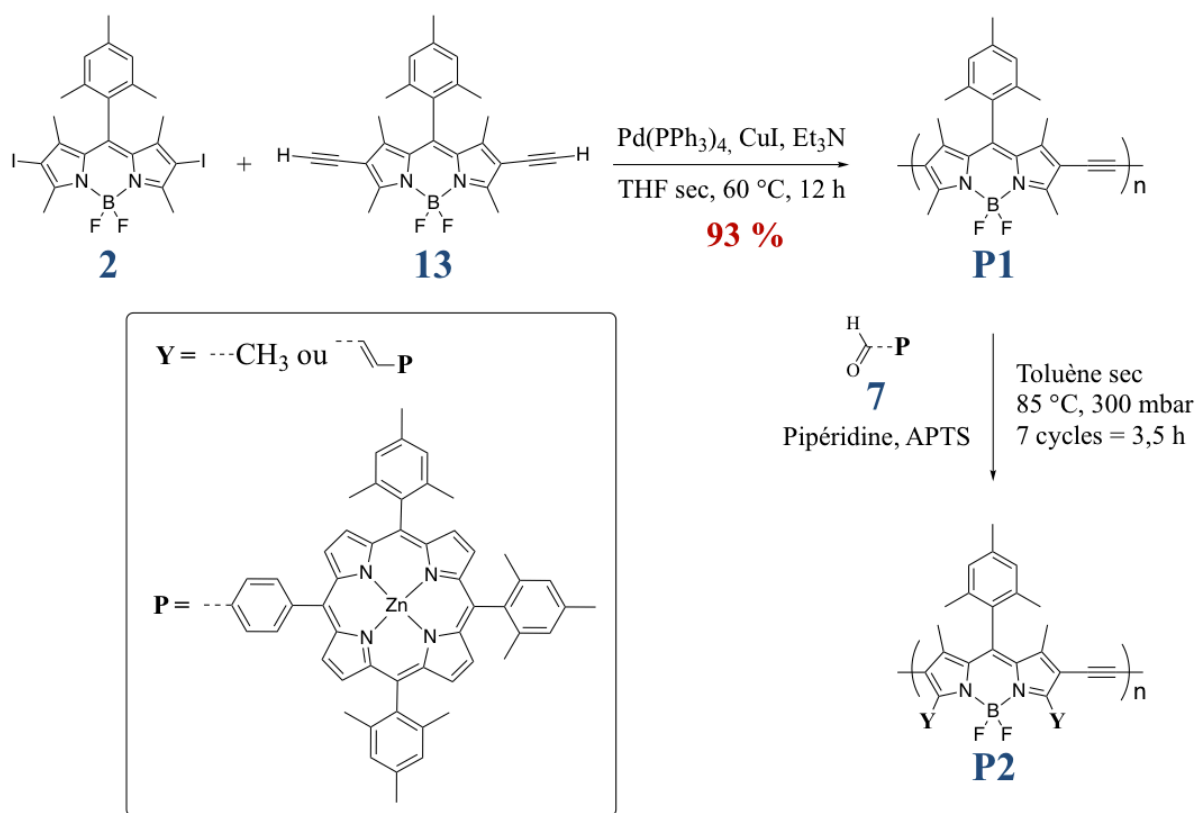
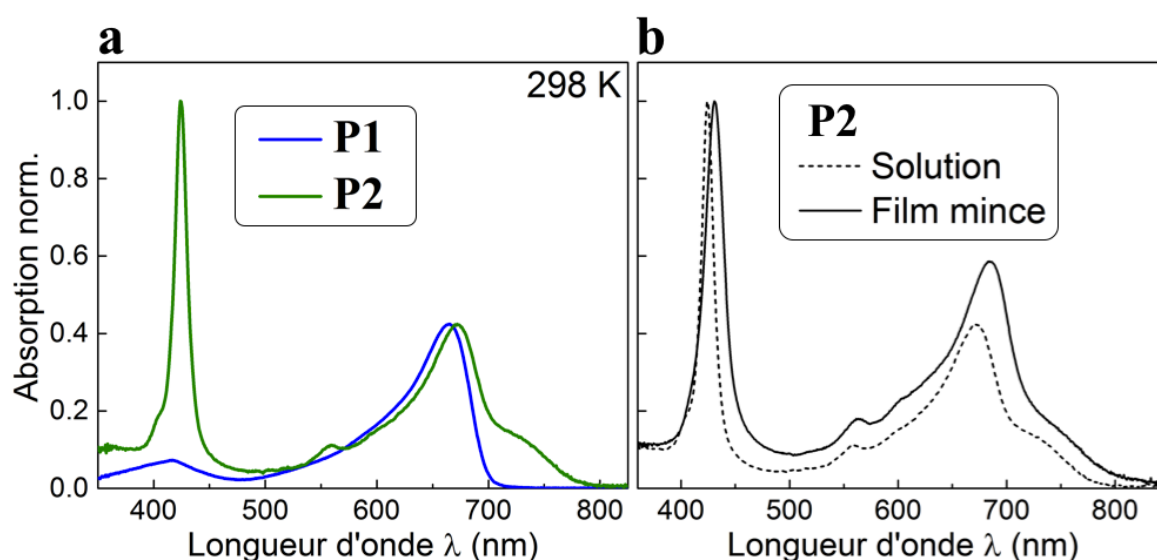


Figure 106 : Schéma de synthèse des polymères **P1** et **P2**

Le polymère **P1** obtenu possède une couleur bleu nuit ainsi qu'un M_n de 7,0 kDa, un M_w de 12,9 kDa et un indice de polydispersité (PDI) de 1,85. Ces caractéristiques sont cohérentes avec les données présentes dans les publications citées ci-avant. Ce polymère, qui semble quand même relativement court si nous nous basons sur les résultats de GPC, est soluble dans les solvants usuels tels que le DCM ou le CHCl_3 et dans le THF après quelques secondes d'agitation et/ou de chauffage léger. Après le dopage en porphyrines de **P1**, nous obtenons le polymère vert foncé **P2** (Figure 106). Il est utile de préciser que nous notons en fin de réaction la disparition complète du polymère de départ, ce qui signifie que toutes les chaînes de BODIPY simples ont au moins réagi une fois avec une porphyrine.

Les spectres d'absorption du passage **P1** \rightarrow **P2** (Figure 108a) suivent la même évolution que celle observée pour les trimères modèles **13** \rightarrow **14**. La grande différence provient de l'intensité relative entre la bande correspondant au BODIPY non étendu, et la bande de Soret des porphyrines ajoutées. En effet, nous avons constaté que l'ajout d'au minimum une

porphyrine dans le cas de **15** menait à un rapport d'intensité des bandes d'absorption de Soret / BODIPY de 6,3. Pour le polymère **P2**, ce rapport est de 2,2 seulement, démontrant qu'il y a probablement moins d'une porphyrine ajoutée pour trois unités BODIPY. Notre première hypothèse serait que les substitutions multiples par les porphyrines mèneraient à des produits de moins en moins solubles, qui pourraient même finalement devenir totalement insolubles et être ainsi éliminés durant la purification. La seconde viendrait de l'encombrement stérique induit par la taille de la chaîne BODIPY et surtout de la proximité entre les unités BODIPY dans le polymère qui empêcherait d'ajouter plus de porphyrines. La Figure 108b présente l'absorption de **P2** en solution et à l'état solide (film mince). Nous constatons l'élargissement des bandes et un léger déplacement bathochrome, tous deux typiques d'une interaction de type π -stacking à l'état solide.



Après purification, nous constatons la présence d'un produit formé pendant la réaction. Celui-ci semble très polaire bien qu'il soit possible de le faire migrer sur silice en utilisant un mélange de dichlorométhane avec 5 % de méthanol. Nous avons ainsi pu l'isoler et le caractériser en spectrométrie de masse MALDI-TOF (Figure 108). Nous trouvons une masse mono-isotopique de 898,3810 g.mol⁻¹. Nous avons envisagé la réaction entre la porphyrine aldéhyde **7** et la pipéridine, de façon à former une porphyrine iminium dont la masse calculée correspond à celle trouvée expérimentalement (898, 3822 g.mol⁻¹).

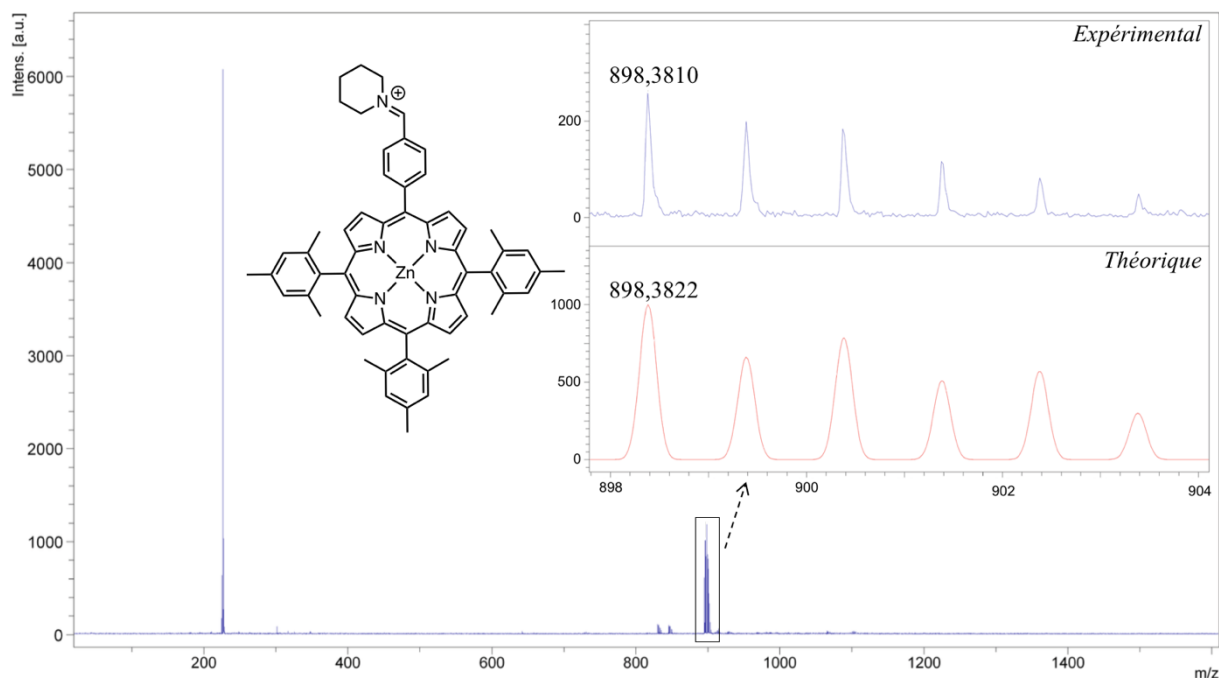


Figure 108 : Spectre de masse MALDI-TOF large, zoom sur le spectre de masse exacte, structure proposée pour l'intermédiaire iminium

La publication de Gräf *et al.* discute justement d'un composé semblable isolé.⁴⁰ Il s'agit de l'espèce aminoacétal encadrée en pointillés sur le schéma ci-dessous (Figure 109). Si nous prêtons attention au mécanisme organo-catalytique proposé, nous observons que cette espèce aminal est un intermédiaire réactionnel, au même titre que le produit amine tertiaire-carbocation, lui-même mésomère de la forme iminium. L'observation de la formation de cette espèce constituerait donc une preuve supplémentaire qui privilégie le mécanisme organo-catalytique pour la condensation de Knoevenagel entre un aldéhyde aromatique et le BODIPY.

Nous supposons que nous n'avons pas remarqué ce sous-produit lors des condensations de Knoevenagel précédentes puisqu'il doit normalement être rapidement engagé dans la réaction avec un BODIPY. Dans le cas de **P2**, les méthyles en α vont probablement avoir du mal à l'attaquer à cause de l'encombrement stérique du système polymérique et ce produit va ainsi s'accumuler.

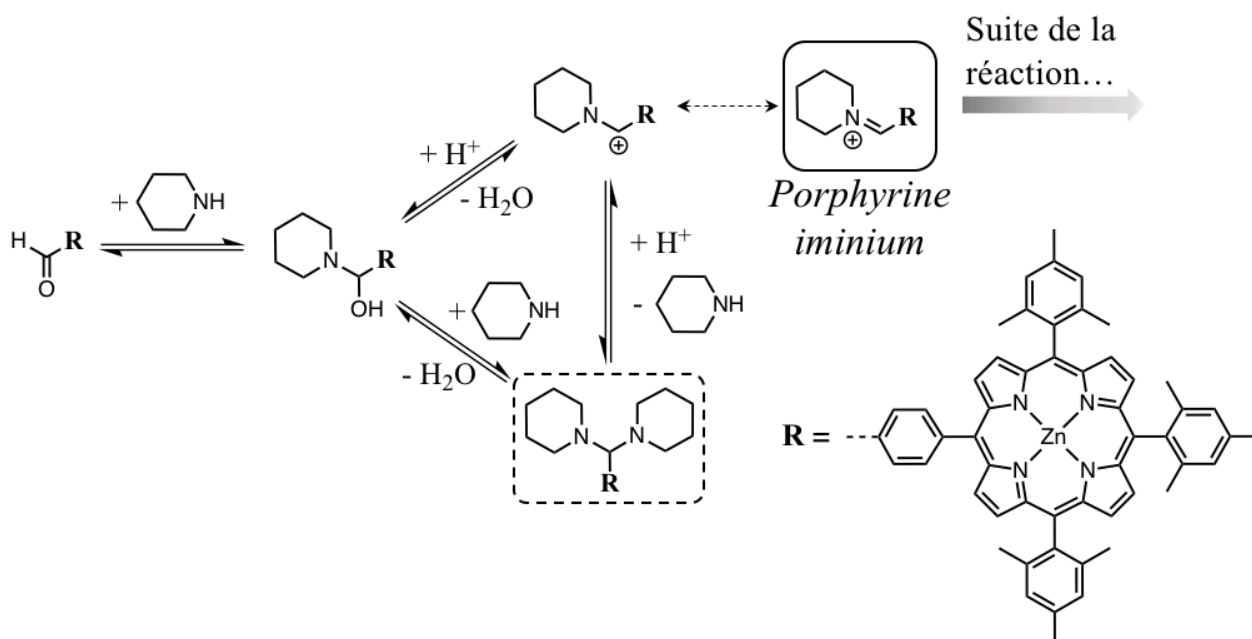


Figure 109 : Premières étapes du mécanisme organo-catalytique de la condensation de Knoevenagel

2.5. Conclusion

Nous avons sélectionné la porphyrine **7** parmi plusieurs candidats porphyriniques, puisqu'elle offrait des avantages de solubilité ou de simplicité de synthèse. Le BODIPY **1'** possédait lui des propriétés optiques très intéressantes, tel qu'un déplacement bathochrome de son absorption par rapport au cœur BODIPY classique. Malgré tout, l'absence de groupement solubilisant dans sa structure, ainsi que l'instabilité apparente de la fonction TMS à l'égard de l'étape de condensation de Knoevenagel, nous ont finalement poussé à utiliser le BODIPY **1**. Ces deux chromophores nous ont permis de valider la stratégie de greffage des porphyrines sur le BODIPY et d'obtenir l'antenne modèle **11**.

Nous avons alors développé le trimère **14** et le polymère **P1** de BODIPY sur lesquels nous avons pu ajouter des porphyrines. S'il est possible d'ajouter une porphyrine ou plus sur les trois BODIPY de **14**, nous avons remarqué que nous en greffions moins sur **P1**. Ce constat n'est pas un échec puisque nous cherchions en premier lieu à prouver qu'il était possible d'étendre les BODIPY suite à leur polymérisation. Et ceci fonctionne effectivement sur ce

polymère modèle très simple qui est encombré et n'est pas équipé de fonctions solubilisantes très efficaces.

Dans la suite, nous allons développer nos cibles finales qui intégreront un co-monomère thiophène apportant non seulement la solubilité requise au polymère et qui éloignera les unités BODIPY, libérant ainsi de l'espace pour permettre aux positions α -méthyliques de réagir avec un maximum de porphyrines.

2.6. Bibliographie

1. Loudet, A.; Burgess, K., BODIPY Dyes and their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891-4932.
2. Vu, T. T.; Badré, S.; Dumas-Verdes, C.; Vachon, J.-J.; Julien, C.; Audebert, P.; Senotrusova, E. Y.; Schmidt, E. Y.; Trofimov, B. A.; Pansu, R. B.; Clavier, G.; Méallet-Renault, R., New Hindered BODIPY Derivatives: Solution and Amorphous State Fluorescence Properties. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11844-11855.
3. Nepomnyashchii, A. B.; Broring, M.; Ahrens, J.; Bard, A. J., Synthesis, Photophysical, Electrochemical, and Electrogenenerated Chemiluminescence Studies. Multiple Sequential Electron Transfers in BODIPY Monomers, Dimers, Trimers, and Polymer. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8633-8645.
4. Fu, L.; Jiang, F. L.; Fortin, D.; Harvey, P. D.; Liu, Y., A Reaction-based Chromogenic and Fluorescent Chemodosimeter for Fluoride Anions. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5503-5505.
5. Jiao, L.; Yu, C.; Li, J.; Wang, Z.; Wu, M.; Hao, E., Beta-formyl-BODIPYs from the Vilsmeier-Haack Reaction. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7525-7528.
6. Wang, H.; Vicente, M. G.; Fronczek, F. R.; Smith, K. M., Synthesis and Transformations of 5-Chloro-2,2'-dipyrrins and Their Boron Complexes, 8-Chloro-BODIPYs. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5064-5074.
7. Albrecht, M.; Lippach, A.; Exner, M. P.; Jerbi, J.; Springborg, M.; Budisa, N.; Wenz, G., Site-specific Conjugation of 8-Ethynyl-BODIPY to a Protein by [2 + 3] Cycloaddition. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 6728-6736.
8. Arroyo, I. J.; Hu, R.; Merino, G.; Tang, B. Z.; Pena-Cabrera, E., The Smallest and one of the Brightest. Efficient Preparation and Optical Description of the Parent Borondipyrromethene System. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5719-5722.
9. Lakshmi, V.; Rao, M. R.; Ravikanth, M., Halogenated Boron-dipyrromethenes: Synthesis, Properties and Applications. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 2501-2517.
10. Jiao, L.; Pang, W.; Zhou, J.; Wei, Y.; Mu, X.; Bai, G.; Hao, E., Regioselective Stepwise Bromination of Boron Dipyrromethene (BODIPY) Dyes. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 9988-9996.
11. Shah, M.; Thangaraj, K.; Soong, M. L.; Wolford, L. T.; Boyer, J. H.; Politzer, I. R.; Pavlopoulos, T. G., Pyrromethene-BF₂ Complexes as Laser Dyes: 1. *Heteroat. Chem.* **1990**, *1*, 389-399.

12. Zhu, M.; Jiang, L.; Yuan, M.; Liu, X.; Ouyang, C.; Zheng, H.; Yin, X.; Zuo, Z.; Liu, H.; Li, Y., Efficient Tuning Nonlinear Optical Properties: Synthesis and Characterization of a Series of Novel poly(Aryleneethynylene)s co-Containing BODIPY. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2008**, *46*, 7401-7410.
13. Yogo, T.; Urano, Y.; Ishitsuka, Y.; Maniwa, F.; Nagano, T., Highly Efficient and Photostable Photosensitizer Based on BODIPY Chromophore. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12162-12163.
14. Hu, W.; Ma, H.; Hou, B.; Zhao, H.; Ji, Y.; Jiang, R.; Hu, X.; Lu, X.; Zhang, L.; Tang, Y.; Fan, Q.; Huang, W., Engineering Lysosome-Targeting BODIPY Nanoparticles for Photoacoustic Imaging and Photodynamic Therapy under Near-Infrared Light. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 12039-12047.
15. Hayashi, Y.; Yamaguchi, S.; Cha, W. Y.; Kim, D.; Shinokubo, H., Synthesis of Directly Connected BODIPY Oligomers Through Suzuki-Miyaura Coupling. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2992-2995.
16. Arsenault, G. P.; Bullock, E.; Macdonald, S. F., Pyrromethanes and Porphyrins Therefrom. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4384-4389.
17. Gryko, D. T.; Clausen, C.; Roth, K. M.; Dontha, N.; Bocian, D. F.; Kuhr, W. G.; Lindsey, J. S., Synthesis of "Porphyrin-linker-thiol" Molecules with Diverse Linkers for Studies of Molecular-based Information Storage. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7345-7355.
18. Eckert, J. F.; Nicoud, J. F.; Nierengarten, J. F., Fullerene-oligophenylenevinylene Hybrids: Synthesis, Electronic Properties, and Incorporation in Photovoltaic Devices. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7467-7479.
19. Littler, B. J.; Miller, M. A.; Hung, C.-H.; O'Shea, D. F.; Lindsey, J. S., Refined Synthesis of 5-Substituted Dipyrrromethanes. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1391-1396.
20. Littler, B. J.; Ciringh, Y.; Lindsey, J. S., Investigation of Conditions Giving Minimal Scrambling in the Synthesis of trans-Porphyrins from Dipyrrromethanes and Aldehydes. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2864-2872.
21. Lee, C.-H.; Lindsey, J. S., One-flask Synthesis of *Meso*-substituted Dipyrrromethanes and Their Application in the Synthesis of *Trans*-substituted Porphyrin Building Blocks. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11427-1440.
22. Hong, S.; Rohman, M. R.; Jia, J.; Kim, Y.; Moon, D.; Kim, Y.; Ko, Y. H.; Lee, E.; Kim, K., Porphyrin Boxes: Rationally Designed Porous Organic Cages. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 13241-13244.

23. Sazanovich, I. V.; Balakumar, A.; Muthukumar, K.; Hindin, E.; Kirmaier, C.; Diers, J. R.; Lindsey, J. S.; Bocian, D. F.; Holten, D., Excited-state Energy-transfer Dynamics of Self-assembled Imine-linked Porphyrin Dyads. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6616-6628.
24. Giribabu, L.; Kumar, C. V.; Reddy, P. Y., Porphyrin-rhodanine Dyads for Dye Sensitized Solar Cells. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2006**, *10*, 1007-1016.
25. Pomogailo, A. D.; Razumov, V. F.; Voloshanovskii, S., Synthesis and Structure of Vinylporphyrin Metal Complexes and their Copolymerization. Spectral Luminescence Properties of Zn Copolymers in Solution. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 45-64.
26. Adilov, S.; Thalladi, V. R., Layered Porphyrin Coordination Polymers Based on Zinc-Nitro Recognition: Reversible intercalation of Nitrobenzene. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 481-484.
27. Senge, M. O.; Smith, K. M., Axial Coordination Phenomena in Highly Substituted Porphyrins. Crystal Structure of the Polymeric (2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,10,15,20-tetranitroporphyrinato)zinc(II), $[\{Zn(oetnp)\}_n]$ *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 923-924.
28. Barton, D. H. R.; Zard, S. Z., A New Synthesis of Pyrroles from Nitroalkenes. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1098-1100.
29. Chong, R.; Clezy, P. S.; Liepa, A. J.; Nichol, A. W., Chemistry of pyrrolic compounds. VII. Synthesis of 5,5'-diformyldipyrromethanes. *Aust. J. Chem.* **1969**, *22*, 229-238.
30. Johnson, A. W.; Kay, I. T., The Formation of Porphyrins by the Cyclisation of Bilenes. *J. Chem. Soc.* **1961**, 2418-2423.
31. Maruyama, K.; Nagata, T.; Ono, N.; Osuka, A., A Synthesis of Unsymmetric Porphyrin Dimers. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 3167-3170.
32. Paolesse, R.; Tagliatesta, P.; Boschi, T., Synthesis of Unsymmetrical Porphyrin Dimers Containing *beta*-Octaalkyl and *meso*-Tetraphenylporphyrin Subunits. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2637-2640.
33. Lu, H.; Mack, J.; Yang, Y.; Shen, Z., Structural Modification Strategies for the Rational Design of Red/NIR Region BODIPYs. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4778-4823.
34. Zhu, S. L.; Dorh, N.; Zhang, J. T.; Vegesna, G.; Li, H. H.; Luo, F. T.; Tiwari, A.; Liu, H. Y., Highly Water-soluble Neutral Near-infrared Emissive BODIPY Polymeric Dyes. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2781-2790.
35. Kolemen, S.; Cakmak, Y.; Erten-Ela, S.; Altay, Y.; Brendel, J.; Thelakkat, M.; Akkaya, E. U., Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Using Red and Near-IR Absorbing Bodipy Sensitizers. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3812-3815.
36. Ziessel, R.; Rihn, S.; Harriman, A., Quasi-one-dimensional Electronic Systems Formed from Boron Dipyrromethene (BODIPY) Dyes. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11942-11953.

37. Sinnokrot, M. O.; Valeev, E. F.; Sherrill, C. D., Estimates of the *ab initio* Limit for pi-pi Interactions: the Benzene Dimer. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10887-10893.
38. Martinez, C. R.; Iverson, B. L., Rethinking the Term “pi-stacking”. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191-2201.
39. Headen, T. F.; Howard, C. A.; Skipper, N. T.; Wilkinson, M. A.; Bowron, D. T.; Soper, A. K., Structure of pi-pi Interactions in Aromatic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5735-5742.
40. Graf, K.; Korzdorfer, T.; Kummel, S.; Thelakkat, M., Synthesis of Donor-substituted *meso*-Phenyl and *meso*-Ethyphenyl BODIPYs with Broad Absorption. *New. J. Chem.* **2013**, *37*, 1417-1426.
41. Andreev, M. V.; Medvedeva, A. S.; Safronova, L. P., Efficient Tandem Synthesis of 3-Alkylaminoprop-2-enamides from 3-Trimethylsilylprop-2-ynamides. *Russ. J. Organ. Chem.* **2013**, *49*, 822-827.
42. Muller, T. J.; Robert, J. P.; Schmalzlin, E.; Brauchle, C.; Meerholz, K., A Straightforward Modular Approach to NLO-Active beta-Amino Vinyl Nitrothiophenes. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2419-2422.
43. Hann, A. C. O.; Lapworth, A., Optically Active Esters of beta-Ketonic and beta-Aldehydic Acids. Part IV. Condensation of Aldehydes with Menthyl Acetoacetate. *J. Chem. Soc., Trans.* **1904**, *85*, 46-56.
44. Bednarz, S.; Bogdal, D., Kinetic Study of the Condensation of Salicylaldehyde with Diethyl Malonate in a Nonpolar Solvent Catalyzed by Secondary Amines. *Int. J. Chem. Kinet.* **2009**, *41*, 589-598.
45. Eggenpiller, A.; Takai, A.; El-Khouly, M. E.; Ohkubo, K.; Gros, C. P.; Bernhard, C.; Goze, C.; Denat, F.; Barbe, J. M.; Fukuzumi, S., Synthesis and Photodynamics of Fluorescent Blue BODIPY-porphyrin Tweezers Linked by Triazole Rings. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 3889-3898.
46. Donuru, V. R.; Zhu, S.; Green, S.; Liu, H., Near-infrared Emissive BODIPY Polymeric and Copolymeric Dyes. *Polymer* **2010**, *51*, 5359-5368.
47. Donuru, V. R.; Vegesna, G. K.; Velayudham, S.; Green, S.; Liu, H. Y., Synthesis and Optical Properties of Red and Deep-Red Emissive Polymeric and Copolymeric BODIPY Dyes. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2130-2138.
48. Sen, C. P.; Shrestha, R. G.; Shrestha, L. K.; Ariga, K.; Valiyaveetil, S., Low-Band-Gap BODIPY Conjugated Copolymers for Sensing Volatile Organic Compounds. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17344-17354.

49. Popere, B. C.; Della Pelle, A. M.; Thayumanavan, S., BODIPY-Based Donor-Acceptor Pi-Conjugated Alternating Copolymers. *Macromolecules* **2011**, *44*, 4767-4776.
50. Kim, B.; Ma, B. W.; Donuru, V. R.; Liu, H. Y.; Frechet, J. M. J., Bodipy-backboned Polymers as Electron Donor in Bulk Heterojunction Solar Cells. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4148-4150.

Chapitre 3

Poly(BODIPY– Thiophène) Enrichis en Porphyrines

Chapitre 3 : Poly(BODIPY–Thiophène) Enrichis en Porphyrines

Ce chapitre décrit la voie de synthèse qui a permis d'obtenir différents polymères enrichis en porphyrines. Les molécules ainsi que leurs propriétés optiques de base ont été étudiées afin de valider les structures obtenues. Les synthèses de certains composés modèles qui serviront de comparaison afin de comprendre le comportement photophysique des polymères sont aussi décrites.

3.1. Élaboration des Polymères

3.1.1. Le Squelette Poly(BODIPY–Thiophène)

3.1.1.i. Synthèse des Monomères

Nous nous sommes dans un premier temps intéressés est l'élaboration des monomères qui constitueront la chaîne polymérique principale, soit les unités thiophène et BODIPY. Notre objectif étant d'obtenir des polymères par couplage de Sonogashira, nous avons sélectionné le di-éthynylBODIPY **13** développé et présenté dans le Chapitre 2. Afin d'élaborer un thiophène dihalogéné, nous avons décidé d'utiliser un précurseur commercial, le 3-octylthiophène, qui est relativement peu coûteux et largement employé dans la littérature. Le précurseur **16**, qui constituera un des co-monomères, est obtenu par action d'un léger excès (2,5 éq.) de *N*-iodosuccinimide dans un mélange chloroforme/acide acétique (1:1) à TA (Figure 110). Ces conditions d'halogénéation ont été décrites dans la littérature,¹⁻³ la présence d'acide acétique permettant d'augmenter grandement la vitesse de réaction tout en gardant une excellente sélectivité pour la substitution des positions α . Nous suspectons que le milieu acide, et donc la présence de protons H^+ , favorise la rupture de la liaison N–I afin de former un succinimide (NHS) et un cation I^+ qui pourra ensuite réagir selon une réaction de substitution électrophile aromatique avec les positions α du thiophène. Il est intéressant de noter que des conditions

telles qu'un large excès de NIS et/ou une durée de réaction plus longue aboutiraient à l'iodation de la position β libre, sous-produit que nous n'avons pas observé dans notre cas. Après purification nous obtenons le thiophène diiodé **16** avec un rendement de 89 %.

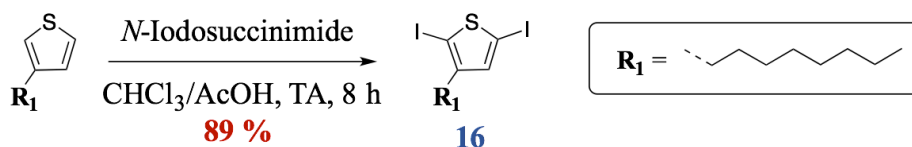


Figure 110 : Schéma de synthèse du thiophène **16**

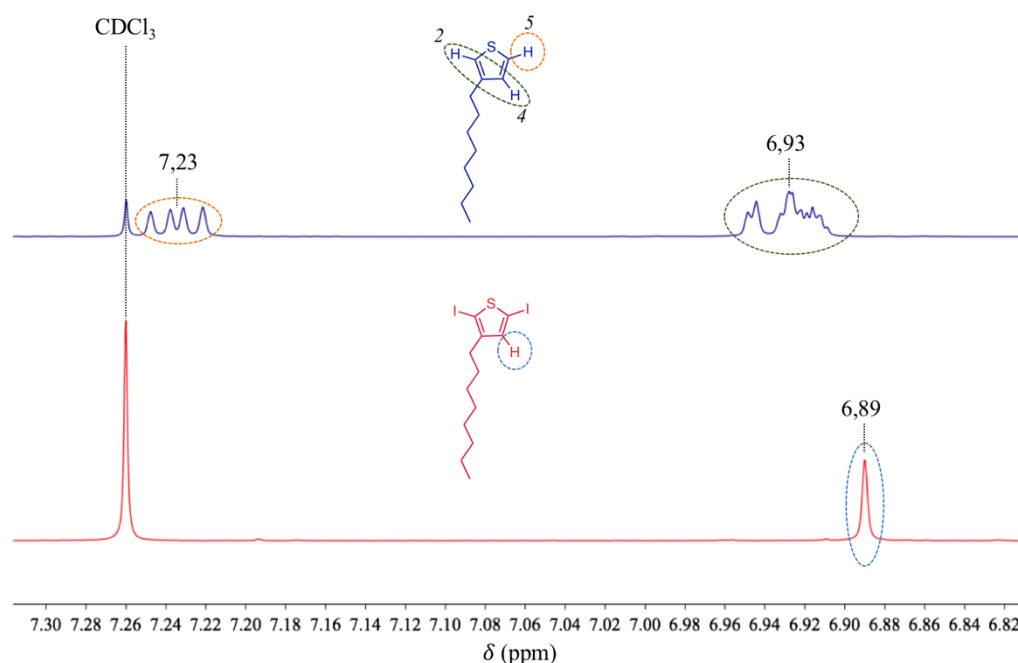


Figure 111 : Zone aromatique du spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) du 3-octylthiophène (bleu) et du diiodothiophène **16** (rouge)

La di-substitution est confirmée par l'étude du spectre RMN ^1H , et en particulier la zone des protons aromatiques (Figure 111). Sur le produit de départ les trois protons aromatiques présentent tous un couplage les uns par rapport aux autres. Celui en position 5 est initialement visible comme un doublet dédoublé à 7,23 ppm tandis que les protons en positions 2 et 4 forment un multiplet à 6,93 ppm. L'absence de protons en positions 2 et 5 pour le produit **16** simplifie le spectre dans cette zone et conduit à un seul signal à 6,89 ppm.

3.1.1.ii.Synthèse de la Chaîne Principale

Les briques élémentaires, le BODIPY **13** et le thiophène **16**, peuvent être utilisées pour la synthèse du polymère **P3** qui constituera le squelette de base de nos structures. Des conditions de polymérisation par Sonogashira mettant en jeu des BODIPY pour obtenir des copolymères alternés semblables à **P3** ont été décrites dans la littérature. Nous pouvons y retrouver l'utilisation de solvants tel que le toluène,⁴⁻⁵ et de bases comme la DIPEA,⁶ ou la DIPA.⁷⁻⁸ Nous avons choisi d'utiliser des conditions identiques à celles optimisées auparavant comme voie de polymérisation (Figure 112). Le suivi de la réaction est très visuel, en particulier si l'on observe la disparition du BODIPY **13**, le mélange réactionnel passe de l'orange vif initial ($\lambda_{\max} = 542$ nm) au bleu nuit ($\lambda_{\max} = 628$ nm) en passant par le violet (Figure 113). L'ajout du BODIPY de départ est effectué par un goutte à goutte très lent et on peut suivre par CCM sa consommation au fur et à mesure. Si la réaction paraît très rapide, nous avons préféré la laisser toute la nuit. Les conditions étant très douces, il n'y a que peu de risque de dégradation ou de réactions secondaires. De plus, cela nous permet de maximiser la taille des chaînes polymériques. En effet, l'hypothèse qui semble la plus probable est que la création d'oligomères courts est favorisée au départ, surtout pour des raisons d'encombrement stérique, puis avec le temps ceux-ci vont pouvoir s'assembler entre eux afin de former de plus longs polymères. Une filtration sur Celite[®] est essentielle afin de retirer les matériaux insolubles. Ceux-ci sont essentiellement composés de métaux ou complexes métalliques, et probablement de polymères plus longs devenus peu ou non solubles. Nous réalisons ensuite une séparation par chromatographie d'exclusion stérique en utilisant deux colonnes successives de BioBeads[®] S-X3 puis S-X1. Le copolymère BODIPY–Thiophène **P3** est ainsi isolé avec un rendement de 85 %.

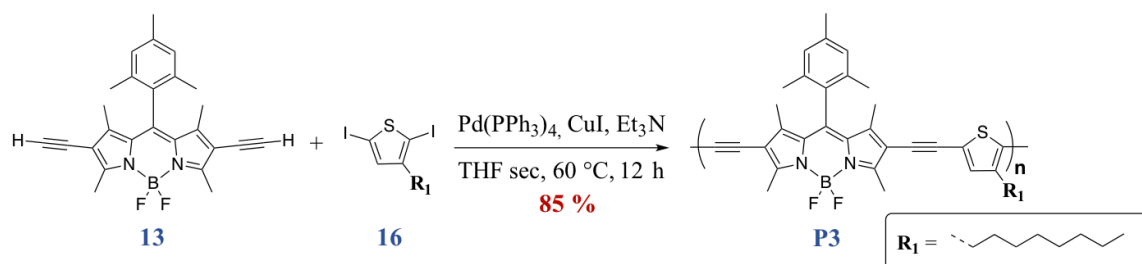


Figure 112 : Schéma de synthèse du polymère **P3**

Le polymère bleu foncé obtenu semble former spontanément des films solides et brillants après évaporation. Il est aussi très soluble dans les solvants communs (THF, DCM ou chloroforme), ce qui est de bon augure pour mener les expériences de caractérisation à venir. Il possède une absorption maximale à 628 nm, correspondant à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ ($\pi \rightarrow \pi^*$), et une M_n estimée par GPC à 31,8 kDa. Ce déplacement important vers les transitions de basses énergies, une largeur à mi-hauteur importante, ainsi que la masse molaire, sont de bons indicateurs quant au caractère conjugué et une longueur correspondant à plusieurs unités de répétition (une cinquantaine environ dans ce cas-ci) dans la chaîne principale. L'analyse de la composition chimique de **P3** par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP) nous révèle la présence de 0,89 atome de Bore pour un atome de Soufre (attendu : 1/1), et l'analyse élémentaire mesure la composition chimique suivante : N = 3,23 % et S = 3,55 %. Nous retrouvons donc un ratio de 2,07 atomes d'Azote pour un atome de Soufre (attendu : 2/1). Ces deux résultats, aux erreurs près qui pourraient provenir de la présence de solvants ou autres incertitudes expérimentales, traduisent bien l'alternance régulière d'unités BODIPY et thiophène au sein du polymère.

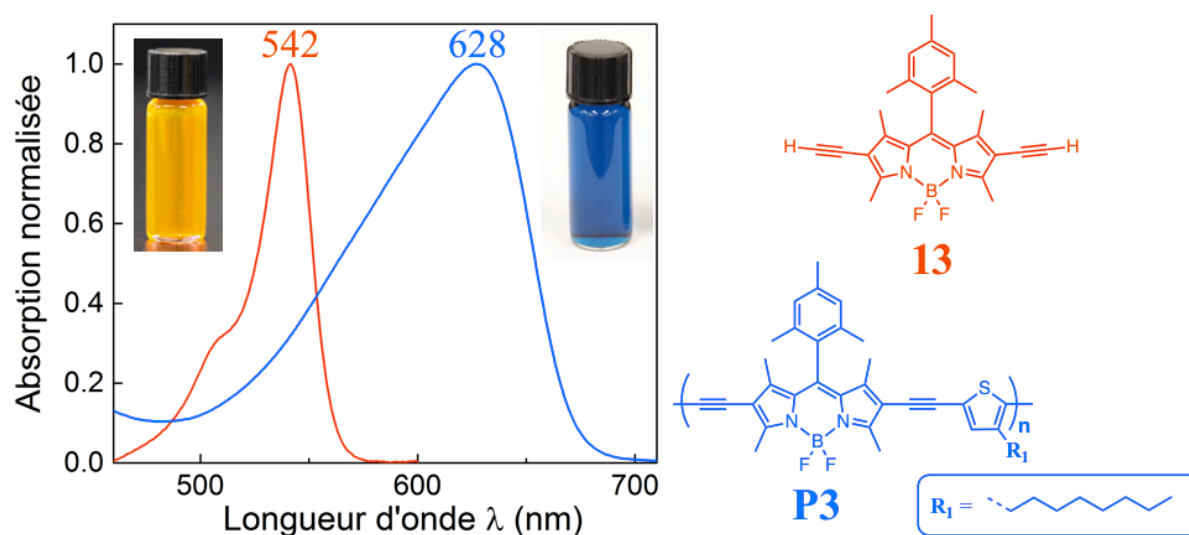


Figure 113 : Absorption de **13** et **P3** dans le 2-MeTHF à 298 K

3.1.2. Influence des Alcynes et des Thiophènes sur les Propriétés du Polymère **P3**

Il nous a semblé intéressant de vérifier si l'utilisation des alcynes comme lien entre les unités était vraiment avantageuse. Le polymère **P3'** a ainsi été synthétisé en tant que modèle de comparaison (Figure 114). C'est un analogue chimique au polymère **P3**, à la seule exception qu'il ne possède pas de triples liaisons. Les unités thiophène et BODIPY sont donc directement liées respectivement par leurs positions α et β . Le produit **P3'** est obtenu par polymérisation dite par « (hétéro)arylation directe » (DHAP, plus de détails sont fournis dans le chapitre 1 partie 1.4.1.ii). Cette technique de polymérisation semble la plus simple afin d'atteindre le produit désiré puisqu'elle nous permet d'utiliser des produits que nous possédions déjà, le BODIPY diiodé **2** présenté dans le Chapitre 2, et le 3-octylthiophène commercial. La réaction prend place dans un mélange THF/Toluène à 80 °C, en présence de carbonate de césium en tant que base, du couple catalyseur d'Hermann-Beller avec la tris(o-méthoxyphényl)phosphine, ainsi que l'acide pivalique comme source d'ions carboxylate. Ces conditions classiques, décrites par Ozawa,⁹ ont été souvent réutilisées dans la littérature.¹⁰⁻¹¹ La seule différence est que dans notre cas nous avons utilisé un mélange THF/toluène afin de garder le polymère en solution durant la réaction. Après purification, nous avons obtenu un polymère violet foncé, soluble dans les solvants chlorés usuels et dans le THF, avec une M_n de 30,0 kDa (GPC).

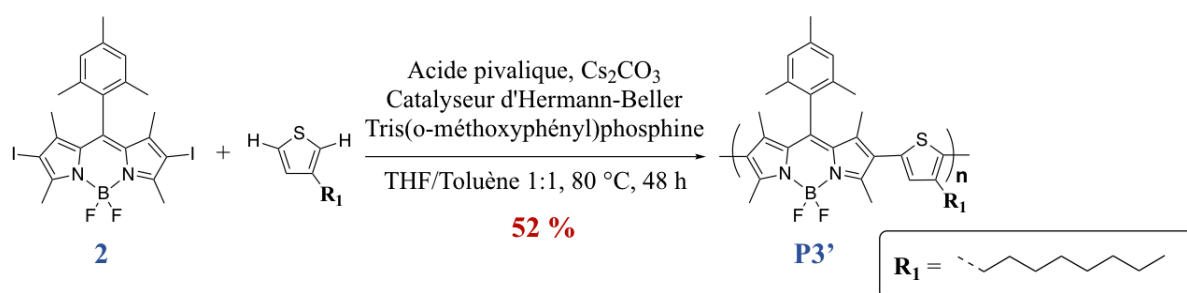


Figure 114 : Schéma de synthèse du polymère **P3'**

Il est légitime de se demander si les positions 2 et 5 du thiophène ont réagi sélectivement, au regard de la présence de la position 4, libre, elle aussi. Il s'avère que dans la littérature, les études menées sur les systèmes poly(3-alkylthiophènes) (P3AT) n'ont pas montré de signes de branchement en position 4.¹²⁻¹³ La présence d'atomes d'halogènes en positions 2 et 5 sur le

thiophène aurait pu activer la liaison C–H voisine en l'appauvrissant en électron,¹⁰ mais dans notre cas nous avons choisi d'introduire des atomes d'iodes sur le monomère BODIPY afin de ne prendre aucun risque. A l'inverse, la présence de substituants alkyles a tendance à désactiver les liaisons C–H adjacentes, ceci expliqué par leur double effet d'encombrement stérique et d'effet inductif donneur.¹¹ Nous attendons dans notre cas une réactivité des positions disponibles sur le thiophène comme suit : $5 > 2 \gg 4$. Ceci est donc très favorable à l'obtention de la structure polymérique visée.

La Figure 115 permet la comparaison entre les absorptions de **P3** et **P3'** ainsi que le monomère de BODIPY **1**. Il est clair que le déplacement bathochrome par rapport au BODIPY **1** « nu » observé pour **P3'** (502 → 550 nm) est beaucoup moins conséquent que pour **P3** (502 → 628 nm), soit environ 80 nm de différence entre les deux polymères, ce qui traduit directement une conjugaison moins forte le long de la chaîne du polymère. Les chromophores sont en quelque sorte isolés les uns des autres et se comportent, en termes d'absorption, presque comme le monomère de base.

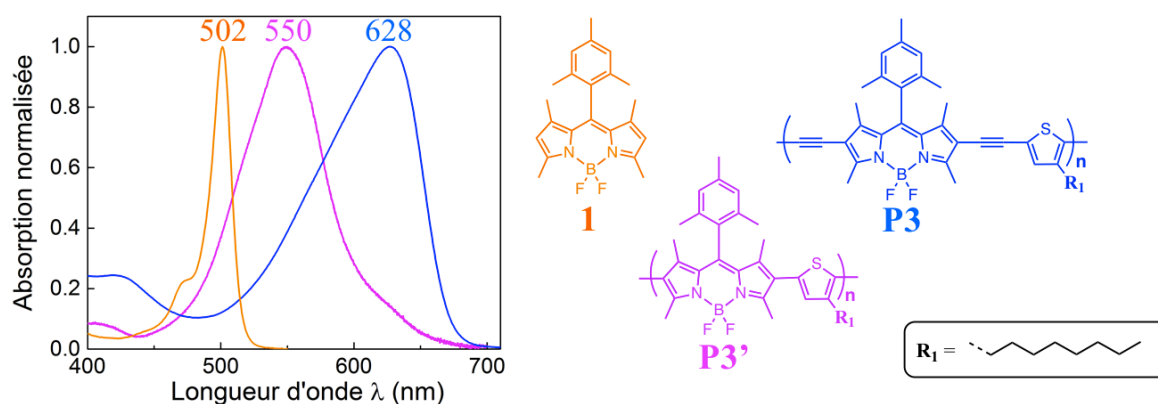


Figure 115 : Absorption de **1**, **P3'** et **P3** dans le 2-MeTHF à 298 K

Dans le cas du polymère **P3'**, nous pensons que la proximité des méthyles en positions 1, 3, 5 et 7 sur le BODIPY force la rotation du thiophène vers un angle dièdre très défavorable à une conjugaison entre les unités. Cette idée est validée par l'optimisation de la géométrie obtenue par calcul DFT (B3LYP/6-31g*) dans le cas d'une structure idéalement « Head-Tail » (Figure 116), c'est-à-dire, où toutes les chaînes sur les thiophènes seraient orientées du même côté, pour des oligomères courts de **P3** et **P3'**. Si pour **P3**, la structure obtenue est bien plane,

celle correspondant à la géométrie de plus basse énergie obtenue dans le cas de **P3'** est vraiment plus distordue. En effet, nous observons des angles d'environ 50 et 70° et ce niveau d'orthogonalité expliquerait très bien la faible conjugaison du système. La partie inférieure de la Figure 116 montre les intersections entre les plans correspondant à chaque unité thiophène ou BODIPY. Cette illustration démontre bien la « désorganisation » dans le cas de **P3'** et au contraire, la planéité de la structure de **P3**.

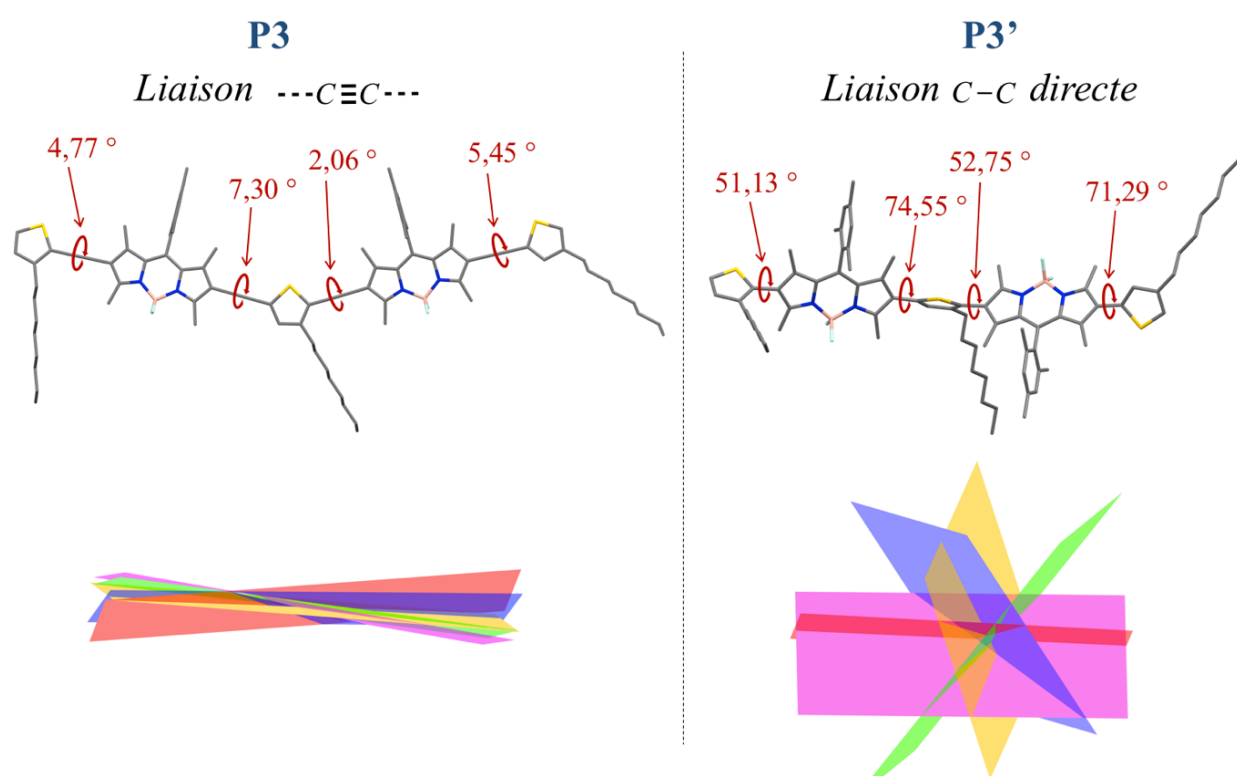


Figure 116 : Haut - Géométries optimisées d'oligomères de **P3** et **P3'** (B3LYP, 6-31g*); Bas – Vue transversale des plans correspondants à chaque unité (BODIPY = bleu, violet ; thiophènes = rouge, vert, jaune)

Ces résultats corroborent d'ailleurs les observations faites par Lin *et al.* en 2012 lors de leur étude sur un système de petite molécule BODIPY–Thiophène.¹⁴ Ils avaient remarqué des angles dièdres beaucoup plus élevés lorsque le thiophène est directement lié de sa position α vers la position β du BODIPY que lorsque une triple liaison était insérée. Cela menait à une différence du λ_{\max} d'absorption d'une cinquantaine de nanomètres. Ce simple constat prouve l'utilité des triples liaisons dans le contexte de nos recherches et la réponse au cahier des charges

que nous nous étions fixés, à savoir, trouver le meilleur moyen de déplacer l'absorption vers le rouge lointain.

Nous constatons aussi sur l'analyse thermogravimétrique qui a été menée pour déterminer la stabilité thermique de **P3** et **P3'** (Figure 117) que la température de décomposition $T_{\text{déc}}$ est plus basse pour le second, passant de 390 °C à 237 °C. Même si **P3'** pourrait très certainement posséder d'autres propriétés avantageuses, celles-ci n'entrent pas dans le cadre de ces travaux, et à partir de cet instant nous avons des arguments concrets pour poursuivre nos travaux avec le squelette de base du polymère **P3**.

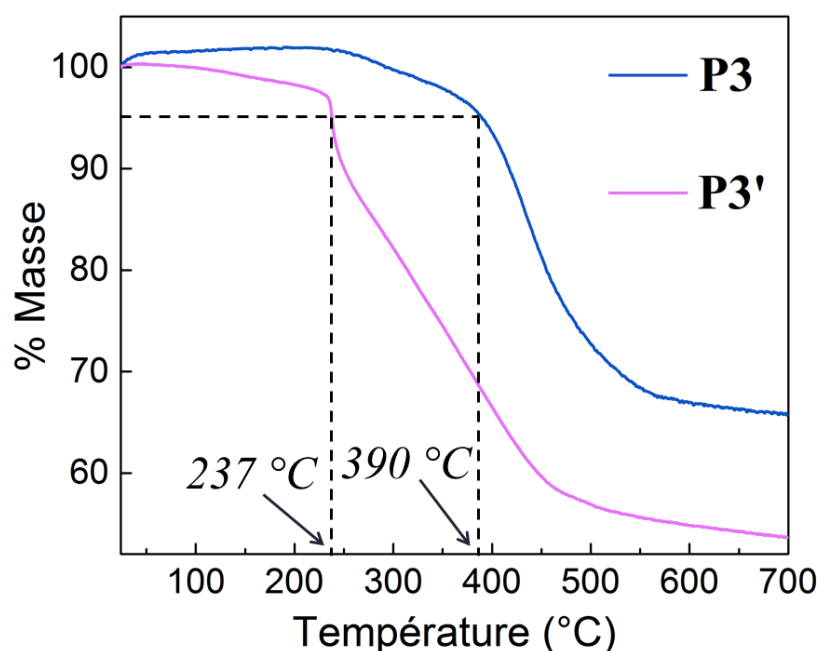
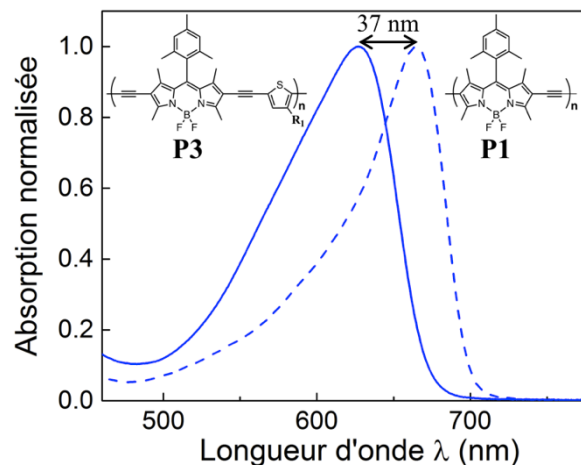


Figure 117 : Analyse thermogravimétrique des polymères **P3** et **P3'** (sous N₂, 10 °C/min)

Une étude comparative sur l'influence de l'ajout des unités thiophènes, peut aussi être réalisée en regard du polymère **P1** présenté dans le chapitre précédent (Figure 118). D'un point de vue tout à fait empirique, nous remarquons qu'en plus d'être plus long (*cf.* résultats de GPC, Figure 118), **P3** est bien plus soluble que son homologue ne possédant pas d'unités thiophène. En effet, là où il fallait parfois chauffer ou utiliser un bain à ultrasons pour solubiliser **P1**, le polymère **P3** se dissout complètement et rapidement à température ambiante, dans le CHCl₃.

comme dans le THF. Nous constatons une augmentation relativement significative de la $T_{\text{Déc}}$ en passant de **P1** à **P3**.



	λ_{max} <i>nm</i>	M_n <i>kDa</i>	$T_{\text{Déc}}$ $^{\circ}\text{C}$
P1	665	7,0	317
P3	628	31,8	390

Figure 118 : Gauche - Absorption de **P1** et **P3** dans le 2-MeTHF à 298 K ; Droite - λ_{max} , M_n et $T_{\text{Déc}}$ pour **P1** et **P3**

Sur les spectres d'absorption de la Figure 118, nous constatons un déplacement moins important du λ_{max} pour **P3** que pour **P1**, avec 37 nm de différence, malgré une taille apparemment bien plus conséquente pour **P3**. Nous en déduisons que le caractère conjugué de ce dernier pourrait être globalement moindre. Afin d'expliquer cela, nous avons mené une étude DFT rapide (Figure 119) sur des oligomères courts représentant les structures de **P1** (sans thiophène) et **P3** (avec thiophène). D'après les résultats de modélisation, le trimère de **P1** présente une structure très plane où il y a un très léger angle entre les unités BODIPY (environ 2°) alors que l'oligomère de **P3** présente des angles plus marqués, pouvant aller jusqu'à $7,30^{\circ}$. Dans un premier temps, cela peut expliquer la perte en solubilité pour **P1** : en effet, cette géométrie favorise largement les interactions de type π -stacking entre les chaînes de polymère et potentiellement une agrégation en solution qui pourra être évitée pour **P3** grâce à la présence des chaînes alkyles. Ensuite, il est difficile de savoir si la différence entre les absorptions peut être expliquée par ces différences d'angles, mais il va sans dire que si ces modèles restent intéressants comme moyen de comparaison, les structures optimisées ici ne fonctionnent que pour des oligomères courts. Il est fortement suspecté que dans le cas de polymères beaucoup plus longs, les unités BODIPY puissent être alternées vers le haut et vers le bas (à l'image du trimère de **P1** présenté ici). Ce phénomène est encore plus probable pour les thiophènes afin de

garder une certaine linéarité au sein de la chaîne afin de réduire la gêne stérique globale. En effet, à grande échelle, il y aura beaucoup plus de torsions induites par la présence des thiophènes non-linéaires que lors de leur absence, et c'est cette combinaison de petits « défauts » qui pourrait expliquer les plus basses énergies de transition observées pour **P1** par rapport à **P3**.

Nous avons vérifié l'utilité des triples liaisons pour une communication efficace entre les unités, et bien que l'insertion des motifs thiophènes semble réduire la conjugaison globale du système, ce « défaut » est compensé, et même surpassé, par le gain de solubilité engendré qui permettra la mise en œuvre du polymère pour fabriquer les dispositifs photovoltaïques.

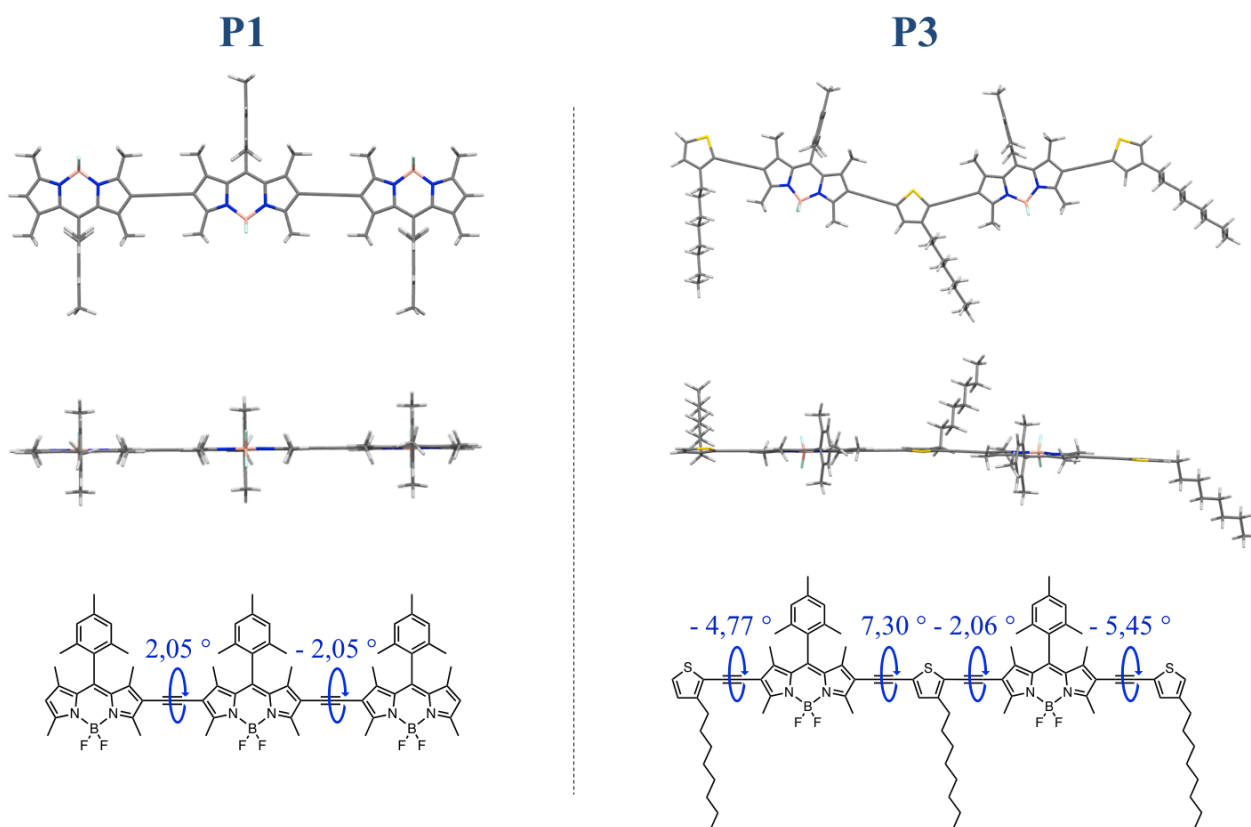
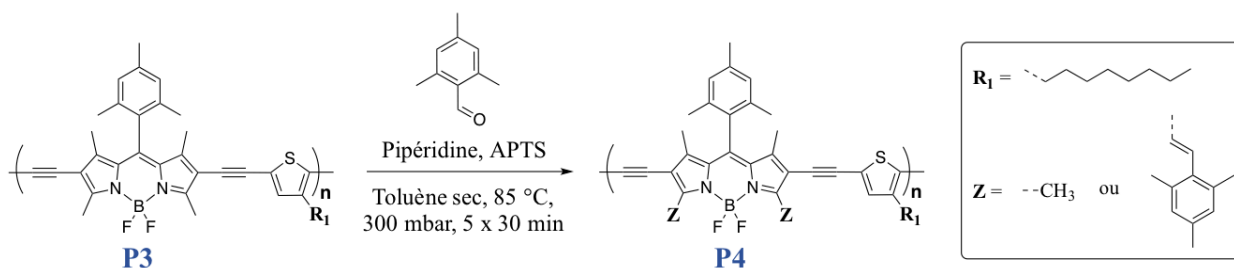


Figure 119 : Structures optimisées (DFT, B3LYP/6-31g*) d'oligomères courts de **P1** et **P3**

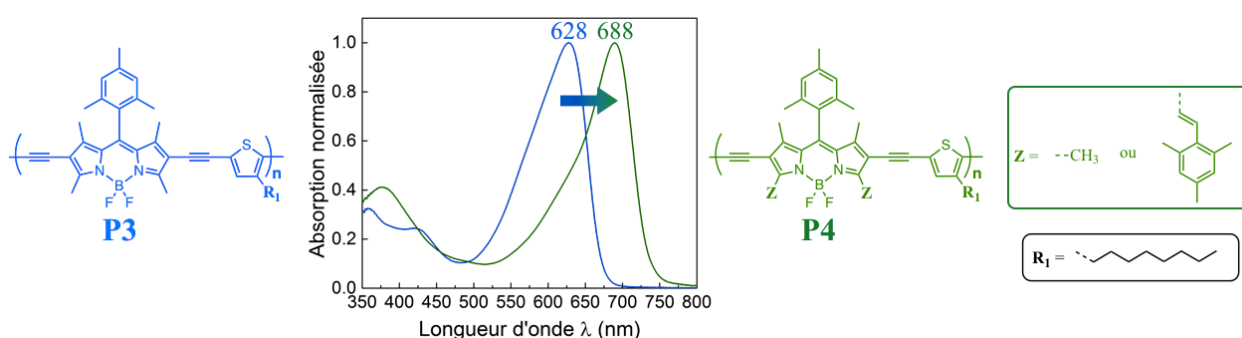
3.2. Preuve de Concept Synthétique :

Polymère Modèle P4

Le polymère BODIPY–thiophène de base **P3** a donc été obtenu et présente les premiers prérequis souhaités ; une large absorption de 500 à 680 nm ainsi qu'une bonne solubilité dans les solvants communs. La prochaine étape est, à l'image de ce que nous avons fait dans le Chapitre 2, la validation de la méthode synthétique. En effet, nous avons choisi de tout d'abord développer un modèle simple avec des BODIPY étendus, où l'absorption serait déplacée vers le rouge, sans pour autant ajouter les porphyrines pour le moment (Figure 120). Nous avons ainsi utilisé le mésitaldéhyde en tant qu'aldéhyde aromatique engagé dans la condensation de Knoevenagel afin de permettre l'introduction de bras styryles. Cette fois, le mésityle n'a pas vocation à empêcher le cycle benzénique de bouger comme nous l'avons expliqué pour la position *meso* du BODIPY. Par contre, il va de nouveau apporter de la solubilité au produit final, nous permettant de rester cohérent et de garder le même motif solubilisant. De plus il s'est avéré que ce groupement remplissait jusqu'alors très bien ce rôle. La méthode est semblable à celle présentée dans le chapitre 2 : notre polymère **P3** est mis en solution dans du toluène préalablement distillé et conservé sur tamis moléculaire, en présence de 4 équivalents de mésitaldéhyde et de pipéridine, ainsi qu'un cristal d'APTS. Le mélange est d'abord lentement évaporé pendant 30 min à 85 °C sous pression réduite (300 mbar) puis la pression est diminuée jusqu'à environ 20 mbar afin de rapidement évaporer tout liquide restant. Le mésitaldéhyde est liquide à pression atmosphérique et sa $T_{\text{éb}}$ de 237 °C est bien plus élevée que celle du toluène, de l'eau ou même de la pipéridine. Cependant nous constatons visuellement son évaporation complète, ou du moins son absence, en fin de cycle : lors de chaque cycle d'évaporation, nous ajoutons donc de nouveau la pipéridine, le mésitaldéhyde et le toluène dans les mêmes quantités qu'initialement. Le polymère **P4** est obtenu après 5 cycles successifs, lorsque plus aucune évolution n'est observée.


Figure 120 : Schéma de synthèse du polymère **P4**

Lors de la réaction, nous observons un changement de couleur très visible, le milieu réactionnel passant du bleu nuit au vert olive. Sur la Figure 121, cela se traduit par un déplacement bathochrome de 60 nm de l'absorption qui constitue une preuve solide que l'extension des BODIPY et la formation des bras styryles a bien eu lieu.


Figure 121 : Absorption de **P3** et **P4** dans le 2-MeTHF à 298 K

La quantité de méthyles α fonctionnalisés peut d'ailleurs être estimée par spectroscopie RMN ^1H (Figure 122). Les signaux des protons aromatiques correspondant au polymère de base **P3** sont aisément identifiables sur le spectre de **P4**. Il est alors possible de comparer les intégrations des protons des positions *meta* du mésityle en *meso* du BODIPY à 7,00 ppm avec les nouveaux protons à 8,39 et 7,42 ppm correspondant aux alcènes formés durant la réaction. De plus, ces signaux possèdent des constantes de couplages 3J caractéristiques d'une configuration (E) ($^3J = 16,5$ Hz). En comparant ce ratio avec l'intégration totale des pics à 6,93 et 6,91 ppm, correspondant respectivement au proton en position 4 du thiophène et aux protons

aromatiques des mésityles ajoutés, on peut évaluer le nombre de bras styryles greffés comme étant 0,8 par méthyle en α . En d'autres termes, 80 % de ces sites ont été fonctionnalisés. Cela signifie qu'il y a très probablement dans le polymère un mélange d'espèces BODIPY étendus une ou deux fois (respectivement BODIPY « verts » et « bleus », comme ils sont parfois désignés) et plus du tout, ou peu, de BODIPY non étendus (BODIPY « rouges »). Cette situation est finalement favorable dans la recherche d'un système panchromatique qui pourrait absorber dans une gamme la plus large possible du spectre solaire.

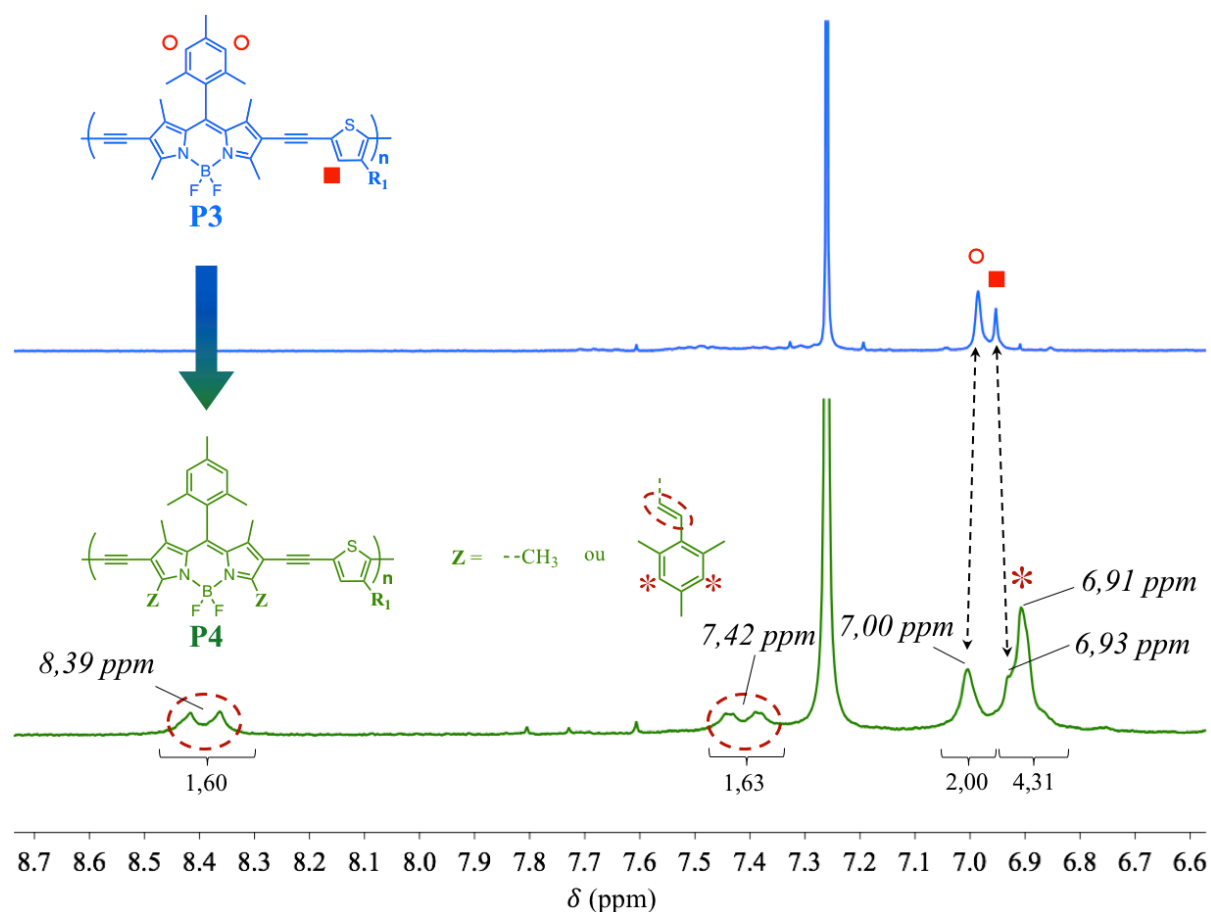


Figure 122 : Zone aromatique du spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) de **P3** et **P4**

Des études se sont déjà intéressées à la synthèse de polymères de BODIPY verts ou bleus,^{6,15} mais à notre connaissance, aucune ne fait état de l'extension post-polymérisation. Le polymère **P4** représente avant tout une excellente preuve de concept quant à la stratégie de dopage des poly(BODIPY–thiophène), venant s'ajouter aux résultats obtenus avec **P2** dans le chapitre précédent. Forts de ces constats de réussite, nous pouvons maintenant accomplir

l'objectif initialement fixé : le dopage en porphyrines des polymères contenant les thiophènes. Mais avant de présenter cette ultime étape de synthèse, dans un souci d'organisation, nous allons tout d'abord introduire les modifications faites sur les groupements solubilisants de la chaîne principale qui mèneront à l'élaboration de trois familles distinctes de polymères. Il est utile de préciser que cela ne représente pas le déroulement chronologique de ces recherches mais va nous permettre de traiter ensuite, et avec plus de clarté, l'étape d'ajout des porphyrines sur les différents polymères.

3.3. Variations Autour des Motifs

Solubilisants

Comme nous l'avons indiqué précédemment, les chaînes solubilisantes sont nécessaires pour la fabrication d'un dispositif photovoltaïque puisqu'elles vont permettre le passage en solution du polymère donneur puis de son dépôt sous forme d'encre. Mais elles vont aussi très fortement influencer l'organisation à l'état solide dans la BHJ : elles vont régir les distances inter-chaînes et les torsions intra-chaînes qui définiront la structure finale de l'empilement. Autant de paramètres qui vont jouer sur la morphologie, la mobilité des charges et sur l'efficacité de la cellule. L'influence d'un groupement est malheureusement difficilement prévisible et va varier au cas par cas. C'est pourquoi nous avons choisi de favoriser les études systématiques pour augmenter les chances de trouver un motif permettant d'améliorer les performances du polymère.

Nous avons décidé d'utiliser un groupement branché, le 2-éthylhexyle, comme variante à la chaîne linéaire octyle (Figure 123) car ce motif a souvent mené à des morphologies adaptées à la couche active des BHJ dans la littérature.¹⁶⁻²⁵ Nous nous sommes proposés de préparer trois familles de polymères possédant le même squelette de base : la première avec une chaîne octyle en position 3 du thiophène (Famille O) ; la seconde avec une chaîne éthylhexyle en position 3 (Famille EH) ; la dernière avec deux chaînes éthylhexyles en positions 3 et 4 (Famille DEH). Ces trois options nous permettent de garder le même nombre d'atomes de carbone afin de pouvoir comparer les effets de linéarité et de volume de la chaîne alkyle (O vs. EH), ainsi que le nombre de chaînes et le changement de symétrie engendrée (EH vs. DEH).

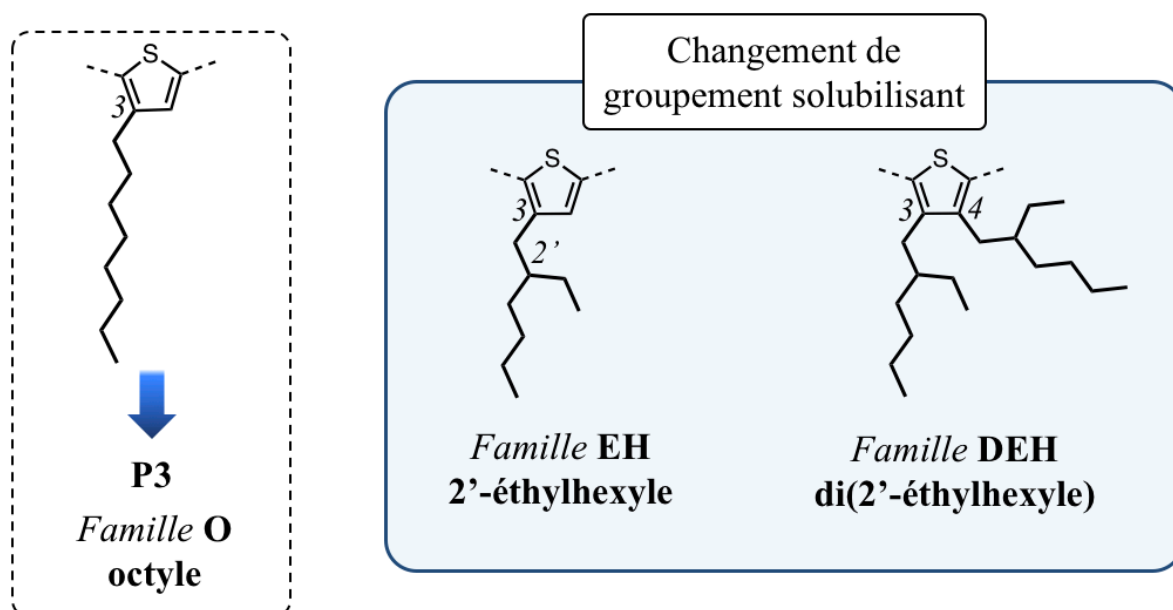


Figure 123 : Les différentes familles de polymères

Nous avons alors besoin de nouveaux monomères thiophènes portant des chaînes de type éthylhexyle. Ces dérivés étant significativement plus coûteux que le 3-octylthiophène, nous avons décidé de les synthétiser à partir de thiophènes bromés. Dans un premier temps, il est nécessaire d'obtenir le monomère **18** (Figure 124). Nous avons utilisé le 3-bromothiophène commercial qui va tout d'abord subir un couplage de Kumada avec un organomagnésien, le bromure de (2-éthylhexyl)magnésium (1,0 M dans l'éther diéthylique). Ces conditions décrites dans la littérature mettent en jeu le [1,3-bis(diphénylphosphino)propane]dichloronickel(II) comme catalyseur et de l'éther diéthylique comme solvant.²⁶ Cependant, l'utilisation de THF s'est révélée plus adaptée de par la bien meilleure solubilité du catalyseur dans ce solvant comparé à Et₂O. Les premiers essais de synthèse se basaient sur des procédures reportées où la réaction se déroule à température ambiante,^{22,27-28} mais dans notre cas les résultats avec cette méthode n'ont pas été très concluants (Tableau 2, essai 1 à 3).

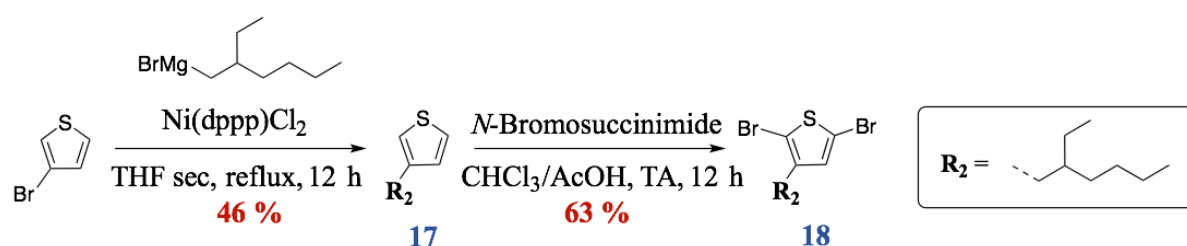


Figure 124 : Schéma de synthèse des thiophènes **17** et **18**

Au final, le protocole fut le suivant : on ajoute initialement le thiophène bromé avec la moitié du catalyseur de nickel ; on chauffe à 40 °C et après 5 minutes on ajoute une première portion d'organomagnésien ; 15 minutes plus tard on introduit le reste de catalyseur puis de réactif de Grignard et on laisse chauffer durant la nuit à reflux. L'excès de réactif de Grignard est hydrolysé à l'eau et le produit final est purifié par chromatographie (SiO₂) pour donner une huile incolore légèrement jaunâtre.

Tableau 2 : Différentes conditions réactionnelles pour la synthèse de **17**

Essai	Solvant ^a	T ₁ ^b	T ₂ ^c	Rendement (%)
1	Et ₂ O	TA	TA	-
2	THF	0 °C	TA	-
3	THF	TA	TA	17
4	THF	40 °C	Reflux	46

^aTempérature lors de l'ajout du réactif de Grignard. ^bTempérature de réaction.

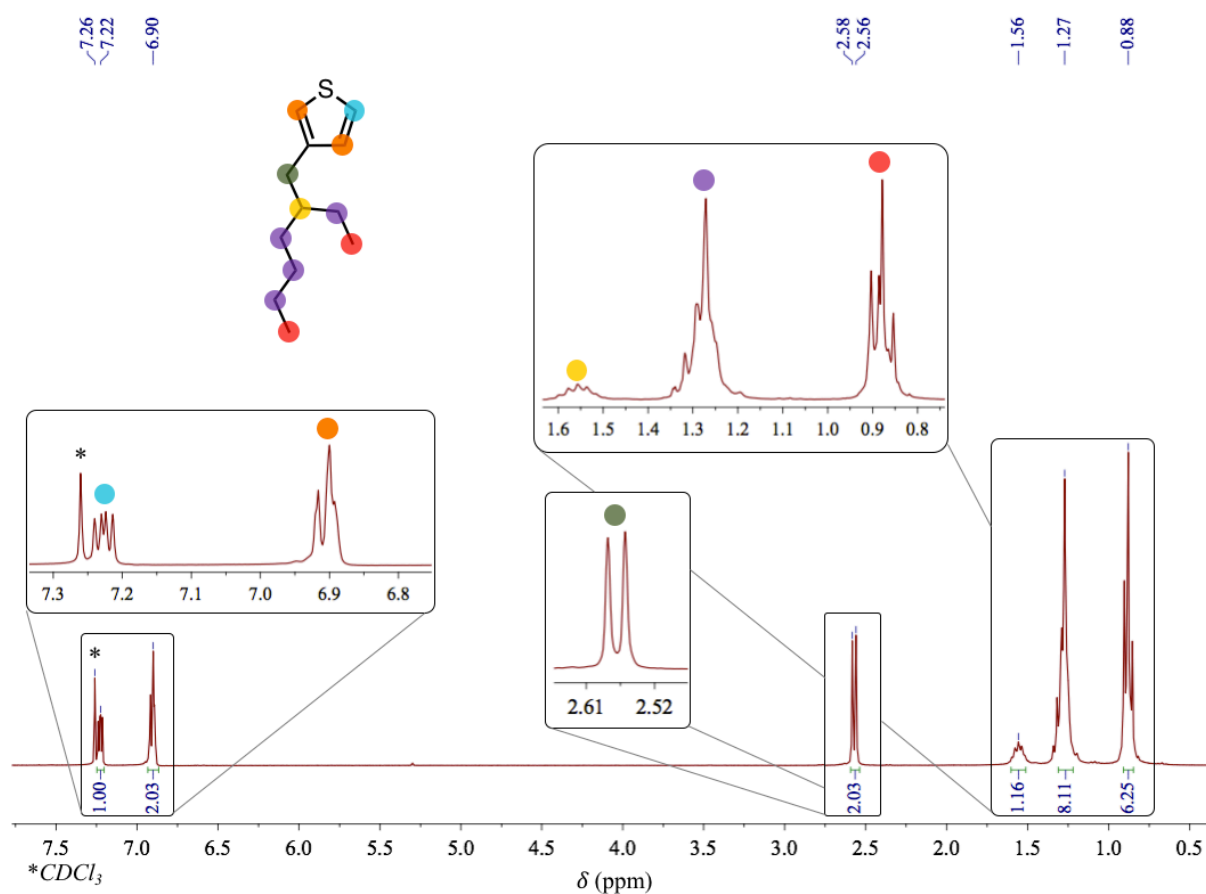


Figure 125 : RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) du thiophène **17**

La signature RMN ^1H du thiophène **17** est présentée Figure 125. On peut ainsi clairement discerner les $-\text{CH}_3$, le $-\text{CH}$ et le $-\text{CH}_2$ le plus proche du thiophène. Par contre, il s'avère que les autres $-\text{CH}_2$ possèdent des déplacements très proches et apparaissent donc comme un multiplet assez large vers 1,27 ppm. Nous remarquons aussi que la zone des protons aromatiques est similaire à celle du 3-octylthiophène (*cf.* Figure 111).

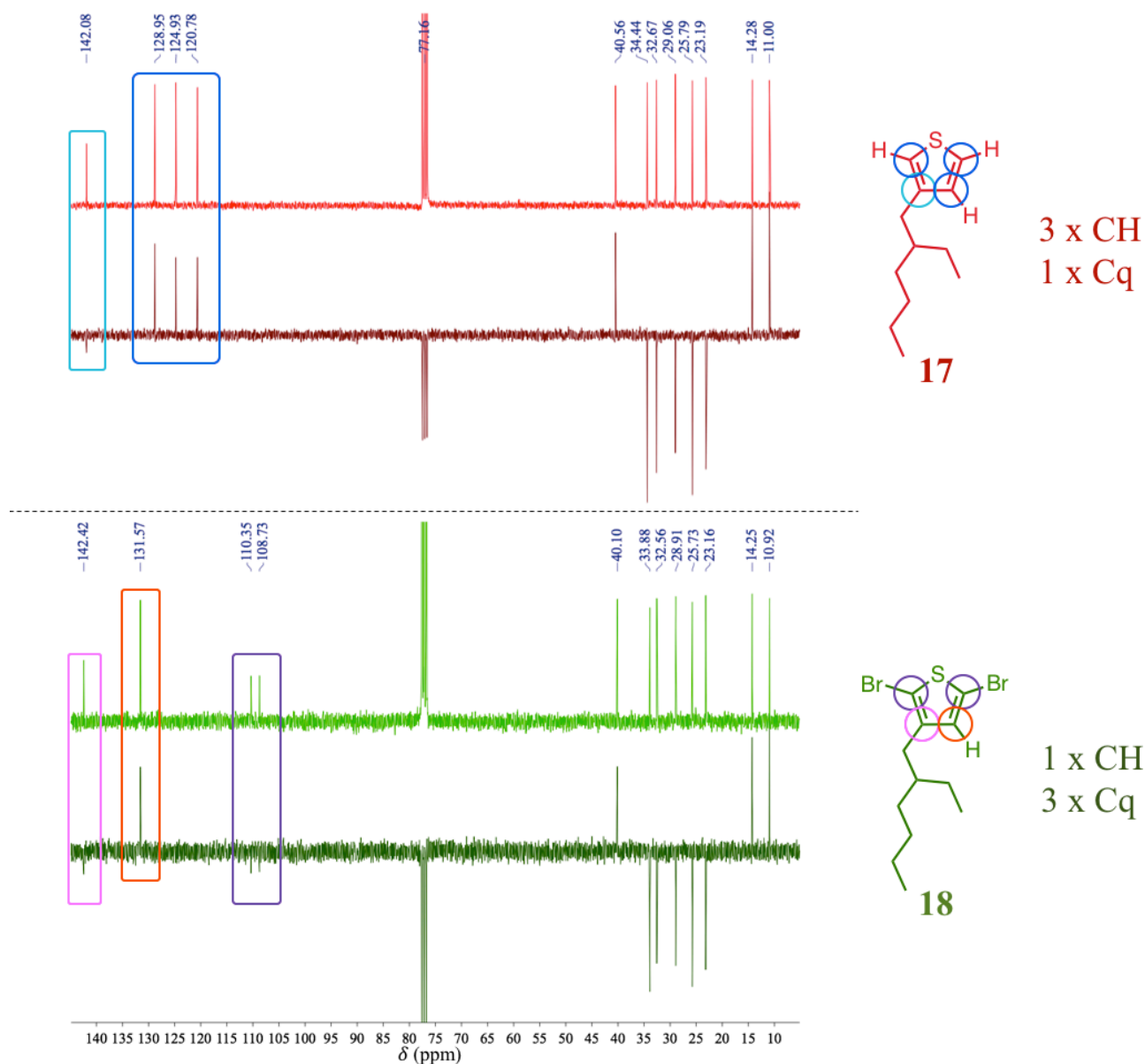


Figure 126 : RMN ^{13}C découplées [^1H] (claires) et DEPT-Q (foncées) dans le CDCl_3 à 75 MHz du thiophène **17** (rouge) thiophène **18** (vert). CH₃ et CH \uparrow , CH₂ et Cq \downarrow

La seconde étape est une bromation classique en présence de NBS dans un mélange chloroforme / acide acétique (Figure 124). L'utilisation d'un peu plus de 2 éq. de NBS (2,4 équivalents exactement) nous assure la di-halogénéation des positions α du thiophène sans pour autant observer de dérivé de tri-substitué.

La RMN apparaît une nouvelle fois être un outil de choix pour confirmer la formation du produit **18**. En effet, sur la Figure 126 nous avons superposé les RMN ^{13}C standard et DEPT-Q afin de faire apparaître les carbones différemment substitués, et nous allons ainsi comparer celles du réactif **17** et du produit final **18**. Si dans les deux cas pour la zone des carbones aliphatiques il est aisé d'identifier les deux CH_3 entre 10 et 15 ppm, les cinq CH_2 entre 23 et 35 ppm et le CH vers 40 ppm, la zone des carbones sp^2 nous apporte des informations plus intéressantes. Si pour le thiophène **17** il y avait initialement trois signaux CH et un C_q , la substitution des positions 2 et 5 pour mener au thiophène **18** se traduit par la transformation de deux carbones tertiaires en carbones quaternaires clairement identifiés à 108,73 et 110,35 ppm grâce à l'expérience de DEPT-Q.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la synthèse du second thiophène possédant deux chaînes 2-éthylhexyle (famille DEH). Cette fois-ci, nous sommes partis du 3,4-dibromothiophène commercial (Figure 127). On obtient le produit **19**, déjà décrit dans la littérature,^{21,25} dans les mêmes conditions de couplage de Kumada que **17** mais en ajoutant cette fois le double d'équivalents en bromure de (2-éthylhexyl)magnésium et en catalyseur. Le thiophène diiodé **20** est lui obtenu par action d'un léger excès de NIS dans les mêmes conditions présentées précédemment. Il est étonnant de constater que sa structure n'a jamais été décrite, contrairement à son analogue dibromé.^{21,25}

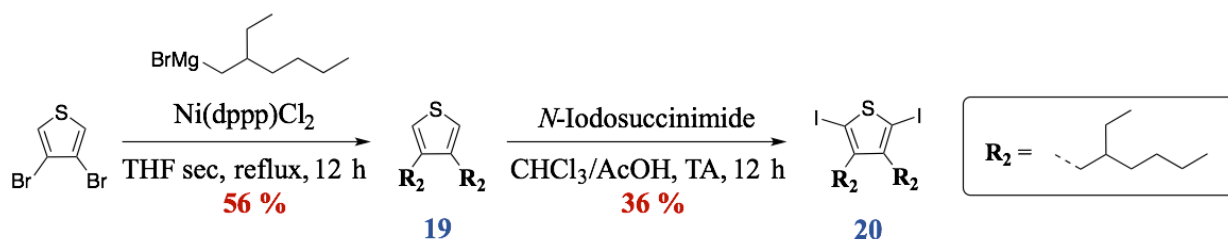


Figure 127 : Schéma de synthèse des thiophènes **19** et **20**

La Figure 128 présente les spectres de masses obtenus pour les composés **19** et **20**. L'ajout des deux chaînes est ainsi confirmé grâce au pic moléculaire présent à $m/z = 309,2611$.

On n'observe pas d'amas qui pourraient correspondre ni au produit de départ, ni au produit mono-alkylé (respectivement, $m/z = 239,8244$ et $274,0391$). De la même façon, le spectre du thiophène **20** apporte une preuve en faveur de la di-substitution par les atomes d'iode avec le pic à $m/z = 561,0535$.

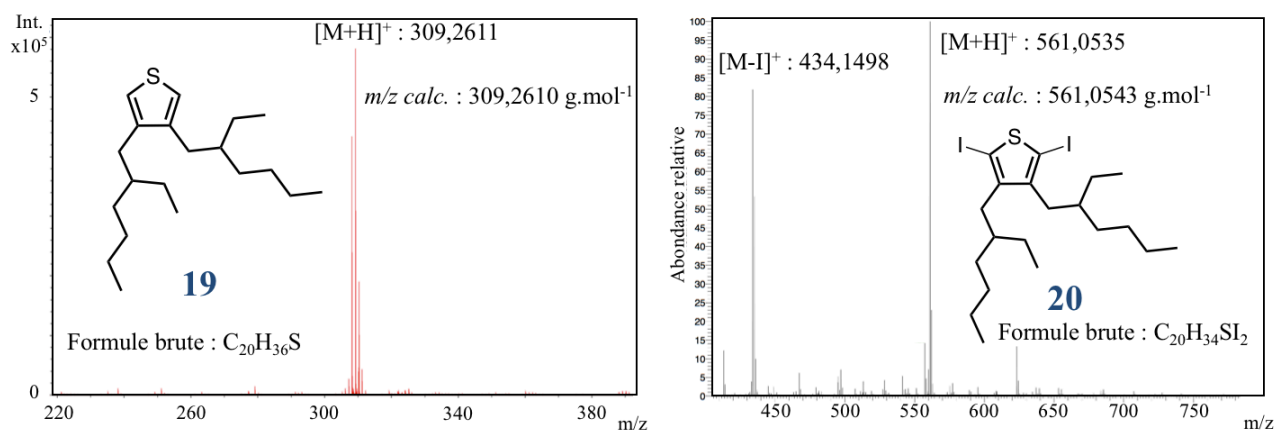


Figure 128 : Spectres de masse APCI+ des composés **19** et **20**

Les deux précurseurs thiophènes **18** et **20** ont été engagés dans un couplage de Sonogashira avec le BODIPY **13** (Figure 129). Nous avons utilisé les mêmes conditions de couplage croisé de Sonogashira que pour la synthèse de **P3**. Nous obtenons le polymère **P5** à partir du thiophène **18** et **P6** à partir de **20** avec de très bons rendements excédant 80 %. Nous avons à ce moment changé les atomes d'iodes par les atomes de brome dans le cas du dérivé **18** pour des raisons pratiques. Les dérivés bromés sont très souvent utilisés compte-tenu de leur plus grande disponibilité et parce qu'ils sont souvent moins dispendieux. En général, le choix entre l'iode ou le brome n'a d'importance que pour certains cas particuliers où l'activation de la liaison C–X pour l'addition oxydante est rendue difficile, par exemple par la présence de groupements donneurs défavorables.

La réaction pourrait être plus lente avec le brome, mais elle est prolongée durant toute la nuit, ce qui devrait permettre de complètement la mener à bien. Dans notre cas, nous n'avons pas observé de différence dans la réactivité des monomères pour former **P5** en comparaison à **P3** et **P6**.

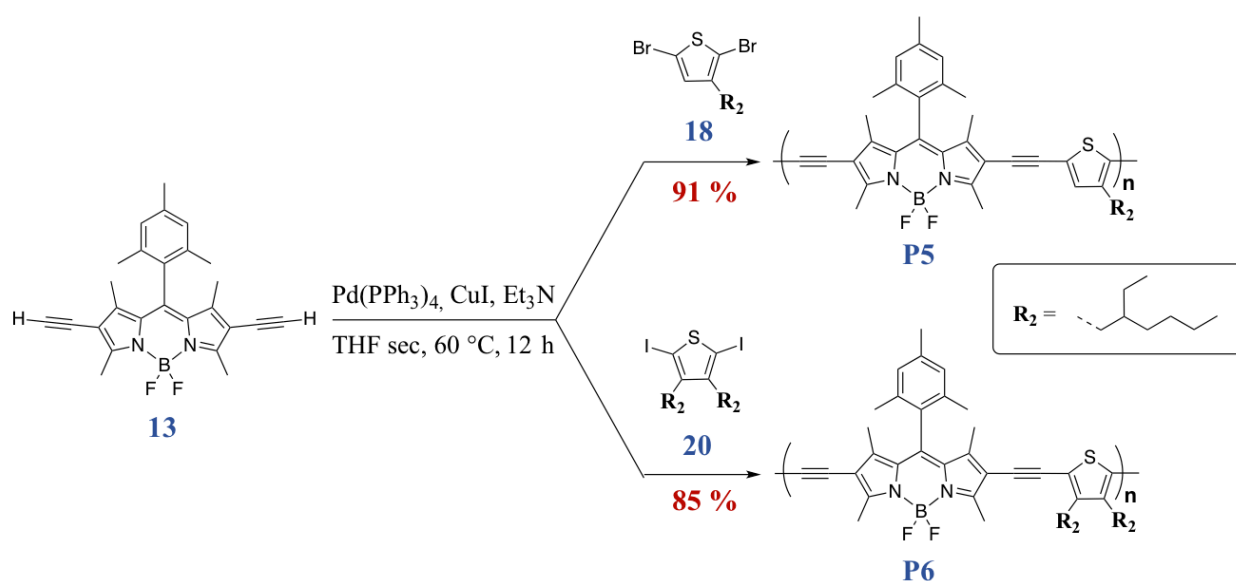


Figure 129 : Schéma de synthèse des polymères **P5** et **P6**

Le spectre RMN ^1H des polymères **P3**, **P5** et **P6** présentent un détail intéressant (Figure 130). La zone des protons aliphatiques est semblable aux monomères BODIPY et thiophène. Les polymères présentent tous un singulet à 6,98 ppm correspondant aux protons sur le mésityle du BODIPY. Le spectre de **P3** présente un singulet à 6,95 ppm pour le proton restant sur le thiophène. Par contre, il est intéressant de remarquer que dans le cas de **P5**, ce proton semble être dédoublé en deux signaux singulets à 6,92 et 6,86 ppm intégrant respectivement pour 0,6 et 0,4 protons. La première hypothèse serait la présence du produit de l'homocouplage BODIPY–BODIPY au sein du polymère, qui pourrait aboutir à des unités thiophènes ayant des environnements non-équivalents. Mais la formation avec un ratio de presque un pour un (au regard des intégrations 0,6/0,4) de BODIPY homocouplés se traduirait par une grande différence entre les intégrations des signaux des BODIPY et des thiophènes. Nous n'observons pas ceci, ni aucun changement non plus au niveau de l'absorption, qui serait déplacée vers le rouge dans le cas de l'homocouplage (Figure 131). Le CH_2 en position 1' semble aussi affecté, apparaissant comme deux doublets à 2,57 et 2,45 ppm. Ce dédoublement de signaux, des protons sur le cycle thiophène en position 4 ainsi que le méthylène en position 1' sur la chaîne alkyle, a déjà été attribué à des couplages irréguliers au sein de polythiophènes.²⁹ L'explication la plus probable est donc une régiorégularité altérée dans le système, où il pourrait y avoir une organisation régulière « Head-Tail » et une autre irrégulière « Head-Head » (ou « Tail-Tail »).

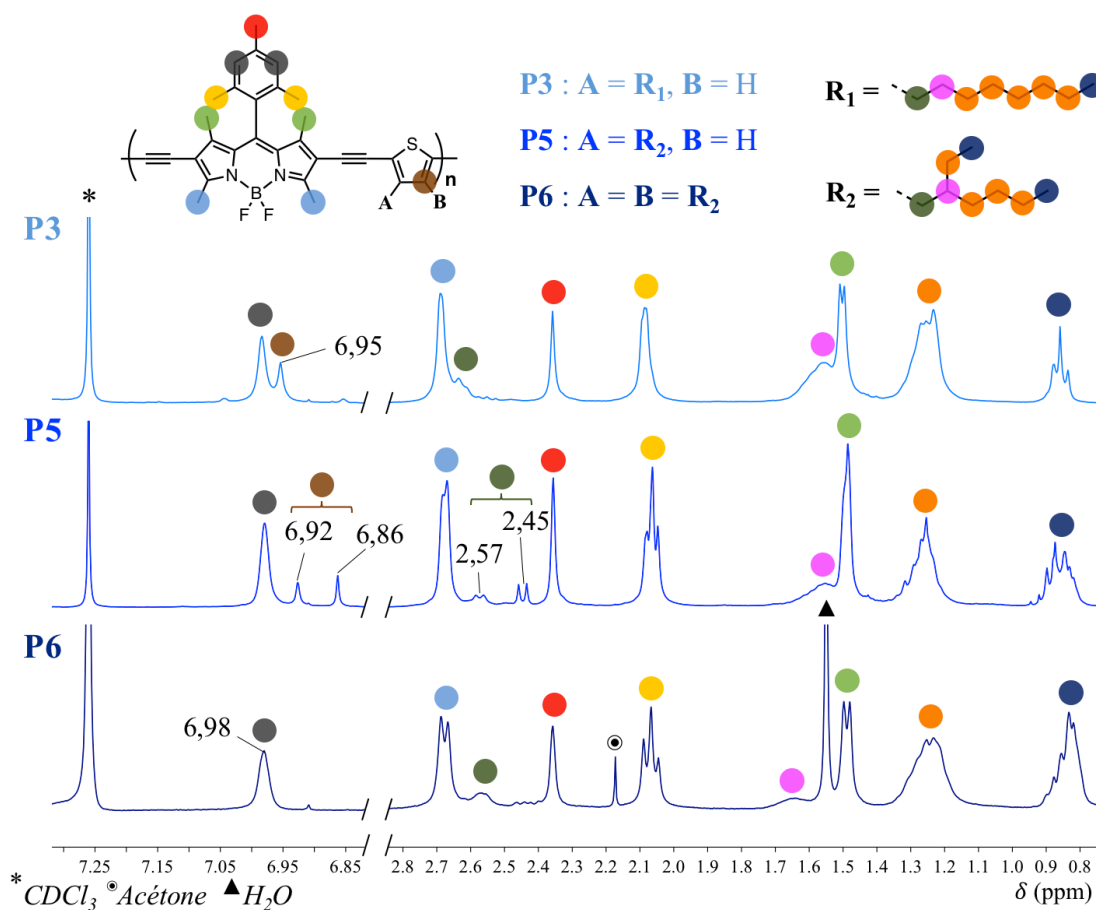


Figure 130 : Spectres RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz) des polymères **P3**, **P5** et **P6**

Néanmoins la théorie précédente de régio-régularité ne devrait pas être applicable à dans le cas de **P6** pour les thiophènes sont symétriques. Une seconde hypothèse pourrait être la présence de plusieurs arrangements dans l'espace : les chaînes alkyles des thiophènes seraient soit orientées vers le haut soit vers le bas, ce qui pourrait avoir une influence sur le déplacement des protons des méthyles du BODIPY. Car en effet, nous observons le dédoublement des méthyles du BODIPY en positions 3 et 5 mais aussi en positions 1 et 7.

Lors de l'étude des propriétés optiques de nos trois polymères, on constate que les absorptions en solution et à l'état solide sont très similaires (Figure 131). On retrouve dans les deux cas une bande très intense classique chez les BODIPY correspondant à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ à 628, 627 et 635 nm pour **P3**, **P5** et **P6** respectivement, ainsi que la bande de la transition plus énergétique $S_0 \rightarrow S_2$ vers 425 nm. On pourrait expliquer la différence de λ_{max} par une conformation de la chaîne peut-être un peu plus favorable pour la conjugaison globale dans le cas de **P6**. Ce léger déplacement disparaît d'ailleurs une fois à l'état solide, où les trois

polymères pourraient alors adopter une géométrie très semblable qui mène alors à un élargissement de l'absorption (de 500 à 750 nm).

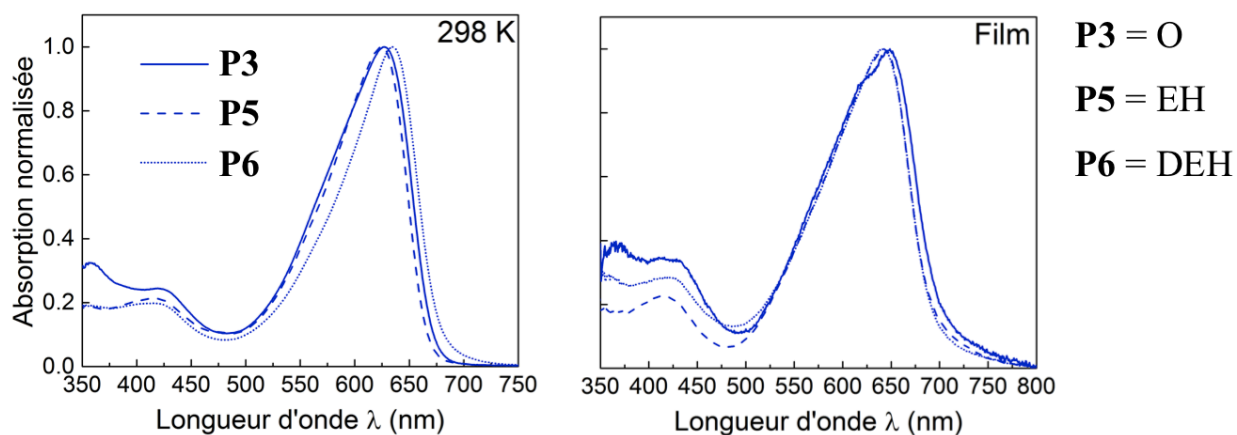


Figure 131 : Absorption de P3, P5 et P6 : Gauche - en solution dans le 2-MeTHF à 298 K ; Droite – en film mince

Il est aussi intéressant d'observer sur la Figure 132 que la nature du solvant a peu d'influence sur le déplacement du maximum et la forme de l'absorption. Cela démontre un faible caractère de transfert de charge de ces transitions, qui seraient sinon plus affectées par le changement de polarité, comme nous aurions pu l'envisager par la présence d'unités thiophène et BODIPY alternées. Malgré tout, nous constatons une légère évolution (sur 8 nm en moyenne) similaire pour chacun des composés où les λ_{\max} augmentent selon l'ordre 2-MeTHF < DCM < toluène, à l'inverse de l'augmentation de la polarité des solvants.

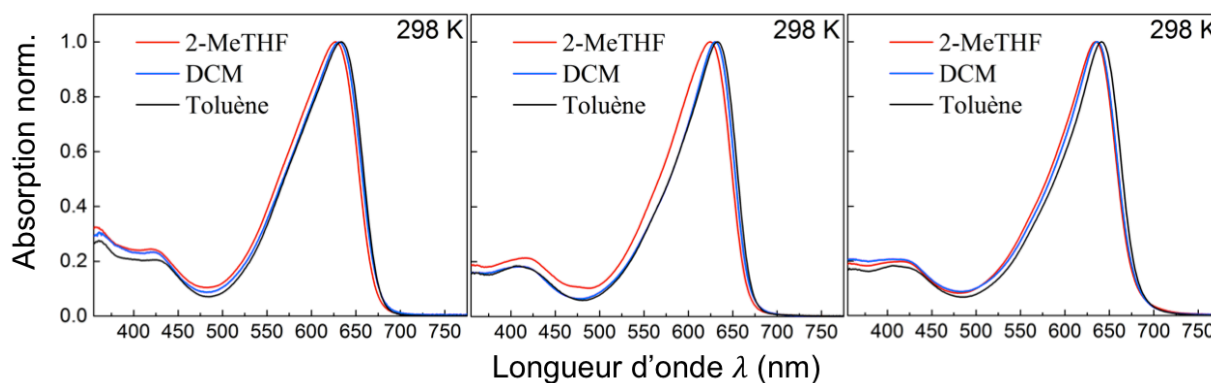


Figure 132 : Spectres d'absorptions de P3, P5 et P6 dans différents solvants

Nous avons maintenant obtenu les polymères **P5** et **P6** qui sont des analogues du polymère **P3** possédant des chaînes alkyles pendantes différentes. Celles-ci ne semblent pas avoir, à première vue, un gros impact sur l'empilement à l'état solide et sur les propriétés optiques mais pourraient avoir un tout autre effet sur la morphologie une fois les polymères incorporés à la BHJ. Une étude comparative plus exhaustive sera réalisée par la suite par utilisation des outils de photophysique « steady-state » et résolue dans le temps qui nous permettront de clarifier l'impact des motifs solubilisants choisis (*cf.* Chapitre 4).

3.4. Dopage en Porphyrines

Dans cette partie nous allons traiter de l'ajout de porphyrines sur les polymères **P3**, **P5** et **P6**. Nous parlerons de « dopage » ou d'« enrichissement » puisque le greffage de celles-ci sur le squelette de base intervient postérieurement à la polymérisation et n'est ainsi pas quantitatif. L'ajout de groupements tel que le mésityle a pu conduire au polymère **P4**, nous permettant ainsi de valider le concept synthétique consistant à étendre les BODIPY post-polymérisation. Cependant, il y a de nombreuses différences avec l'ajout de molécule plus volumineuse comme la porphyrine. En effet, il faut prendre en compte la réactivité de l'aldéhyde dans la condensation de Knoevenagel une fois fonctionnalisé sur le chromophore, ainsi que l'encombrement stérique occasionné par la taille du cycle qui pourrait induire une gêne avec la chaîne polymérique principale ou les chaînes solubilisantes.

Sur la Figure 133 nous avons établi une comparaison entre le mésitaldéhyde, employé lors de la condensation qui a mené à **P4**, et la porphyrine aldéhyde **7** que nous souhaitons greffer sur **P3**, **P5** et **P6**. Le mésitaldéhyde est déjà beaucoup plus petit que la porphyrine, il va être ainsi moins encombré pour être engagé dans la réaction. Mais au regard du mécanisme de type organo-catalytique proposé par Gräf *et al.* pour la condensation de Knoevenagel (encadré Figure 133),³⁰ le mésitaldéhyde est censé être un aldéhyde relativement désactivé puisqu'enrichi par les effets inductifs donneurs des méthyles. Le carbone du carbonyle serait alors « moins positif », donc moins électrophile et moins sujet à subir l'attaque d'un nucléophile. Le cycle porphyrinique a lui tendance à appauvrir électroniquement les substituants périphériques, nous pensons donc que dans ce cas l'aldéhyde serait plus réactif car plus pauvre en électrons. Cette hypothèse est d'ailleurs corroborée par les résultats observés

dans le chapitre précédent (*cf.* DRX de la porphyrine **7**) : l'aldéhyde sur la porphyrine est capable de réagir avec le méthanol en milieu très légèrement acide (chloroforme) pour former spontanément un acétal.

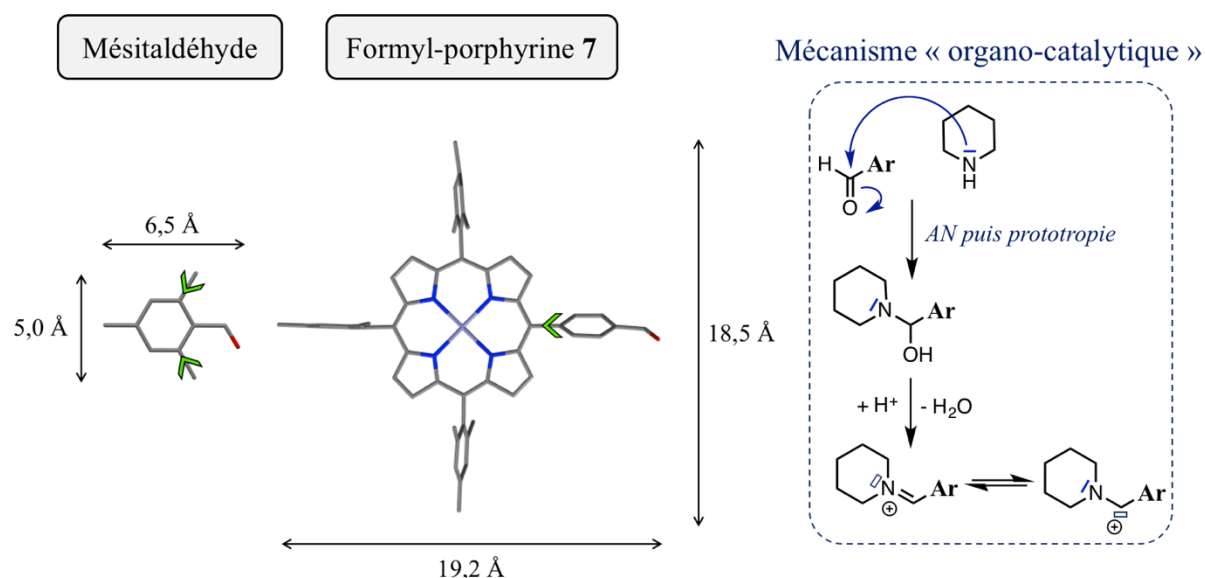


Figure 133 : Comparaison des différents aldéhydes engagés dans les condensations de Knoevenagel, les flèches vertes représentent l'effet inductif : *Gauche* - Mésitaldéhyde, structure dessinée sur GaussView 5 ; *Droite* - Porphyrine **7**, Structure DRX ; *Encadré* - Rappel du début du mécanisme organo-catalytique proposé par Gräf *et al.*

Nous espérons que le gain potentiel de réactivité de l'aldéhyde aromatique de la porphyrine sera suffisant pour contrebalancer la taille et la gêne stérique engendrée par la présence du macrocycle.

Les conditions de condensation suivent la même méthodologie que celle présentée auparavant (Figure 134) : nous introduisons dans une poire d'évaporation le polymère de départ (**P3**, **P5** ou **P6**) avec deux équivalents (par rapport à l'unité de répétition dans le polymère) de porphyrine aldéhyde **7** et seize équivalents de pipéridine. Le milieu réactionnel est chauffé sous vide partiel (~ 300 mbar) jusqu'à évaporation *quasi*-totale du solvant, puis, on réintroduit de la pipéridine et du toluène pour un nouveau cycle, et ainsi de suite.

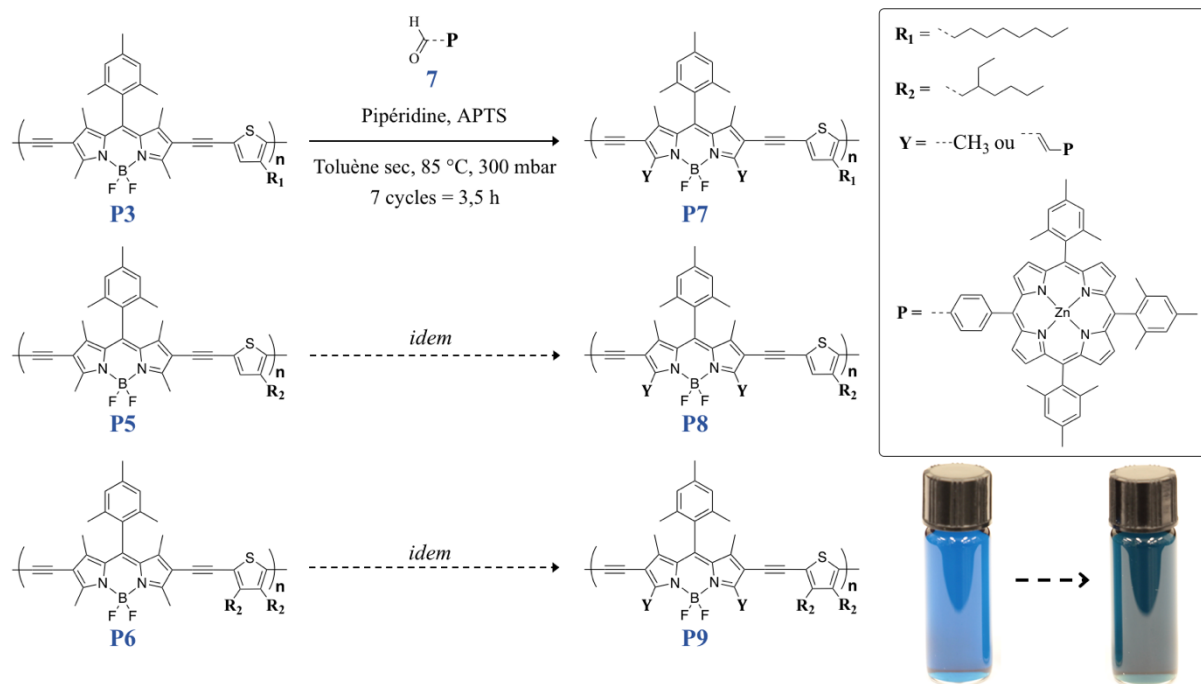


Figure 134 : Schéma de synthèse des polymères enrichis en porphyrines **P5**, **P7** et **P9**

Cette réaction est non seulement suivie par CCM, méthode par laquelle on peut noter l'apparition d'une tache verte correspondant au polymère enrichi au profit du polymère de départ de couleur bleu, mais aussi par spectrophotométrie UV-visible. Nous présentons Figure 135 un exemple avec le suivi de la formation de **P9**, où nous avons enregistré un spectre d'absorption du milieu réactionnel après chaque cycle. La deuxième bande Q de la porphyrine est visible vers 605 nm et nous avons normalisé les spectres par rapport à cette transition, puisque son intensité n'est pas vraiment affectée selon que la porphyrine soit libre ou greffée. L'aspect le plus intéressant est la comparaison entre les intensités relatives entre la bande d'absorption à 645 nm correspondant à l'espèce poly(BODIPY–thiophène) de départ (BODIPY non-étendu) et la bande d'absorption nouvellement générée dont on aperçoit l'épaule vers 720 nm, appartenant au BODIPY étendu une ou deux fois. Au fur et à mesure, nous constatons la diminution de cette première au profit de l'apparition de la seconde, confirmant ainsi le greffage des porphyrines sur les BODIPY.

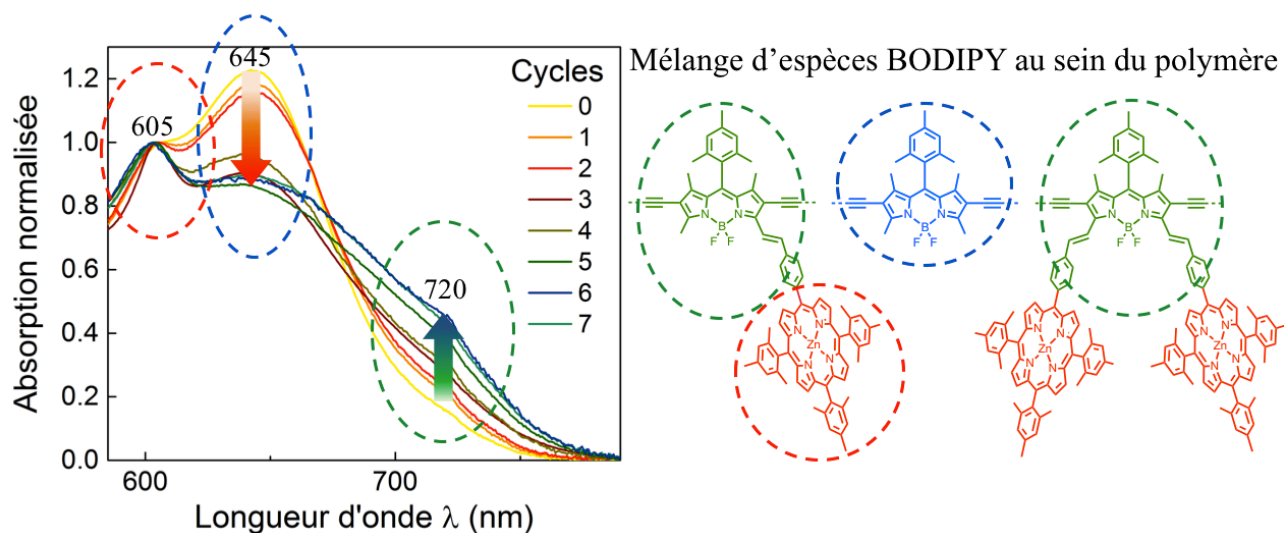


Figure 135 : Suivi UV-Vis (DCM) de la formation de **P9** selon les cycles d'ajout de réactifs

Il s'est avéré difficile de pouvoir contrôler exactement l'influence des conditions de réaction sur la quantité de porphyrines greffées : en effet, si cette méthode de cycles pour obtenir le produit de la condensation de Knoevenagel a fait ses preuves, il est difficile de pouvoir rationaliser et de prévoir le comportement *in situ*. Même en essayant de garder les conditions de concentration, de pression ou de température identiques, certains cycles semblent former assez peu de produit final (cycles 1 → 2), alors que d'autres semblent avoir de bons rendements intermédiaires (cycles 3 → 4). Cette observation pourrait s'expliquer par l'évaporation du solvant réactionnel qui ne se déroulerait pas à la même vitesse à chaque fois, à cause des incertitudes expérimentales, comme le réglage de la pression dans l'évaporateur. Ceci pourrait causer des passages ou paliers plus ou moins long à des conditions de concentration optimales pour que la réaction se produise. Il est aussi important de préciser qu'au début de chaque cycle, la même quantité de pipéridine est ajoutée, tandis que la quantité de matière de polymère initial diminue, donc si on commence par ajouter 16 équivalents la première fois, on ajoute au final un excès plus conséquent de pipéridine au fur et à mesure des cycles. Ces différentes « incertitudes » expérimentales sont compensées par le fait que cette méthode offre de très bons rendements en comparaison de l'utilisation conventionnel d'un Dean-Stark. Les observations ressorties de l'optimisation des conditions de réaction nous permettent de dire qu'il est nécessaire d'avoir un milieu réactionnel relativement concentré, et un excès assez conséquent de pipéridine. Des essais pour remplacer l'APTS par l'acide acétique en tant que catalyseur, ou même l'utilisation de tamis moléculaire pour éliminer l'eau n'ont pas conduit à des résultats concluants.

Au final, la même stratégie a été rigoureusement appliquée pour chaque synthèse de polymère dopé afin de rester cohérent et de pouvoir comparer les polymères entre eux. A savoir que la réaction a été « poussée » par répétition de cycles et ajouts de réactifs jusqu'à ne plus observer de modification évidente, ce qui correspond à sept cycles pour le polymère **P7**. Nous avons, par la suite, gardé le même nombre de cycles pour **P8** et **P9**. Nous obtenons alors des polymères de couleur vert foncé, résultat des absorptions conjuguées des porphyrines et des BODIPY. La Figure 136 regroupe les spectres d'absorption du polymère **P7** obtenu, de la porphyrine **7**, du polymère initial **P3** et du polymère modèle **P4** contenant les BODIPY étendus. Le spectre d'absorption de **P7** possède les caractéristiques de la porphyrine, une Soret et deux bandes Q, par contre, nous n'observons pas de déplacement pour les maxima de ces bandes. Cela démontre qu'il n'y a pas de modification électronique au niveau du cycle porphyrinique. Outre ces transitions, nous retrouvons la signature du poly(BODIPY–thiophène) à 633 nm, comparable à celle de **P3**, ainsi qu'une nouvelle bande à 705 nm que nous identifions par association avec le spectre de **P4** comme appartenant aux unités BODIPY étendues suite à l'ajout des porphyrines.

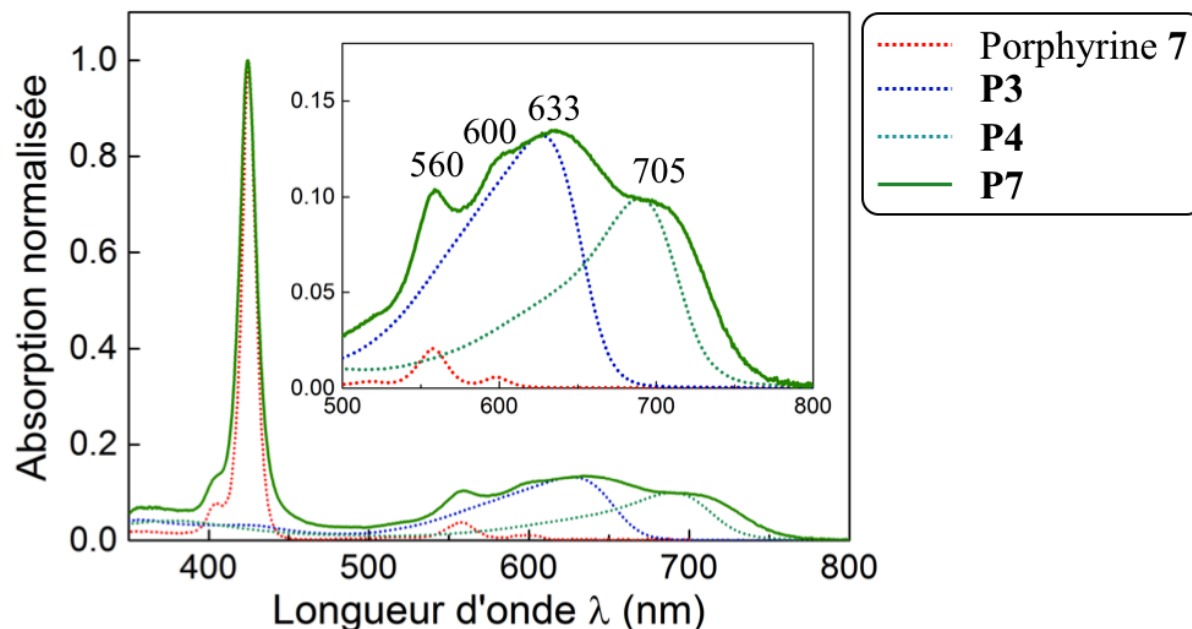


Figure 136 : Spectres d'absorption de **P7** (ligne solide verte), de la porphyrine **7**, **P3** et **P4** (lignes pointillées rouge, bleue foncée et cyan respectivement) dans le 2-MeTHF à 298 K

Comme expliqué plus haut, le contrôle du dopage n'est pas optimal, par contre, il est important de pouvoir connaître la quantité de porphyrines ajoutées aux polymères. Plusieurs méthodes ont été envisagées afin d'accéder à cette information :

– Au départ, nous voulions simplement comparer les poids moléculaires estimés par GPC pour les polymères de base **P3**, **P5** et **P6** avec ceux de **P7**, **P8** et **P9**. De cette façon, nous pourrions déduire le nombre de porphyrines ajoutées par soustraction des masses moléculaires post- et pré-dopage (Tableau 3). Malheureusement, nous constatons une évolution non-logique des masses moléculaires, par exemple, de **P3** à **P7** (famille **O**) ou de **P6** à **P9** (famille **DEH**), celles-ci diminuent malgré l'ajout des porphyrines. Nous avons soupçonné une fragmentation des chaînes polymériques. Selon cette hypothèse, ceci se serait probablement traduit par un déplacement hypsochrome de l'absorption des BODIPY que nous n'observons pas. L'explication la plus plausible vient du fait qu'il est difficile de comparer les polymères entre eux avant et après le greffage à cause des changements importants dans leurs structures physico-chimiques. En effet, l'ajout des porphyrines induit probablement une perte de solubilité dans le solvant de l'expérience (THF) qui peut mener à une diminution du volume hydrodynamique du polymère. En d'autres mots, si le polymère est moins soluble, la pelote formée en solution sera moins gonflée et aura à l'inverse tendance à se contracter, ce qui a pour conséquence l'observation de masses moléculaires moyennes plus faibles. En général, nous avons noté une faible reproductibilité de la méthode GPC pouvant provenir de la grande différence entre les structures chimiques et les comportements en solution des polymères étalons utilisés (polystyrènes) et de nos produits. Malheureusement, ces résultats ne sont donc pas concluants. Nous ne pouvons pas les exploiter pour doser la quantité de porphyrines ajoutées.

Tableau 3 : Masses moléculaires moyennes en nombre des polymères déterminées par GPC (THF) avant et après le dopage

	P3	P7	P5	P8	P6	P9
M_n (kDa)	31,8	29,2	6,0	32,3	32,1	12,2

– Une autre stratégie envisagée est de peser la masse finale de produit et de la comparer à la masse que nous aurions obtenue avec 100 % de fonctionnalisation des méthyles en α . Le défaut de cette méthode, c'est qu'elle ne prend pas en compte les petites quantités de matière

perdues par dégradation durant la réaction, ou la proportion qui serait devenue insoluble suite à la substitution de plusieurs porphyrines. Toutes ces hypothèses mènent au final vers une perte de rendement difficilement contrôlable qui rend la comparaison, et donc cette méthode, imparfaite.

– Le dosage par méthode spectrophotométrique UV-visible est rendu impossible par le recouvrement entre les absorptions des porphyrines, et des BODIPY différemment étendus. De plus, la comparaison avec des modèles « petites molécules », où nous aurions par exemple une antenne BODIPY–porphyrine (1:1), est difficile puisque les chromophores auraient des coefficients d'absorption molaire différents, qu'ils soient dans le composé modèle ou en polymère.

– La dernière stratégie envisagée est un dosage par RMN ^1H . En faisant l'acquisition des profils RMN du proton des polymères enrichis en porphyrines dans le dichlorométhane deutéré, nous pouvons comparer les intégrations des signaux correspondant aux protons des porphyrines ajoutées (9,0 - 7,8 ppm) et ceux autour de 7,0 ppm (Figure 137). La première zone est composée des protons des positions β de la porphyrine, du pont phényle et des protons de l'alcène formé, tandis que la seconde correspond aux protons déjà présents sur le polymère de base (du BODIPY, ainsi que du thiophène le cas échéant) superposés aux protons des groupements mésityles de la porphyrine. En imaginant qu'une porphyrine serait ajoutée par BODIPY, nous observerions 14 protons dans la première zone, et 8 (**P9**) ou 9 protons (**P7** et **P8**) (soit 6 protons de la porphyrine plus 2 ou 3 protons, selon le cas, appartenant au polymère de base) dans la seconde zone. Nous fixons alors la valeur à 14 protons pour la première zone, et en soustrayant les 6 protons attendus pour les mésityles de la porphyrine à l'intégration totale de la seconde zone, nous pouvant donc retrouver l'intégration correspondant aux protons connus du squelette avant le dopage. Nous trouvons 11,73 et 7,22 pour **P7** et **P8** respectivement, alors que l'on attend 3 protons, et 4,53 pour **P9**, au lieu de 2. En faisant le rapport entre les valeurs expérimentales et théoriques, nous pouvons estimer la quantité de porphyrines ajoutées par BODIPY. Quelques imperfections subsistent, en effet, les signaux sont très larges, ceci est dû à la présence d'un mélange d'espèces dans le polymère. Les intégrations de ceux-ci seront alors plus affectées par le bruit de fond, les traces d'impuretés, ainsi qu'une ligne de base ou un phasage imparfaits. Malgré ces défauts, cette méthode est certainement la plus précise et réaliste afin d'estimer l'efficacité du dopage en porphyrine.

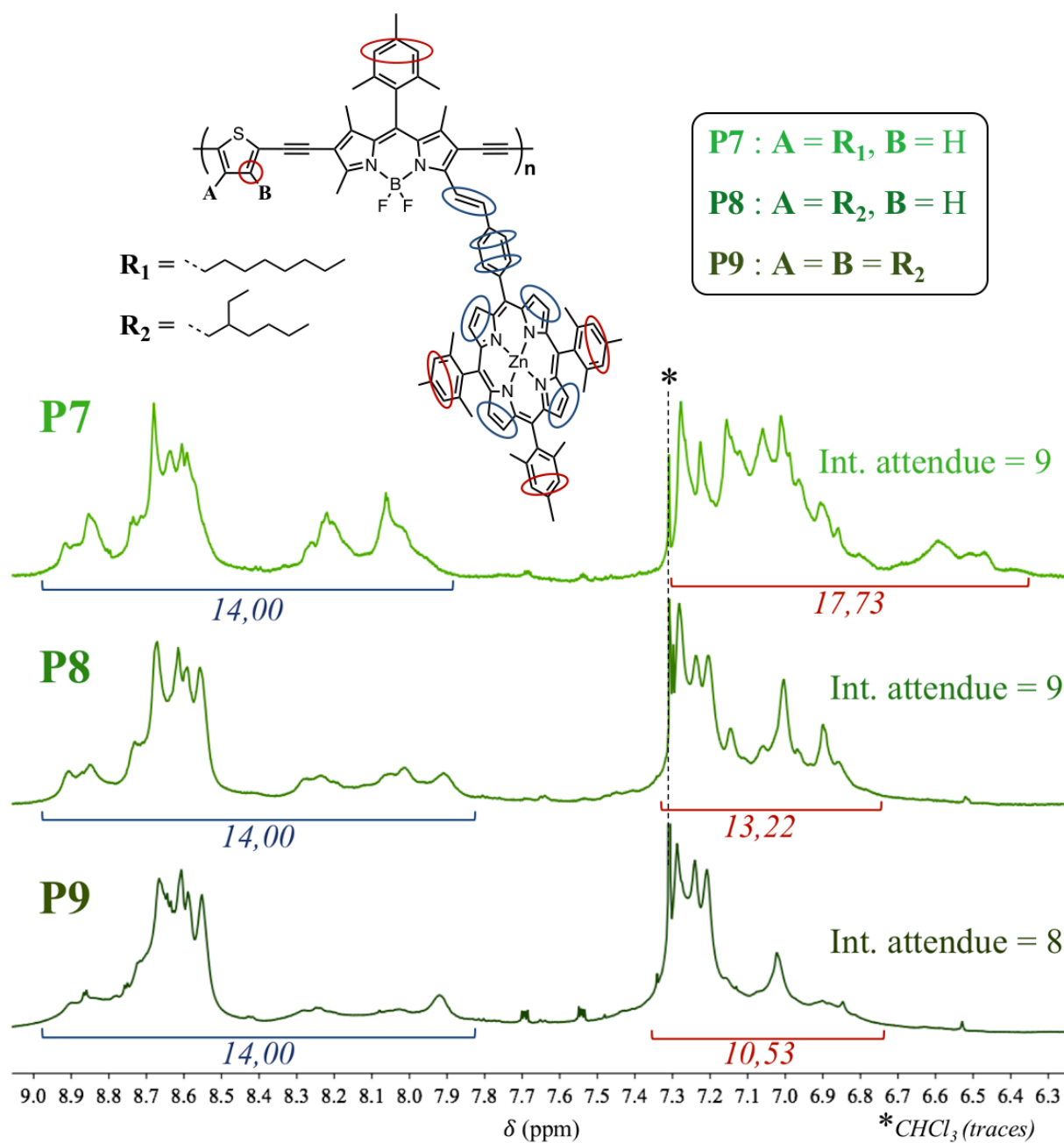


Figure 137 : Spectres RMN ¹H (CD₂Cl₂, 600 MHz) de la zone aromatique de **P7**, **P8** et **P9**. L'intégration des protons dans la zone de gauche a été fixée à 14. Int. = Intégration

Le Tableau 4 présente les résultats obtenus par cette méthode. Nous observons que le nombre de porphyrines ajoutées aux polymères de base varie tel que **P7** < **P8** < **P9** pour atteindre au maximum 0,45 porphyrine ajoutée par unité BODIPY pour **P9**.

Tableau 4 : Tableau récapitulatif du dosage en porphyrines par méthode RMN ^1H

Polymère	Nombre de porphyrines ajoutées par BODIPY
P7	0,26
P8	0,42
P9	0,45

Cette tendance est d'ailleurs confirmée lorsque nous superposons les spectres d'absorption des différents polymères enrichis en porphyrines (Figure 138). Il est flagrant que le rapport entre le maximum d'absorption des porphyrine (bande de Soret) et des BODIPY non-étendus (vers 635 nm) est de plus en plus grand en allant de **P7** à **P9**. Ceci est cohérent avec le fait qu'il y ait plus en plus d'espèce porphyrine par rapport aux unités BODIPY dans la structure du polymère, l'intensité d'absorption étant, selon la loi de Beer-Lambert, directement proportionnelle à la concentration des chromophores en solution. Nous retrouvons la même chose à 77 K et à l'état solide. Lorsque les polymères sont en films, nous constatons un élargissement notable de toutes les bandes dû aux interactions entre les chaînes. La bande de Soret paraît alors moins intense, et l'absorption des BODIPY s'étend presque jusqu'à 800 nm.

L'ajout des porphyrines sur les polymères de base **P3**, **P5** et **P6** est clairement vérifié par RMN et par spectrophotométrie UV-Vis. Les polymères ainsi dopés voient non seulement leur absorption prolongée jusque vers 800 nm mais possèdent aussi maintenant une bande très intense entre 400 et 500 nm et une intensité d'absorption accrue autour de 600 nm. Ces différentes améliorations offrent la possibilité de récolter les photons lumineux presque en continu de 400 à 800 nm, et donc un gain potentiel d'efficacité dans la couche active de la cellule solaire.

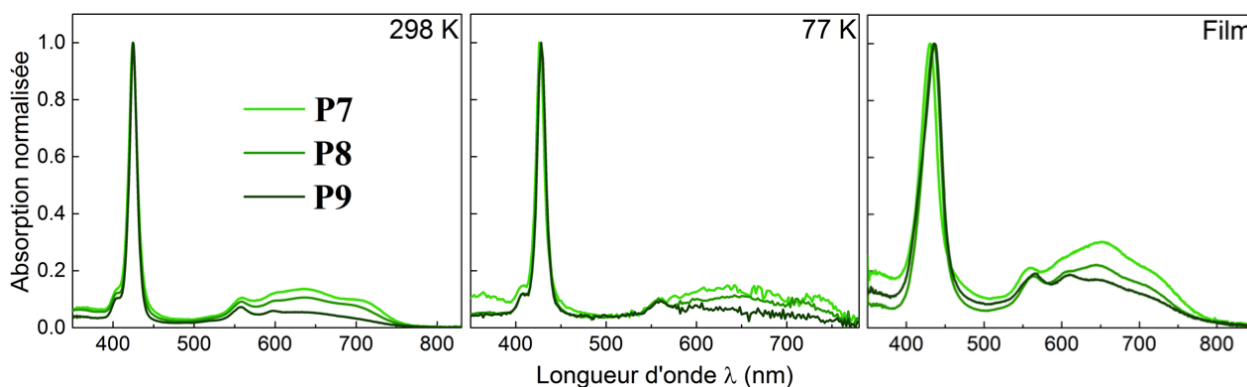


Figure 138 : Spectres d'absorption de **P7**, **P8** et **P9** dans le 2-MeTHF à 298 K et 77 K, et en film mince

Leurs températures de décomposition (Tableau 5) sont moins élevées que celles des analogues sans porphyrine mais restent tout de même supérieures à 300 °C et ainsi adaptées aux applications visées.

Tableau 5 : Températures de décomposition des différents polymères déterminées par ATG

	P3	P7	P5	P8	P6	P9
T_{Déc} (°C)	390	320	358	340	321	310

3.5. Les Composés Modèles

Nous avons aussi développé des composés modèles venant s'ajouter à la librairie de ceux élaborés lors du chapitre précédent. C'est l'ensemble qui nous permettra de comprendre le comportement des cibles finales. Ces produits sont d'autant plus importants que notre stratégie de synthèse aboutit à des polymères comportant différentes unités non-équivalentes, il faut ainsi pouvoir connaître les propriétés de chacune séparément afin de pouvoir rationaliser l'ensemble. Dans un premier temps nous avons développé un modèle simple formé d'un BODIPY flanqué de deux thiophènes, dans le but de vérifier si les chaînes alkyles que portent

ceux-ci avaient une influence sur les caractéristiques de bases (absorption, émission et durées de vie de fluorescence).

Pour commencer il est nécessaire d'obtenir un thiophène monoiodé. Nous avons réutilisé le 3-octylthiophène afin d'obtenir le dérivé **21** (Figure 139). Ce produit est décrit dans la littérature,² où cette réaction est menée dans un mélange acide $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{AcOH}$. Si certaines procédures font état de méthodes développées dans l'acide acétique seulement,^{3,22} nous avons choisi d'utiliser un mélange $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$ comme précédemment, avec cette fois un seul équivalent de NIS.¹ Cette réaction forme préférentiellement l'isomère de constitution substitué en position 2 (aussi appelé isomère *cis*). La formation de ce produit est expliquée par la présence de la chaîne alkyle qui stabilise le carbocation, intermédiaire dans le mécanisme réactionnel, par effet donneur inductif. Le produit de la réaction est isolé sous forme d'une huile, mais malheureusement aucune purification, sur SiO_2 ou bien par exclusion stérique, n'a permis de purifier complètement celui-ci. En effet, il s'est avéré très difficile de séparer le réactif de départ non-halogéné du produit escompté.

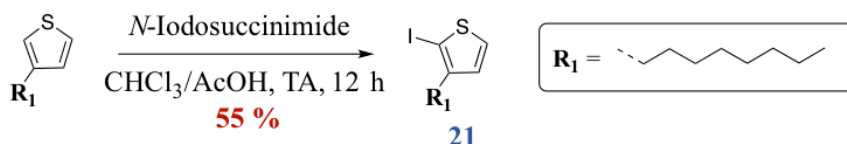


Figure 139 : Schéma de synthèse du thiophène **21**

Sur la RMN ^1H (Figure 140), on observe que l'iodation de la position 2 a pour conséquence l'apparition de deux doublets à 7,38 et 6,77 ppm. Les signaux résiduels du 3-octylthiophène à 7,25 et 6,94 ppm nous permettent de quantifier la pureté du produit **21**, estimée ici à 75-80 %. Le rendement brut de 66 % pour cette étape peut ainsi être corrigé en fonction de la pureté pour donner un rendement réel de 55 %. Heureusement, cette « impureté » ne va pas nous empêcher d'obtenir le composé modèle cible, sachant qu'elle ne sera pas réactive vis-à-vis des conditions employées lors de la prochaine étape : un couplage de Sonogashira. C'est pour cela que nous avons choisi de continuer ainsi afin d'éviter de perdre plus de produit.

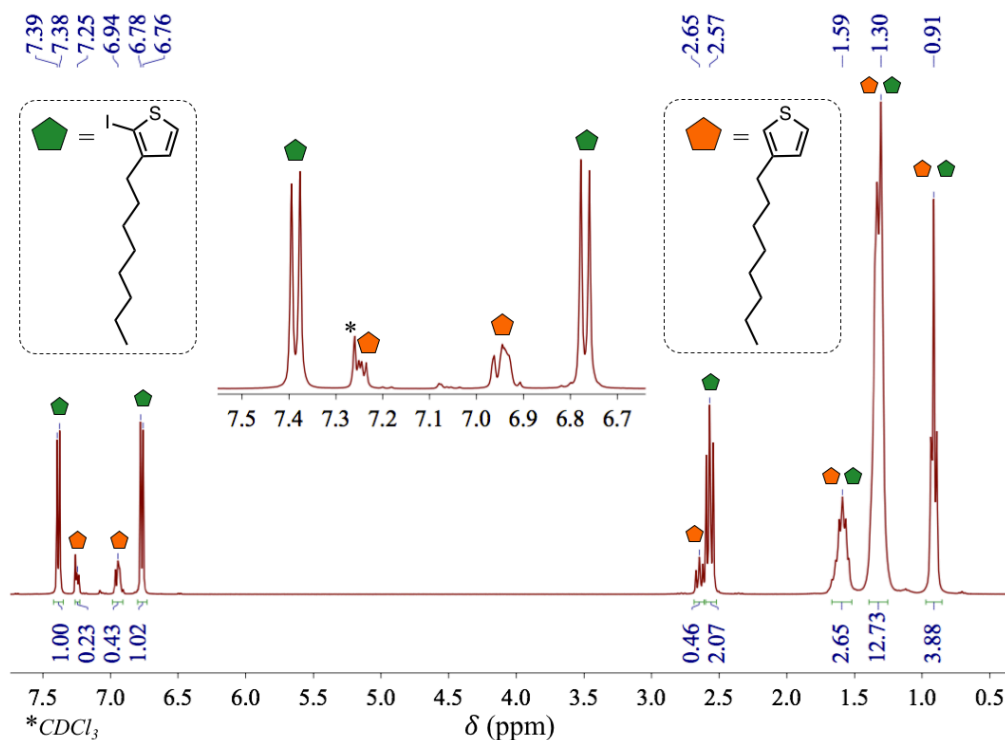


Figure 140 : RMN ^1H (CDCl₃, 300 MHz) du mélange du thiophène **21** et du résidu de 3-octylthiophène

Un second thiophène monoiodé a été obtenu avec la même stratégie à partir du thiophène **19** pour aboutir au composé **22** possédant deux chaînes 2-éthylhexyle (Figure 141).

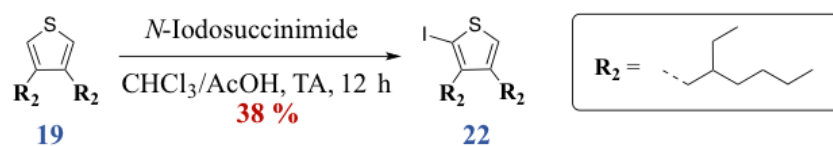


Figure 141 : Schéma de synthèse du thiophène **22**

Si le produit est obtenu avec un rendement assez modeste, il est, cette fois-ci, possible de totalement le purifier. Ceci est confirmé avec l'étude du spectre RMN ^1H (Figure 142), où le dernier proton sur le thiophène apparaît comme un singulet à 7,02 ppm, et les CH₂ (2,47 ppm) et CH (1,59 ppm) en positions 1' et 2' sur la chaîne alkyle sont bien dédoublés suite à la perte de symétrie de la molécule.

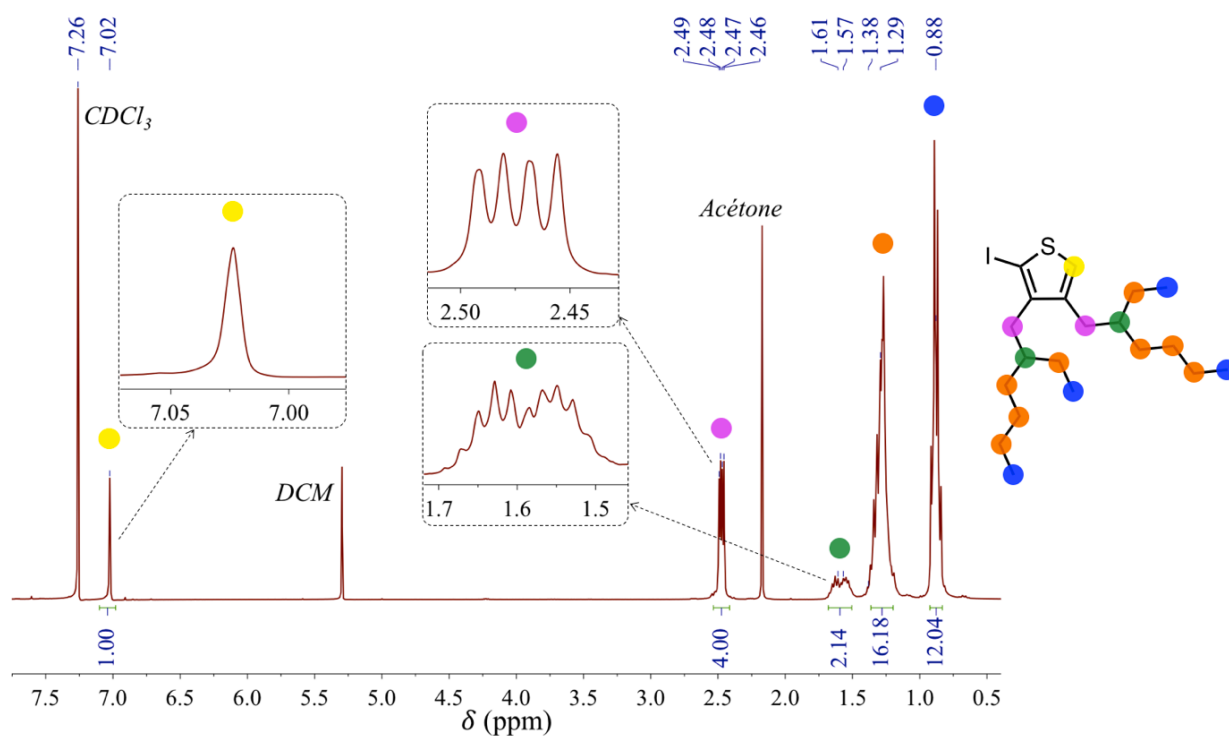


Figure 142 : RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) du thiophène **22**

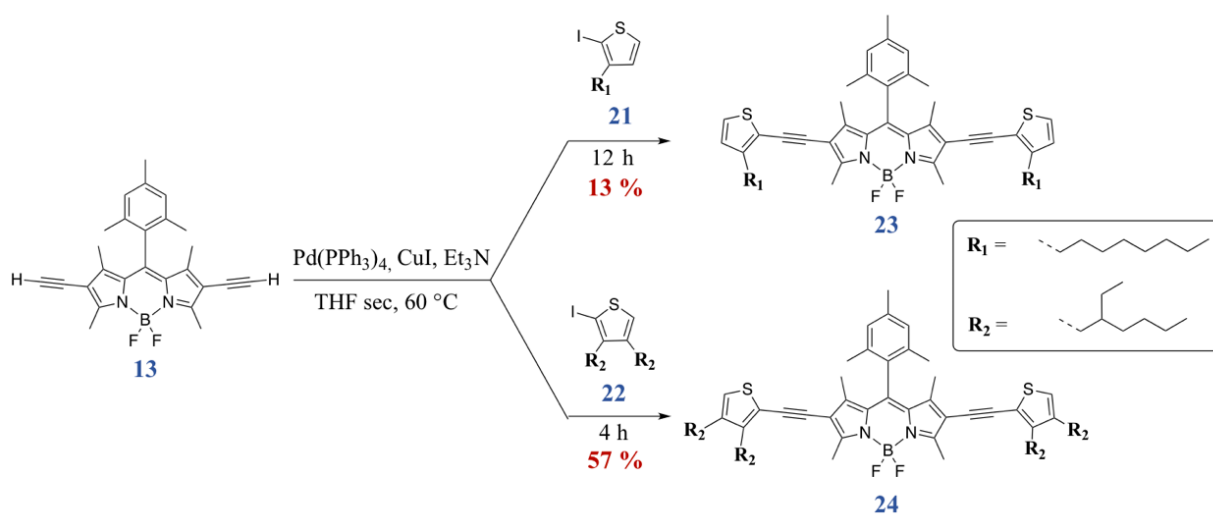


Figure 143 : Schéma de synthèse des modèles **23** et **24**

Les thiophènes **21** et **22** sont par la suite engagés dans un double couplage de Sonogashira avec le BODIPY **13** (Figure 143). Nous avons utilisé cette fois un léger excès en thiophène monoiodé dans le but de former préférentiellement les produits bis-couplés. Nous isolons ensuite les modèles **23** et **24** après purification. Si le rendement pour **24** est très correct (57 %) pour un double couplage de Sonogashira, celui de **23** (13 %) peut être attribué à la plus faible pureté du thiophène **21** ou simplement au fait que cette réaction n'a été menée qu'une seule fois, sur petite échelle et sans optimisation des conditions.

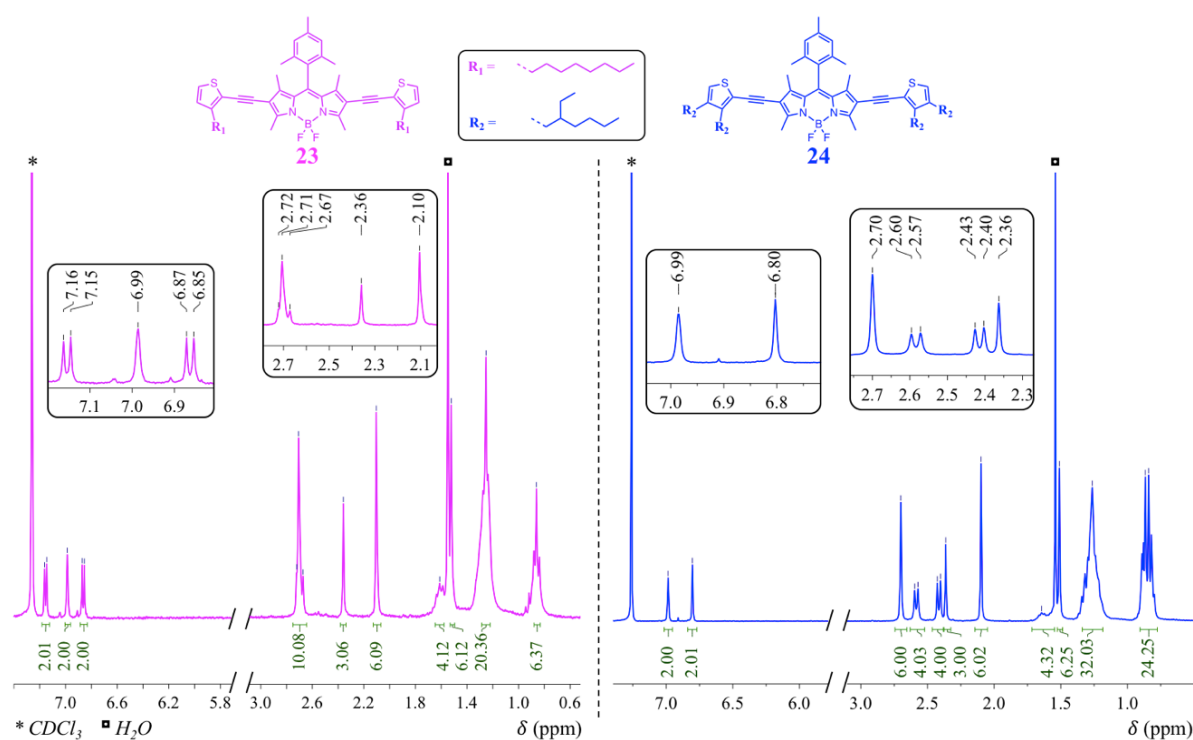


Figure 144 : Spectres RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) des modèles **23** et **24**

Ces deux molécules ont pu être caractérisées, par exemple par RMN ¹H, dont les spectres sont présentés Figure 144. La principale différence entre ceux-ci est la présence de deux signaux doublets à 7,15 et 6,86 ppm pour **23**, contre un seul singulet à 6,80 ppm dans le cas de **24**, qui correspondent aux protons aromatiques sur les unités thiophène. Le singulet observé dans les deux cas à 6,99 ppm correspond aux deux protons sur le mésityle. L'introduction d'une seconde chaîne alkyle pour **24** mène aussi au dédoublement du signal pour les protons en positions 1' des groupements 2-éthylhexyles pour donner deux doublets à 2,58

et 2,42 ppm, alors qu'ils apparaissaient comme un multiplet à 2,70 ppm, superposé au singulet des méthyles sur le BODIPY dans le cas de **23**.

Ces modèles permettent aussi l'interprétation de caractérisations structurales rendues très complexes (voire inexploitable) lorsque les monomères sont polymérisés, telle que la RMN du carbone pour le modèle **24** (Figure 145). L'expérience de DEPT-Q menée permet l'identification des différents atomes de carbone sur la molécule par comparaison avec les RMN ^{13}C des précurseurs. Nous remarquons en particulier la non-équivalence des CH_2 sur les chaînes alkyles par la présence de dix signaux distincts entre 34 et 22 ppm.

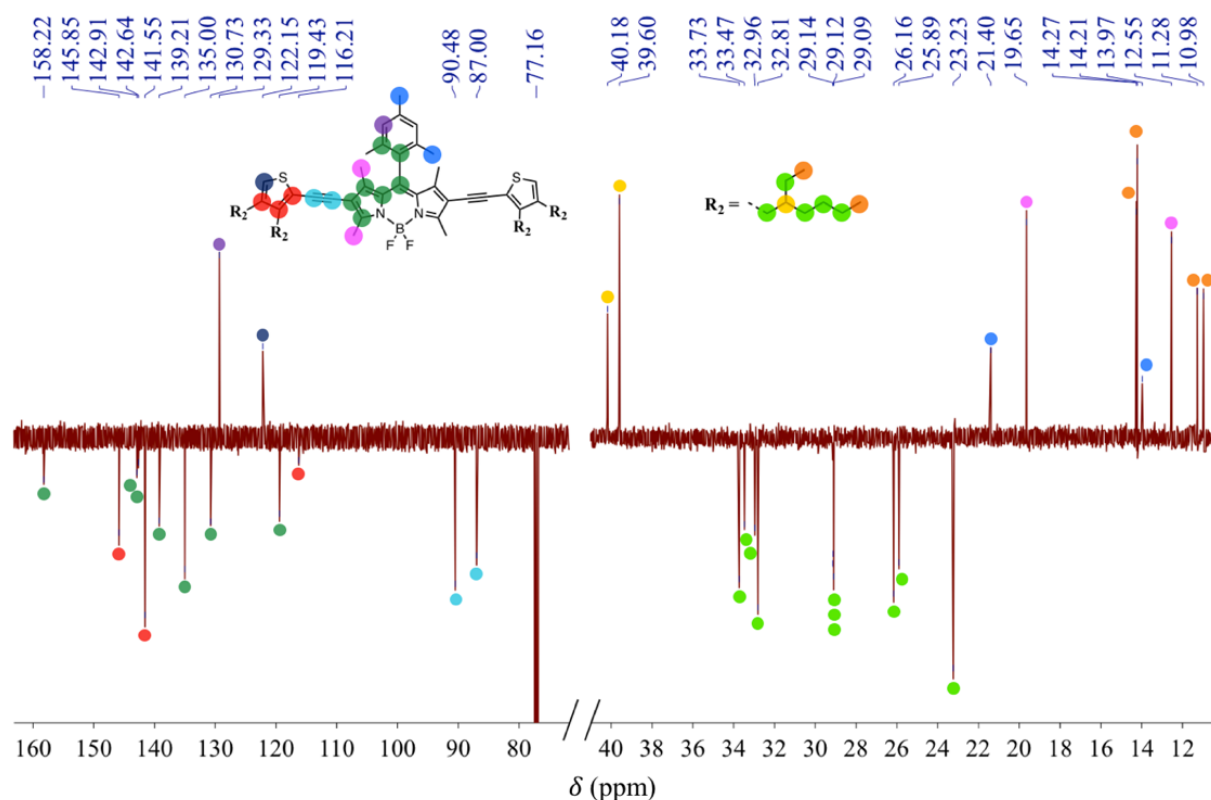


Figure 145 : Spectre RMN ^{13}C DEPT-Q (CDCl_3 , 125 MHz) du modèle **24** - CH_3 et $\text{CH} \uparrow$, CH_2 et $\text{Cq} \downarrow$

Nous avons ensuite cherché à déterminer si les propriétés d'absorption et de luminescence n'étaient pas fondamentalement changées par les chaînes alkyles. Nous avons superposé les spectres d'absorption et d'émission à 298 K et en film (Figure 146). Les profils

des spectres de **23** et **24** en solution à 298 K sont quasiment identiques, ce qui prouve un comportement vraiment proche. Ceci semble logique en sachant que les chaînes alkyles sont situées sur les unités thiophènes et que la bande principalement observée à 580 nm correspond à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ du BODIPY. Quant aux films, nous constatons un élargissement de la bande principale d'absorption légèrement plus important pour **24** que **23**. Ceci traduit classiquement un meilleur degré d'ordre à l'état solide, et cette observation montre donc que les chaînes alkyles jouent un rôle important dans l'agencement à l'état solide. Dans notre cas, les groupements 2-éthylhexyle sembleraient être plus favorables pour accomplir cette tâche.

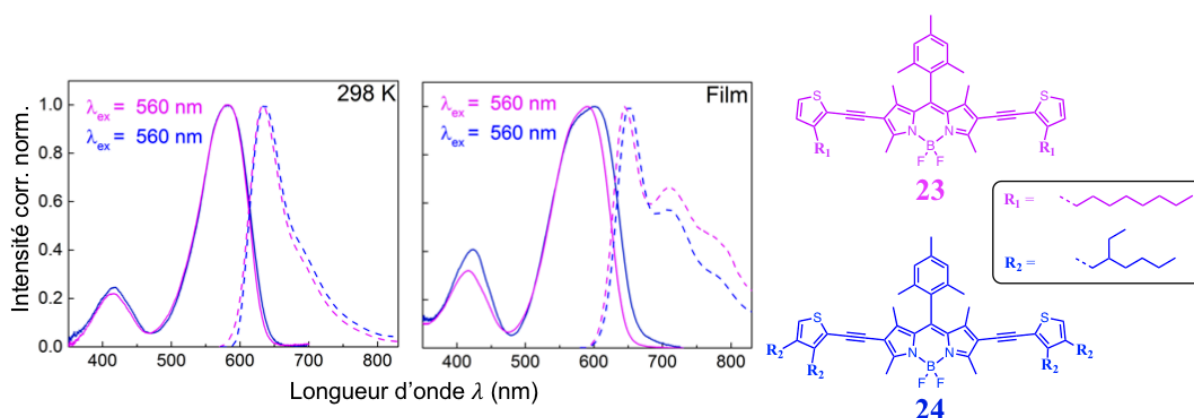


Figure 146 : Spectres d'absorption (lignes solides) et d'émission (lignes tiretées) des modèles **23** et **24** à 298 K dans le 2-MeTHF et en film mince

Une légère différence au niveau des durées de vie de fluorescence est observée, ainsi **23** possède des τ_F à 298 K et 77 K un peu plus élevés que **24**, mais restant d'ordre de grandeur très comparables (Tableau 6). Ceci peut être attribué à la présence de deux chaînes au lieu d'une pour **24** qui pourraient provoquer plus de mouvements et donc diminuer le temps passé à l'état excité en augmentant la relaxation non-radiative.

Tableau 6 : Durées de vie de fluorescence pour les modèles **23** et **24** dans le 2-MeTHF à 298 K et 77 K

	298 K				77 K			
	λ_{ex}	λ_{em}	$\tau \pm \Delta$ (ns)	χ^2	λ_{ex}	λ_{em}	$\tau \pm \Delta$ (ns)	χ^2
23	443	650	$1,85 \pm 0,15$	1,051	443	630	$3,42 \pm 0,16$	1,018
24	443	650	$1,62 \pm 0,20$	1,051	443	630	$3,07 \pm 0,37$	1,034

Nous possédons ainsi des preuves suffisantes qui montrent que les chaînes alkyles ne jouent pas un rôle critique sur les propriétés électroniques des modèles, et par extension sur les polymères, même s'il paraît évident qu'elles vont influencer sur la morphologie à l'état solide. Pour cela, ainsi que pour des raisons de simplicité synthétique discutées précédemment, nous avons à ce moment choisi le composé **24** comme modèle universel pour les polymères de base **P3**, **P5** et **P6**, ainsi qu'en tant que précurseur pour les modèles présentés ci-après.

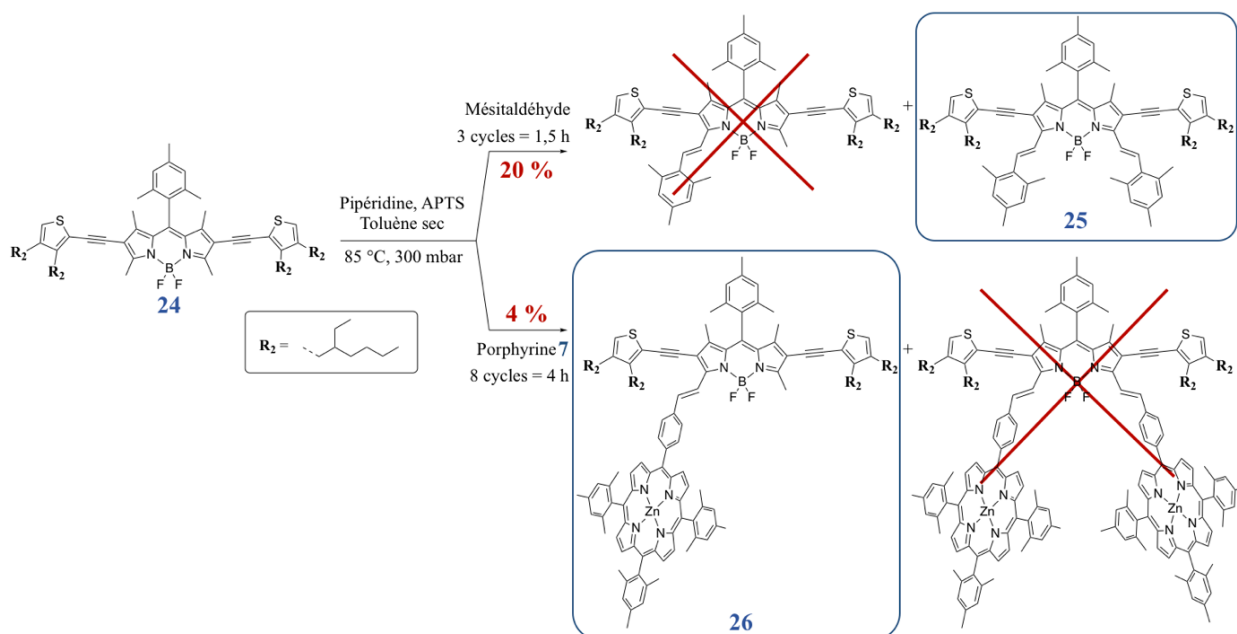


Figure 147 : Schéma de synthèse des modèles **25** et **26**

Nous avons ensuite utilisé le dérivé **24** comme réactif de départ à l'élaboration de deux autres composés modèles (Figure 147). Le composé **25** est issu de la condensation avec le mésitaldéhyde. C'est un analogue du polymère **P4** sous sa forme monomérique, tandis que le produit **26** provient du couplage avec la porphyrine **7** et peut être utilisé comme un mime de **P7**, **P8** ou **P9**. Les conditions réactionnelles sont les mêmes que pour les polymères dopés et impliquent l'addition de plusieurs équivalents de pipéridine à chaque cycle d'évaporation. En utilisant le même protocole que pour **P4** dans le cas du BODIPY **25**, le composé mono-styryle a été observé lors du suivi de réaction par MALDI-TOF (Figure 148) mais nous n'avons pas pu isoler une quantité suffisante (> 1 mg) après purification ; et ceci même si nous stoppons la réaction alors qu'il restait du BODIPY **24** de départ.

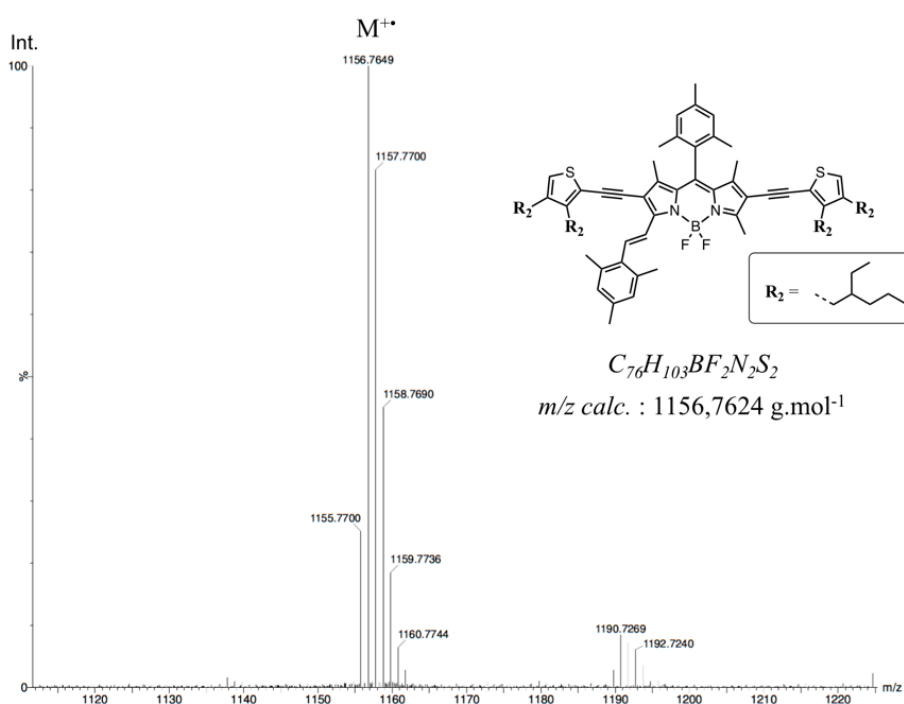


Figure 148 : Spectre de masse MALDI-TOF de l'intermédiaire mono-styryle observé lors de la formation de **25**

Il est possible que l'espèce mono-étendue soit plus réactive que le BODIPY nu, favorisant la formation rapide du composé bis-styryle. Cette réaction n'a pas été optimisée par la suite mais nous pourrions envisager l'utilisation d'un peu moins de pipéridine afin de la ralentir et d'obtenir le dérivé mono-styryle, et dans l'idéal, d'augmenter la quantité de matière en réactif **24** de départ. Dans le cas du modèle **26**, la situation fut inversée : le produit de la double extension n'a même pas été observé, la réaction conduit seulement au BODIPY mono-styryle **26** avec un très faible rendement malgré huit cycles consécutifs.

Les rendements de réaction observés ici sont faibles en comparaison des diverses étapes de formation de BODIPY verts/bleus présentées précédemment dans ces travaux. Ici, les conditions de réaction n'ont pas été optimisées pour ces réactions puisque nous n'avons besoin que de quelques milligrammes en composés modèles afin de mener les analyses de caractérisation nécessaires. Même si nous avons voulu une librairie de composés modèles la plus exhaustive possible, l'absence de ces deux produits n'est pas problématique. En effet, le modèle **25** représente la forme majoritaire du mélange de BODIPY dans le cas du polymère **P4**,

pour lequel nous avons estimé que 80 % des méthyles en α avaient réagi. Le produit **26**, quant à lui, devrait être l'analogue petite molécule le plus proche de la structure des polymères enrichis en porphyrines (**P7-P9**), où nous avons évalué la présence de maximum 0,5 porphyrine par BODIPY. Cela signifie que les polymères sont constitués très principalement de BODIPY non-étendus ou mono-étendus. D'ailleurs, la difficulté à obtenir ce modèle, et le fait que nous n'observons pas le produit du bis-adduit, nous indiquent que dans les étapes de dopage en porphyrine, le BODIPY étendu deux fois ne doit presque pas, voire pas du tout, se former. La principale cause de ce phénomène est vraisemblablement l'encombrement stérique induit par la présence des chaînes alkyles qui va fortement s'accroître après l'addition d'une porphyrine et ainsi empêcher l'approche d'autres espèces réactives.

Les modèles **25** et **26** présentent des profils RMN ^1H proches de ceux des polymères (**P4** et **P7-P9**, respectivement), mais avec des signaux évidemment plus affinés (Figure 149). Nous pouvons identifier les protons des positions β de la porphyrine entre 8,6 et 8,9 ppm ainsi que le pont phényle apparaissant comme deux doublets à 8,26 et 8,04 ppm. Il est notamment remarquable que les protons de l'alcène pour **26** soient plus déblindés que pour **25** à cause de la présence de la porphyrine.

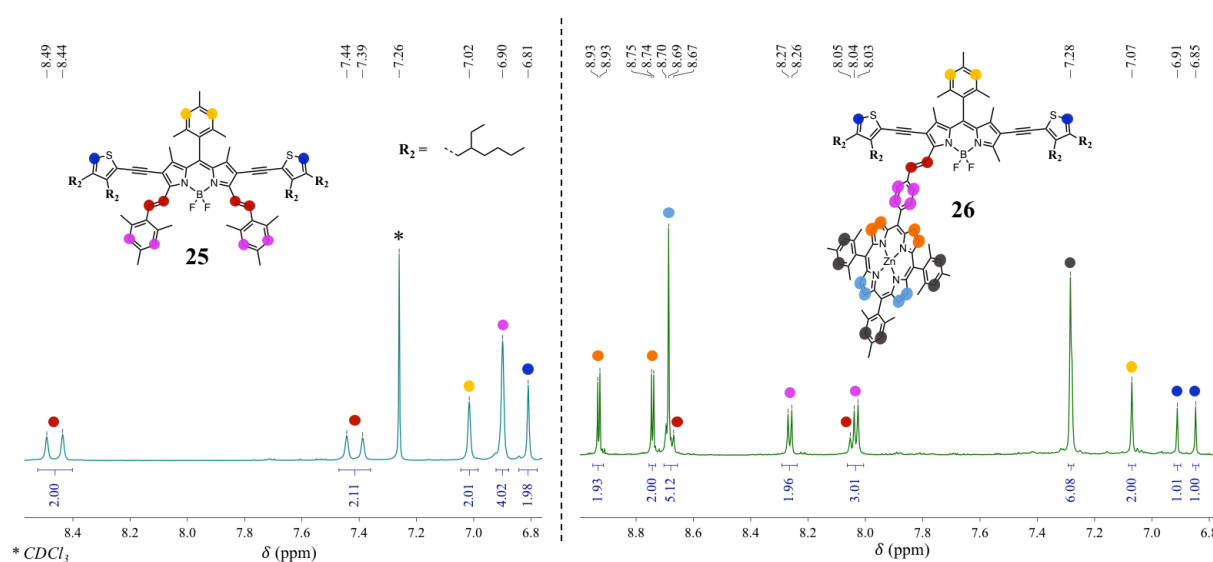


Figure 149 : Spectres RMN ^1H (zone aromatique) des modèles **25** (CDCl_3 , 300 MHz) et **26** (CD_2Cl_2 , 600 MHz)

Il est intéressant de s'attarder sur les propriétés optiques de ces modèles (Figure 150). Nous constatons pour chaque composé une différence entre les longueurs d'onde d'absorption

du modèle et du polymère. Ceci s'explique par le caractère conjugué plus prononcé induit par longueur de la chaîne polymérique par rapport à la petite molécule. Ainsi, le modèle **25** absorbe intensément à 663 nm contre 688 nm pour le polymère **P4**. De même, le λ_{\max} du BODIPY mono-styryle incorporé dans le composé **26** est situé à 641 nm, soit une différence d'environ 50 nm avec la bande correspondant aux BODIPY étendus dans le cas des polymères dopés en porphyrines. Sur cette Figure 150, nous avons choisi ici de montrer l'exemple du polymère **P7**, parce que ses différentes bandes d'absorption sont bien discernables. Cela représente aussi un déplacement de 22 nm vers le bleu pour **26** par rapport au BODIPY di-styryle **25**, ce qui est logique. Une fois de plus, le spectre de la porphyrine dans **26** n'est pas modifié, prouvant qu'elle n'est pas conjuguée avec la chaîne principale.

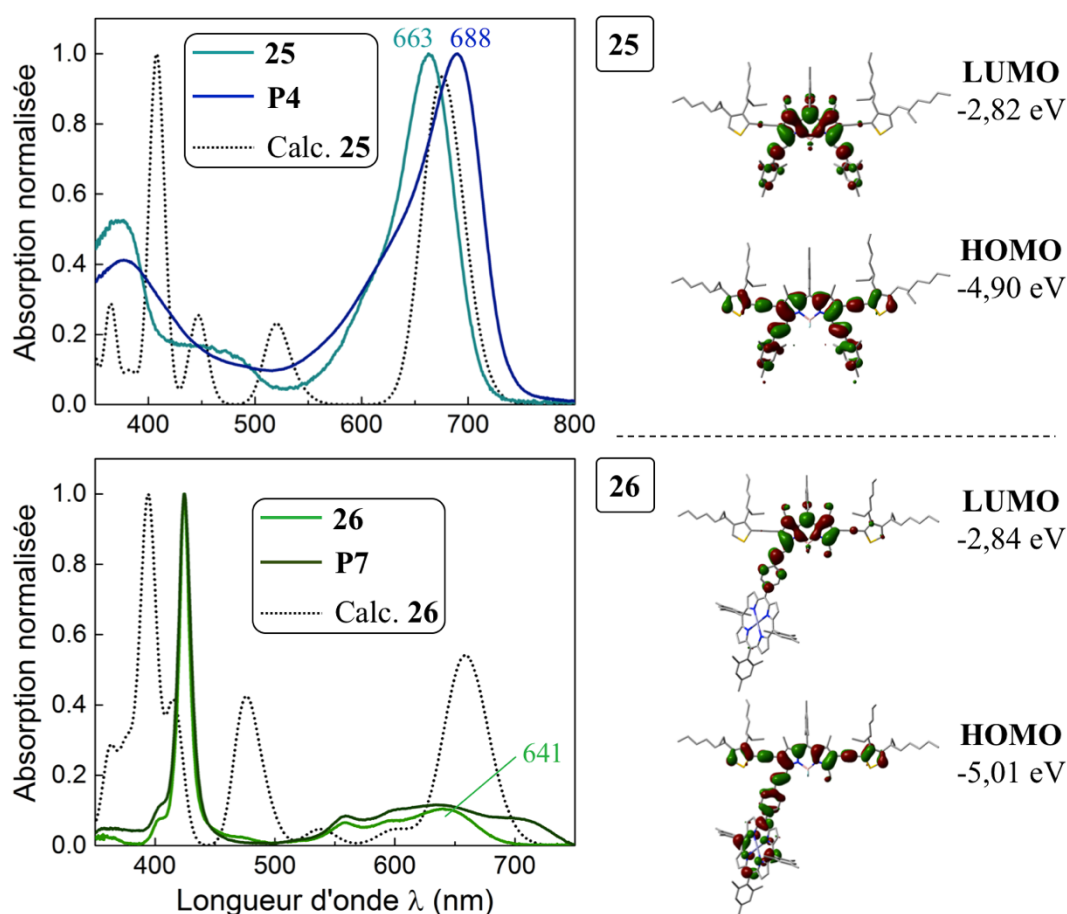


Figure 150 : *Haut* – gauche : Spectres d'absorption de **25** et de **P4** à 298 K dans le 2-MeTHF ainsi que le spectre calculé par TD-DFT de **25** ; droite : Structure optimisée par calcul DFT de **25** et représentations de ses orbitales frontières. *Bas* – gauche : Spectres d'absorption de **26** et de **P7** à 298 K dans le 2-MeTHF ainsi que le spectre calculé par TD-DFT de **26** ; droite : Structure optimisée par calcul DFT de **26** et représentations de ses orbitales frontières. Les barres de force d'oscillateur ont été éclipsées sur les spectres calculés pour plus de clarté, des épaisseurs arbitraires de 500 et 1000 cm^{-1} ont été assignées pour **25** et **26** respectivement.

Nous pouvons remarquer certaines différences entre les spectres expérimentaux et ceux calculés. Dans les deux cas, la transition de plus basse énergie est déplacée vers le rouge par rapport à l'absorption réelle. De même, la transition $S_0 \rightarrow S_2$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) calculée pour le BODIPY vers 400 nm est plus probable par le calcul, et apparaît donc plus intense que ce qui est mesuré expérimentalement. A l'inverse, dans le cas de **26**, si par calcul la bande de Soret de la porphyrine est identifiée vers 480 nm, ce qui constitue un déplacement bathochrome conséquent, son intensité est très minimisée. Malgré cela, ces simulations nous permettent de voir que la bande de plus faible énergie correspond à chaque fois à une transition HOMO \rightarrow LUMO, et pour ces orbitales moléculaires nous constatons que la densité électronique est largement répartie sur les unités BODIPY. Pour **25** comme pour **26**, la densité électronique est localisée sur le BODIPY et les bras styryles au niveau LUMO, tandis que les contributions sont délocalisées sur toute la molécule au niveau HOMO, ce qui démontre un caractère de transfert de charge pour la transition correspondante à cette absorption.

3.6. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la stratégie mise en place afin d'obtenir des copolymères BODIPY–thiophène dopés en porphyrines. Nous avons tout d'abord élaboré un squelette relativement simple. Les unités thiophène apportent bien la solubilité attendue, tout en gardant un système très conjugué avec des angles diédres favorables. L'utilité des ponts éthyne a aussi été démontrée, ils permettent d'atteindre des longueurs d'onde d'absorption dans le NIR. A partir de ce polymère de base, sur lequel nous avons fait varier les chaînes solubilisantes afin d'obtenir **P3**, **P5** et **P6**, nous avons prouvé que nous pouvions étendre l'aromaticité des systèmes BODIPY pour finalement obtenir **P4**, et ceci de façon originale, *a posteriori* de l'étape de polymérisation. Lorsque cette méthode a été adaptée avec les porphyrines, nous avons alors obtenus **P7**, **P8** et **P9**. De cette même étape résulte non seulement un déplacement bathochrome important (~60 nm) de l'absorption des unités BODIPY mais aussi la possibilité d'absorber les photons de 400 à 800 nm sans interruption grâce aux nouvelles transitions appartenant aux porphyrines. Ces dernières constituent les chaînes latérales, qui ne sont pas conjuguées avec la chaîne principale.

A l'aide de plusieurs modèles synthétisés, nous allons nous intéresser dans le chapitre suivant aux propriétés d'absorption et de luminescence des polymères obtenus, afin de vérifier s'ils présentent bel et bien des transferts d'énergies (voire d'électrons) intramoléculaires. Nous présenterons aussi les résultats d'expériences de photophysique ultra-rapide en présence de l'accepteur PC₆₁BM afin de vérifier si les modifications apportées sont bénéfiques pour améliorer le potentiel des polymères pour les cellules photovoltaïques à BHJ.

3.7. Bibliographie

1. Cardolaccia, T.; Funston, A. M.; Kose, M. E.; Keller, J. M.; Miller, J. R.; Schanze, K. S., Radical Ion States of Platinum Acetylide Oligomers. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 10871-10880.
2. Jayakannan, M.; Lou, X.; van Dongen, J. L. J.; Janssen, R. A. J., Synthesis of Regioregular poly(3-Octylthiophene)s via Suzuki Polycondensation and End-group Analysis by Matrix-assisted Laser Desorption/ionization Time-of-flight Mass Spectrometry. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2005**, *43*, 1454-1462.
3. Hoffmann, K. J.; Carlsen, P. H. J., Study of an Efficient and Selective Bromination Reaction of Substituted Thiophenes. *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 1607-1610.
4. Zhu, M.; Jiang, L.; Yuan, M.; Liu, X.; Ouyang, C.; Zheng, H.; Yin, X.; Zuo, Z.; Liu, H.; Li, Y., Efficient Tuning Nonlinear Optical Properties: Synthesis and Characterization of a Series of Novel poly(Aryleneethynylene)s co-Containing BODIPY. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2008**, *46*, 7401-7410.
5. Wu, Y. Z.; Ma, X.; Jiao, J. M.; Cheng, Y. X.; Zhu, C. J., Synthesis and Characterization of Near-Infrared Emissive BODIPY-Based Conjugated Polymers. *Synlett* **2012**, 778-782.
6. Zhu, S. L.; Dorh, N.; Zhang, J. T.; Vegesna, G.; Li, H. H.; Luo, F. T.; Tiwari, A.; Liu, H. Y., Highly Water-soluble Neutral Near-infrared Emissive BODIPY Polymeric Dyes. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2781-2790.
7. Donuru, V. R.; Vegesna, G. K.; Velayudham, S.; Green, S.; Liu, H. Y., Synthesis and Optical Properties of Red and Deep-Red Emissive Polymeric and Copolymeric BODIPY Dyes. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2130-2138.
8. Popere, B. C.; Della Pelle, A. M.; Thayumanavan, S., BODIPY-Based Donor–Acceptor π -Conjugated Alternating Copolymers. *Macromolecules* **2011**, *44*, 4767-4776.
9. Wang, Q.; Takita, R.; Kikuzaki, Y.; Ozawa, F., Palladium-catalyzed Dehydrohalogenative Polycondensation of 2-Bromo-3-hexylthiophene: an Efficient Approach to Head-to-tail poly(3-Hexylthiophene). *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11420-11421.
10. Morin, P.-O.; Bura, T.; Sun, B.; Gorelsky, S. I.; Li, Y.; Leclerc, M., Conjugated Polymers à la Carte from Time-Controlled Direct (Hetero)Arylation Polymerization. *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 21-24.

11. Pouliot, J. R.; Sun, B.; Leduc, M.; Najari, A.; Li, Y. N.; Leclerc, M., A High Mobility DPP-based Polymer Obtained *via* Direct (hetero)Arylation Polymerization. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 278-282.
12. Pouliot, J.-R.; Wakioka, M.; Ozawa, F.; Li, Y.; Leclerc, M., Structural Analysis of Poly(3-hexylthiophene) Prepared via Direct Heteroarylation Polymerization. *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, *217*, 1493-1500.
13. Bura, T.; Morin, P.-O.; Leclerc, M., En Route to Defect-Free Polythiophene Derivatives by Direct Heteroarylation Polymerization. *Macromolecules* **2015**, *48*, 5614-5620.
14. Lin, H. Y.; Huang, W. C.; Chen, Y. C.; Chou, H. H.; Hsu, C. Y.; Lin, J. T.; Lin, H. W., BODIPY Dyes with beta-Conjugation and Their Applications for High-efficiency Inverted Small Molecule Solar Cells. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8913-8915.
15. Donuru, V. R.; Zhu, S.; Green, S.; Liu, H., Near-infrared Emissive BODIPY Polymeric and Copolymeric Dyes. *Polymer* **2010**, *51*, 5359-5368.
16. Akkuratov, A. V.; Susarova, D. K.; Moskvina, Y. L.; Anokhin, D. V.; Chernyak, A. V.; Prudnov, F. A.; Novikov, D. V.; Babenko, S. D.; Troshin, P. A., A Strong Influence of the Positions of Solubilizing Alkyl Side Chains on Optoelectronic and Photovoltaic Properties of TTBTBTT-based Conjugated Polymers. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 1497-1506.
17. Zerdan, R. B.; Shewmon, N. T.; Zhu, Y.; Mudrick, J. P.; Chesney, K. J.; Xue, J. G.; Castellano, R. K., The Influence of Solubilizing Chain Stereochemistry on Small Molecule Photovoltaics. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 5993-6004.
18. Cabanetos, C.; El Labban, A.; Bartelt, J. A.; Douglas, J. D.; Mateker, W. R.; Frechet, J. M.; McGehee, M. D.; Beaujuge, P. M., Linear Side Chains in Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione Polymers Direct Self-assembly and Solar Cell Performance. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4656-9.
19. Naik, M. A.; Venkatramaiah, N.; Kanimozhi, C.; Patil, S., Influence of Side-Chain on Structural Order and Photophysical Properties in Thiophene Based Diketopyrrolopyrroles: A Systematic Study. *J. Mater. Chem. C* **2012**, *116*, 26128-26137.
20. Gao, K.; Miao, J.; Xiao, L.; Deng, W.; Kan, Y.; Liang, T.; Wang, C.; Huang, F.; Peng, J.; Cao, Y.; Liu, F.; Russell, T. P.; Wu, H.; Peng, X., Multi-Length-Scale Morphologies Driven by Mixed Additives in Porphyrin-Based Organic Photovoltaics. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 4727-33.
21. Lee, K.-H.; Lee, H.-J.; Kuramoto, K.; Tanaka, Y.; Morino, K.; Sudo, A.; Okauchō, T.; Tsuge, A.; Endo, T., Synthesis of p-Conjugated Copolymers Composed of Benzo[2,1,3]thiadiazole and Thiophene Units Bearing Various Alkyl Groups and Their Application to Photovoltaic Cells. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2011**, *49*, 3543-3549.

22. Burkhart, B.; Khlyabich, P. P.; Thompson, B. C., Influence of the Ethylhexyl Side-Chain Content on the Open-Circuit Voltage in rr-Poly(3-hexylthiophene-co-3-(2-ethylhexyl)thiophene) Copolymers. *Macromolecules* **2012**, *45*, 3740-3748.
23. Bagde, S.; Dutta, P.; Park, H.; Lee, S.-H., Synthesis and Photovoltaic Properties of Moderate Band Gap Diketopyrrolopyrrole Based Small Molecules for Solution Processed Organic Solar Cells. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2014**, *598*, 163-170.
24. Lei, T.; Wang, J.-Y.; Pei, J., Roles of Flexible Chains in Organic Semiconducting Materials. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 594-603.
25. Jo, J. W.; Jung, J. W.; Wang, H.-W.; Kim, P.; Russell, T. P.; Jo, W. H., Fluorination of Polythiophene Derivatives for High Performance Organic Photovoltaics. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4214-4220.
26. Bundgaard, E.; Krebs, F. C., Low-Band-Gap Conjugated Polymers Based on Thiophene, Benzothiadiazole, and Benzobis(thiadiazole). *Macromolecules* **2006**, *39*, 2823-2831.
27. Wang, B.; Zhang, J.; Tam, H. L.; Wu, B.; Zhang, W.; Chan, M. S.; Pan, F.; Yu, G.; Zhu, F.; Wong, M. S., Impact of Alkyl Side Chains on the Photovoltaic and Charge Mobility Properties of Naphthodithiophene–benzothiadiazole Copolymers. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 836-843.
28. Zhang, Y.; Tajima, K.; Hirota, K.; Hashimoto, K., Synthesis of All-conjugated Diblock Copolymers by Quasi-living Polymerization and Observation of their Microphase Separation. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7812-7813.
29. Somanathan, N.; Radhakrishnan, S.; Thelakkat, M.; Schmidt, H. W., Studies on 3-(2-Ethylhexyl)thiophene Polymers. *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287*, 236-242.
30. Graf, K.; Korzdorfer, T.; Kummel, S.; Thelakkat, M., Synthesis of Donor-substituted *meso*-Phenyl and *meso*-Ethynylphenyl BODIPYs with Broad Absorption. *New. J. Chem* **2013**, *37*, 1417-1426.

Chapitre 4

Études des Propriétés Électrochimiques et Photophysiques

Chapitre 4 : Études des Propriétés Electrochimiques et Photophysiques

Pourquoi l'étude des propriétés de luminescence d'un matériau est-elle utile pour une application dans la technologie photovoltaïque (PV) ? Contrairement aux OLED, par exemple, nous pourrions penser qu'ici seules les propriétés d'absorption sont importantes puisqu'il s'agit de capter des photons de lumière pour produire de l'électricité. Le matériau idéal doit alors avoir une absorption efficace et intense, où chaque photon absorbé mènerait à un état excité puis au transfert d'électron permettant la génération d'un courant électrique. Tout phénomène d'émission de lumière serait dès lors, par définition, rendu impossible, puisque l'électron promu vers un état excité ne reviendrait jamais à l'état fondamental par désexcitation interne (radiative ou non, d'ailleurs). Il s'avère que l'étude des propriétés de fluorescence (et/ou de phosphorescence) est un moyen très puissant pour justement suivre toute les cinétiques internes au matériau, que ce soit hors ou une fois inclus dans un dispositif PV. Il est donc important de rationaliser le comportement des polymères en solution comme à l'état solide. Ceci passe par l'étude de composés modèles avec des structures plus simples afin de pouvoir étendre notre compréhension aux cas plus compliqués que représentent nos polymères, cibles finales.

Dans ce chapitre, nous étudierons les propriétés électrochimiques de nos composés afin de connaître les niveaux d'énergie mis en jeu, ainsi que leurs propriétés d'absorption et d'émission à travers l'utilisation de plusieurs techniques (études « steady-state », caméra « streak » ou absorption transitoire).

NB : La Figure 179 à la page 303 présente les structures des composés modèles et des cibles polymères qui seront étudiés tout au long de ce chapitre. Nous conseillons au lecteur de s'y rendre dès maintenant afin de déplier la feuille au format A3 qui pourra ensuite être gardée comme référence pour une aide à la lecture.

4.1. Propriétés Optiques et Electrochimiques

La plupart des spectres d'absorption des différents composés ont été présentés dans les Chapitres 2 et 3, puisqu'ils constituaient alors des preuves évidentes et simples de par leur mise en œuvre, de la réussite des étapes de synthèse ou la validation de certains concepts théoriques. Pour nos polymères, ces données d'absorption sont à la base de nos travaux, puisque cela représente la capacité à absorber efficacement les photons provenant du soleil pour finalement créer un courant électrique. Les spectres d'absorption des matériaux en films minces correspondent d'ailleurs au profil d'absorption du matériau une fois inclus dans un dispositif photovoltaïque (Figure 151a).

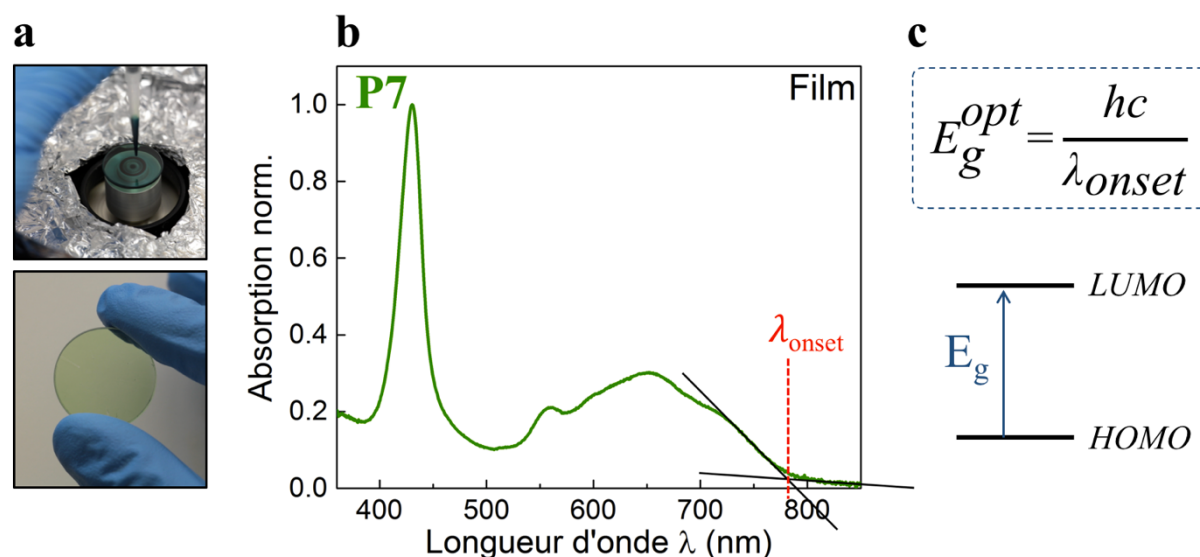


Figure 151 : a. Dépôt du polymère par spin-coating sur un disque de quartz pour la formation d'un film mince ; b. Spectre d'absorption du polymère P7 en film et détermination du λ_{onset} ; c. Relation de Planck-Einstein

De ces données peut être extraite la valeur du band gap dit « optique », E_g^{opt} , qui va correspondre à l'énergie séparant les niveaux HOMO et LUMO. Sur le spectre d'absorption, celle-ci va correspondre à la transition de plus basse énergie observée, dont la longueur d'onde λ_{onset} peut être déterminée par le croisement entre la tangente de la bande d'absorption et la ligne de base (Figure 151b).

Une fois λ_{onset} déterminée, la relation de Planck-Einstein permet de calculer l'équivalence en énergie afin de trouver le band gap optique. La valeur initialement en Joule est plus généralement exprimée en eV. Les valeurs des E_g^{opt} de tous nos polymères (modèles et cibles) sont présentées dans le Tableau 7. Nous constatons que les polymères modèles sans thiophène **P1** et **P2** possèdent des band gaps un peu plus faibles. Ceci est cohérent avec les observations faites dans les Chapitres 2 et 3 où nous avons remarqué que leur squelette induisait une meilleure conjugaison mais aussi une perte de solubilité et des poids moléculaires inférieurs. L'extension des BODIPY après dopage mène à une diminution des E_g^{opt} d'en moyenne 0,14 eV. Les polymères de base (cadre bleu) sont tous situés autour de 1,75 eV tandis que les polymères contenant des BODIPY étendus (cadre vert) possèdent des band gaps vers 1,60 eV. Toutes les valeurs se situent en dessous de 2 eV, ces matériaux sont donc considérés comme des polymères « low band gap ».¹

Tableau 7 : λ_{onset} et E_g^{opt} des différents polymères^a en film

	P1	P2	P3	P5	P6	P4	P7	P8	P9
λ_{onset} (nm)	740	790	712	705	713	770	775	770	780
E_g^{opt} (eV)	1,68	1,57	1,74	1,76	1,74	1,61	1,60	1,61	1,59

Rappel

P1 → **P2**
P3 → **P4**
 → **P7**
P5 → **P8**
P6 → **P9**

^aCadre noir : polymères modèles poly(BODIPY) ; Cadre bleu : polymères non-dopés ; Cadre vert : polymères dopés

Nous avons montré comment déterminer le band gap optique de nos polymères, nous connaissons ainsi la limite énergétique des photons que nos matériaux pourront capter. Par contre, nous avons aussi besoin de connaître les niveaux d'énergie de l'HOMO et de la LUMO qui déterminent justement ce band gap. Ces informations sont primordiales puisque ces niveaux vont gouverner l'efficacité des transferts d'électrons et de trous simultanés. Il est de première importance de pouvoir adapter le donneur et l'accepteur d'électron afin de favoriser thermodynamiquement ces phénomènes. Il peut d'ailleurs y avoir plusieurs stratégies pour améliorer l'accord : soit les niveaux d'énergie mis en jeu pour le donneur sont déterminés puis un accepteur est choisi en conséquence, soit les niveaux du donneur sont réglés et optimisés lors de la synthèse, par exemple par introduction de groupements électro-donneurs ou électro-attracteurs.²⁻³

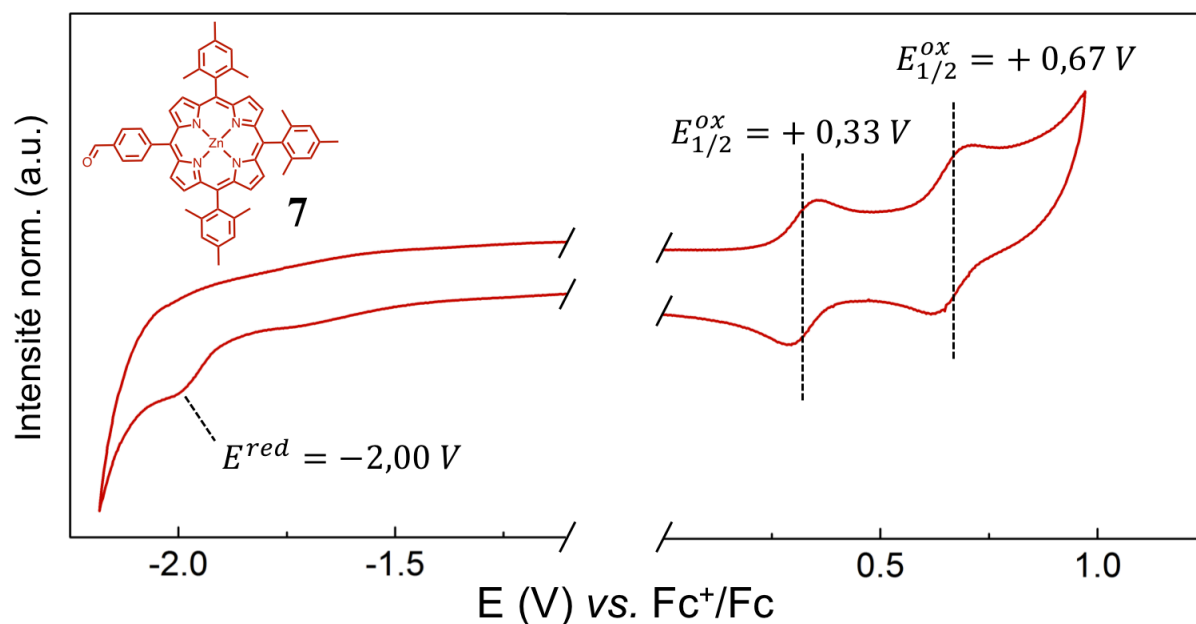


Figure 152 : Voltammogramme cyclique de la porphyrine 7 en solution dans le DCM (TBAPF₆ 0,1 M) à 100 mV.s⁻¹

Une des méthodes de choix pour accéder à ces données est l'électrochimie, et plus précisément la voltammétrie cyclique (CV).⁴ Elle consiste à faire varier le potentiel entre deux électrodes selon un balayage plus ou moins rapide tout en mesurant l'intensité du courant électrique de façon à faire apparaître les processus d'oxydation et de réduction des composés chimiques. Par exemple, le voltammogramme cyclique de la porphyrine 7 en solution dans le DCM est présenté Figure 152. Nous pouvons observer deux vagues d'oxydation réversibles à $E_{1/2} = +0,33$ V et $+0,67$ V, respectivement dues à la formation des espèces radical cation et dication. Nous observons également un processus de réduction irréversible à $-2,00$ V (potentiel du pic). Il est utile de noter qu'à des vitesses de balayage plus élevées, la vague de réoxydation peut-être observée, donc soit ce phénomène est ici trop rapide pour la vitesse de balayage (100 mV.s⁻¹), soit le produit anionique formé est peu stable. En général, les oxydations et réductions du système π de la porphyrine sont de nature réversible et il a été observé que le cycle porphyrinique ne pouvait subir, dans la très grande majorité des cas, que jusqu'à deux oxydations et deux réductions en milieu non-aqueux.⁵

Dans le cas de nos polymères, les voltammogrammes cycliques ont été enregistrés dans une solution d'électrolyte TBAPF₆ 0,1 M dans l'acétonitrile. Ce solvant offre tout d'abord une fenêtre d'acquisition large jusqu'à + 3 V à - 3,5 V vs. Fc⁺/Fc (contre + 2,5 V à - 2,5 V pour le DCM par exemple). Mais il permet surtout de dissoudre l'électrolyte sans faire passer le polymère en solution. En effet, les polymères sont déposés directement sur l'électrode de travail (disque de Pt) sous forme de film, à partir d'une solution dans le chloroforme, puis l'expérience de CV est menée classiquement. Premièrement, cela nous permet une fois de plus de nous rapprocher de la réalité avec le polymère à l'état solide, mais nous obtenons aussi des spectres mieux définis de cette façon. Tous les potentiels sont exprimés par rapport au couple Fc⁺/Fc. Cela se traduit expérimentalement par l'enregistrement d'un voltammogramme de la référence ferrocène, dans le MeCN, suite à chacune des expériences de CV sur un polymère. De cette façon, l'acquisition de la référence est faite dans les conditions expérimentales les plus proches possibles des composés analysés. Le potentiel correspondant à l'oxydation du couple ferrocène est ensuite utilisé comme zéro afin de calibrer les potentiels déterminés pour les polymères.

Nous pouvons ainsi mesurer les voltammogrammes cycliques des polymères de base **P3**, **P5** et **P6** afin de trouver les potentiels d'oxydation et de réduction de ces matériaux (Figure 153a). De larges vagues d'oxydation et de réduction irréversibles sont observées. Ce comportement est typique de longs polymères pour lesquels nous pouvons imaginer que les processus d'oxydation ou de réduction puissent se dérouler sur plusieurs unités d'une même chaîne polymérique. Selon l'emplacement du motif (bout ou milieu de chaîne), l'oxydo-réduction n'est pas exactement équivalente, ce qui mène à des petites variations se traduisant par l'élargissement de la vague. Ces processus électrochimiques sont attribués au cœur BODIPY, ce que nous pouvons confirmer par simple comparaison avec le BODIPY **13** (Figure 153b). Celui-ci possède des vagues d'oxydation et de réduction réversibles avec des potentiels de demi-vague $E_{1/2}^{\text{ox}} = + 0,93 \text{ V}$ et $E_{1/2}^{\text{red}} = - 1,45 \text{ V}$ qui coïncident bien avec celles observées pour les polymères. Pour **P3**, **P5** et **P6**, il est impossible de déterminer les potentiels de demi-vague à cause de la nature irréversible ainsi que l'étalement des processus électrochimiques. Malgré tout, la technique classiquement employée consiste cette fois aussi à tracer les tangentes aux vagues et à la ligne de base afin de déterminer les potentiels $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ et $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$.

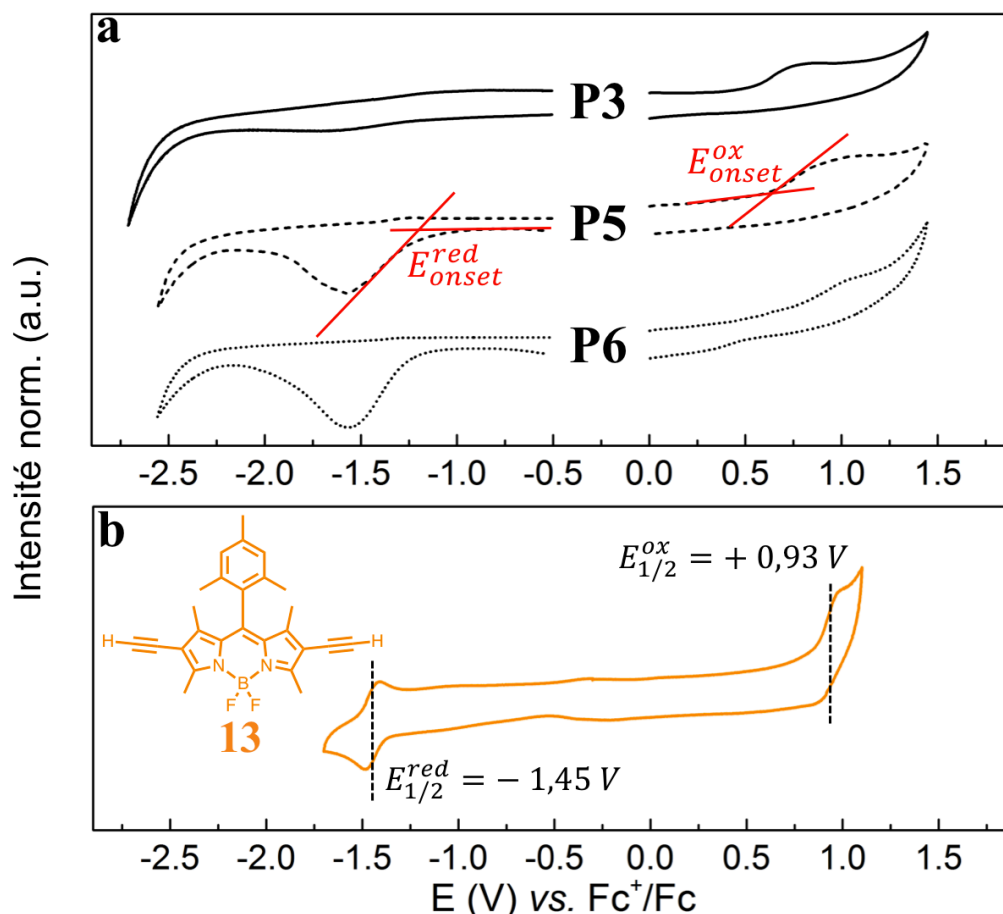


Figure 153 : Voltammogrammes cycliques : **a.** des polymères **P3**, **P5** et **P6** en film dans le MeCN (TBAPF₆ 0,1 M) à 50 mV.s⁻¹ ; **b.** du BODIPY **13** en solution dans le DCM (TBAPF₆ 0,1 M) à 200 mV.s⁻¹

Une fois ces potentiels connus, il est possible d'estimer l'énergie des niveaux HOMO et LUMO des polymères. En effet, une approximation bien établie provient du fait que Brédas *et al.*⁶ avaient montré une corrélation linéaire entre le potentiel d'ionisation (= énergie nécessaire pour arracher l'électron le moins lié) et le potentiel d'oxydation,⁷ de même qu'entre l'affinité électronique (= énergie libérée lorsqu'un électron est ajouté) et le potentiel de réduction.⁸ Elle revient à dire que le processus d'oxydation correspond au retrait d'un électron (= ajout d'un trou) du niveau HOMO, tandis que la réduction correspond, elle, à l'addition d'un électron dans la LUMO (Figure 154).

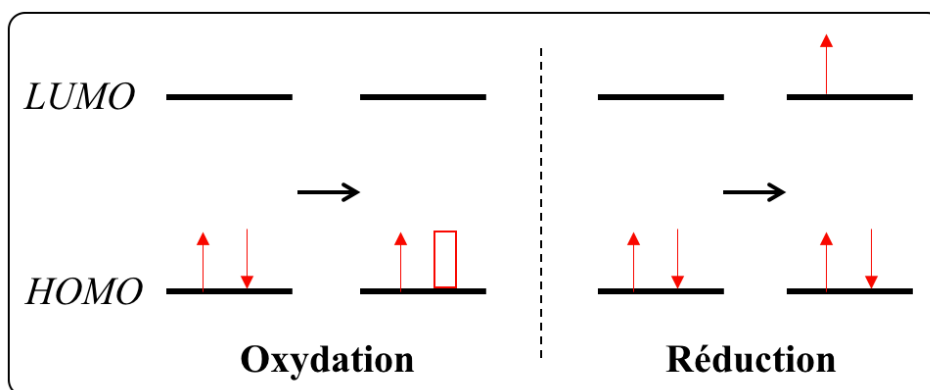


Figure 154 : Schéma des mécanismes d'oxydation et de réduction

Cela explique le choix d'exprimer tous les potentiels d'oxydo-réduction en fonction du couple ferrocénium / ferrocène. En effet, le ferrocène a été beaucoup étudié en électrochimie pour servir de standard suite à la bonne reproductibilité de son potentiel redox dans différents solvants non-aqueux. Ainsi, en connaissant l'énergie absolue dans le vide du niveau HOMO du ferrocène (ici, $-4,8$ eV) et les potentiels d'oxydation et de réduction de nos molécules *versus* le couple Fc^+/Fc , il est possible de replacer les OM de ces dernières grâce à l'équation empirique donnée ci-dessous (Figure 155).⁹

$$E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{onset}}^{\text{ox}} + 4,8) \text{ eV}$$

$$E_{\text{LUMO}} = -(E_{\text{onset}}^{\text{red}} + 4,8) \text{ eV}$$

Figure 155 : Equations permettant d'estimer les niveaux HOMO et LUMO des polymères

Il existe un consensus dans la littérature pour l'utilisation du ferrocène en tant que standard, il est important malgré tout de bien préciser les niveaux d'énergie absolus des orbitales frontières du ferrocène utilisés pour ces calculs ainsi que leur origine. En effet, plusieurs valeurs allant de $4,40$ eV à $5,39$ eV ont été déterminées pour l'énergie du niveau HOMO du ferrocène.¹⁰⁻¹² Les informations sur le solvant et la solution d'électrolyte support employés sont aussi nécessaires. En effet, si nous voulons pouvoir comparer entre eux des matériaux obtenus dans des laboratoires différents, il faut pouvoir connaître rigoureusement les méthodes et conditions utilisées pour la caractérisation. La communauté scientifique a conscience des limitations dues aux différences dans les protocoles expérimentaux,^{4,13} même

s'il existe quand même une tendance à utiliser des conditions classiques décrites dans la littérature. C'est pourquoi il y a une nécessité de définir des méthodes standards et universelles qui permettraient de diminuer les incertitudes et améliorer la cohérence entre les résultats.

Les résultats des potentiels redox et les énergies des OMs ainsi estimées pour les polymères **P3**, **P5** et **P6** sont compilés dans le Tableau 8. Les trois polymères présentent des potentiels d'oxydation et de réduction très proches, respectivement autour de + 0,65 V et - 1,13 V. Les HOMO se situent entre - 5,42 eV et - 5,48 eV et les LUMOs entre - 3,65 eV et - 3,69 eV. Le changement de chaînes solubilisantes sur le thiophène ne semblent donc pas avoir réellement d'influence sur les propriétés électrochimiques. Les band gaps électrochimiques E_g^{elec} qui correspondent à la différence $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ sont dans l'ensemble cohérents avec ceux déterminés par méthode optique (E_g^{opt}). La variation la plus marquée entre E_g^{elec} et E_g^{opt} est de 0,08 eV, pour le polymère **P6**. Il est intéressant de préciser que l'on constate souvent une légère différence au niveau des band gaps déterminés expérimentalement avec ces deux méthodes, et en parcourant la littérature, nous nous sommes rendu compte que la majorité des publications montrent que $E_g^{\text{elec}} > E_g^{\text{opt}}$. L'explication la plus plausible provient du fait que les expériences électrochimiques nécessitent la séparation complète de l'exciton alors que l'analyse par spectrophotométrie UV-Vis mène seulement à un état excité où l'électron et le trou restent étroitement liés. La différence entre les band gaps provient donc de l'énergie supplémentaire nécessaire à la séparation du trou et de l'électron (*i.e.* l'énergie de liaison de l'exciton).

Tableau 8 : Propriétés électrochimiques et optiques des polymères **P3**, **P5** et **P6** en films minces

	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ (V)	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ (V)	E_{HOMO} (eV) ^[a]	E_{LUMO} (eV) ^[a]	E_g^{elec} (eV) ^[b]	E_g^{opt} (eV) ^[c]
P3	+ 0,62	- 1,15	- 5,42	- 3,65	1,77	1,74
P5	+ 0,66	- 1,11	- 5,46	- 3,69	1,77	1,76
P6	+ 0,68	- 1,14	- 5,48	- 3,66	1,82	1,74

^[a]Déterminés avec les équations ci-dessus ^[b]Band gap électrochimique ^[c]Band gap optique

Les mêmes expériences ont été réalisées avec les polymères contenant des BODIPY étendus, soit **P4** qui est le polymère modèle avec des bras styryles mais sans porphyrine, ainsi que **P7**, **P8** et **P9** qui sont enrichis en porphyrines (Figure 156). Le polymère **P4** est utile pour

repérer l'emplacement des processus de réduction et d'oxydation des BODIPY dont la conjugaison est étendue. Ceux-ci possèdent des profils similaires aux polymères de départ. Les polymères **P7**, **P8** et **P9** possèdent bien les deux vagues d'oxydation réversibles ainsi que le processus de réduction attribués aux porphyrines intégrées dans leur structure (cadres rouges). Pour les trois polymères, il est possible d'observer une vague de réduction irréversible (flèche bleue de gauche), par contre nous constatons que l'oxydation des BODIPY dans ces composés est recouverte avec celle des porphyrines. Malgré tout, nous pouvons quand même identifier ce qui est probablement le sommet du pic d'oxydation des BODIPY vers + 1,0 V (flèche bleue de droite).

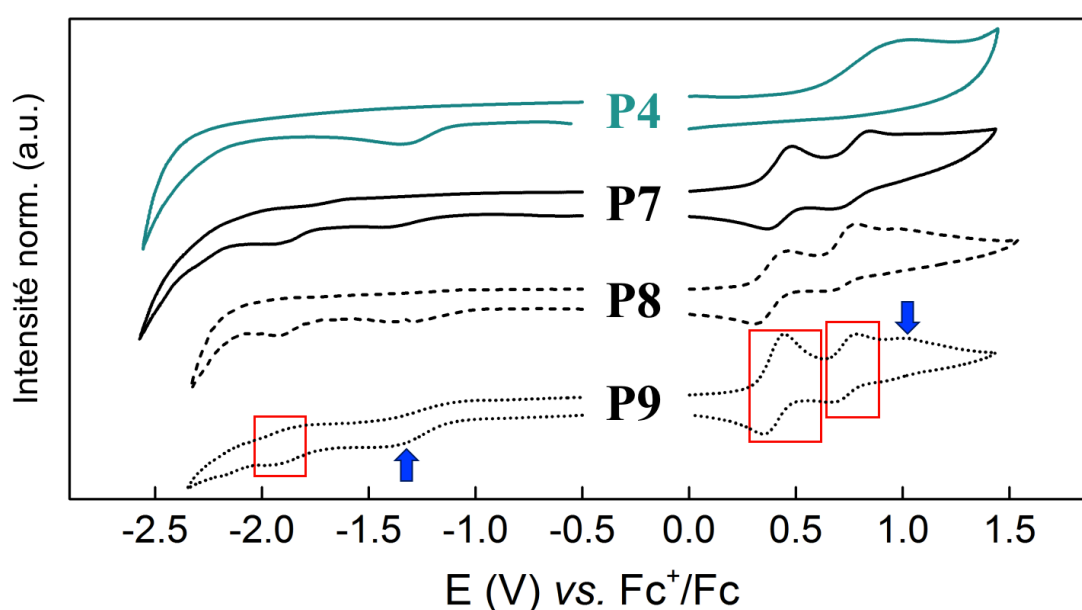


Figure 156 : Voltammogrammes cycliques des polymères **P4**, **P7**, **P8** et **P9** en film dans le MeCN (TBAPF₆ 0,1 M) à 50 mV.s⁻¹

Tableau 9 : Propriétés électrochimiques et optiques des polymères **P4**, **P7**, **P8** et **P9** en films minces

	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ (V)	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ (V)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	$E_{\text{g}}^{\text{elec}}$ (eV)	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ (eV)
P4	+ 0,56	- 1,07	- 5,36	- 3,73	1,63	1,61
P7	-	- 1,10	-	- 3,70	-	1,60
P8	-	- 1,03	-	- 3,77	-	1,61
P9	-	- 1,07	-	- 3,73	-	1,59

La superposition des signaux nous empêche de déterminer le $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ qui nous permettrait d'estimer le niveau HOMO. En effet, l'oxydation qui nous intéresse ici n'est pas celle de la porphyrine qui fait partie de la chaîne latérale, mais bien celle du BODIPY de la chaîne principale. Ainsi, ce sont les vagues d'oxydation et de réduction du BODIPY qui vont définir le band gap HOMO \rightarrow LUMO du polymère. Le Tableau 9 regroupe les données qui ont pu être obtenues à partir des voltammogrammes. Nous constatons encore une fois un excellent accord entre les band gaps électrochimiques et optiques de **P4** (1,63 eV vs. 1,61 eV). Par contre, les potentiels d'oxydation manquants pour les polymères **P7** à **P9** nous empêchent d'estimer E_{HOMO} et donc le band gap électrochimique.

Une méthode est généralement utilisée dans la littérature dans le cas où les phénomènes redox sont masqués ou difficiles à observer.¹⁴ Celle-ci consiste à déterminer le potentiel du processus électrochimique le mieux défini, de trouver la valeur de l'OM frontière correspondante puis de déduire l'autre OM en utilisant le band gap obtenu par méthode optique. Par exemple, dans notre cas nous utiliserons la formule suivante : $E_{\text{HOMO}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{g}}^{\text{opt}}$. Afin de rester cohérent, la même stratégie doit être employée pour recalculer les niveaux HOMO des polymères sans porphyrine dans le but de comparer les matériaux entre eux. Le Tableau 10 regroupe les valeurs des E_{LUMO} déterminées par voie électrochimique ainsi que les E_{HOMO} estimés par la méthode hybride électrochimie / optique. Lorsque nous passons des polymères de base aux polymères dopés, nous constatons une diminution de l'énergie de la LUMO d'en moyenne $-0,07$ eV et une augmentation de l'HOMO de $+0,07$ eV.

Tableau 10 : Niveaux HOMO recalculés par méthode électrochimique / optique pour **P3** à **P9**

	Polymères de base			Polymères dopés			
	P3	P5	P6	P4	P7	P8	P9
E_{LUMO} (eV) ^[a]	-3,65	-3,69	-3,66	-3,73	-3,70	-3,77	-3,73
E_{HOMO} (eV) ^[b]	-5,39	-5,45	-5,40	-5,34	-5,30	-5,38	-5,32

^[a]Déterminé depuis le potentiel de réduction ^[b]Déterminé avec la formule $E_{\text{HOMO}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{g}}^{\text{opt}}$

Ces résultats nous permettent de dessiner le diagramme d'énergie des différents polymères (Figure 157). A des fins de comparaison, nous avons aussi placé les autres

constituants d'une cellule BHJ standard. Le rapprochement des niveaux HOMO et LUMO dans le cas des polymères dopés induit une diminution nettement visible des band gaps. Comme nous l'avons dit précédemment, cette évolution est bénéfique pour l'absorption des photons de plus basses énergies. Elle permet aussi de diminuer la différence entre la LUMO du donneur (LUMO_D) et de l'accepteur (LUMO_A) afin de favoriser le transfert d'électron, sans dépasser un minimum de 0,3 eV pour assurer la force motrice de la séparation de l'exciton.¹⁵⁻¹⁶ Dans notre cas, cette baisse est donc potentiellement favorable. Malgré tout, il y a aussi un compromis à faire sur le courant en court-circuit V_{oc} qui va diminuer avec l'augmentation de l'HOMO. Nous avons ici choisi une valeur pour la LUMO du PC₆₁BM qui semble largement acceptée, mais nous tenons à préciser que plusieurs valeurs allant de - 3,7 eV à - 4,3 eV ont été rapportées.¹⁶⁻¹⁷

Il est essentiel de montrer que les niveaux d'énergie mesurés pour nos matériaux sont adaptés à la création d'une cascade énergétique favorable à des transferts d'électrons (*via* les LUMOs) et de trous (*via* les HOMOs) efficaces.

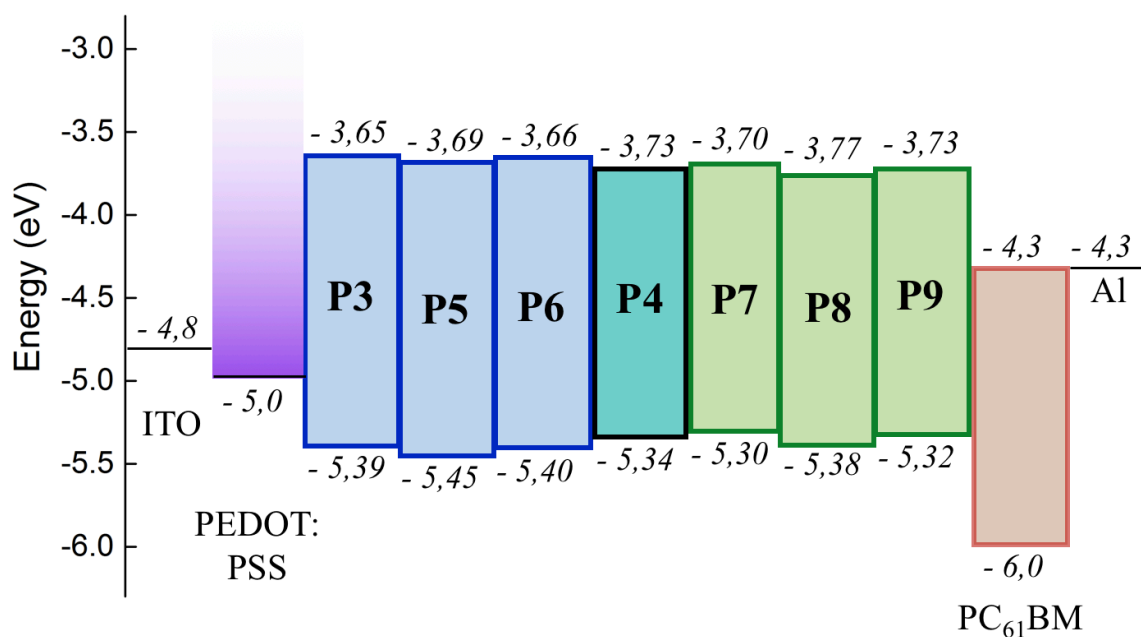


Figure 157 : Diagrammes d'énergie des polymères P3 à P9 et des différents constituant d'un dispositif PV

Un exercice intéressant consiste à situer ces polymères sur le graphique de contour publié par Scharber et ses collaborateurs en 2006 (Figure 158).^{16,18} Celui-ci représente

l'efficacité de conversion de l'énergie solaire d'un dispositif photovoltaïque en fonction du band gap et de la LUMO du donneur. En connaissant ces données il est ainsi possible d'estimer le potentiel d'un matériau. Il est important de préciser que les PCEs ont pu être calculés en fixant certains paramètres inhérents à la cellule : une efficacité quantique externe (EQE) et un facteur de forme (FF) de 65 % l'un et l'autre, ainsi qu'une $E_{LUMO} = -4,3$ eV pour le PCBM. Ces paramètres - en plus d'une combinaison E_{LUMO} et E_g idéale pour le donneur - permettent d'atteindre un PCE maximum théorique de 11 %.

Lorsque nous répartissons nos polymères sur le graphique, nous constatons un gain de PCE de pratiquement un point pour chacun d'entre eux en passant du polymère de BODIPY non-étendu au polymère dopé. C'est le cas par exemple de **P3** → **P4** ou de **P6** → **P9**. Bien entendu, cette figure présente une tendance seulement, le PCE dépend de beaucoup d'autres paramètres clés tels que la morphologie de la BHJ ou même la structure de la cellule elle-même. Mais il est quand même possible de comparer qualitativement nos polymères entre eux et d'observer une évolution encourageante. Ces résultats ne prennent d'ailleurs pas en compte l'apport véritable des porphyrines : en effet, les données sont basées sur la chaîne principale de BODIPY (band gap et niveau LUMO). Les porphyrines sont présentes afin de capter des photons supplémentaires dans des zones où l'absorption des polymères de base est plus faible. Cela devrait se traduire par l'amélioration de l'EQE du polymère, différence qui n'est pas prise en compte dans cette estimation de l'efficacité du matériau.

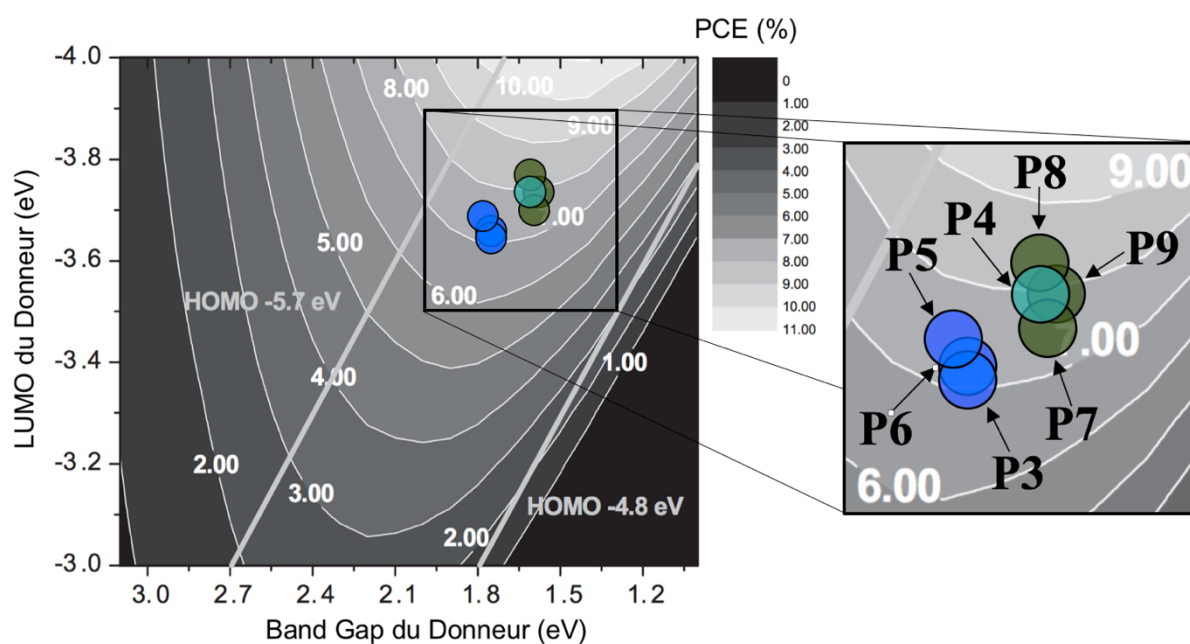


Figure 158 : Graphique de contour par Scharber *et al.* situant le potentiel des polymères **P3** à **P9**

4.2. Propriétés Photophysiques de Base

Dans la suite, nous présenterons les résultats obtenus par spectroscopie de fluorescence stationnaire - plus généralement nommée « steady-state » - et spectroscopie de fluorescence résolue dans le temps. Par méthode steady-state nous avons pu obtenir les rendements quantiques en solution à 298 K, ainsi que les profils d'émission et d'excitation en solution à 298 K, 77 K et en film (quand cela était possible) de tous les composés d'intérêt. Toutes les durées de vie de fluorescence τ_F (= durée de vie de l'état singulet) présentées dans cette partie ont été obtenues par des expériences de spectroscopie de fluorescence résolue dans le temps. Sauf mention du contraire, les résultats ont été extraits des données collectées par détection TCSPC (« Time-Correlated Single Photon Counting ») suite à l'excitation avec des lasers possédant des impulsions allant de 60 ps à 100 ps. Nous présenterons quelques résultats obtenus par caméra streak. Les détails sur l'instrumentation et les techniques utilisées sont donnés dans le Chapitre 1 de ce manuscrit.

Les données obtenues en solution à 298 K et 77 K pourront par la suite être corrélées avec celles de l'état solide. L'objectif est de pouvoir comprendre l'évolution de ces propriétés de base en reliant les résultats obtenus sur les petits modèles à ceux des polymères finaux. Ceci nous permettra de comprendre les phénomènes plus complexes mis en évidence par les expériences de photophysique ultrarapide à venir.

4.2.1. Polymères sans Porphyrine

Nous allons distinguer deux familles de composés qui ne contiennent pas de porphyrine dans leurs structures :

- 1) La première comprenant des BODIPY dont le cœur n'a pas été étendu par les positions 3 et 5, représentée par **P3**, **P5** et **P6**.
- 2) La seconde formée par le polymère **P4** et les différents modèles de BODIPY étendus avec des bras styryles simples.

4.2.1.i. Structures Intégrant des BODIPY Non-Étendus

Nous pouvons remarquer sur la Figure 159 l'évolution des spectres d'absorption : un déplacement bathochrome de 39 nm entre **13** et **24** suite à l'ajout de motifs thiophène de part et d'autre du BODIPY et de 46 nm entre le modèle **24** et l'analogue polymérique **P3**. Les spectres d'émission suivent le même déplacement, les Stokes-shifts étant bien supérieurs pour **24** et **P3** (respectivement 62 nm et 42 nm) que pour le BODIPY **13** simple (13 nm).

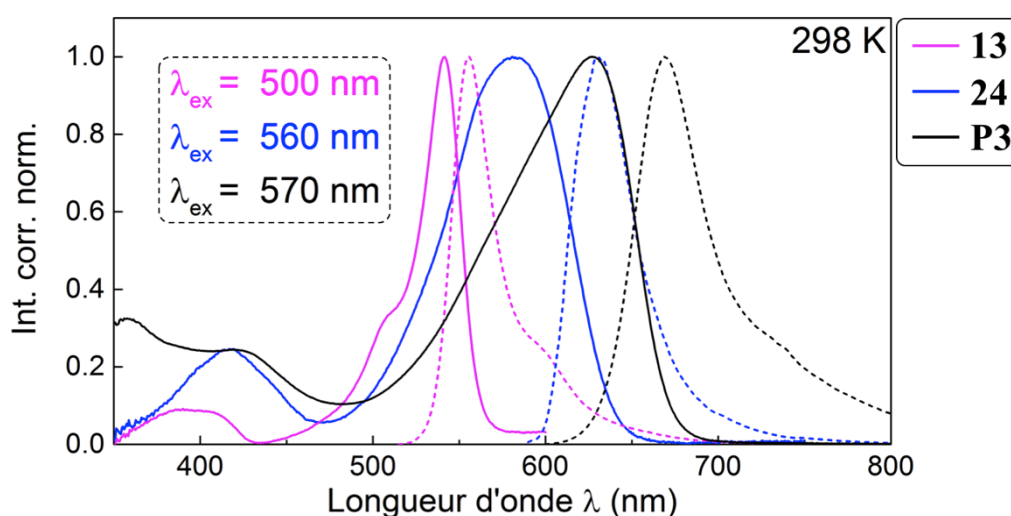


Figure 159 : Spectres d'absorption (lignes solides) et spectres d'émission (lignes pointillées) des composés **13**, **24** et **P3** dans le 2-MeTHF à 298 K

Les durées de vie de fluorescence de ces composés sont présentées dans le Tableau 11. Le BODIPY **13** possède une τ_F de 5,53 ns à 298 K, cohérente avec les valeurs décrites dans la littérature pour des composés similaires.¹⁹⁻²⁰ Celle-ci est plus longue à 77 K (6,41 ns), comme il est souvent observé en milieu solide où les conformations sont figées avec des mouvements très limités.

Nous remarquons un net raccourcissement de la τ_F de **13** à **24**. En effet, l'ajout des thiophènes pour former le modèle **24** aboutit à une $\tau_F = 1,62$ ns à 298 K. Plusieurs hypothèses sont envisagées pour expliquer cela. La première est l'augmentation des mouvements induits par l'introduction des nouveaux groupements qui favoriseraient la relaxation non-radiative par émission de chaleur (*ie.* les thiophènes et les chaînes solubilisantes), aussi appelée conversion interne (IC). La seconde est l'effet d'atome lourd du soufre présent sur les thiophènes qui

viendrait promouvoir le croisement inter-système (ISC) pour populer l'état triplet.²¹⁻²² En effet, τ_F est affectée par différentes constantes cinétiques selon l'équation : $\tau_F = 1 / (k_r^s + k_{IC}^s + k_{ISC})$ où k_r^s est la constante de vitesse de désexcitation radiative de l'état singulet, k_{IC}^s la constante de vitesse de désexcitation non-radiative par conversion interne de l'état singulet et k_{ISC} la constante de vitesse de l'ISC de l'état singulet vers l'état triplet.

La τ_F du polymère BODIPY–thiophène **P3** est encore plus courte que le modèle **24**. Effectivement, **P3** présente à 298 K une composante majoritaire de 710 ps et une composante minoritaire plus courte de 220 ps. Ces deux composantes sont aussi plus longues à 77 K (1,23 ns et 0,72 ns). Même si ces polymères conjugués sont relativement rigides, leur long squelette permet plus de vibrations, ce qui explique les durées de vie plus courtes observées par rapport aux analogues petites molécules.

La présence de deux composantes pour une seule bande d'émission a déjà été observée pour les polymères conjugués.²³⁻²⁶ Si nous nous attendons à ce que la composante longue corresponde à la fluorescence « classique » des BODIPY dans le polymère, l'origine de la composante courte pourrait être attribuée à plusieurs phénomènes. La présence de plusieurs durées de vie pourrait potentiellement venir de défauts structuraux dans la chaîne polymérique voire d'une possible agrégation en solution, ou même de l'existence de plusieurs conformations à l'état excité. Ce quenching pourrait aussi être induit par le déplacement des excitons (par « hopping ») le long de la chaîne conjuguée, comme déjà proposé dans la littérature.²⁴⁻²⁵ Ce phénomène mène d'ailleurs à l'annihilation exciton–exciton souvent observée pour les polymères conjugués.²⁷ Cette dernière hypothèse requiert l'utilisation de lasers très puissants, ce qui n'est pas forcément le cas avec ceux utilisés dans nos expériences de TCSPC. De plus, nous attendrions des cinétiques d'annihilation plus rapides que quelques centaines de picosecondes, et surtout, ces durées de vie devraient varier en fonction de la température. En effet, dans un système fixe et rigide à 77 K, les excitons devraient migrer plus rapidement et mener à une composante plus courte qu'à température pièce par exemple, alors que dans notre cas nous observons l'inverse.

Enfin, une dernière théorie pourrait impliquer la rotation à angle droit de certaines unités BODIPY dans le polymère, ce qui aurait pour conséquence de couper la conjugaison au sein de la chaîne. Cela aurait pour effet de générer une durée de vie correspondant aux BODIPY « isolés » et une autre à l'exciton migrant le long de la chaîne.

Tableau 11 : Propriétés de τ_F de **13**, **24** et **P3** dans le 2-MeTHF à 298 K et 77 K

	298 K				77 K			
	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	$\tau_F \pm \Delta$ (ns) [cont.] ^[a]	χ^2	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	$\tau_F \pm \Delta$ (ns) [cont.] ^[a]	χ^2
13	378	560	$5,53 \pm 0,30$ [100 %]	1,081	378	560	$6,41 \pm 0,46$ [100 %]	1,032
24	443	650	$1,62 \pm 0,20$ [100 %]	1,051	443	630	$3,07 \pm 0,37$ [100 %]	1,034
P3	378	660	$0,22 \pm 0,03$ [15 %]	1,088	378	665	$0,72 \pm 0,10$ [10 %]	1,017
			$0,71 \pm 0,14$ [85 %]				$1,23 \pm 0,12$ [90 %]	

^[a] τ_F : durée de vie de fluorescence mesurée, Δ : incertitude sur la mesure, cont. : contribution de chaque composante

Le comportement de luminescence des polymères **P5** et **P6** est comparé à celui de **P3** (Figure 160). Comme nous l'avons déjà remarqué dans le chapitre précédent, les spectres d'absorption sont très proches les uns des autres et la nature des chaînes solubilisantes utilisées ne semblent pas affecter les propriétés en solution. Les spectres d'émission suivent aussi la même évolution, et il est intéressant de préciser que le profil d'émission est indépendant de la longueur d'onde d'excitation, le polymère se comporte donc bien comme un unique chromophore.

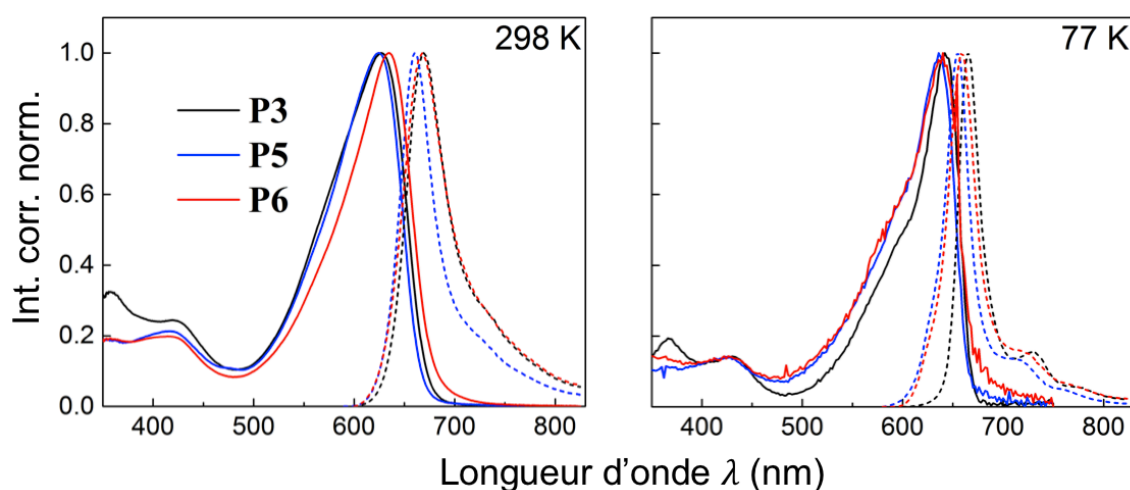


Figure 160 : Spectres d'absorption (lignes solides) et d'émission (lignes pointillées) des polymères **P3**, **P5** et **P6** dans le 2-MeTHF à 298 K et 77 K. $\lambda_{ex} = 570$ nm

Nous retrouvons des résultats similaires à **P3** pour les τ_F de **P5** et **P6** : une composante courte minoritaire de plusieurs centaines de picosecondes et une composante majoritaire plus longue de l'ordre de la nanoseconde (Tableau 12). L'équipe du Pr. Liu est à notre connaissance la seule à avoir travaillé sur la synthèse de squelettes BODIPY–thiophène similaires,²⁸⁻²⁹ mais les propriétés photophysiques de ces matériaux n'ont pas été étudiées en détails. Malgré tout, les τ_F ont été déterminées à 298 K dans le DCM. Pour deux polymères habillés de chaînes solubilisantes différentes, les auteurs ont trouvé des durées de vie de 0,23 ns et 0,41 ns, mais dans les deux cas *a priori* avec une seule composante rapportée.

Tableau 12 : τ_F des polymères **P5** et **P6** dans le 2-MeTHF à 298 K et 77 K

	298 K				77 K			
	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	$\tau_F \pm \Delta$ (ns) [cont.]	χ^2	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	$\tau_F \pm \Delta$ (ns) [cont.]	χ^2
P5	378	655	0,55 ± 0,04 [31 %]	1,032	378	655	0,85 ± 0,10 [25 %]	1,031
			1,00 ± 0,10 [69 %]				1,44 ± 0,17 [75 %]	
P6	378	670	0,37 ± 0,05 [35 %]	1,142	378	660	0,64 ± 0,05 [10 %]	1,035
			0,82 ± 0,13 [65 %]				1,23 ± 0,11 [90 %]	

L'étude des modèles **14** et **P1** nous permet la comparaison avec les analogues sans thiophène (Figure 161 et Tableau 13). Le trimère **14** possède une absorption très large qui semble résulter d'unités non-équivalentes alors que le polymère **P1** semble se comporter comme un unique chromophore, comme si le nombre d'unités de répétition suffisait à atteindre un équilibre dans les propriétés électroniques de chacune d'entre elle. Par contre, comme nous l'avons montré dans le Chapitre 2, le composé **14** ne semble aussi posséder qu'une seule bande d'émission indépendante de la longueur d'onde d'excitation.

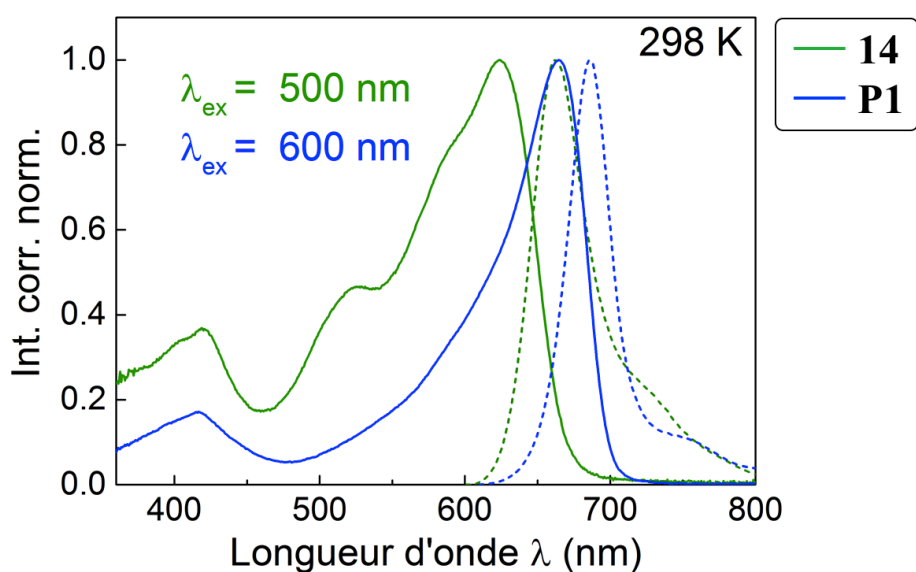


Figure 161 : Spectres d'absorption (lignes solides) et d'émission (lignes pointillées) du trimère **14** et du polymère **P1** dans le 2-MeTHF à 298 K

La fluorescence du trimère **14** à 670 nm s'associe avec une seule durée de vie de 1,43 ns, confirmant l'attribution de cette transition à un seul chromophore et donc une très bonne communication au sein du système. Le raccourcissement de la τ_F en comparaison avec le BODIPY **13** (5,53 ns), est aussi attribué aux possibilités de mouvement accrues de la structure de **14**. Le polymère **P1** présente une τ_F avec deux composantes du même ordre de grandeur que les polymères **P3**, **P5** et **P6**, de 1,10 ns et 0,30 ns, et leurs contributions sont elles aussi semblables avec la composante longue qui est dominante. Ceci nous apporte un élément très important : l'observation de deux composantes ne semble pas imputable à la présence du thiophène au sein du squelette des polymères.

Tableau 13 : τ_F du trimère **14** et du polymère **P1** dans le 2-MeTHF à 298 K

	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	$\tau_F \pm \Delta$ (ns) [cont.]	χ^2
14	443	670	1,43 \pm 0,10 [100 %]	1,042
P1	633	710	0,30 \pm 0,05 [7 %]	1,075
			1,10 \pm 0,13 [93 %]	

4.2.1.ii.Structures Intégrant des BODIPY Étendus

Nous allons maintenant étudier les systèmes BODIPY-styryles. Outre les déplacements bathochromes des spectres d'absorption (et par conséquent de ceux d'émission) déjà décrits dans les chapitres précédents, nous remarquons que les profils de fluorescence restent très proches selon les composés (Figure 162). Ces émissions sont typiques des BODIPY, elles présentent une bande intense correspondant à la transition $S_1 \rightarrow S_0$ ainsi qu'un épaulement vers les énergies plus faibles qui provient de transitions vers des niveaux vibrationnels de l'état fondamental. Les spectres deviennent cependant un peu plus larges pour le modèle **25** et le polymère **P4** en comparaison des « petits » BODIPY. Les λ_{\max} d'émission pour **8**, **9**, **25** et **P4** varient selon l'ordre croissant 576 \rightarrow 640 \rightarrow 704 \rightarrow 726 nm. Les durées de vie associées à ces émissions de fluorescence sont présentées dans le Tableau 14.

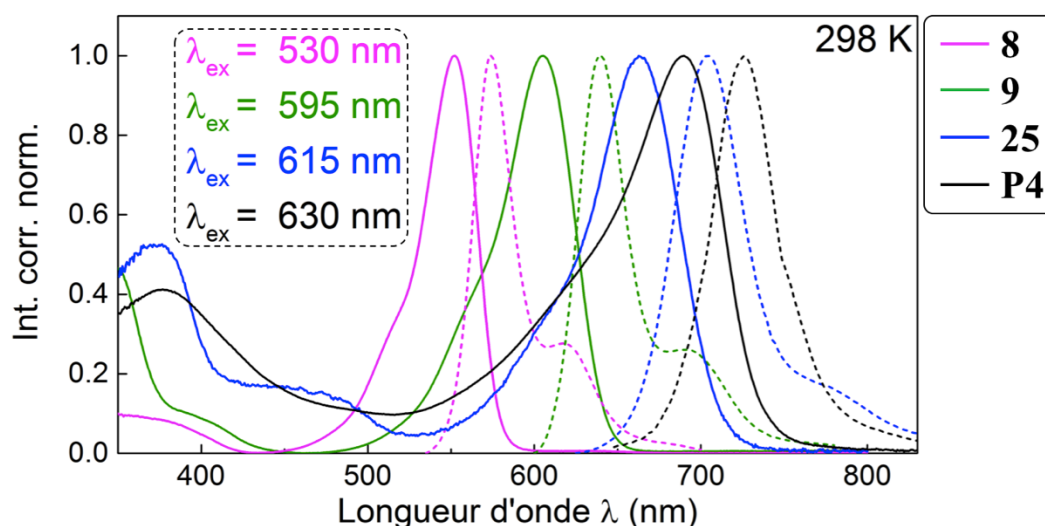


Figure 162 : Spectres d'absorption (lignes solides) et spectres d'émission (lignes pointillées) des composés **8**, **9**, **25** et **P4** dans le 2-MeTHF à 298 K

Le dérivé mono-styryle **8** possède une τ_F plus courte que le bis-styryle **9** (respectivement 4,20 et 4,99 ns). Cette hiérarchie est par ailleurs souvent retrouvée dans la littérature,^{28,30-31} sans être pour autant universellement respectée.³² Nous observons une diminution des τ_F assez inhabituelle en passant de 298 K à 77 K. Parfois, des phénomènes de quenching dus à une concentration trop élevée en solution peuvent provoquer cela. Malgré tout, cette valeur a été vérifiée puis confirmée : elle est indépendante de la concentration. Peut-être que le

dépeuplement de l'état singulet au profit de l'état triplet par ISC est favorisé dans ces systèmes figés à 77 K.

Nous observons une fois encore un raccourcissement des τ_F suite à l'ajout des thiophènes dans **25** (2,84 ns à 298 K). Cette durée de vie est aussi plus longue que l'analogue non-étendu **24** (*ie.* 1,62 ns à 298 K). Le polymère étendu aléatoirement avec des bras styryles **P4** possède lui aussi une durée de vie avec plusieurs composantes. Par exemple à 298 K, nous mesurons une τ_F majoritaire de 1,30 ns, et deux composantes plus courtes de 560 ps et 180 ps, soit une de plus que son précurseur **P3**.

Tableau 14 : τ_F de **8**, **9**, **25** et **P4** dans le 2-MeTHF à 298 K et 77 K

	298 K				77 K			
	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	$\tau_F \pm \Delta$ (ns) [cont.]	χ^2	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	$\tau_F \pm \Delta$ (ns) [cont.]	χ^2
8	477	580	4,20 \pm 0,54 [100 %]	1,062	477	580	3,71 \pm 0,26 [100 %]	1,067
9	633	660	4,99 \pm 0,64 [100 %]	1,075	633	660	3,91 \pm 0,47 [100 %]	1,056
25	633	710	2,84 \pm 0,12 [100 %]	1,063	633	710	3,56 \pm 0,23 [100 %]	1,010
P4			0,18 \pm 0,02 [14 %]				0,16 \pm 0,05 [6 %]	
	378	720	0,56 \pm 0,04 [15 %]	1,028	378	720	0,76 \pm 0,10 [20 %]	1,010
			1,31 \pm 0,16 [71 %]				1,72 \pm 0,34 [74 %]	
	633	720	0,51 \pm 0,02 [14 %]	1,027			-	
		1,30 \pm 0,02 [77 %]						

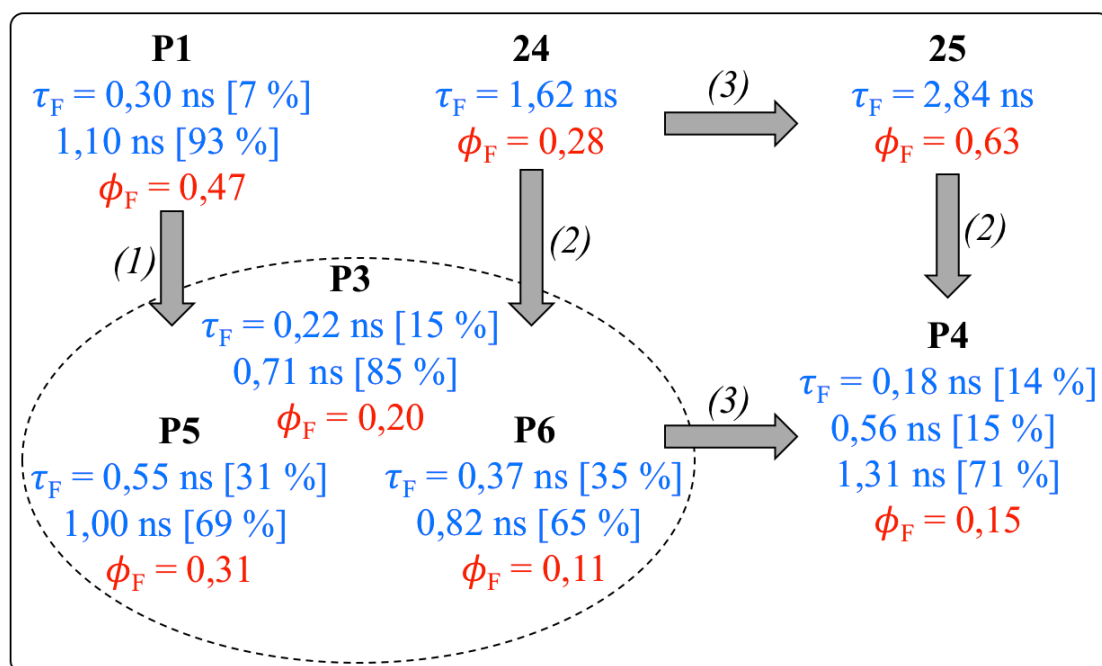


Figure 163 : Schéma récapitulatif des $\tau_F^{[a]}$ et des $\phi_F^{[b]}$ mesurés à 298 K. ^[a]Dans le 2-MeTHF, cf. tableaux ci-dessus ^[b]Dans le THF à 298 K en utilisant le Nile Blue comme référence ($\phi_F = 0,27$ dans le MeOH)

Les résultats obtenus de l'étude des composés sans porphyrine sont compilés dans la Figure 163. Les flèches représentent le passage d'un modèle vers le ou les composés à comparer. Les différents éléments que nous observons nous permettent de donner quelques tendances :

(1) La présence des thiophènes dans les polymères raccourcit les τ_F et diminue les ϕ_F . Ceci est attribué à l'effet d'atome lourd du soufre. Cela peut avoir une conséquence directe sur la génération d'excitons dits « triplets » et sur l'efficacité des cellules solaires.

(2) La formation des polymères, par rapport aux modèles monomériques, raccourcit les τ_F et mène à l'apparition de nouvelles composantes courtes de quelques centaines de picosecondes. Les ϕ_F diminuent globalement sauf lorsque nous comparons **24** et **P5**, avec des ϕ_F respectivement de 0,28 et 0,31. Cette différence de comportement peut venir du fait que le modèle **24** ne possède pas exactement les mêmes groupements solubilisants que **P5**, menant à des voies et des cinétiques de désexcitation différentes.

(3) L'extension des BODIPY a pour conséquence d'allonger les τ_F . Lors du passage **24** \rightarrow **25**, le ϕ_F est amélioré, alors que l'inverse est observé de **P3** \rightarrow **P4**. Le rendement quantique de fluorescence peut être exprimé par la formule $\phi_F = \tau_F \times k_r^s$, montrant dans notre cas que malgré l'augmentation de la durée de vie, la cinétique de désexcitation radiative doit probablement aussi jouer un rôle important sur le rendement quantique.

Le polymère **P5** possède des τ_F plus longues, à 298 K comme à 77 K, que les polymères **P3** et **P6**. Or, les seules différences structurales dans ces composés sont les chaînes solubilisantes présentes sur les thiophènes. Nous pouvons ainsi penser que celles-ci influencent les τ_F et ϕ_F en affectant les constantes cinétiques k_r^s et k_{nr}^s . En nous basant sur les composantes des τ_F majoritaires pour calculer les constantes cinétiques correspondantes (Tableau 15, données en gras), nous remarquons ainsi que lorsque ces chaînes sont présentes en quantité égale sur le squelette du polymère (**P3** vs. **P5**), la chaîne octyle (O) mène à une désexcitation non-radiative presque deux fois plus rapide que la chaîne 2-éthylehexyle (EH) (respectivement $11,3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ et $6,90 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$) alors que les k_r^s sont assez proches. Nous vérifions la même évolution si nous introduisons deux chaînes EH au lieu d'une (**P6** vs. **P5**). Ces observations sont plutôt logiques au regard des structures des chaînes : la chaîne O est moins encombrée que EH, et donc plus flexible, cela induit des mouvements et un k_{nr}^s plus important ; et plus nous ajoutons de chaînes EH, plus il y aura de possibilité de vibrations dans la molécule, accélérant aussi de ce fait le k_{nr}^s . A noter que le ϕ_F de **P6** plus faible que **P3** serait explicable en raison d'un k_r^s deux fois plus lent.

Tableau 15 : Constantes de vitesse k_r^s et k_{nr}^s , et τ_r associées aux τ_F mesurées pour les polymères

	ϕ_F	τ_F (s) $\times 10^{-9}$	k_r^s (s^{-1}) $\times 10^8$	k_{nr}^s (s^{-1}) ^[a] $\times 10^8$	τ_r (s) $\times 10^{-9}$
P1	0,47	1,10	4,27	4,82	2,34
P3	0,20	0,71	2,82	11,27	3,55
P5	0,31	1,00	3,10	6,90	3,23
P6	0,11	0,82	1,34	10,85	7,45
P4	0,15	1,31	1,15	6,49	8,73

^[a] $k_{nr}^s = k_{IC}^s + k_{ISC}$

4.2.2. Polymères avec Porphyrines

Les spectres d'émission de fluorescence de la porphyrine **7** à 298 K et 77 K sont présentés Figure 164. Nous observons deux bandes vers 600 et 650 nm, un profil classique pour une porphyrine. La durée de vie de fluorescence τ_F s'allonge de presque une nanoseconde en passant de 298 K à 77 K (2,60 ns \rightarrow 3,52 ns). Ces valeurs correspondent à celles dans la littérature pour ce type de métalloporphyrines.³³⁻³⁵ Le milieu figé à 77 K évite la désexcitation de l'état triplet par collision avec le 3O (= photo-blanchiment), ce qui permet d'observer le signal de phosphorescence de cette porphyrine vers 800 nm. Dans la suite de cette étude nous négligerons ce phénomène tant son intensité est faible en comparaison de la fluorescence. De plus, l'émission de phosphorescence de la porphyrine ne recouvre pas l'absorption du BODIPY et ne peut donc pas agir comme un donneur d'énergie. Nous pouvons ajouter que puisque nous n'observons pas cette émission au sein des systèmes présentés dans la suite (y compris à 77 K), nous supposons que l'ISC chez la porphyrine est surpassé par d'autres processus de relaxation de l'état singulet, tels que les transferts d'énergie vers l'état singulet du BODIPY.

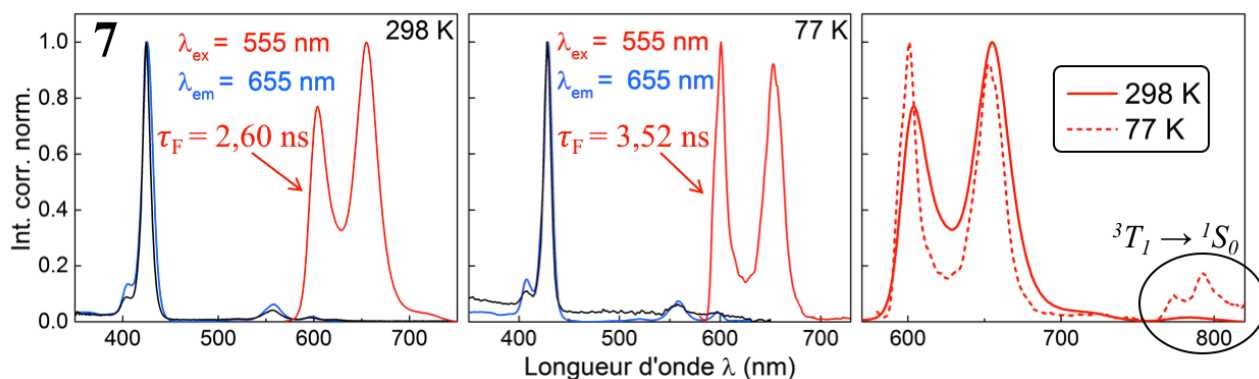


Figure 164 : Spectres d'absorption (noir), d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de la porphyrine **7** dans le 2-MeTHF à 298 K et 77 K

La superposition avec les spectres d'émission de la porphyrine **7** et du polymère **P1** nous permet d'attribuer l'origine des différentes bandes de fluorescence observées pour le polymère enrichi en porphyrine **P2** (Figure 165). Ainsi, des trois transitions clairement apparentes, celle autour de 600 nm correspond à la fluorescence de la porphyrine, celle vers 680 nm est l'émission du poly-BODIPY **P1**, et la dernière proche de 750 nm correspond vraisemblablement aux BODIPY étendus suite à l'ajout de porphyrines.

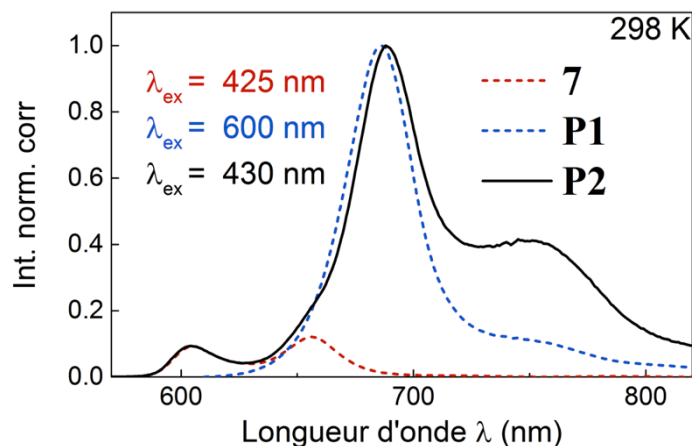


Figure 165 : Spectres d'émission de la porphyrine **7** et des polymères **P1** et **P2** dans le 2-MeTHF à 298 K

Dans le Chapitre 2, nous avons présenté quelques éléments en faveur d'un transfert d'énergie entre porphyrines et BODIPY au sein de nos systèmes. Nous rappelons à ce sujet qu'au regard des recouvrements entre les spectres d'émission et d'absorption, nous envisageons un transfert du type Donneur (D) → Accepteur (A) très préférentiellement dans le sens porphyrine → BODIPY. Les questions auxquelles nous souhaitons répondre sont alors les suivantes :

- 1) Quelles sont les entités mises en jeu ? En effet, si la porphyrine est donneuse, il existe dans les structures de nos composés dopés plusieurs type de BODIPY (non-étendus et étendus) pouvant jouer le rôle d'accepteur. Il est donc important de connaître les contributions de chaque espèce lors de ces phénomènes. Les facteurs, tels que la distance ou l'orientation entre les dipôles ainsi que les intégrales J , doivent être étudiés afin de pouvoir répondre à cela.
- 2) Quelle sont les cinétiques et les efficacités des transferts ? Nous voulons estimer la proportion d'énergie absorbée qui sera transférée et selon quelle vitesse vers les différents accepteurs.

L'excitation au maximum de l'absorption de la porphyrine (425 nm ou 430 nm) nous permet de stimuler sélectivement la porphyrine dans les composés **15** et **P2** (Figure 166). En effet, l'intensité d'absorption à cette longueur d'onde est largement plus forte pour la porphyrine que pour le BODIPY. Les deux composés présentent alors un signal de faible intensité correspondant à la première bande de fluorescence de la porphyrine (*cf.* Figure 165) et des transitions intenses de 650 à 800 nm.

La présence de différentes espèces non-étendues et étendues dans les structures de **15** et **P2** se traduit par l'observation de deux bandes d'émission après 650 nm. Dans le cas de **15**, l'étude à 77 K présente une séparation dans la bande d'émission des BODIPY et l'apparition de deux transitions distinctes à 695 et 750 nm. La première correspond à l'émission des BODIPY non-étendus et la seconde des BODIPY étendus. L'excitation de la porphyrine (425 nm) ou de la porphyrine et du BODIPY non-étendu simultanément (550 nm) provoque l'émission de toutes les entités.

De façon très intéressante, l'intensité relative entre les bandes d'émission pour **15** et **P2** dépend de la longueur d'onde d'excitation, démontrant ainsi la présence des deux fluorophores. Ce comportement est très marqué chez le polymère **P2**. Ainsi à 77 K, l'excitation sélective de la porphyrine mène à une émission plus intense du BODIPY étendu à 750 nm, tandis que l'excitation à 630 nm mène très principalement à l'émission de l'espèce non-étendue à 679 nm. Il semble donc qu'à première vue la porphyrine soit en communication plus étroite avec l'espèce étendue, et ce en particulier en milieu figé qui empêche les mouvements : nous espérons retrouver ce comportement à l'état solide qui selon nous est plus proche de l'étude en solution à 77 K qu'à 298 K.

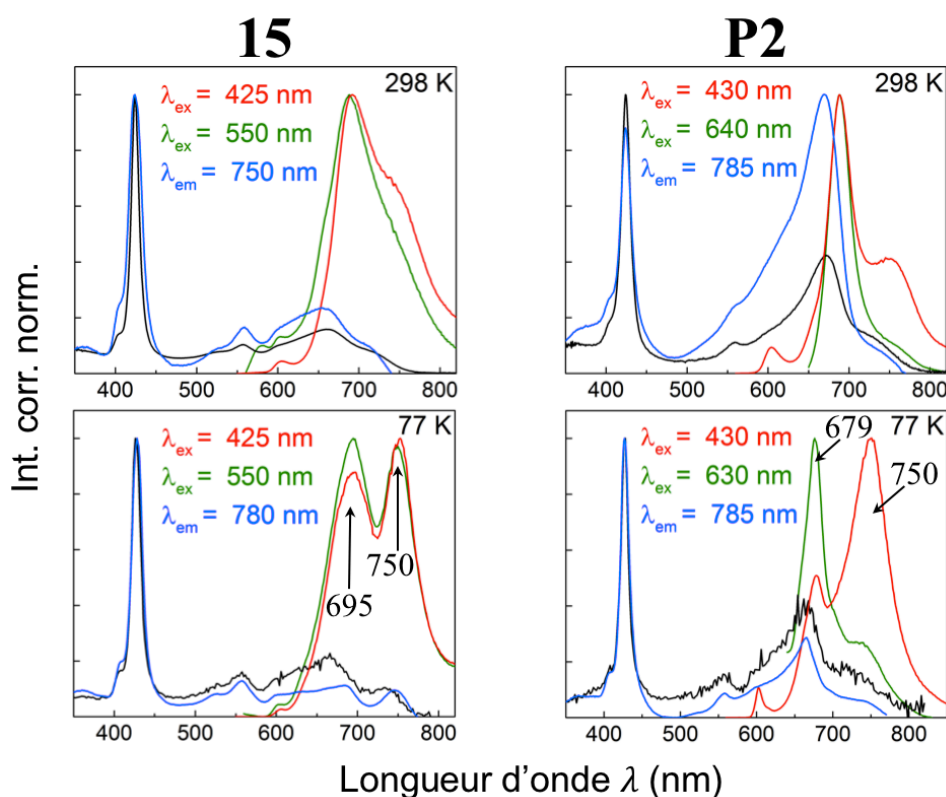


Figure 166 : Spectres d'absorption (noir), d'émission à plusieurs λ_{ex} (rouge et vert) et d'excitation (bleu) des composés **15** et **P2** dans le 2-MeTHF à 298 K et 77 K

L'étude des spectres d'excitation est aussi très intéressante. Pour le composé **15**, le spectre acquis à une λ_{em} correspondant en majorité à l'espèce étendue possède un profil presque identique à l'absorption, démontrant ainsi une communication efficace entre les différentes entités porphyrines / BODIPY non-étendus / BODIPY étendus. Le plus important est la conservation des intensités relatives entre les bandes, et par exemple dans le cas de **P2** à 298 K, nous constatons une intensité plus forte pour l'espèce BODIPY par rapport à la porphyrine qui signifie que ce fluorophore est responsable de l'émission mesurée à cette longueur d'onde. De façon intéressante, nous remarquons qu'à 77 K les proportions d'intensité de l'absorption sont rétablies : cela prouve encore une fois un transfert plus efficace à 77 K qu'à 298 K pour **P2**.

Les résultats des τ_F obtenus pour la porphyrine **7** et les composés **15** et **P2** sont présentés dans le Tableau 16. Il va sans dire que les spectres d'émission se recouvrent tous, il est donc difficile de discriminer chacun des émetteurs de fluorescence. Afin d'avoir une meilleure vision, nous avons essayé d'exciter et d'observer dans des zones correspondant préférentiellement à une espèce à chaque fois.

Afin d'étudier le trimère **15**, il faut se remémorer sa structure : il est composé de trois unités BODIPY, dont au moins une est étendue par une porphyrine. Selon les observations faites lors du Chapitre 2, c'est d'ailleurs la structure qui prédomine, avec la présence remarquée d'adduits de deux voire même de trois porphyrines. En partant de l'hypothèse qu'une porphyrine va s'ajouter préférentiellement sur un des deux BODIPY latéraux pour une question d'encombrement stérique, nous imaginons que dans le mélange isolé, la majorité sera composée comme ceci : BODIPY étendu (+ porphyrine) – BODIPY central – BODIPY non-étendu. A 298 K, en excitant la porphyrine ($\lambda_{ex} = 443$ nm), nous retrouvons à 600 nm la τ_F de celle-ci (2,69 ns) et une τ_F de 1,40 ns pouvant correspondre à ce que nous avons identifié comme le BODIPY central dans **14** ($\tau_F = 1,43$ ns). A cette longueur d'onde d'excitation, les BODIPY non-étendus et étendus absorbent tous les deux assez peu. Quand nous analysons l'émission à 690 et 760 nm, nous constatons la disparition de la porphyrine puisqu'elle n'émet plus ici, ainsi que l'apparition d'une deuxième composante plus courte d'environ 0,90 ns qui pourrait correspondre au BODIPY étendu. La contribution de chaque espèce BODIPY varie selon la λ_{em} choisie. Cette évolution est logique : à 690 nm, le BODIPY non-étendu est plus présent, et à 760 nm c'est l'inverse qui est observé. Pour une λ_{ex} de 633 nm, le BODIPY non-étendu absorbe beaucoup plus intensément que celui étendu, sa contribution est donc bien plus élevée, peu importe la λ_{em} . Il peut être important de préciser que les modèles **14** et **15** ne sont pas parfaits pour la comparaison avec les polymères puisqu'ils comportent des unités trop différentes

(BODIPY central ou latéraux). Dans les polymères, les BODIPY sont statistiquement tous assez équivalents, indépendamment d'où ils se trouvent sur la chaîne.

Tableau 16 : τ_F déterminées par méthode TCSPC pour de **7**, **15** et **P2** dans le 2-MeTHF à 298 K et 77 K

	298 K				77 K			
	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	τ_F (ns) ^[a] [cont.]	χ^2	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	τ_F (ns) ^[a] [cont.]	χ^2
7	443	655	2,60 [100 %]	1,072	443	655	3,52 [100 %]	1,050
15	443	600	1,40 [26 %]	1,048	443	600	2,64 [100 %]	1,025
			2,69 [74 %]					
	443	690	0,95 [26 %]	1,044	443	690	2,09 [62 %]	1,017
			1,40 [74 %]				3,26 [38 %]	
	443	760	0,84 [72 %]	1,033	443	760	2,60 [60 %]	1,009
			1,45 [28 %]				3,63 [40 %]	
15	633	690	1,16 [100 %]	1,024	633	690	2,31 [59 %]	1,010
							3,36 [41 %]	
	633	760	0,56 [11 %]	1,009	633	760	3,21 [100 %]	1,009
			1,14 [89 %]					
P2	443	600	0,03 [4 %]	1,004	443	600	0,05 [4 %]	1,024
			0,18 [6 %]				0,30 [4 %]	
			1,03 [19 %]				1,27 [36 %]	
			2,35 [71 %]				2,57 [56 %]	
	633	690	0,33 [7 %]	1,021	443	750	0,14 [3 %]	1,027
			1,12 [93 %]				0,64 [17 %]	
	633	765	0,16 [7 %]	1,027			1,71 [69 %]	
			0,50 [16 %]				4,55 [11 %]	
			1,20 [77 %]		633	750	0,09 [2 %]	1,039
							0,39 [9 %]	
						1,24 [56 %]		
						2,49 [33 %]		

^[a] Les incertitudes sur les mesures ont été omises afin d'alléger le tableau.

L'étude du polymère **P2** est facilitée par la différence entre les comportements à 298 K et 77 K. En effet, l'intensité de fluorescence des deux espèces BODIPY change selon la température lors de l'expérience. Ainsi à 298 K, nous pouvons visualiser plutôt le BODIPY non-étendu et à 77 K plutôt l'espèce étendu. En excitant et observant sélectivement l'émission du BODIPY non-étendu ($\lambda_{ex} = 633$ nm et $\lambda_{em} = 690$ nm), un fit multi-exponentielles nous permet de trouver deux τ_F de 0,33 ns et 1,12 ns très proches des τ_F déterminées pour **P1** (0,30 ns et 1,10 ns).

Nous allons maintenant étudier les propriétés de fluorescence des antennes **11** et **26**. Il est important de rappeler que contrairement aux modèles précédents, celles-ci ne sont constituées que d'une espèce BODIPY : un BODIPY bis-styryle pour **11** et un dérivé mono-styryle pour **26**. Le composé **26** est d'ailleurs certainement le plus proche des polymères finaux **P7**, **P8** et **P9** parmi tous les modèles.

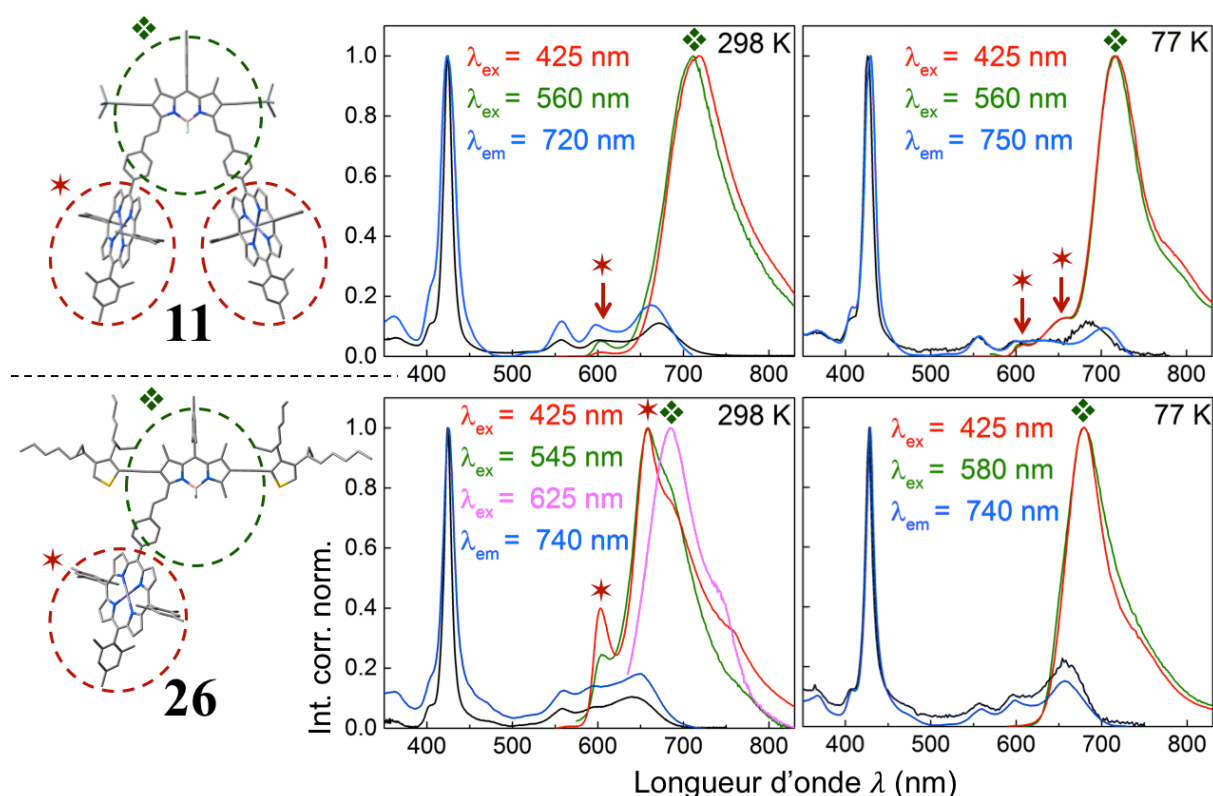


Figure 167 : Structures optimisées par calcul DFT de **11** et **26** ; Spectres d'absorption (noir), d'émission à plusieurs λ_{ex} (rouge, vert et rose) et d'excitation (bleu) des composés **11** et **26** dans le 2-MeTHF à 298 K et 77 K

A 298 K, lors de l'excitation de la bande Soret ou de la première bande Q de la porphyrine, les antennes **11** et **26** présentent toutes deux les émissions de fluorescence de la porphyrine et du BODIPY (Figure 167). L'émission de la porphyrine est beaucoup plus intense pour **26** que pour **11**, ce qui est contre-intuitif au regard des structures des deux composés où **26** possède deux fois moins de porphyrine. Ce phénomène peut être expliqué par le rendement quantique plus faible mesuré pour le BODIPY lorsqu'il est encadré par les thiophènes que lorsqu'il est seul, ou alors, par un transfert porphyrine \rightarrow BODIPY moins efficace. L'émission de fluorescence est indépendante de la λ_{ex} pour **11**, tandis que pour **26**, l'excitation sélective du BODIPY à $\lambda_{\text{ex}} = 625$ nm mène à la présence seule de l'émission de ce dernier.

L'étude à 77 K de l'antenne **11** révèle la présence de la deuxième bande de fluorescence de la porphyrine qui est moins recouverte suite à l'affinement de la bande d'émission du BODIPY, mais à part cela, le profil reste très similaire. Par contre, nous observons un changement drastique du comportement de **26** à cette température : la fluorescence de la porphyrine disparaît complètement, et cela indépendamment de la λ_{ex} choisie, afin de n'observer plus que la transition de la fluorescence du BODIPY. Cela se manifeste aussi par les τ_{F} observées (Tableau 17). Les données acquises à 298 K pour l'antenne **26** sont corrélées avec plusieurs exponentielles de durées de vie selon des λ_{ex} et les λ_{em} différentes. Il y en a trois principalement identifiées, celles-ci vont de quelques dizaines de picosecondes (trop courtes pour être déterminée par la méthode utilisée), à environ 800 ps et de l'ordre de 2 ns. Par contre, à 77 K, nous observons toujours une composante d'environ 3 ns pour l'unique bande de fluorescence observable. Celle-ci correspondrait plutôt bien aux τ_{F} déterminées pour les autres BODIPY substitués avec des motifs thiophènes : 3,07 ns pour **24** et 3,56 ns pour **25**.

Tableau 17 : τ_F des antennes **11** et **26** dans le 2-MeTHF à 298 K et 77 K

	298 K				77 K			
	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	τ_F (ns) ^[a] [cont.]	χ^2	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	τ_F (ns) ^[a] [cont.]	χ^2
11	443	600	0,18 [3 %]	1,011	443	600	0,04 [6 %]	1,047
			1,79 [41 %]				0,54 [9 %]	
			3,40 [56 %]				3,11 [91 %]	
	443	720	0,20 [5 %]	1,044	443	720	1,48 [5 %]	1,002
			1,23 [38 %]				3,59 [95 %]	
			2,96 [57 %]					
	633	720	0,17 [4 %]	1,004	633	720	2,46 [16 %]	1,006
			1,52 [37 %]				3,88 [84 %]	
			3,10 [59 %]					
26	443	600	0,01 [20 %]	1,025	443	640	3,06 [100 %]	1,038
			0,88 [39 %]					
			2,22 [41 %]					
	443	660	0,02 [7 %]	1,072	443	700	2,97 [100 %]	1,101
			0,84 [83 %]					
			2,12 [10 %]					
	443	740	0,79 [87 %]	1,022				
			1,67 [13 %]					
	633	730	0,80 [81 %]	1,021	633	700	3,12 [100 %]	1,151
			1,36 [19 %]					

^[a]Les incertitudes sur les mesures ont été omises afin d'alléger le tableau.

Il semblerait que nos antennes **11** et **26** aient un comportement plus complexe que celui que nous espérons. En effet, les données de fluorescence stationnaires abondent dans le sens d'un transfert d'énergie porphyrine \rightarrow BODIPY, présent à 298 K, et encore plus efficace à 77 K. Par contre, les données des τ_F obtenues par TCSPC sont moins claires, en particulier à 298 K où nous dénotons la présence de plusieurs durées de vie difficilement attribuables. En nous basant sur le cas plus « simple » à 77 K, nous constatons une tendance intéressante : pour les deux antennes, il ne subsiste plus qu'une composante longue très majoritaire d'environ 3 ns.

Cela pourrait provenir du transfert efficace attendu porphyrine → BODIPY ne plus observer finalement que la fluorescence du BODIPY.

Nous avons étudié l'antenne **26** plus en détails, car c'est le modèle le plus proche de nos polymères finaux. L'étude par caméra streak (Figure 168) à une $\lambda_{\text{ex}} = 425$ nm, dans la bande de Soret de la porphyrine, montre bien la présence d'une émission intense centrée à 680 nm, correspondant à ce que nous avons identifié comme la fluorescence de l'unité BODIPY. Celle-ci est logiquement plus courte à 298 K qu'à 77 K. De façon intéressante, nous n'observons pas du tout, dans un cas comme dans l'autre, l'émission de la porphyrine qui devrait se situer entre 600 et 650 nm. Elle est soit probablement complètement quenchée, soit pas assez intense pour être détectée. La différence de comportement avec les mesures stationnaires est pour le moment inexpliquée.

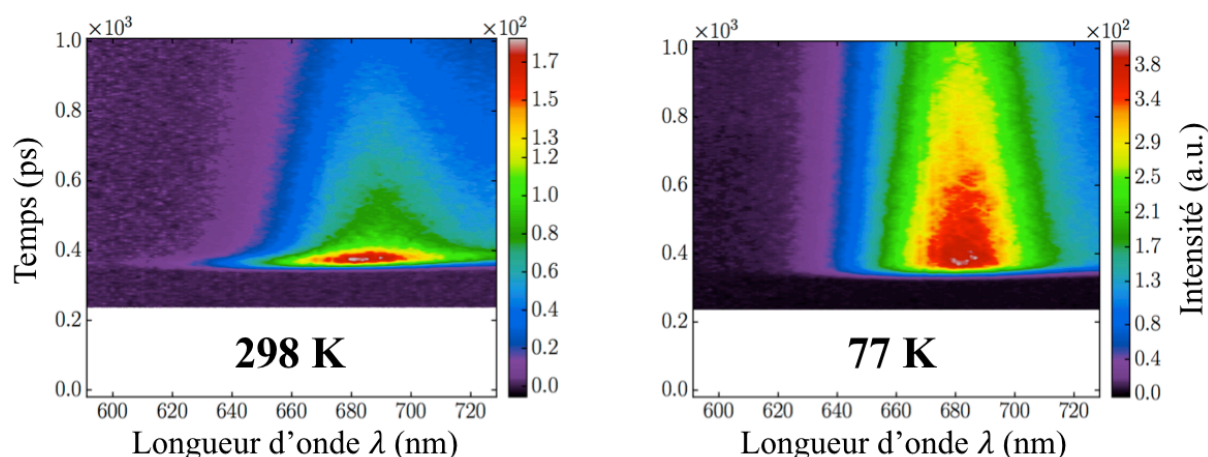
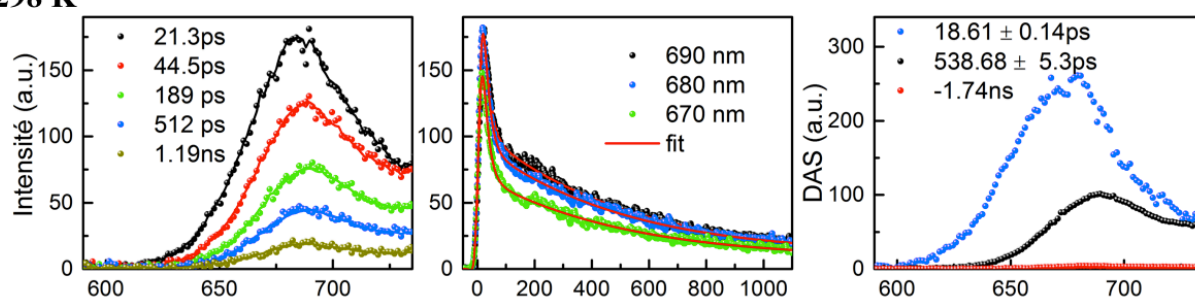


Figure 168 : Profil 3D de la durée de vie de fluorescence de l'antenne **26** obtenu par caméra streak à $\lambda_{\text{ex}} = 425$ nm, dans le 2-MeTHF à 298 K et 77 K

Des informations intéressantes peuvent être extraites de ces données. En effet, nous remarquons sur la Figure 169, en particulier à l'aide des DAS (spectres de droite), qu'il existe deux durées de vie associées à la décroissance de la fluorescence. Nous précisons que même si l'échelle temporelle est assez différente des durées de vie déterminées par TCSPC, la tendance reste la même. A 298 K, nous constatons clairement sur les profils de décroissance (au centre), la présence de la durée de vie très courte (19 ps) et de la durée de vie plus longue (539 ps). Ces bandes de fluorescence sont d'ailleurs décalées l'une par rapport à l'autre, et pourraient être

attribuées respectivement à la porphyrine (émission centrée à 670 nm) et au BODIPY (émission centrée à 690 nm). Cela démontrerait un transfert ultrarapide porphyrine \rightarrow BODIPY, correspondant à une constante de vitesse de transfert d'énergie $k_{\text{EnT}} = 5,34 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ avec une efficacité de transfert $\eta_{\text{EnT}} = 99,4 \%$. Ces valeurs ont été calculées avec les formule classiques suivantes : $k_{\text{EnT}} = (1/\tau_{\text{F}}) - (1/\tau_{\text{F}}^0)$ et $\eta_{\text{EnT}} = ((1/\tau_{\text{F}}) - (1/\tau_{\text{F}}^0)) / (1/\tau_{\text{F}})$, avec τ_{F} pour la durée de fluorescence de la porphyrine quenchée ($\tau_{\text{F}} = 18,61 \text{ ps}$), et τ_{F}^0 pour la durée de vie mesurée dans les mêmes conditions expérimentales mais sans la présence de l'accepteur BODIPY ($\tau_{\text{F}}^0 = 3,35 \text{ ns}$).

298 K



77 K

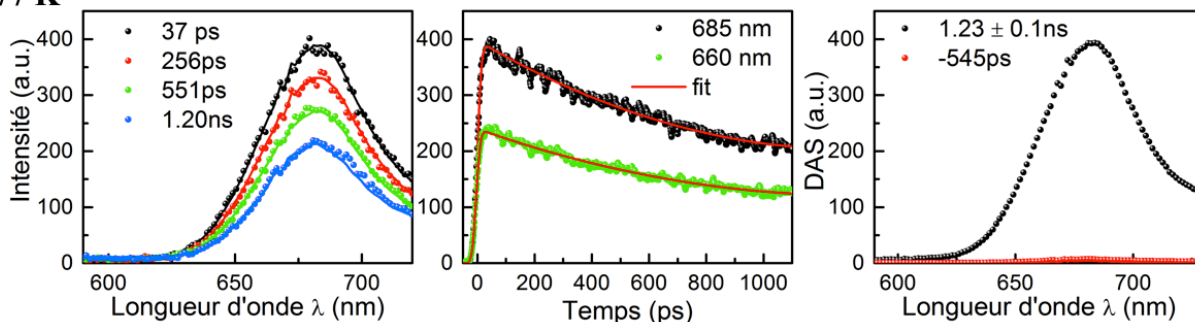


Figure 169 : Expériences de caméra streak pour l'antenne **26** dans le 2-MeTHF à 298 K et 77 K à $\lambda_{\text{ex}} = 425 \text{ nm}$ - *de gauche à droite* : Spectre d'émission résolu en temps, décroissance de la fluorescence à différentes λ_{em} et spectres associés aux décroissances (DAS)

A 77 K, il ne reste plus que la τ_{F} longue (1,23 ns), ce qui signifie que le transfert est soit encore plus efficace, soit la durée de vie est trop courte pour être mesurée par cette technique ($< 8 \text{ ps}$).

Les polymères **P7**, **P8** et **P9** présentent tous les trois l'émission des porphyrines, plus intense que dans le cas des antennes **11** et **26**, ainsi que la transition $S_1 \rightarrow S_0$ du BODIPY, suite à l'excitation de la porphyrine (425 nm) à 298 K (Figure 170). Nous remarquons que le rapport des intensités des émissions $I_{\text{fluor}}(\text{porphyrine})/I_{\text{fluor}}(\text{BODIPY})$ varie selon l'ordre **P7** < **P8** < **P9**. Cela peut soit provenir d'une différence dans l'efficacité du transfert suite à l'excitation de la porphyrine, ou, plus probablement, être directement lié à la quantité de porphyrines greffées au polymère. Selon cette dernière hypothèse, l'ordre établi suit l'estimation du dopage que nous avons donné Chapitre 3, à savoir **P9** > **P8** > **P7**, du polymère le plus au moins dopé en porphyrines. A cette température, l'excitation de la porphyrine ne semble pas mener à l'émission de BODIPY non-étendus (*cf.* **P7** à 298 K), ou alors celle-ci est masquée par les bandes plus intenses. Nous discuterons de cela un peu plus bas, Figure 171, en faisant varier les λ_{ex} et les λ_{em} dans le cas du polymère **P8**.

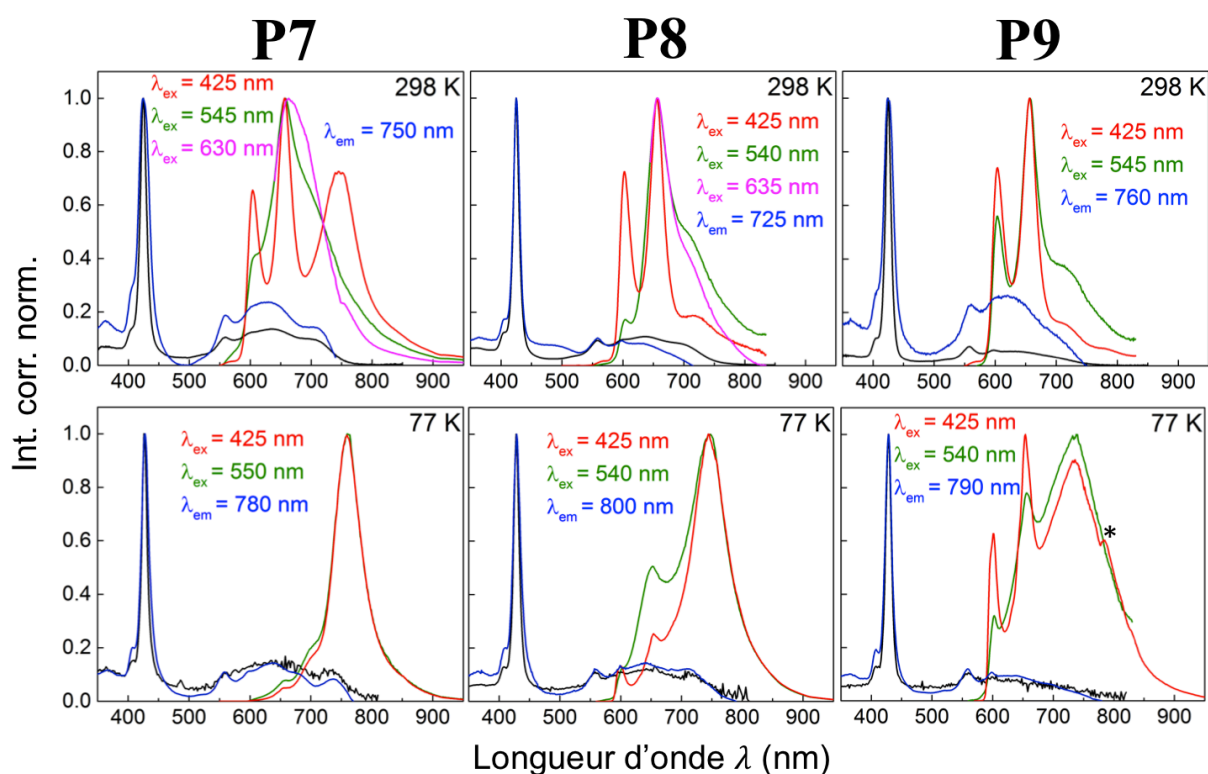


Figure 170 : Spectres d'absorption (noir), d'émission à plusieurs λ_{ex} (rouge, vert et violet) et d'excitation (bleu) des polymères **P7**, **P8** et **P9** dans le 2-MeTHF à 298 K et 77 K. *l'épaule observé aux alentours de 800 nm est un artefact de « faux-raccord » entre le détecteur utilisé pour le visible et celui pour la zone IR.

Le comportement change une fois à 77 K. Nous notons une inversion importante dans les intensités relatives des émissions des espèces, ainsi, pour **P7**, nous observons à peine la

fluorescence des porphyrines et très majoritairement celle des BODIPY. Il y a une fois de plus deux hypothèses : soit le rendement quantique de fluorescence augmente beaucoup plus pour les BODIPY que pour les porphyrines à cette température, soit le transfert est plus efficace. Les spectres d'excitation - lorsque nous observons l'émission du BODIPY - vont dans le sens de cette dernière : en effet, si ceux-ci suivent assez bien les profils d'absorption à 298 K (en observant l'émission du BODIPY), ils correspondent encore mieux à 77 K. Voici une preuve tangible que la communication entre porphyrines et BODIPY à cette température est améliorée.

Les comportements de **P7** et de **P8** indiquent une émission de fluorescence qui est fonction de λ_{ex} (Figure 170, ci-dessus). En effet, comme nous l'avons dit plus tôt, l'excitation de la porphyrine à 425 nm entraîne la fluorescence classique de la porphyrine et celle du BODIPY étendu autour de 725 nm. Par contre, en prenant l'exemple de **P8**, des λ_{ex} qui visent préférentiellement l'espèce BODIPY non-étendu (590 - 660nm) conduisent à l'observation d'une nouvelle bande, en partie superposée à l'émission de la porphyrine, vers 670 nm (Figure 171-a).

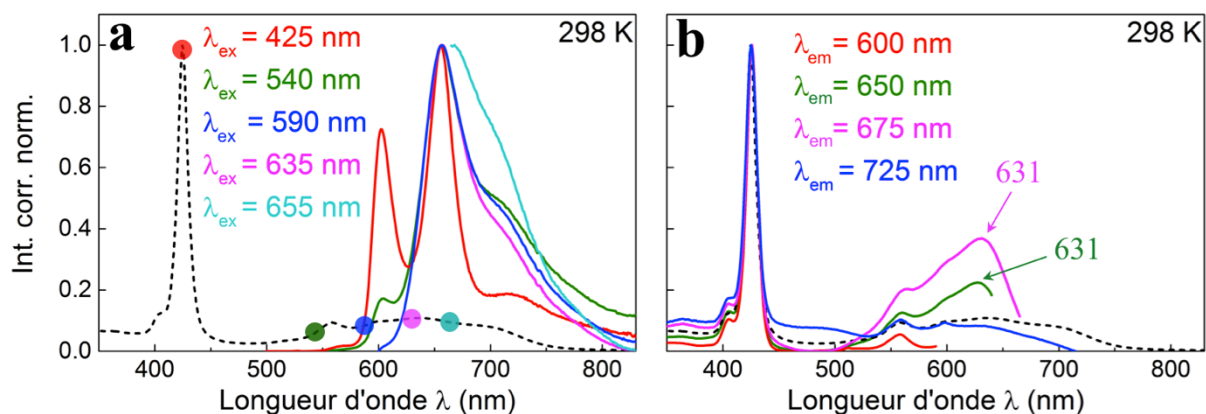


Figure 171 : **P8** dans le 2-MeTHF à 298 K : spectres d'absorption (ligne noire tiretée) et - **a.** d'émission à plusieurs λ_{ex} (lignes solides), les ronds colorés représentent la λ_{ex} associée au spectre d'émission ; **b.** d'excitation à plusieurs λ_{em} (lignes solides)

Afin de déterminer les origines de cette transition, nous avons enregistré les spectres d'excitation en observant spécifiquement l'émission provenant de celle-ci (Figure 171-b). Ainsi, en fixant la longueur d'onde d'émission à 650 ou 675 nm, nous observons une bande dont le profil diffère du spectre d'absorption et même du spectre d'excitation acquis

$\lambda_{em} = 725$ nm. En effet, à ces longueurs d'onde, nous évitons l'émission des BODIPY étendus, ce qui nous permet de nous affranchir de la présence de la bande qui leur correspondait sur le spectre mesuré à 725 nm. Nous voyons alors se dessiner la bande correspondant à l'absorption des BODIPY non-étendus (631 nm), prouvant leur rôle dans l'émission de fluorescence à 670 nm.

Les expériences de fluorescence steady-state ont aussi été menées sur les composés en films minces. Les polymères et tous les composés modèles formant des films en apparence homogènes, principalement ceux qui possèdent des chaînes alkyles, sont déposés sur des disques de quartz par spin-coating. L'épaisseur n'est pas très importante, mais il faut surtout que l'échantillon ne disperse pas trop la lumière d'excitation. La température n'est pas précisée mais toutes les expériences sur film ont été réalisées à 298 K.

Les spectres d'émission et d'excitation en films du modèle **26** et des polymères **P7**, **P8** et **P9** ont ainsi pu être mesurés (Figure 172). Les échantillons sont tous excités au maximum de la bande de Soret de la porphyrine. Nous constatons que le comportement de **26** est proche de celui à 77 K, la fluorescence de la porphyrine n'est pas présente. Des profils similaires sont observés pour **P8** et **P9**, où seul un signal résiduel pour les porphyrines est mesuré afin de laisser place à une large absorption pour les BODIPY. Dans le cas de **P7**, nous observons encore un signal relativement important pour la porphyrine. Si nous comparons aux mesures effectuées à 77K, la tendance est inversée pour les trois polymères : en effet, pour **P7** nous n'observons presque plus l'émission de la porphyrine mais celle-ci était encore assez présente chez **P8** et plus encore pour **P9**. Les variations observées entre la solution figée à 77 K et le film de polymère proviennent très probablement de l'arrangement différent de chaque matériau une fois à l'état solide. Celui-ci peut être influencé par la présence de plus ou moins de porphyrines en tant que chaînes latérales et bien entendu par les chaînes solubilisantes utilisées.

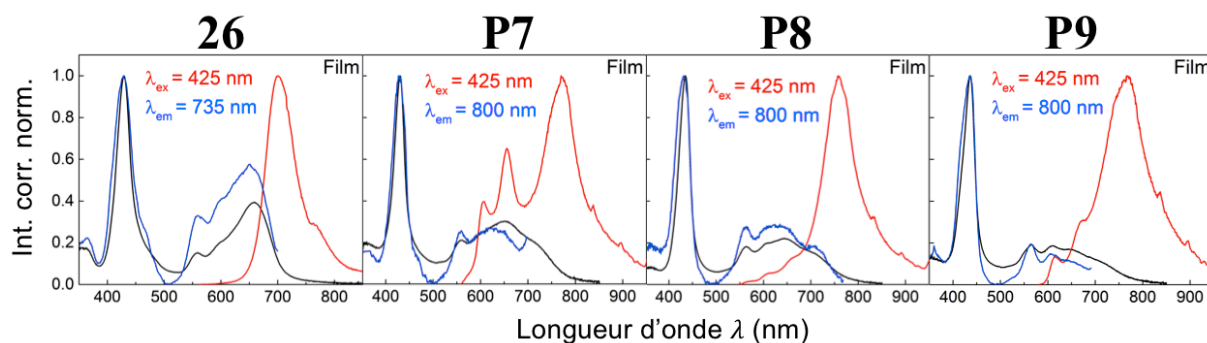


Figure 172 : Spectres d'absorption (courbes noires), d'émission (courbes rouges) et d'excitation (courbes bleues) des polymères **P7**, **P8** et **P9** en films

Comme l'étude en solution représentait un mélange homogène, il était logique de mesurer une intensité de fluorescence croissante de la porphyrine en fonction de la quantité de fluorophore qui était greffée. Nous pouvons donc en conclure que même s'il y a un phénomène de transfert, celui-ci est semblable pour les trois polymères **P7**, **P8** et **P9**, et il ne dépend pas (ou peu) des chaînes alkyles utilisées. Par contre, il semblerait qu'à l'état solide l'organisation et les distances inter-chaînes vont être différentes selon les composés : les interactions plus ou moins fortes vont influencer l'efficacité des transferts d'énergie.

Ces résultats sont plus réalistes que ceux en solution car ils correspondent à ce qu'il se passe dans la couche active de la cellule à BHJ. Or, les τ_F de ces matériaux en films minces, n'ont pas pu être déterminées par méthodes TCSPC ou caméra streak. En effet, les phénomènes de quenching et de réabsorption une fois les polymères organisés en film, mènent à une intensité de fluorescence très faible. Cela ne pose pas de problème pour les études steady-state mais le mauvais rapport signal sur bruit (S/B) engendré empêche la détermination des durées de vie par suivi de luminescence.

C'est pour cela que nous avons par la suite effectué des expériences d'absorption transitoire pour lesquelles seules les propriétés d'absorption sont importantes, nous permettant ainsi de nous affranchir de la détection de fluorescence.

4.3. Expériences d'Absorption Transitoire

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus par expériences d'absorption transitoire. La photo-excitation s'effectue avec un laser possédant une impulsion d'environ 100 fs et l'absorption est mesurée en transmittance. Comme précédemment, nous avons cherché à adapter la longueur d'onde d'excitation en fonction des systèmes étudiés. Par exemple pour nos systèmes D-A, nous avons cherché à exciter spécifiquement le donneur. Plusieurs fenêtres d'observation séparées ont dû être utilisées à cause de la très large gamme spectrale d'absorption de nos composés.

Tel qu'énoncé précédemment, toutes les expériences d'absorption transitoire ont été menées sur des films minces déposés sur des substrats de type disque de quartz. Pour référence, les spectres d'absorption stationnaire de **P3** et **P4** en films sont rappelés Figure 173.

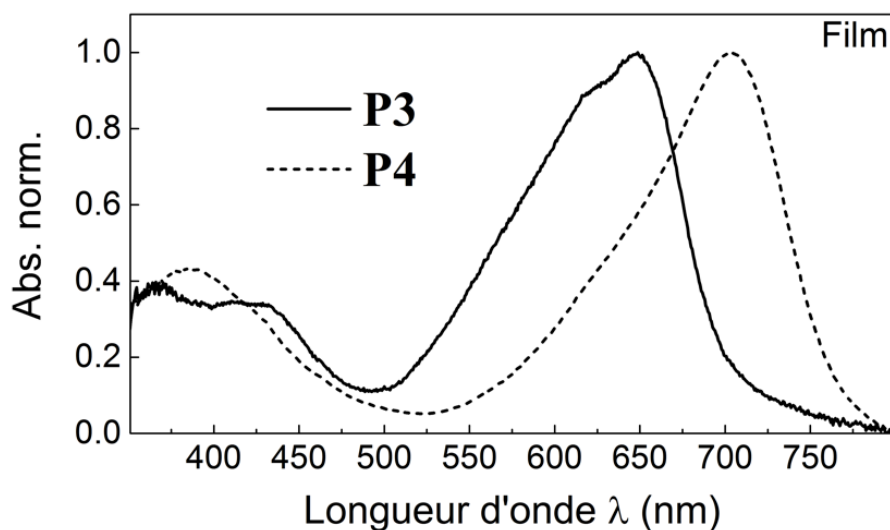


Figure 173 : Spectres d'absorption des polymère **P3** et **P4** en films

Les spectres d'absorption transitoire des polymères **P3** et **P4** en films acquis à des délais différents sont présentés Figure 174. **P3** et **P4** possèdent tous les deux de larges signaux couvrant le spectre de 380 nm à presque 1100 nm. Nous pouvons observer à 650 nm pour **P3** et 750 nm pour **P4** des bandes positives clairement associées au photo-blanchiment de l'état

fondamental (que nous appellerons dorénavant GSB pour « Ground-State Bleaching ») par comparaison avec les spectres d'absorption stationnaire en films (Figure 173). L'absorption photo-induite de l'état excité $S_1 \rightarrow S_n$ se manifeste comme une bande négative simple à 515 nm pour **P3** et comme deux bandes à 480 nm et 550 nm pour **P4**. Celle-ci comporte aussi un signal assez faible qui apparaît vers 900 nm comme une bande pour **P3** et un épaulement pour **P4**.

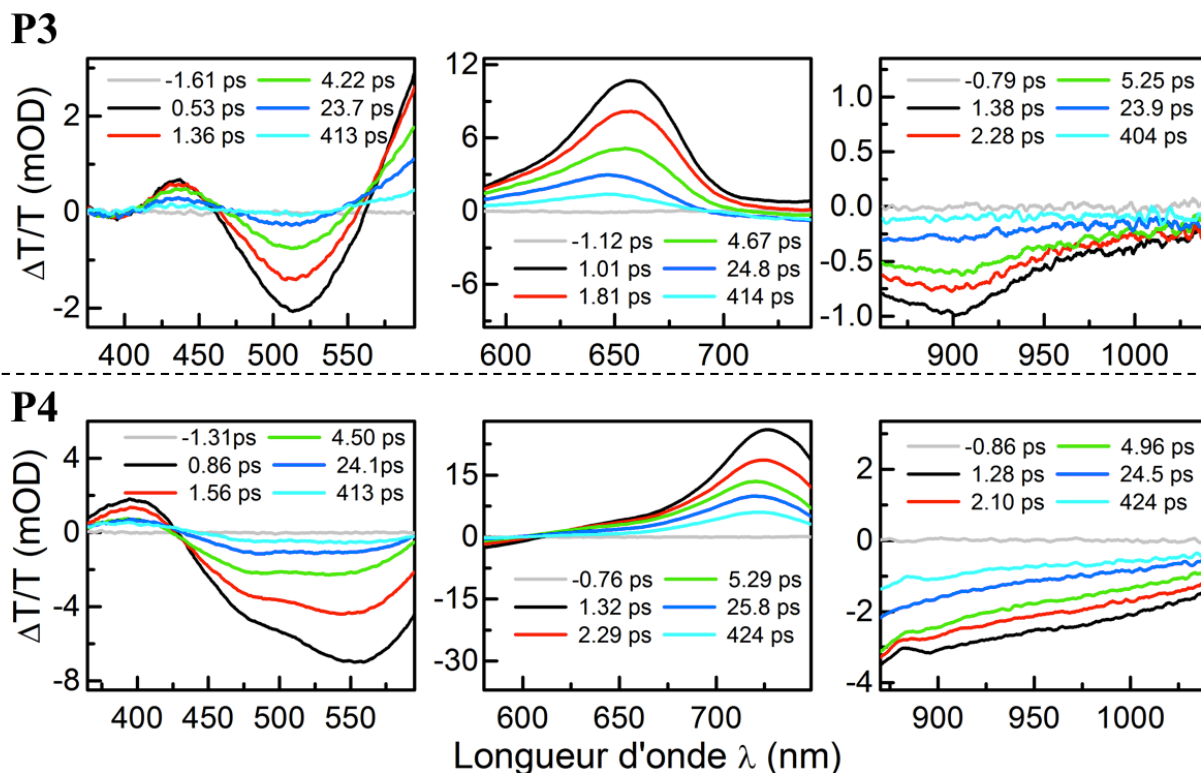


Figure 174 : Spectres d'absorption transitoire de **P3** et **P4** en films à $\lambda_{ex} = 640$ nm à différents délais

A première vue, nous ne remarquons pas de changement important entre les spectres d'absorption transitoire du polymère seul et une fois mélangé avec le PC₆₁BM, dont le nom sera simplifié en « PCBM » (Figure 175). Nous pouvons néanmoins observer l'apparition d'une bande négative à 380 nm, que nous pouvons assigner comme étant l'absorption photo-induite à l'état excité du PCBM par comparaison avec son spectre seul, et de par son absence sur les spectres de **P3** et **P4**.

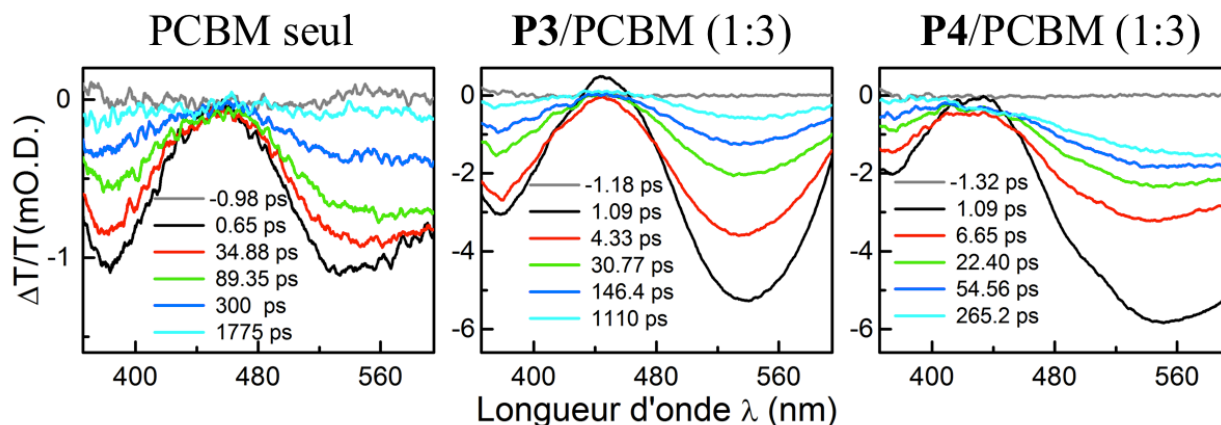


Figure 175 : Spectres d'absorption transitoire en films à $\lambda_{\text{ex}} = 640$ nm et à différents délais du PC₆₁BM (= PCBM) seul, ou mélangé avec les polymères **P3** ou **P4**

Nous pouvons ainsi suivre les cinétiques associées aux différentes longueurs d'onde du GSB pour **P3** et **P4** (640 nm et 740 nm respectivement) et de l'absorption photo-induite de l'état excité du PCBM à 380 nm, pour finalement déterminer les durées de vie τ correspondantes (Tableau 18). Pour comparaison, les décroissances associées à ces longueurs d'onde sont représentées Figure 176.

Lorsque **P3** et **P4** sont seuls, nous observons des durées de vie très courtes (< 10 ps), pouvant être assignées à l'annihilation exciton-exciton souvent observée pour les polymères conjugués sous forme de films solides. Les durées de vie plus longues peuvent être attribuées aux durées de vie de l'état S_1 (115 ps et 62 ps pour **P3** et **P4**, respectivement), et la très longue composante ($> 7,5$ ns), qui est hors de la limite de détection de notre montage expérimental, est attribuée à la durée de vie de l'état triplet.

Une fois mélangés avec le PCBM, il est évident que les GSB de **P3** et **P4** sont beaucoup plus lents que lorsqu'ils étaient seuls (Figure 176b et c). Ceci est une première preuve qu'un processus est à l'œuvre pour permettre de faire perdurer l'état excité des polymères donneurs. Il est très intéressant d'observer que de l'autre côté, la décroissance de la cinétique correspondant à l'absorption photo-induite de l'état excité du PCBM (à 380 nm) est plus rapide. En effet, les deux composantes initialement d'environ 100 ps et 1100 ps sont divisées environ par deux quand l'accepteur PCBM est en présence du donneur d'électron.

Suite à ces observations, nous pouvons supposer qu'un transfert d'électron photo-induit se déroule dans ces mélanges donneur/accepteur. Ce processus va mener à l'état de transfert de

charge puis à l'état de charges séparées sous la forme polymère⁺/PCBM⁻. La formation de ces radicaux chargés explique le dépeuplement plus rapide de l'état excité responsable de l'absorption photo-induite du PCBM ainsi que l'allongement du GSB des polymères **P3** et **P4** une fois dans le mélange.

Tableau 18 : Durées de vie des polymères **P3** et **P4** seuls ou dans un mélange 1:3 avec le PCBM

	λ_{abs} (nm) ^a	$\tau \pm \Delta$ (ps) [cont.]
P3	640	1,39 ± 0,01 (59%)
		7,76 ± 0,06 (24%)
		115,46 ± 0,87 (12%)
		> 7,5 (5%)
P4	740	0,49 ± 0,01 (62%)
		2,41 ± 0,01 (23%)
		61,29 ± 0,87 (7%)
		> 7,5 (8%)
PCBM	380	114,75 ± 0,68 (35%)
		1163,20 ± 12,15 (65%)
P3/PCBM	380	21,74 ± 0,09 (50%)
		492,39 ± 3,62 (30%)
	640	3,41 ± 0,03 (28%)
		56,42 ± 0,57 (28%)
		516,99 ± 5,24 (28%)
		> 7,5 (14%)
P4/PCBM	380	19,40 ± 0,128 (55%)
		359,08 ± 6,13 (25%)
	740	10,61 ± 0,19 (13%)
		76,62 ± 1,51 (12%)
		1172 ± 32 (12%)
		> 7,5 (60%)

^aLongueur d'onde associée aux durées de vie mesurées

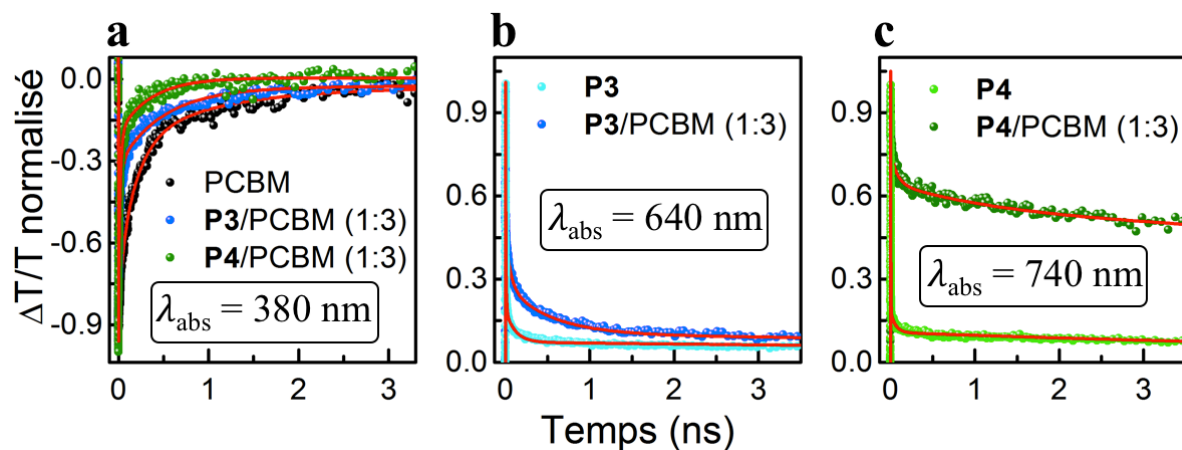


Figure 176 : Courbes cinétiques extraites de l'absorption transitoire en films à $\lambda_{ex} = 640$ nm **a.** de l'état excité du PCBM à $\lambda_{abs} = 380$ nm pour le PCBM seul ou mélangé avec **P3** ou **P4** ; **b.** du GSB de **P3** à $\lambda_{abs} = 640$ nm pour **P3** seul ou mélangé avec le PCBM ; **c.** du GSB de **P4** à $\lambda_{abs} = 740$ nm pour **P4** seul ou mélangé avec le PCBM

Une autre preuve de la formation de cet état de charges séparées est fournie par l'analyse des absorptions photo-induites $S_1 \rightarrow S_n$ des polymères **P3** et **P4** en présence du PCBM (Figure 177). Un phénomène est particulièrement visible dans le cas de **P3** (Figure 177a). Lorsque nous comparons l'absorption à des délais courts (180 fs), celle-ci ressemble à celle du polymère **P3** quand il est seul. Par contre, l'acquisition à un délai plus long (330 fs), nous montre un déplacement bathochrome de la bande d'absorption photo-induite de l'état excité. Ce déplacement s'amplifie encore si nous augmentons le délai. Nous constatons aussi le même phénomène avec l'absorption de **P4** (Figure 177b).

De tels changements dans le spectre d'absorption transitoire peuvent être corrélés à l'interaction avec le PCBM à travers le phénomène de transfert d'électron photo-induit. La nouvelle bande d'absorption observée qui est décalée vers les plus grandes longueurs d'onde, serait donc attribuée à l'absorption du polymère cationique. Malheureusement, l'anion PCBM n'a pas pu être observé et doit probablement absorber hors de notre fenêtre spectrale (> 1100 nm)

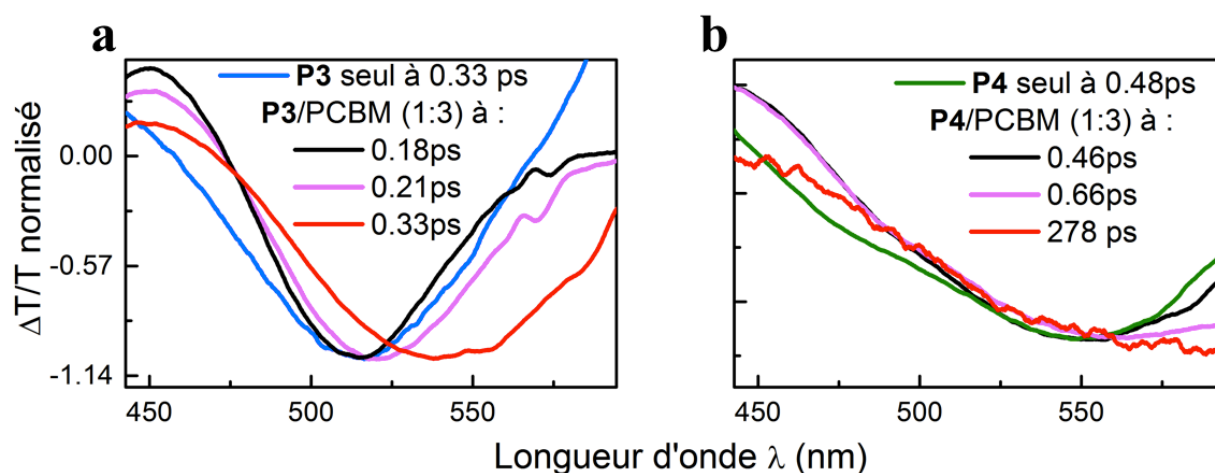


Figure 177 : Comparaison entre l'évolution des spectres d'absorption transitoire en films à $\lambda_{\text{ex}} = 640 \text{ nm}$ à différents délais pour les mélanges **a. P3/PCBM** ; **b. P4/PCBM**

Différentes constantes cinétiques telles que la vitesse de séparation des charges k_{CS} et de recombinaison des charges k_{CR} peuvent être calculées depuis les données obtenues précédemment. Ainsi, les durées de vie correspondant aux GSB des polymères en présence du PCBM coïncident avec celles des excitons générés, et permettent de calculer k_{CR} . De l'autre côté, nous pouvons utiliser la durée de vie de l'état excité du PCBM qui absorbe à 380 nm en présence ou non du donneur d'électron afin de calculer le k_{CS} . Nous avons utilisé dans les deux cas (mélange avec **P3** ou **P4**) la durée de vie à 380 nm la plus longue pour le PCBM. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 19.

Tableau 19 : Vitesses de séparation et de recombinaison des excitons dans les mélanges polymère (**P3** ou **P4**)/PCBM

	$\tau_{\text{exciton}} \text{ (ps)}$	$k_{\text{CS}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{\text{CR}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
P3/PCBM	517	$1,17 \times 10^9$	$1,93 \times 10^9$
P4/PCBM	1172	$1,92 \times 10^9$	$8,53 \times 10^8$

De façon très intéressante, nous constatons que la séparation des charges est plus efficace pour le mélange **P4**/PCBM que pour **P3**/PCBM. De même, la recombinaison des charges est plus lente, ce qui signifie que l'exciton dans son état de charges séparées est mieux stabilisé. Ces résultats sont très encourageants et signifient qu'en plus de déplacer les transitions du polymère dans une zone cruciale pour l'absorption d'un maximum de photons (700 nm au lieu de 650 nm), l'extension des BODIPY est aussi favorable pour améliorer la durée de vie de l'exciton, et donc sa longueur de diffusion.

Le polymère modèle **P4** nous a permis de prouver l'utilité des bras styryles, et des études similaires à celle décrite ci-dessus sont actuellement en cours avec les polymères **P7** à **P9**, afin d'observer l'influence des porphyrines sur les différents paramètres de l'exciton généré suite à l'absorption du matériau. Les résultats présentés ci-dessus ont récemment fait l'objet d'une publication dans la revue *The Journal of Physical Chemistry C*.³⁶

4.4. Propriétés Photovoltaïques Préliminaires

Nous avons ensuite fabriqué des dispositifs photovoltaïques en y intégrant les différents polymères obtenus lors de ces travaux. Nous voulions commencer avec une structure simple ITO/PEDOT:PSS/couche active (polymère/PC₆₁BM)/Al.

La procédure, présentée dans la Figure 178, fut la suivante :

- 1) Nous découpons une plaque de verre sur laquelle se trouve un revêtement d'ITO. Nous utilisons pour cela une scie à diamant et un couteau à verre pour obtenir une plaque d'un pouce carré.
- 2) Une partie de l'ITO est enlevée par l'action de zinc en poudre et d'une solution aqueuse 4 M HCl. Du scotch Kapton est utilisé pour définir la zone à enlever.
- 3) Avec l'aide de Benoît Couture, technicien en génie mécanique à l'Université de Sherbrooke, nous avons imaginé puis fabriqué, un support en polyoxyméthylène afin de pouvoir immerger et nettoyer les plaques d'ITO par lavages successifs, eau distillée / acétone / isopropanol, dans un bain à ultrason. La plaque est séchée par chauffage à 150 °C durant 30 min.
- 4) Le PEDOT:PSS est déposé par spin-coating (2500 rpm, 40 s, ~50 nm d'épaisseur) depuis une solution à 1,5 mg.mL⁻¹ dans l'eau milli-Q. Le solvant est complètement retiré par chauffage à 120 °C pendant 15 min.

5) La couche active est déposée par spin-coating (2000 rpm, 60 s, ~100 nm d'épaisseur) depuis une solution de polymère donneur/PC₆₁BM dans l'*o*-DCB (entre 15 et 20 mg.mL⁻¹ selon le ratio choisi). Celle-ci subit un recuit thermique à 100 °C pendant 15 min.

6) Le dépôt de l'aluminium (150 nm d'épaisseur) est effectué par évaporation sous vide du métal à travers un masque en laiton, que nous avons spécialement conçu pour cette étape. La surface active de la cellule est définie par le recouvrement entre l'aluminium et l'ITO. Elle est prévue pour être de ~3 mm² mais est remesurée précisément pour chaque dispositif par microscopie optique.

7) Le dispositif est scellée sous atmosphère inerte à l'aide de colle époxy UV (NOA68, Thorlabs).

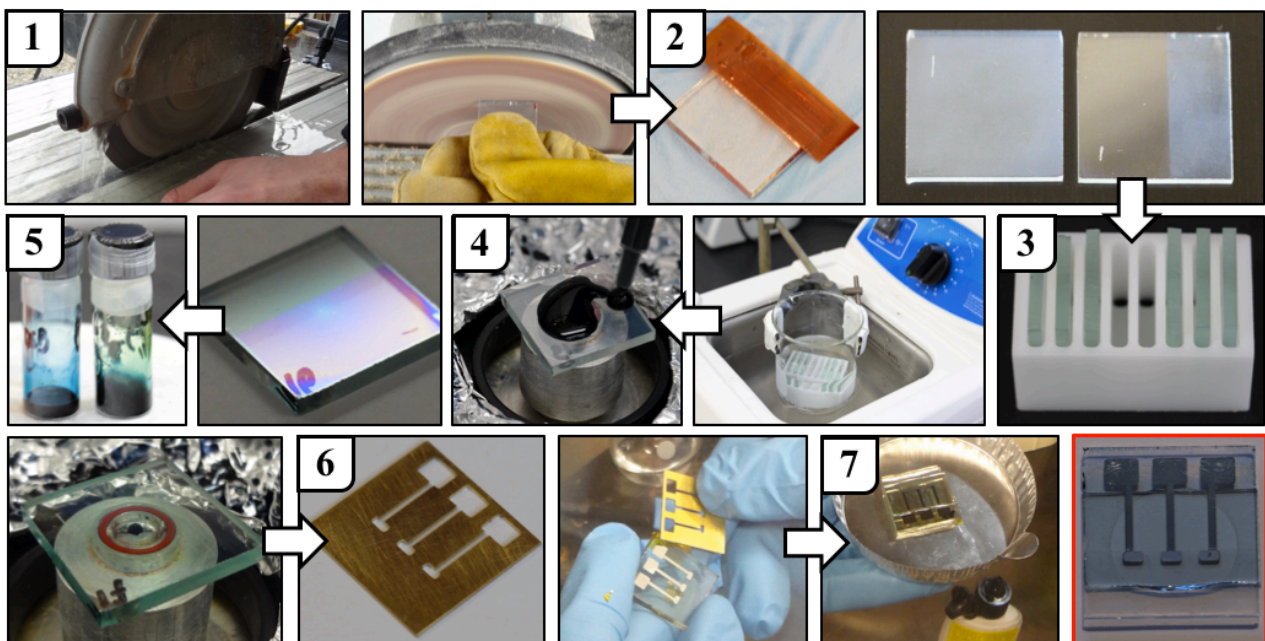


Figure 178 : Différentes étapes de la conception d'une cellule solaire

Nous sommes ensuite allés effectuer les mesures de caractérisation des cellules solaires à l'institut 3IT à Sherbrooke. Nous avons utilisé un simulateur solaire Newport « Un soleil » (AM 1,5G) équipé avec un Keithley 2601 SourceMeter®.

Malheureusement, seul un photo-courant très faible a été mesuré avec ces dispositifs (PCE < 0,4 %). Les faibles performances proviennent en partie de la présence d'une résistance de shunt élevée. Cela peut provenir de la méthode de fabrication : en effet, même si nous avons minimisé les contacts avec une atmosphère « polluée », les cellules sont normalement élaborées en salle blanche pour éviter les contaminations extérieures (poussières, humidité, etc.). Nous

devons aussi optimiser plusieurs paramètres (épaisseurs optimales des différentes couches, solvants pour le dépôt de la couche active, ratio donneur/accepteur, etc.). L'insertion d'une inter-couche, comme quelques nanomètres de calcium, entre la couche active et la cathode d'aluminium pourrait aussi s'avérer efficace.

4.5. Conclusion

Les études combinées des propriétés optiques et électrochimiques nous ont permis de déterminer les niveaux d'énergie des orbitales frontières mis en jeu avec nos polymères. Nous avons remarqué que l'extension post-polymérisation des BODIPY avait pour conséquence le rapprochement de l'HOMO et de la LUMO. Cet effet est désirable pour le niveau LUMO qui était initialement un peu haut en énergie. Afin d'optimiser au mieux le V_{OC} des dispositifs, l'utilisation d'un accepteur possédant une LUMO plus haute en énergie que celle du PC₆₁BM serait très favorable. A cet effet, l'emploi du PC₇₁BM semblerait idéal pour permettre un transfert d'électron efficace tout en gardant un V_{OC} élevé.

Nous avons ensuite étudié les caractéristiques photophysiques des modèles les plus simples pour mener la compréhension du comportement des polymères les plus compliqués. Le mélange d'espèces au sein de la structure des nouveaux matériaux mène à différents phénomènes de transferts (d'énergie et/ou d'électron) intramoléculaires difficiles à identifier. Nous avons tout de même réussi à déterminer un transfert d'énergie efficace dans le sens porphyrine → BODIPY ($k_{ENT} = 5,34 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$) au sein de l'antenne modèle **26**. Ces résultats nous aideront à comprendre les processus se déroulant dans les polymères **P7**, **P8** et **P9**.

Finalement, nous avons déterminé que l'extension du BODIPY, en passant de **P3** à **P4** selon notre méthode de dopage post-polymérisation, était une stratégie prometteuse et originale afin d'augmenter la durée de l'exciton au sein de la couche active.

Les caractérisations photovoltaïques des polymères **P7** à **P9** sont actuellement en cours afin d'essayer de déterminer l'influence des unités porphyriniques sur l'efficacité des dispositifs photovoltaïques.

4.6. Bibliographie

1. Bundgaard, E.; Krebs, F., Low Band Gap Polymers for Organic Photovoltaics. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2007**, *91*, 954-985.
2. Huo, L.; Hou, J.; Chen, H.-Y.; Zhang, S.; Jiang, Y.; Chen, T. L.; Yang, Y., Bandgap and Molecular Level Control of the Low-Bandgap Polymers Based on 3,6-Dithiophen-2-yl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione toward Highly Efficient Polymer Solar Cells. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6564-6571.
3. Blouin, N.; Michaud, A.; Gendron, D.; Wakim, S.; Blair, E.; Neagu-Plesu, R.; Belletete, M.; Durocher, G.; Tao, Y.; Leclerc, M., Toward a Rational Design of poly(2,7-Carbazole) Derivatives for Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 732-742.
4. Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C., Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367-2371.
5. Kadish, K. M.; Van Caemelbecke, E., Electrochemistry of Porphyrins and Related Macrocycles. *J. Solid State Electrochem.* **2003**, *7*, 254-258.
6. Brédas, J. L.; Silbey, R.; Boudreaux, D. S.; Chance, R. R., Chain-Length Dependence of Electronic and Electrochemical Properties of Conjugated Systems: Polyacetylene, Polyphenylene, Polythiophene, and Polypyrrole. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6555-6559.
7. Ballard, R. E., Photoelectron Spectroscopy of Liquids: Relationships between Ionization Energy and Reduction Potential. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *42*, 97-98.
8. Ramsay, W.; Foster, R., Reduction Potentials of Conjugated Systems. *Nature* **1949**, *163*, 178-179.
9. Pommerehne, J.; Vestweber, W.; Guss, R. F.; Mahrt, H.; Bäessler, M.; Porsch, J., Efficient Two Layer Leds on a Polymer Blend Basis. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 551-554.
10. Baran, D.; Balan, A.; Celebi, S.; Meana Esteban, B.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S.; Toppare, L., Processable Multipurpose Conjugated Polymer for Electrochromic and Photovoltaic Applications. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2978-2987.
11. de Leeuw, D. M.; Simenon, M. M. J.; Brown, A. R.; Einerhand, R. E. F., Stability of n-type Doped Conducting Polymers and Consequences for Polymeric Microelectronic Devices. *Synth. Met.* **1997**, *87*, 53-59.

12. Trasatti, S., The Absolute Electrode Potential: an Explanatory Note. *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 955-966.
13. Johansson, T.; Mammo, W.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Inganäs, O., Electrochemical Bandgaps of Substituted Polythiophenes. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1316-1323.
14. Wang, L.; Shi, S.; Ma, D.; Chen, S.; Gao, C.; Wang, M.; Shi, K.; Li, Y.; Li, X.; Wang, H., Improved Photovoltaic Properties of Donor–Acceptor Copolymers by Introducing Quinoxalino[2,3-b']porphyrin as a Light-Harvesting Unit. *Macromolecules* **2015**, *48*, 287-296.
15. Son, H. J.; He, F.; Carsten, B.; Yu, L., Are we there yet? Design of Better Conjugated Polymers for Polymer Solar Cells. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 18934-18945.
16. Scharber, M. C.; Wuhlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. L., Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789-794.
17. Benson-Smith, J. J.; Goris, L.; Vandewal, K.; Haenen, K.; Manca, J. V.; Vanderzande, D.; Bradley, D. D. C.; Nelson, J., Formation of a Ground-State Charge-Transfer Complex in Polyfluorene/[6,6]-Phenyl-C61 Butyric Acid Methyl Ester (PCBM) Blend Films and Its Role in the Function of Polymer/PCBM Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 451-457.
18. Scharber, M. C.; Sariciftci, N. S., Efficiency of Bulk-heterojunction Organic Solar Cells. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1929-1940.
19. Wu, W.; Zhao, J.; Sun, J.; Huang, L.; Yi, X., Red-light Excitable Fluorescent Platinum(ii) Bis(aryleneethynylene) Bis(trialkylphosphine) Complexes Showing Long-lived Triplet Excited States as Triplet Photosensitizers for Triplet-triplet Annihilation Upconversion. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 705-716.
20. Jia, H.; Küçüköz, B.; Xing, Y.; Majumdar, P.; Zhang, C.; Karatay, A.; Yaglioglu, G.; Elmali, A.; Zhao, J.; Hayvali, M., *trans*-Bis(alkylphosphine) Platinum(II)-alkynyl Complexes Showing Broadband Visible Light Absorption and Long-lived Triplet Excited States. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 9720-9736.
21. Seixas de Melo, J.; Burrows, H. D.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Monkman, A. P., Photophysics of Thiophene Based Polymers in Solution: The Role of Nonradiative Decay Processes. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 1550-1556.
22. Burrows, H. D.; Seixas de Melo, J.; Serpa, C.; Arnaut, L. G.; Miguel, M. G.; Monkman, A. P.; Hamblett, I.; Navaratnam, S., Triplet State Dynamics on Isolated Conjugated Polymer Chains. *Chem. Phys.* **2002**, *285*, 3-11.
23. Satrijo, A.; Kooi, S. E.; Swager, T. M., Enhanced Luminescence from Emission Defects in Aggregated Conjugated Polymers. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8833-8841.

24. Dias, F. B.; Knaapila, M.; Monkman, A. P.; Burrows, H. D., Fast and Slow Time Regimes of Fluorescence Quenching in Conjugated Polyfluorene-Fluorenone Random Copolymers: The Role of Exciton Hopping and Dexter Transfer along the Polymer Backbone. *Macromolecules* **2006**, *39*, 1598-1606.
25. Feng, L.; Wang, F.; Niu, M.-S.; Zheng, F.; Bi, P.-Q.; Yang, X.-Y.; Xu, W.-L.; Hao, X.-T., Structural and Optical Properties of Conjugated Polymer and Carbon-based Non-fullerene Material Blend Films for Photovoltaic Applications. *Opt. Mater. Express* **2017**, *7*, 687-697.
26. Umeyama, T.; Takamatsu, T.; Tezuka, N.; Matano, Y.; Araki, Y.; Wada, T.; Yoshikawa, O.; Sagawa, T.; Yoshikawa, S.; Imahori, H., Synthesis and Photophysical and Photovoltaic Properties of Porphyrin-Furan and -Thiophene Alternating Copolymers. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10798-10806.
27. Scheblykin, I. G.; Yartsev, A.; Pullerits, T.; Gulbinas, V.; Sundstrom, V., Excited State and Charge Photogeneration Dynamics in Conjugated Polymers. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 6303-6321.
28. Donuru, V. R.; Zhu, S.; Green, S.; Liu, H., Near-infrared Emissive BODIPY Polymeric and Copolymeric Dyes. *Polymer* **2010**, *51*, 5359-5368.
29. Donuru, V. R.; Vegesna, G. K.; Velayudham, S.; Green, S.; Liu, H. Y., Synthesis and Optical Properties of Red and Deep-Red Emissive Polymeric and Copolymeric BODIPY Dyes. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2130-2138.
30. Brizet, B.; Desbois, N.; Bonnot, A.; Langlois, A.; Dubois, A.; Barbe, J.-M.; Gros, C. P.; Goze, C.; Denat, F.; Harvey, P. D., Slow and Fast Singlet Energy Transfers in BODIPY-gallium(III)corrole Dyads Linked by Flexible Chains. *Inorg. Chem.* **2014**.
31. Zhang, X.; Xiao, Y.; Qi, J.; Qu, J.; Kim, B.; Yue, X.; Belfield, K. D., Long-wavelength, Photostable, Two-photon Excitable BODIPY Fluorophores Readily Modifiable for Molecular Probes. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 9153-9160.
32. Zheng, Q.; Xu, G.; Prasad, P. N., Conformationally Restricted Dipyrromethene Boron Difluoride (BODIPY) Dyes: Highly Fluorescent, Multicolored Probes for Cellular Imaging. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5812-8819.
33. Karolczak, J.; Kowalska, D.; Lukaszewicz, A.; Maciejewski, A.; Steer, R. P., Photophysical Studies of Porphyrins and Metalloporphyrins: Accurate Measurements of Fluorescence Spectra and Fluorescence Quantum Yields for Soret Band Excitation of Zinc Tetraphenylporphyrin. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4570-4575.

34. Sazanovich, I. V.; Balakumar, A.; Muthukumar, K.; Hindin, E.; Kirmaier, C.; Diers, J. R.; Lindsey, J. S.; Bocian, D. F.; Holten, D., Excited-state Energy-transfer Dynamics of Self-assembled Imine-linked Porphyrin Dyads. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6616-6628.
35. Kadish, K. M.; Guo, N.; van Caemelbecke, E.; Froiio, A.; Paolesse, R.; Monti, D.; Tagliatesta, P.; Boschi, T.; Prodi, L.; Bolleta, F.; Zaccheroni, N., Synthesis, Electrochemical, and Photophysical Study of Covalently Linked Porphyrin Dimers with Two Different Macrocycles. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2358-2365.
36. Bucher, L.; Aly, S. M.; Desbois, N.; Karsenti, P.-L.; Gros, C. P.; Harvey, P. D., Random Structural Modification of a Low-Band-Gap BODIPY-Based Polymer. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 6478-6491.

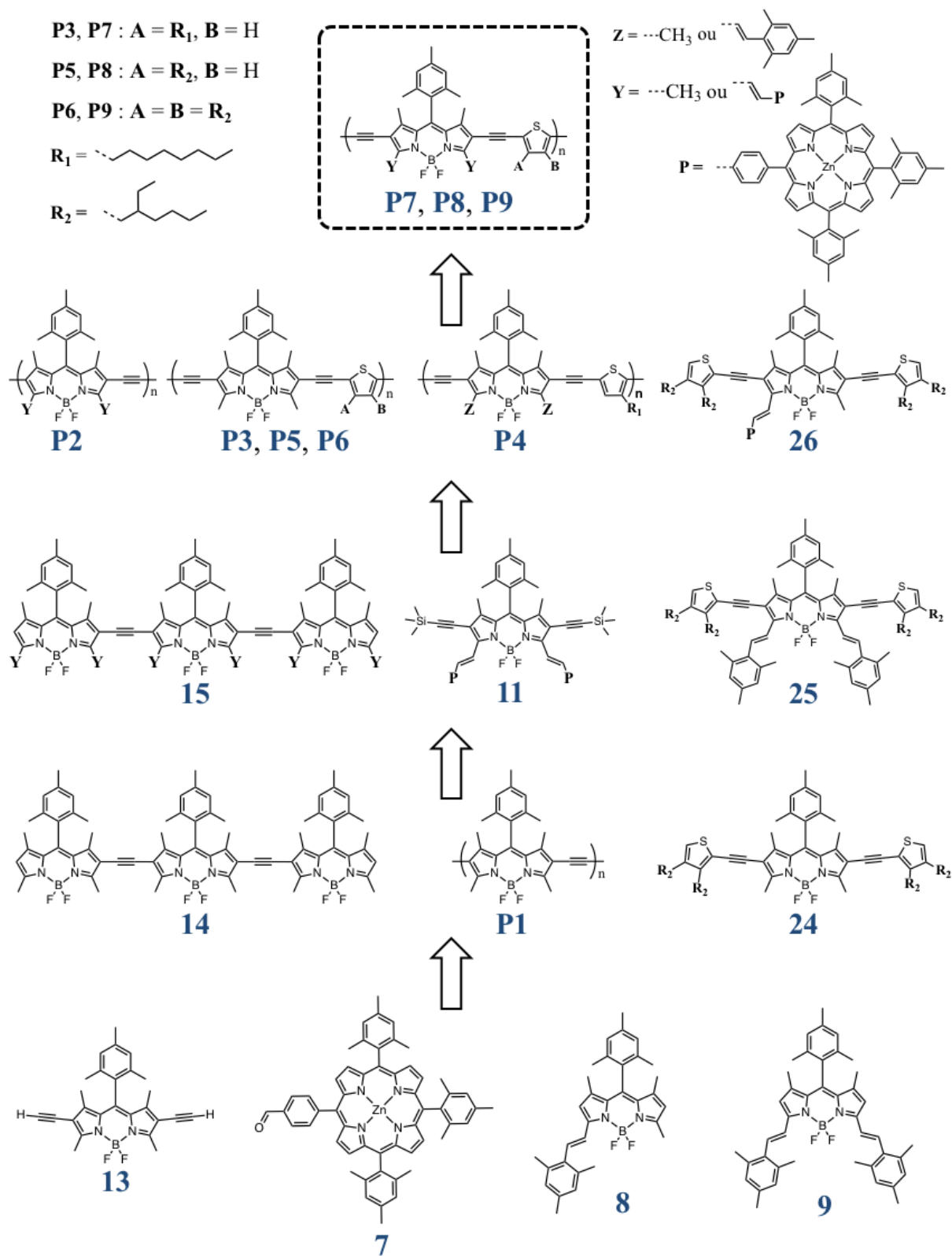


Figure 179 : Schéma récapitulatif des structures des composés d'intérêt. Du bas vers le haut : Des modèles simples vers les polymères finaux

Chapitre 5

Synthèse et Caractérisation d'un Copolymère [Porphyrine–DPP]

Chapitre 5 : Synthèse et Caractérisation d'un Copolymère [Porphyrine – DPP]

Ce chapitre présente un projet parallèle au travail principal réalisé durant ce doctorat. L'objectif était d'élaborer un polymère de DPP contenant des porphyrines dans la chaîne principale π -conjuguée. Comme nous l'avons constaté en parcourant l'état de l'art concernant l'utilisation des porphyrines dans les cellules à BHJ, ce type de matériau peine à atteindre des PCE supérieurs à 1 %, ¹⁻² tandis que les analogues petites molécules se classent parmi les donneurs les plus efficaces. ³⁻⁴ A la fin de l'année 2013, deux mois après le début de cette thèse, le prof. X. Peng publiait son premier système basé sur un conjugué [DPP – porphyrine – DPP] qui affichait un PCE très prometteur de presque 5 %. ⁵ Depuis, ces molécules ont démontré une efficacité incontestée allant jusqu'à plus de 9 %, et qui continue encore de s'améliorer au travers d'une publication parue en février 2017 (Figure 180a). ⁶

Il est intéressant de remarquer qu'une structure très similaire à celle décrite en 2015 (Figure 180b et 1c), ⁷ ainsi que la déclinaison [porphyrine – DPP – porphyrine] (Figure 180d), ont été publiées par le prof. G. D. Sharma début 2017. ⁸ Ces deux systèmes permettent de comparer l'influence de l'organisation porphyrine donneuse (D) – DPP accepteur (A) sur l'efficacité du trimère. De façon étonnante, la structure D–A–D a montré un PCE de 8,03 % tandis que l'arrangement « classique » A–D–A un PCE de 7,04 % (8,08 % pour une molécule analogue décrite par X. Peng), prouvant de ce fait que l'unité centrale choisie avait une influence sur l'efficacité de la molécule.

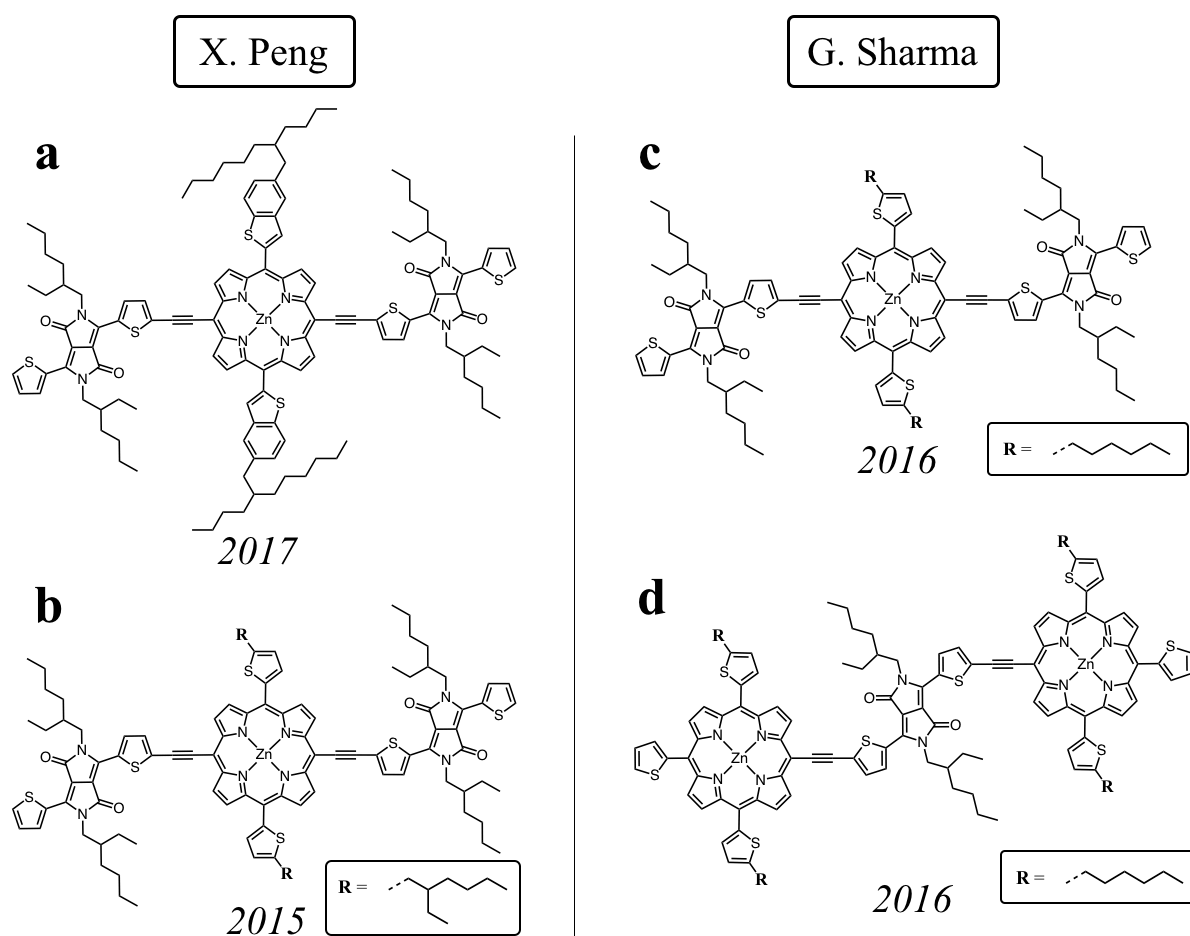


Figure 180 : Différentes structures décrites par X. Peng et G. D. Sharma

Des telles structures D–A–D et A–D–A, équipées de ponts phényles plutôt que thiophènes, ont aussi fait l’objet de recherches pour leurs propriétés optiques. En effet, ces conjugués présentent, entre autres, des sections efficaces σ^2 élevées, qui les rendent intéressants pour des applications biomédicales à deux photons telle que la théranostique.⁹⁻¹¹

Suite à l’observation de ces excellents résultats, et de l’intérêt récurrent porté à ces systèmes, nous avons pensé qu’un copolymère [DPP – porphyrine] analogue à ces petites molécules serait très intéressant à des fins de comparaison pour comprendre l’origine des faibles performances observées avec les polymères intégrant des porphyrines en leur sein. Un tel système correspondrait au final à un mélange entre des arrangements D–A–D et A–D–A précédemment rapportés.

Nous désirons étudier en particulier leurs propriétés photophysiques et physico-chimiques afin de les comparer aux autres structures présentes dans la littérature, pour comprendre leur impact sur les propriétés photovoltaïques.

Il est important de signaler que ce travail a été réalisé à l'Université de Sherbrooke, au laboratoire du Pr. P. Harvey, en collaboration avec Loïc Tanguy, étudiant à la Maîtrise, désormais en PhD. Il a notamment synthétisé les monomères porphyriniques présentés dans ce chapitre.

5.1. Synthèse du Polymère

5.1.1. Synthèse du Monomère Porphyrine

Une des briques élémentaires du système visé est une porphyrine bis-éthynyle. Afin d'y accéder, la première étape consiste à synthétiser un benzaldéhyde fonctionnalisé avec trois chaînes (2-butyloctyl)oxy (Figure 181). Nous avons tout d'abord préparé le bromo-alcane **27** au départ du dérivé alcool par action du *N*-bromosuccinimide et de la triphénylphosphine. Cette méthode de substitution nucléophile d'un groupement alcool par un brome, variante de la réaction d'Appel, est très efficace et connue dans la littérature depuis quelques années.¹²⁻¹³ La synthèse de cette chaîne alkyle a d'ailleurs déjà été décrite par ce procédé.¹⁴ Le composé **27** est obtenu avec un rendement *quasi*-quantitatif de 95 %. La synthèse des dérivés **28** à **30** est effectuée selon une procédure décrite dans la littérature.¹⁵ Un excès de dérivé bromé est ensuite utilisé pour la triple alkylation du 3,4,5-trihydroxybenzoate de méthyle commercial par formation des éthers de Williamson. Le composé tri-alkylé **28** est ainsi obtenu avec un rendement de 69 %, puis la fonction ester est réduite par action du LiAlH₄ pour donner l'alcool correspondant **29** avec un rendement de 88 %. Le dérivé **29** subit une réaction d'oxydation selon des conditions douces en présence de dioxyde de manganèse dans le dichlorométhane pour donner l'aldéhyde **30** avec un rendement de 93 %.

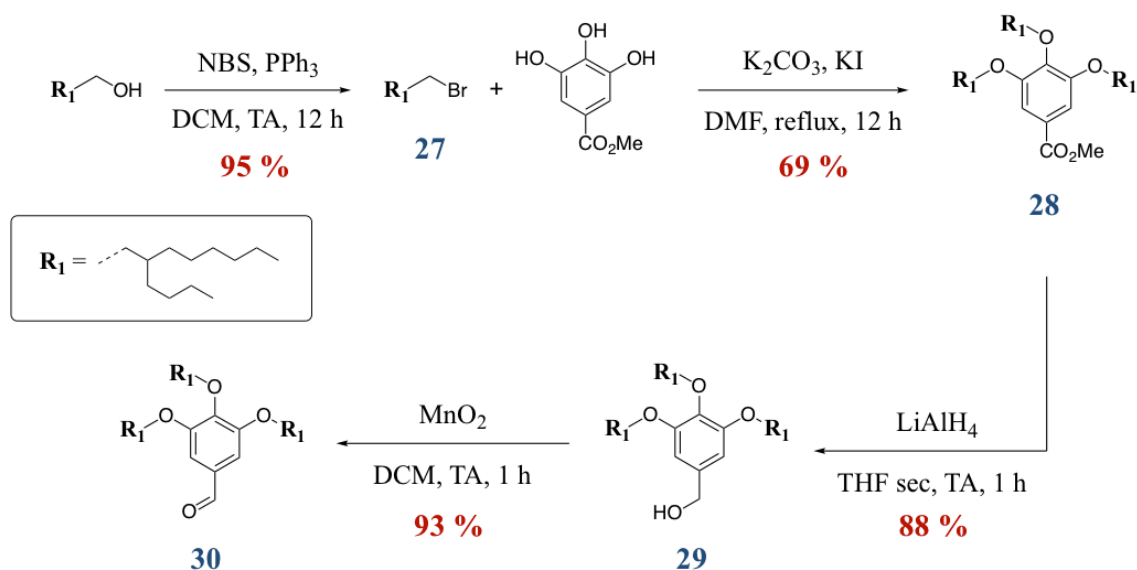


Figure 181 : Schéma de synthèse des précurseurs **27** à **30**

Les synthèses du dipyrrométhane **31** puis de la porphyrine **32** sont adaptées de différentes publications parues dans la littérature et de méthodes optimisées dans notre laboratoire (Figure 182).¹⁵⁻¹⁸ L'aldéhyde **30** est tout d'abord condensé avec deux unités pyrroliques en menant la réaction directement dans le pyrrole en présence d'une quantité catalytique de TFA afin de former le dipyrrométhane à longues chaînes **31** avec un rendement de 77 %. Deux équivalents de dipyrrométhanés **31** et de 3-TMS-2-propynal commercial sont utilisés en présence d'un catalyseur acide de Lewis (trifluorure de bore étherate) afin de former une espèce porphyrinoïde par cyclisation. L'efficacité de cette étape s'est vu améliorée en gardant le milieu réactionnel à 0 °C. L'intermédiaire est ensuite oxydé par action du DDQ pour aboutir à la porphyrine base libre équivalente. La majorité des sous-produits de la réaction sont éliminés au travers d'une rapide purification sur silice puis le macrocycle est métallé au zinc, pour finalement obtenir après purification la métalloporphyrine **32** avec un rendement global de 9 %.

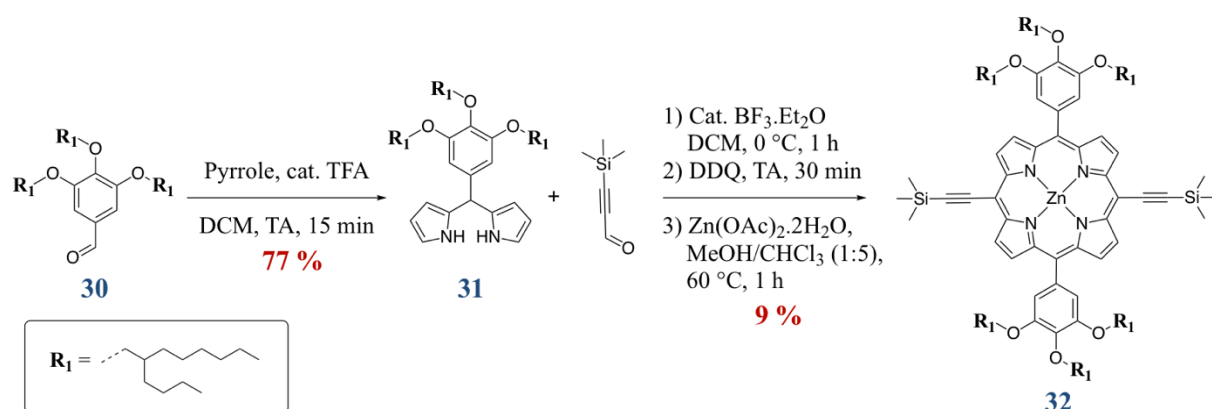


Figure 182 : Schéma de synthèse du dipyrrométhane **31** et de la porphyrine **32**

Au final, la porphyrine **32** porte six chaînes alkyles branchés, ce choix est justifié par le fait que nous voulions maximiser la solubilité du polymère final. En effet, l'équipe du Pr. Peng a démontré que le nombre et la nature des chaînes solubilisantes avaient un impact important sur les performances photovoltaïques de ces petites molécules. Ainsi, en passant de deux chaînes $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ en positions *meta* sur les phényles à une seule chaîne chaîne $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ en position *para*, la cristallinité et le transport de charges intra- et inter-moléculaires étaient grandement améliorés.^{5,19} Néanmoins, la solubilité du polymère analogue est difficilement prévisible, nous avons donc choisi d'intégrer trois motifs alkyles par cycle phényle dans cette structure qui pourra être sujette à une optimisation future.

La porphyrine **32** a été caractérisée par spectrométrie de masse MALDI-TOF (Figure 183). Nous observons ainsi six fragments, en plus du pic moléculaire à $1823,2773 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ correspondant au produit, résultant de la rupture des chaînes alkyles une à une lors de l'étape d'ionisation de la molécule.

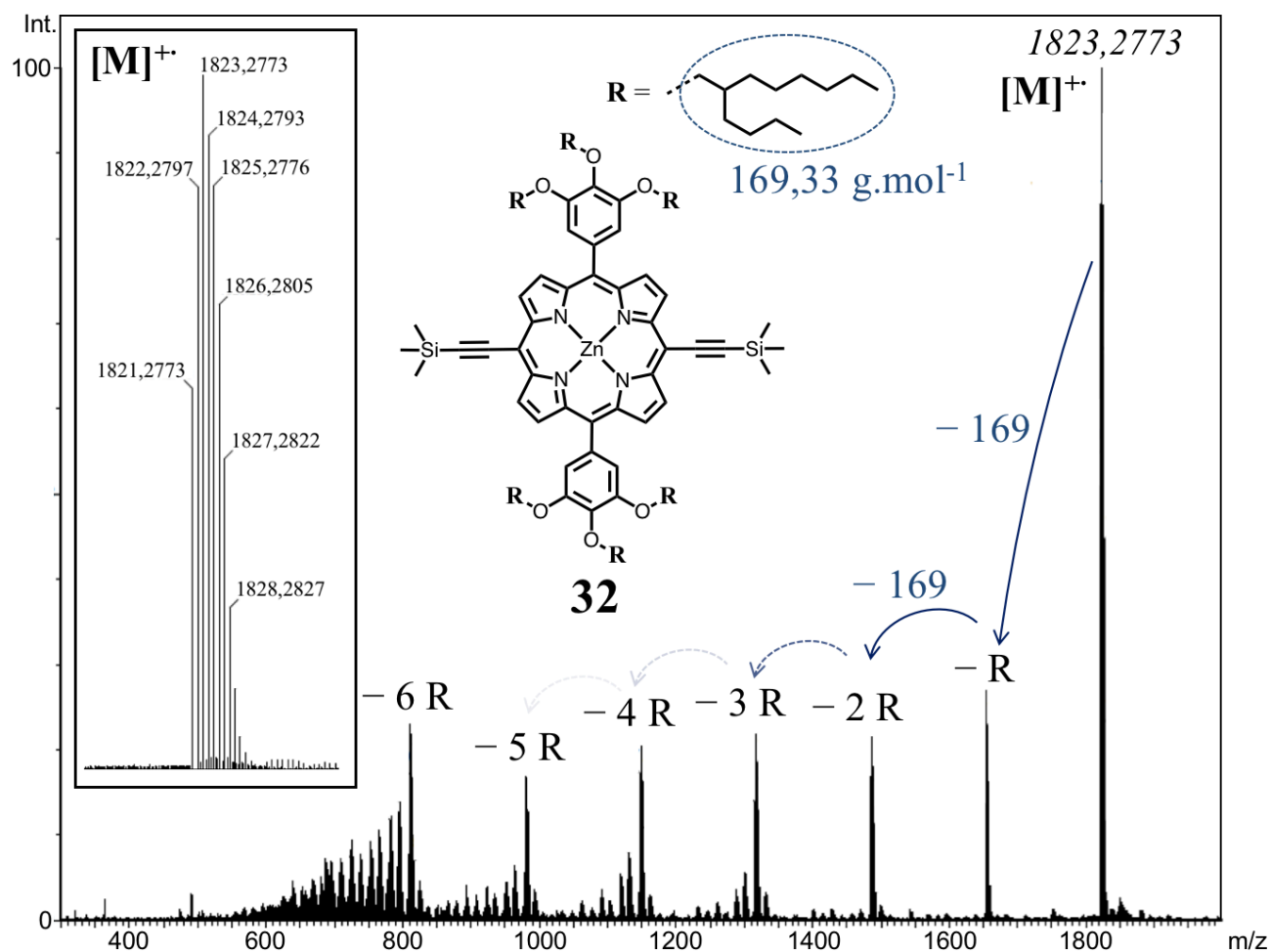


Figure 183 : Spectre MALDI-TOF de la porphyrine 32

Cette porphyrine nous servira de composé modèle en tant que porphyrine possédant un système π étendu. Son spectre d'absorption possède une particularité *a priori* étonnante : sa bande de Soret est dédoublée (Figure 184a). Cependant, des tests de dilution ont montré que ce phénomène était indépendant de la concentration, et ne provenait donc pas de phénomènes d'agrégation comme déjà proposé quelquefois dans la littérature.²⁰⁻²⁴ Il est utile de préciser qu'il est indépendant de la nature du solvant. Le spectre d'excitation mesuré en fixant la longueur d'onde d'émission λ_{em} à 680 nm est très proche de l'absorption, ce qui prouve que cette caractéristique électronique est bien réelle. La Figure 184b constitue une autre preuve que ces deux bandes proviennent bien de la même espèce fluorophore, et non pas d'un mélange. En effet, trois spectres d'émission ont été mesurés en excitant majoritairement dans la première bande, entre les deux et dans la seconde (courbes en rouge, vert et violet, respectivement). La

fluorescence ainsi observée est, sans ambiguïté, identique dans les trois cas, nous ne sommes donc pas en présence d'un mélange de porphyrines ou de différentes conformations.

De tels profils d'absorption ont déjà été décrits dans la littérature pour des porphyrines bis-éthynyles,²⁵⁻²⁷ ainsi que pour des tétrabenzoporphyrines.²⁸ L'hypothèse la plus probable est que la symétrie de cette porphyrine π -étendue mène à la levée de dégénérescence des états électroniques, en particulier responsables des transitions B ($S_0 \rightarrow S_2$), prévus par le modèle à quatre orbitales de Gouterman. En effet l'extension de la conjugaison dans une seule dimension due à la présence des deux alcynes déséquilibre les transitions B_x et B_y devenant de ce fait non-équivalentes : cela se traduit par une séparation visible au sein de la bande de Soret sur le spectre d'absorption du composé **32**. Elle possède ainsi une absorption assez large au niveau de la bande de Soret, comparativement à d'autres porphyrines « classiques », avec deux maxima à 439 nm et 450 nm associés à des ϵ respectifs de 419000 et 312000 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

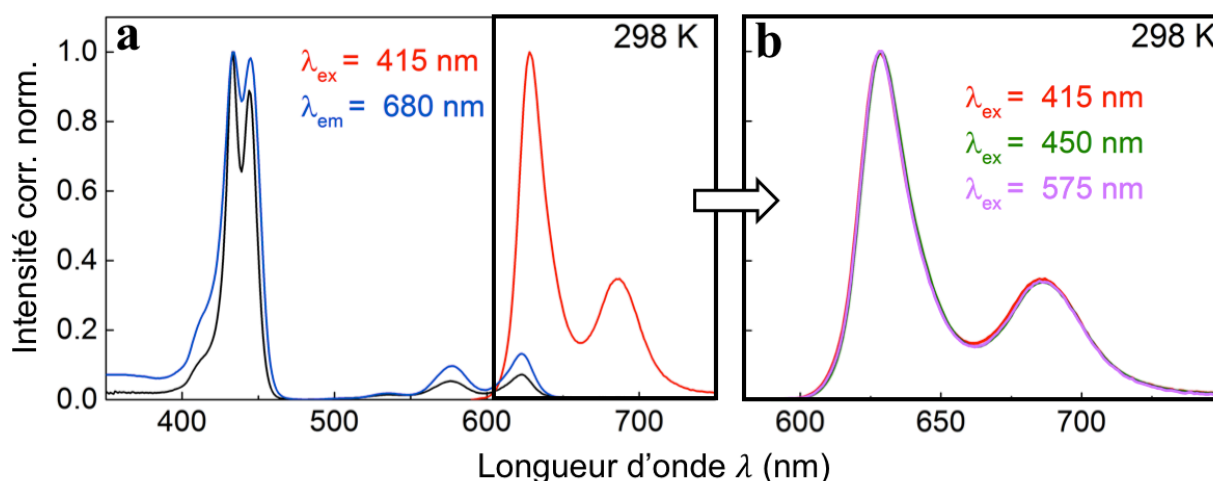


Figure 184 : Porphyrine **32** à 298 K dans le 2-MeTHF **a.** Spectres d'absorption (noir), d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) ; **b.** Spectres d'émissions à plusieurs λ_{ex}

La dernière étape pour préparer ce monomère est la déprotection des fonctions alcynes de la porphyrine **32** en présence de TBAF dans le DCM à 0 °C (Figure 185). Cette réaction rapide est rapidement stoppée par ajout de quelques millilitres d'eau dans le milieu réactionnel afin d'éviter la dégradation du produit. La porphyrine déprotégée **33** est ainsi isolée avec un rendement de 90 %.

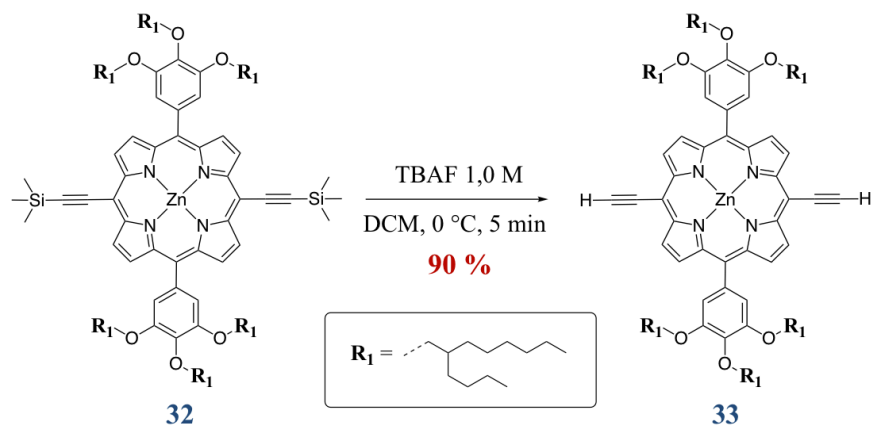


Figure 185 : Schéma de synthèse de la porphyrine 33

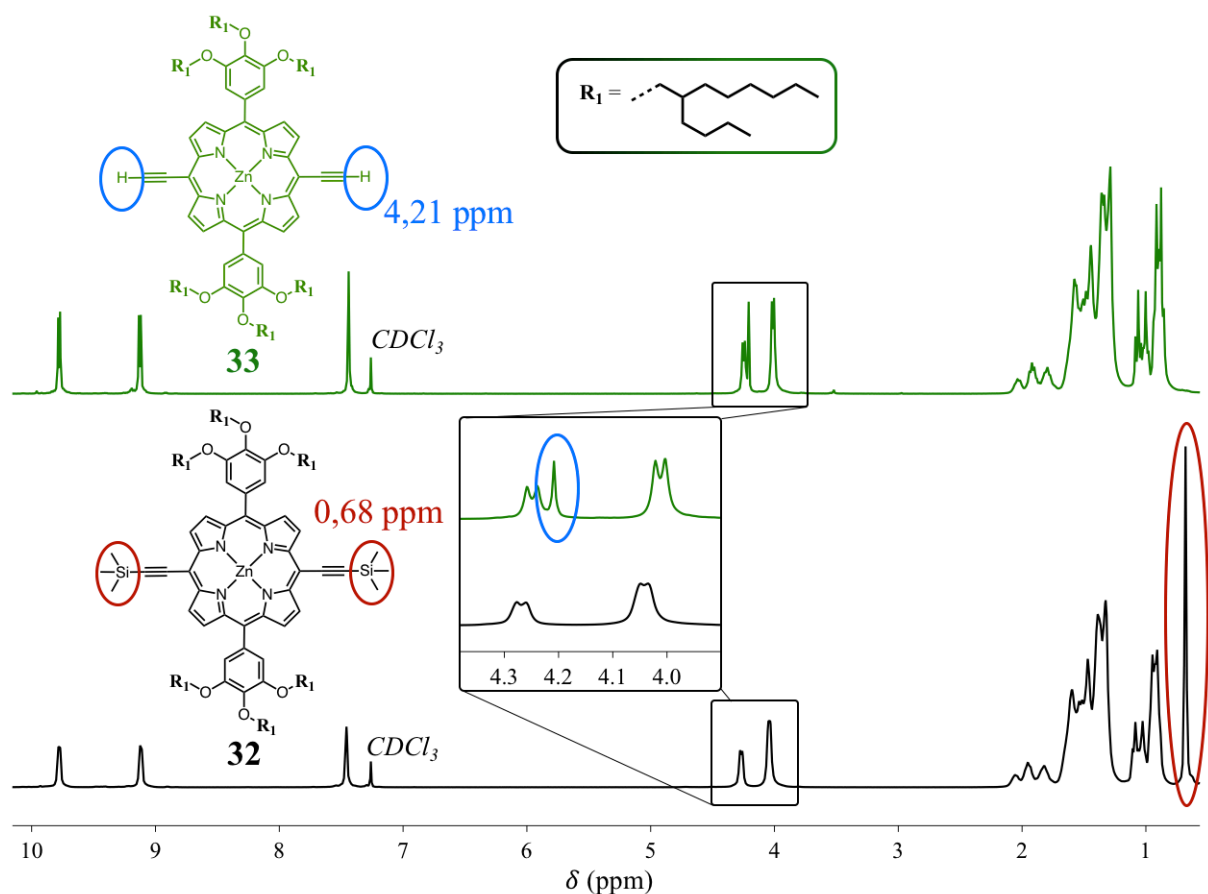


Figure 186 : Spectres RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) des porphyrines 32 et 33

Les spectres RMN ^1H des porphyrines **32** et **33** sont très semblables (Figure 186), nous retrouvons la présence des protons β -pyrroliques entre 9 et 10 ppm, les protons aromatiques phényles vers 7,5 ppm, les CH_2 en position 1 sur les chaînes alkyles entre 4 et 4,5 ppm et enfin tous les autres protons aliphatiques entre 0,5 et 2,5 ppm. Néanmoins, la réaction de déprotection peut aisément être contrôlée par RMN. En effet, la perte des groupements TMS en passant de **32** à **33** entraîne la disparition du singulet à 0,68 ppm, qui correspondait aux six groupements méthyles, et l'apparition des protons des alcynes vrais à 4,21 ppm.

5.1.2. Synthèse du Monomère DPP

Une fois la porphyrine **33** obtenue, nous avons élaboré la seconde brique élémentaire : un DPP di-halogéné (Figure 187). Celui-ci est obtenu au départ d'un DPP commercial substitué avec deux unités thiophènes, nommé 2,5-dihydro-3,6-di(thiophen-2'-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione. Ce dérivé étant très peu soluble, cette réaction nécessite des conditions assez drastiques : le réactif est chauffé à 140 °C dans le DMF avec un excès de K_2CO_3 et de bromure de 2-éthylhexyle pendant plusieurs heures. Dans ces conditions, le DPP de départ va pouvoir partiellement se solubiliser et réagir. Les amines des fonctions lactames vont se déprotoner puis effectuer une substitution nucléophile sur l'halogénure d'alcane. De cette façon, le DPP est fonctionnalisé avec deux chaînes alkyles et sa solubilité est grandement améliorée : non-seulement, il ne peut plus y avoir de pont hydrogène entre les différentes fonctions amide, et de plus, la chaîne alkyle branchée encombrante permet de réduire les interactions π entre les cœurs DPP et ainsi prévenir l'agrégation en solution. Dans notre cas, cette réaction a mené à un mélange des produits mono- et di-alkylés dont la purification sur silice ne s'est pas avérée triviale. Par contre, la recristallisation dans l'éthanol fut efficace afin d'isoler le DPP **34** avec un rendement de 26 %. La bromation des positions α libres sur les thiophènes est par la suite effectuée en présence de NBS dans le chloroforme afin d'obtenir le dérivé DPP **35** avec un rendement de 89 %.

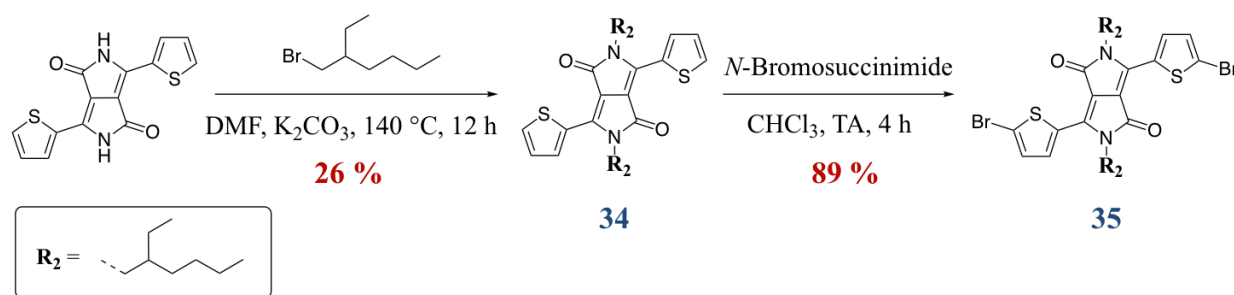


Figure 187 : Schéma de synthèse des dérivés DPP **34** et **35**

Ces méthodes de synthèse et les composés qui en résultent ont été rapportés de nombreuses fois dans la littérature,²⁹⁻³¹ faisant de ce DPP bis-thiophène porteur de chaînes 2-éthylhexyle un motif « vedette » pour l'élaboration de systèmes, entre autres, pour l'électronique organique. Ses groupements solubilisants, en particulier, semblent être tout à fait adaptés pour former des structures favorablement organisées une fois en film.³²⁻³⁶

Le spectre RMN ^1H du DPP **35** est présenté Figure 188. Les signaux correspondant aux protons des positions β sur le thiophène (*a* et *b*) sont visibles sous forme de doublets à 8,64 et 7,22 ppm, avec des constantes de couplage identiques ($^3J = 4,2$ Hz) qui témoignent de leur proximité. Le multiplet à 3,93 ppm correspond au CH_2 en position 1 sur la chaîne 2-éthylhexyle (*c*), et celui à 1,83 ppm intégrant pour 2 protons, au CH au niveau du branchement (*d*). Les autres CH_2 aliphatiques (*e*) se trouvent sous forme d'un multiplet à 2,31 ppm tandis que les CH_3 terminaux (*f*), sont eux présents à 0,87 ppm.

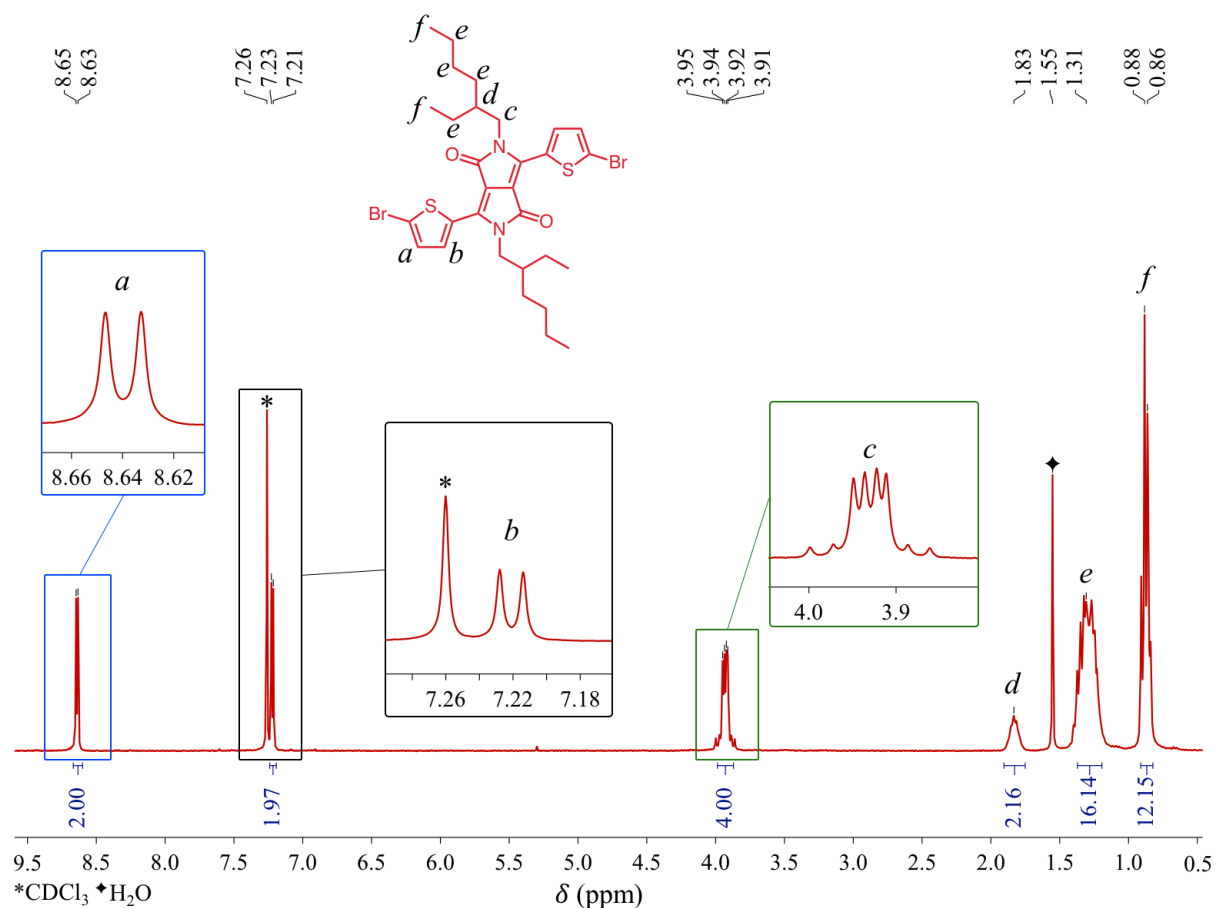


Figure 188 : Spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) du DPP 35

Le DPP modèle dont la conjugaison est étendue a aussi été obtenu à des fins de comparaison, au même titre que la porphyrine **32**. Nous sommes simplement partis du DPP **35** auquel nous avons ajouté deux fonctions alcynes par couplage de Sonogashira, selon les conditions développées dans le Chapitre 3, pour finalement aboutir au DPP **36** avec un rendement de 89 % (Figure 189). La structure de ce composé a été auparavant décrite dans la littérature.²⁹

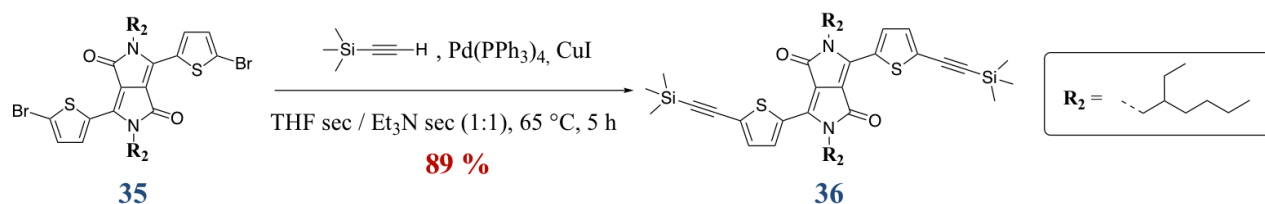


Figure 189 : Schéma de synthèse du DPP **36**

Le modèle DPP **36** présente une bande d'absorption de faible intensité vers 400 nm, correspondant à la transition $S_0 \rightarrow S_2$, ainsi qu'une bande majoritaire à 598 nm ($S_0 \rightarrow S_1$) et une bande vibrationnelle de plus haute en énergie associée à cette transition (Figure 190). En comparant avec le DPP **34** qui ne possède pas de triples liaisons, le profil des bandes reste très proche, mais le spectre présente un déplacement bathochrome de 50 nm en passant de **34** à **36**.

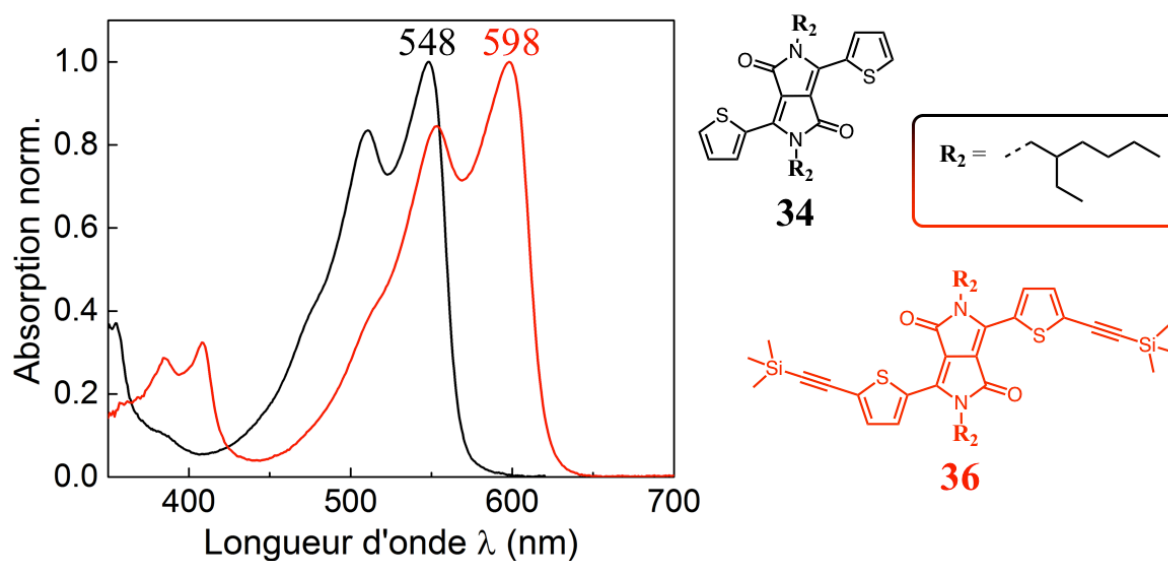


Figure 190 : Spectres d'absorption des DPP **34** et **36** dans le 2-MeTHF à 298 K

5.1.3. Synthèse du Copolymère [Porphyrine – DPP]

Maintenant que nos deux monomères, la porphyrine **33** et le DPP **35**, sont préparés, nous pouvons passer à l'étape de polymérisation. Nous désirons une fois encore intégrer les ponts alcynes entre les unités afin d'obtenir le système le plus conjugué possible. La stratégie de polymérisation employée sera donc à nouveau un couplage de Sonogashira.

Nous avons remarqué par le passé, et dans le cadre d'autres projets, que de telles porphyrines alcynes avaient fortement tendance à réagir entre elles lors de couplage de Sonogashira. Le composé qui en résulte est appelé produit d'homocouplage ou produit de Gläser-Hay.³⁷⁻³⁸ Ce composé généralement indésirable (*ie.* un dimère de porphyrines) ainsi que le produit régulier du couplage de Sonogashira sont représentés Figure 191.

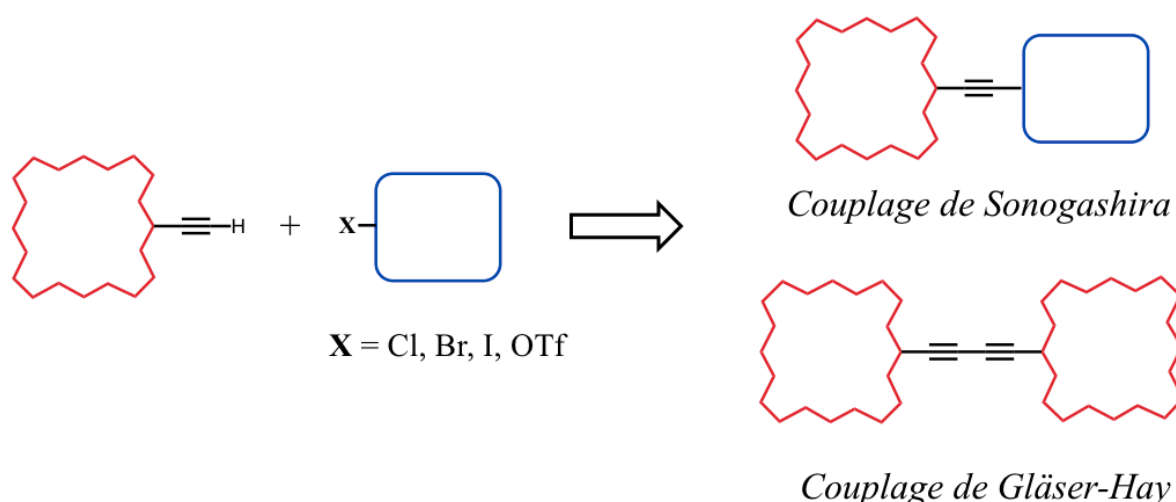


Figure 191 : Représentation du produit et du sous-produit qui résultent du couplage de Sonogashira

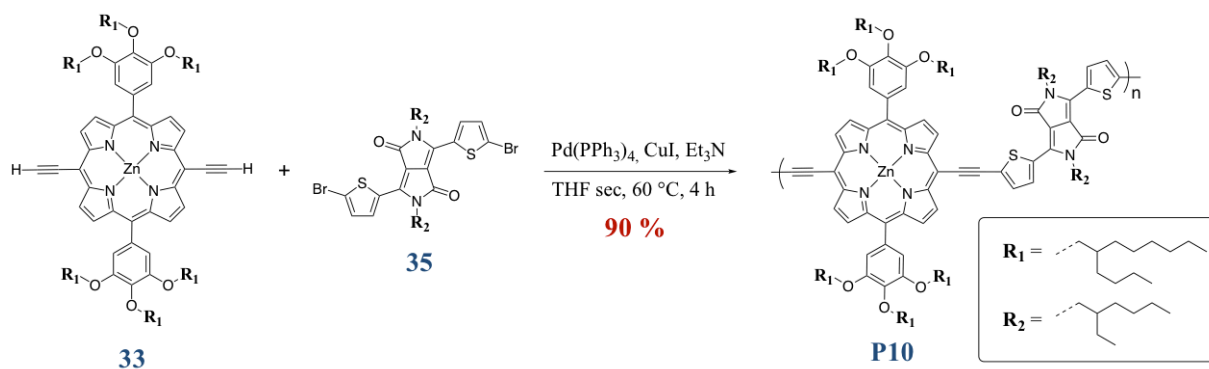
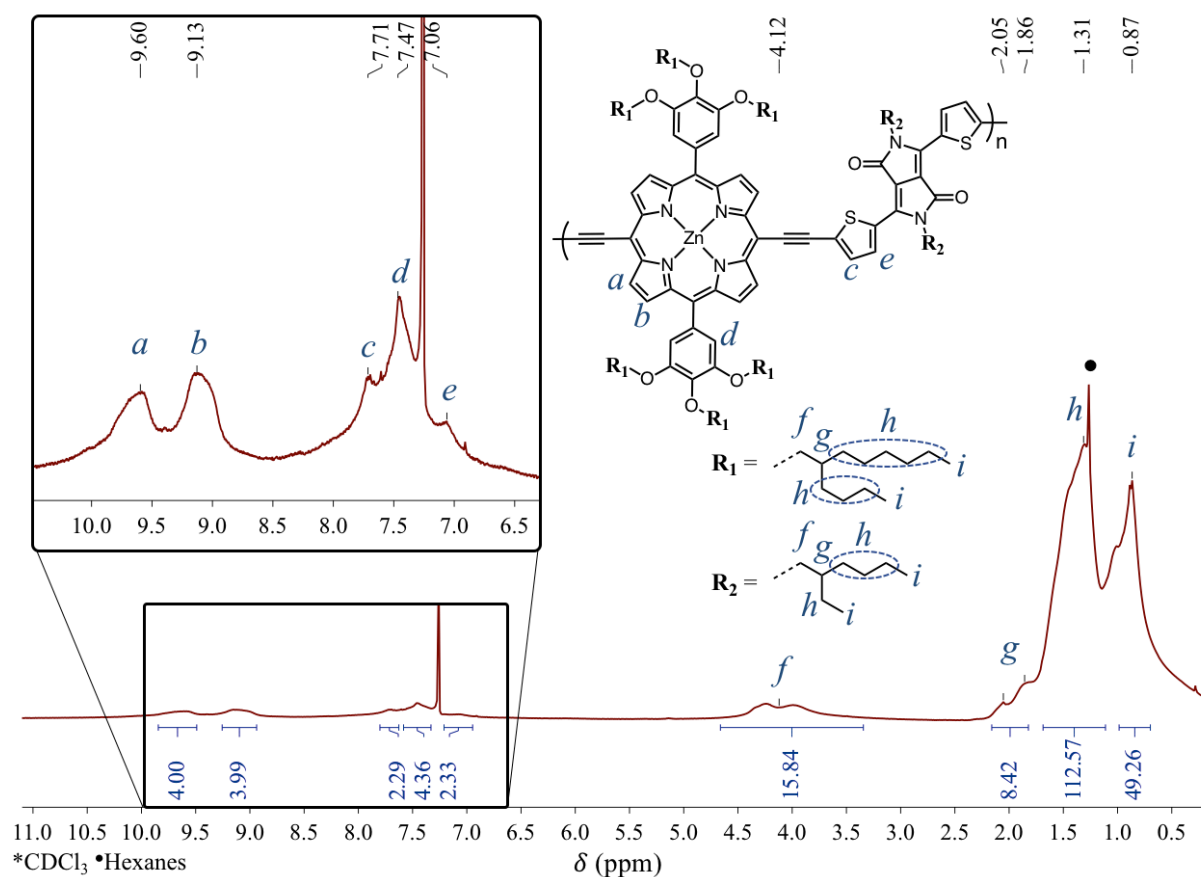
Cette réaction secondaire peut représenter un désavantage pour cette méthode de couplage, en particulier dans le cas d'une polymérisation : en effet, ces « défauts » ne peuvent pas être éliminés lors de l'étape de purification, et restent donc intégrés dans la chaîne polymérique. Cependant, quelques méthodes ont été développées afin de l'éviter au maximum. La première est l'élaboration de procédures de couplage de Sonogashira sans cuivre ou en utilisant un co-catalyseur non-cuivré, tel que l'argent, de cette façon le mécanisme réactionnel n'inclut pas le cycle catalytique du cuivre dont résulte le produit du couplage de Gläser-Hay.³⁹

La seconde consiste à mener la réaction sous atmosphère réductrice formée en présence de dihydrogène, mais elle ne paraît pas idéale du fait de la manipulation relativement délicate de ce gaz.⁴⁰

Il est intéressant de noter que ce phénomène d'homocouplage a déjà été rapporté dans la littérature pour un couplage de Sonogashira mettant en jeu une porphyrine-éthynyle.⁴¹ Les auteurs ont observé le produit résultant du couplage de Gläser entre les porphyrines. La solution proposée fut d'utiliser directement la porphyrine-éthynyle avec l'alcyne toujours protégé par un TMS et d'ajouter, en plus des conditions classiques de couplage, du K₂CO₃ et du méthanol. Cette procédure permet la déprotection lente *in situ* de l'alcyne qui sera ensuite engagé dans le cycle catalytique de la réaction de Sonogashira pour mener au produit désiré avec moins de risques d'homocouplage, puisque la concentration en alcyne déprotégé dans le milieu réactionnel reste toujours faible. De plus, cela supprime une étape de déprotection et de purification.

Une autre solution explorée est de ralentir l'addition de l'éthynyle pour minimiser l'homocouplage en gardant constamment une concentration faible de cette espèce dans le milieu réactionnel.⁴² C'est d'ailleurs cette dernière méthode que nous avons choisi d'utiliser, et qui a montré de très bons résultats dans notre cas.

Le DPP di-bromo **35** est ainsi mis en présence de tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0), d'iodure de cuivre(I) et de triéthylamine (Figure 192). Il est primordial que toutes traces d'oxygène soient au préalable éliminées du milieu. Une fois le mélange porté à 60 °C, la porphyrine bis-alcyne déprotégé **33** est ajoutée au goutte à goutte très lent depuis une solution dans le THF. Le débit de l'addition est maintenu constant à 5 mL par heure. La combinaison de la porphyrine **33** de couleur verte et du DPP **35** violet mène au polymère **P10**, de couleur marron foncé. Celui-ci est purifié par chromatographie d'exclusion stérique afin de retirer les impuretés et les sous-produits de faible poids moléculaire, et est, au final, isolé avec un rendement de 90 %.


 Figure 192 : Schéma de synthèse du polymère **P10**


Le spectre RMN ¹H du polymère **P10** est présenté Figure 193. Bien que les signaux soient très larges, il est possible de les assigner aux protons présents dans la structure du polymère. Ainsi, les signaux à 9,60 et 9,13 ppm sont attribués aux huit protons des positions β-

pyrroliques de la porphyrine. Les positions β des cycles thiophènes liés au DPP sont présentes sous forme de signaux intégrant pour deux protons chacun à 7,71 et 7,06 ppm, tandis que le signal à 7,47 ppm correspond aux protons aromatiques sur les phényles en positions *meso* de la porphyrine. Le multiplet à 4,17 ppm est attribué aux huit CH₂ (soit seize protons) en position 1 sur les chaînes solubilisantes **R₁** et **R₂**. Les CH en positions 2 sur ces mêmes chaînes, sont présents de 2,05 à 1,86 ppm. Finalement, les protons des autres CH₂ et CH₃ aliphatiques se situent tous entre 1,74 et 0,60 ppm.

Nous avons optimisé par calcul DFT les structures des dérivés DPP **36**, de la porphyrine **32** et d'un dimère et tétramère de **P10** (Figure 194). Les chaînes solubilisantes sur les unités DPP et porphyrines ont été simplifiées en les remplaçant par des groupements méthyles afin de faciliter la convergence vers des structures basses en énergie et gagner du temps de calcul. De plus, ces chaînes latérales ne devraient pas trop influencer l'orientation des chromophores les uns par rapport aux autres. Les dimère et tétramère de **P10** représentent respectivement une et deux unités de répétition dans le polymère.

Nous observons que le DPP **36** possède une structure tout à fait plane, tandis que la porphyrine **32** adopte une conformation « selle de cheval », un des modes de distorsion du macrocycle porphyrinique décrit par Scheidt et Lee.⁴³ Ainsi, les atomes de carbone des positions β de deux pyrroles mitoyens sont alternés, une fois au-dessus du plan moyen de la molécule, une fois en dessous. Cette conformation particulière pourrait aussi participer à la « perte » de symétrie menant à la séparation de la bande de Soret observée chez la porphyrine **32**. Le dimère de **P10** possède lui une structure très plane entre les motifs DPP et porphyrine, tandis que nous constatons que le tétramère montre des torsions plus prononcées. En effet, si la première unité de répétition [porphyrine – DPP] est bien alignée, la suivante semble devoir légèrement pivoter ($\sim 7^\circ$) pour se mettre en place. Pour un polymère plus long, il est donc probable que chaque motif présente cette torsion, suite à la gêne stérique globale imposée par ce système qui alterne deux unités relativement encombrantes. Malgré tout, ces petits angles permettent probablement de garder un excellent recouvrement orbitalaire et donc une communication efficace *via* le système π .

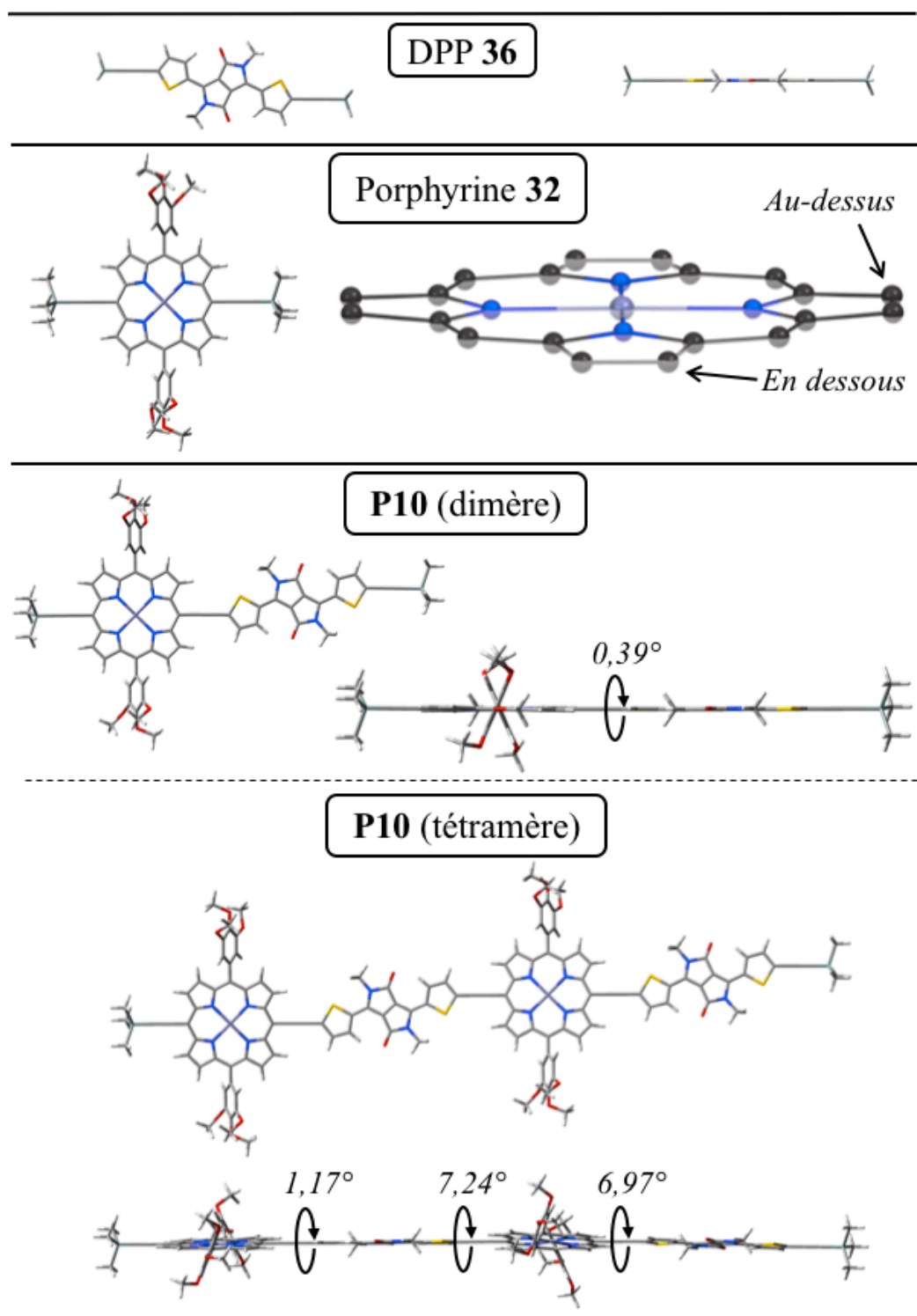


Figure 194 : Structures optimisées par DFT (B3LYP/6-31g*) des modèles DPP 36, porphyrine 32, ainsi que des oligomères de P10

La stabilité thermique de **P10** est déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG) (Figure 195a). La température de décomposition ainsi mesurée - associée à la perte de 5 % de la masse initiale - est de 298 °C, ce qui démontre la bonne stabilité de ce copolymère.

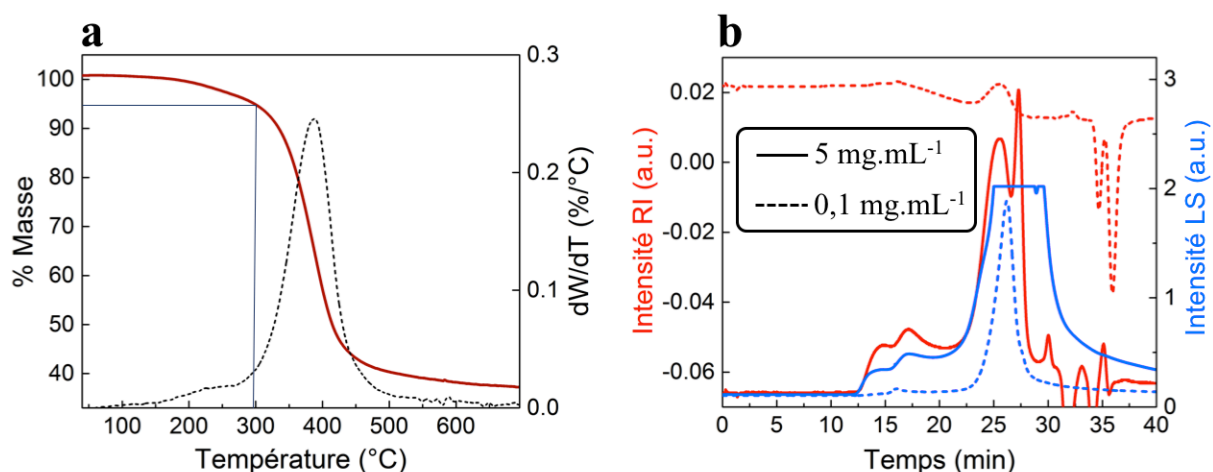


Figure 195 : a. Thermogramme de l'ATG de **P10** (ligne rouge foncé) et dérivé 1^{ère} de la courbe (ligne pointillée noire) sous argon à 10 °C.min⁻¹ ; **b.** Chromatogramme GPC dans le THF à 45 °C avec les détecteurs d'indice de réfraction (RI) et diffusion de la lumière (DLS)

Ce polymère a aussi été analysé par GPC afin de déterminer son poids moléculaire (Figure 195b). Deux détecteurs sont utilisés lors de ces expériences, un détecteur d'indice de réfraction (RI, en rouge) et un détecteur à diffusion de la lumière (DLS, en bleu). A noter qu'il existe un léger décalage en termes de temps de rétention entre les deux, dû au délai inter-détecteurs imposé par la machine. Classiquement, l'injection de l'échantillon se fait à partir d'une solution du composé **P10** à environ 5 mg.mL⁻¹. Dans notre cas, l'expérience à cette concentration est illustrée par les lignes solides. Nous remarquons que le détecteur DLS est saturé à cette concentration tandis que le détecteur RI présente un profil assez étonnant. En effet, nous constatons la présence d'un pic à 25 min avec une forme typique de polymère, mais nous remarquons aussi d'autres particularités. La première est présente sous forme de pics larges qui sortent plus tôt que le polymère (entre 13 et 20 min), pouvant correspondre à des agrégats entre plusieurs chaînes polymériques, mettant en évidence de fortes interactions entre les squelettes des polymères. Ce phénomène d'agrégation observé par GPC a d'ailleurs déjà été rapporté plusieurs fois dans la littérature avec des polymères contenant des DPP.⁴⁴⁻⁴⁶ La seconde caractéristique surprenante est la présence d'un pic fin et intense à un temps de rétention plus élevé (28 min). A première vue, cela pourrait correspondre à la présence d'oligomères courts, par exemple. Au final, les données extraites de ce chromatogramme semblent assez incohérentes avec le type de polymère synthétisé avec un $M_n = 17700 \text{ g.mol}^{-1}$,

un $M_w = 150200 \text{ g.mol}^{-1}$ pour un PDI de 8,5. Nous supposons que ces valeurs ne sont pas crédibles car logiquement faussées par la présence d'agrégation en solution.

Nous avons ensuite essayé de mener cette expérience en milieu plus dilué ($0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$), afin de voir si la concentration avait un effet sur l'agrégation, et donc sur le chromatogramme. Il faut maintenant observer les lignes pointillées, et nous remarquons que cette fois c'est le détecteur RI qui est inexploitable, car il n'est pas assez sensible à cette concentration. Malgré tout, nous pouvons utiliser le détecteur DLS, et nous constatons que la forme du chromatogramme a bien changé. Il n'y a plus que la présence d'un seul pic, qui correspond parfaitement à notre produit si nous prenons en compte le délai inter-détecteurs. Les pics aux temps de rétention plus courts et plus élevés ont en effet disparu, prouvant de ce fait qu'ils étaient dépendants de la concentration de l'échantillon lors de l'injection. Malheureusement, l'absence du détecteur RI nous empêche de déterminer les poids moléculaires associés à ces données. Une technique qui pourrait nous permettre d'obtenir ces informations serait d'utiliser un appareillage permettant de mener l'expérience à haute température, en utilisant par exemple le trichlorobenzène comme éluant. Cela nous permettrait de briser les agrégats afin d'observer les chaînes seules en solution.

5.2. Origine de l'Absorption du Polymère

Le spectre d'absorption du polymère **P10** n'est pas une simple addition des monomères DPP et porphyrine (Figure 196). Les bandes intenses à 439 et 466 nm correspondent à la bande de Soret dédoublée de la porphyrine ($\epsilon = 63,7 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $55,7 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ respectivement), tandis que celle à 577 nm est la transition $S_0 \rightarrow S_1$ du cœur DPP. L'attribution de ces bandes est clairement confirmée en comparant avec les systèmes du Pr. G. Sharma D-A-D et A-D-A, où l'intensité relative de chacune varie en fonction du nombre d'unités DPP et de porphyrine présents dans chaque système.⁸ Nous constatons aussi très clairement l'apparition d'une bande large et intense couvrant la zone de 650 à 900 nm, avec un ϵ maximum de $36,4 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 757 nm. En accordance avec les observations faites sur les petites molécules, cette bande est le résultat d'un transfert de charge interne (ICT) efficace entre les cœurs porphyrine et DPP. Cet aspect sera étudié un peu plus loin dans la discussion. Au final,

le polymère **P10** possède une absorption très intéressante, étendue de 350 à 900 nm avec des coefficients d'extinction molaire ϵ qui ne descendent pas en dessous de 20000 L.mol⁻¹.cm⁻¹. Les équivalents petites molécules possèdent aussi cette absorption panchromatique, mais les bandes sont significativement moins larges, et les vallées entre les maxima plus faibles en intensité.¹⁹

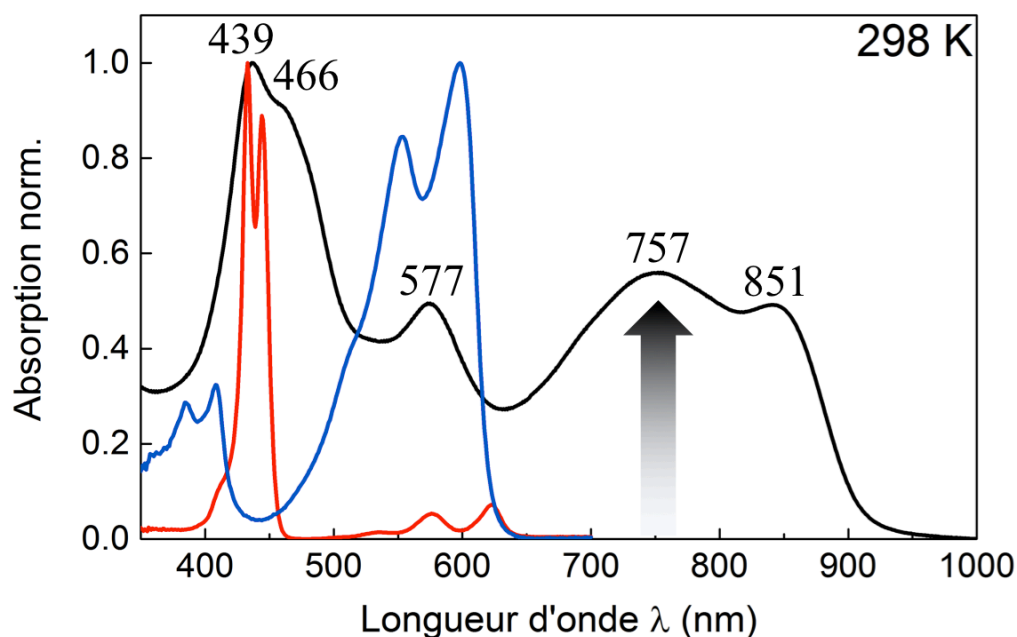


Figure 196 : Spectres d'absorption de la porphyrine **32** (rouge), du DPP **36** (bleu) et du polymère **P10** (noir) dans le 2-MeTHF à 298 K

Une autre caractéristique particulière de l'absorption de **P10** en solution est la présence d'une transition relativement intense à 851 nm ($\epsilon = 30800$ L.mol⁻¹.cm⁻¹). En comparant avec tous les exemples décrits dans des travaux sur les petites molécules de X. Peng ou G. Sharma, une telle bande n'a jamais été observée en solution, par contre elle apparaît toujours pour les composés organisés en films.^{3-8,19} En effet, celle-ci a toujours été attribuée par les auteurs à la présence d'agrégats de type *J* une fois à l'état solide. Dans notre cas, nous constatons clairement que cette agrégation est déjà présente en solution dans le THF. Une fois en film, toutes les bandes présentent un léger déplacement vers le rouge, y compris la bande d'ICT, ainsi qu'un élargissement (Figure 197). De cette façon la bande d'ICT et la bande d'agrégation semblent se recouvrir pour ne former qu'une bande très large s'étalant de 650 à plus de 950 nm. Il est utile de préciser que le très léger épaulement observé à 800 nm en film est dû au changement de détecteur sur le spectrophotomètre utilisé.

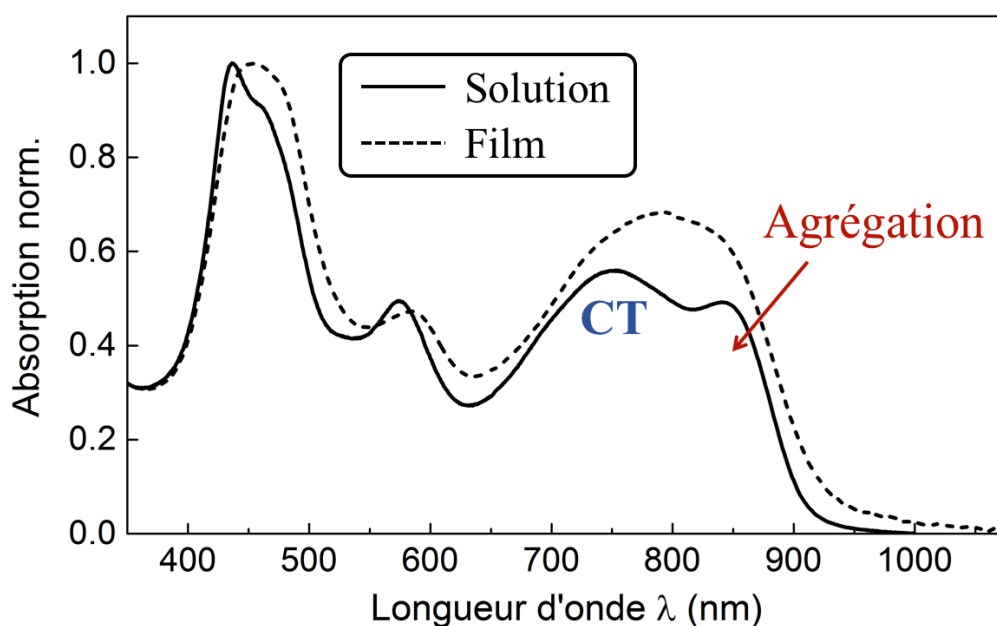


Figure 197 : Spectres d'absorption du polymère **P10** en solution dans le 2-MeTHF à 298 K et en film mince

Nous avons mesuré les spectres d'absorption du **P10** dans le but de mettre en évidence le caractère d'ICT de la bande d'absorption vers 750 nm (Figure 198). En général les bandes d'ICT subissent un déplacement bathochrome en fonction de la polarité du solvant. D'ailleurs, les petites molécules DPP – porphyrine présentent cette caractéristique.⁸ Néanmoins, dans notre cas nous ne constatons pas une telle évolution. En revanche, nous observons un léger déplacement hypsochrome qui pourrait être dû à une diminution de la bande correspondant aux agrégats-*J* vers 850 nm. Cette évolution ne semble pas dépendante de la polarité mais plutôt de la solubilité du polymère dans le solvant. En effet, nous pouvons constater visuellement que **P10** se dissout mal dans les solvants représentés par des lignes pointillées dans la figure ci-dessous (EtOAc, benzonitrile et DMF). Ainsi, la bande d'absorption des agrégats-*J* est intense dans le cas des solvants dans lesquels **P10** est soluble (toluène, chlorobenzène (CB), THF, CHCl₃), mais elle diminue (dans l'EtOAc) jusqu'à disparaître totalement (dans le benzonitrile et le DMF) lorsque sa solubilité est moins bonne.

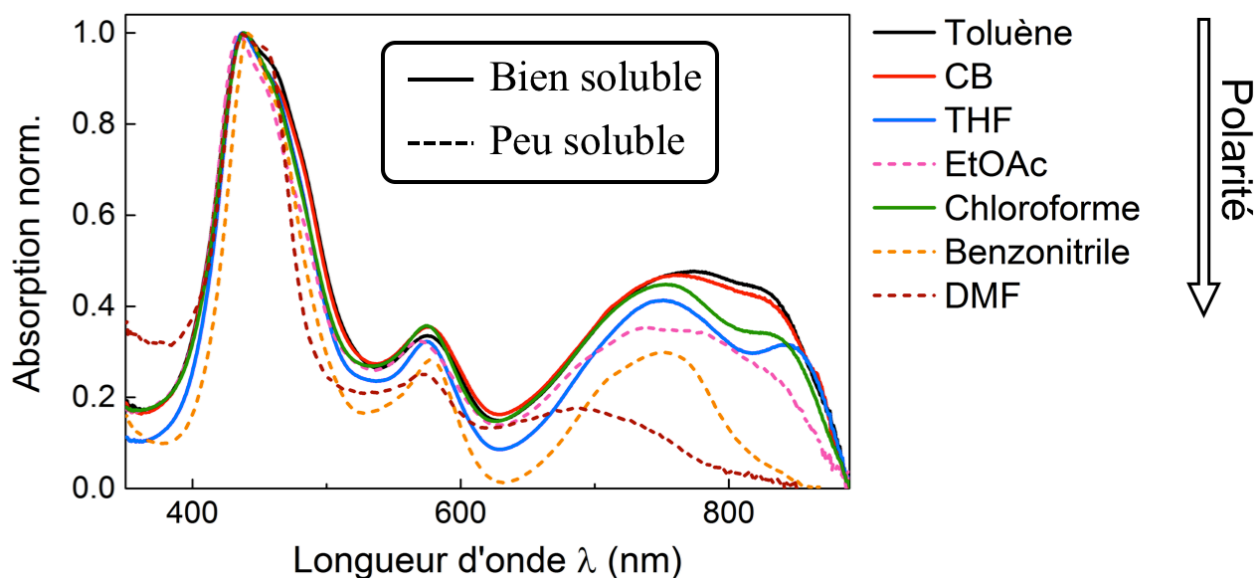


Figure 198 : Spectres d'absorption du polymère **P10** dans différents solvants à 298 K

Nous remarquons que la diminution de cette bande mène simultanément à l'apparition d'une nouvelle bande plus haute en énergie. Ce déplacement hypsochrome pourrait être associé cette fois à la formation d'agrégats-*H*. Cela signifierait que lorsque le polymère est efficacement solvaté, et donc que la chaîne polymérique est déployée au maximum, les interactions possibles mènent à la formation d'agrégats-*J*, tandis que lorsque le polymère est plus replié sur lui-même, dans le cas d'un solvant moins solubilisant, le mode d'agrégation changerait pour devenir de type *H*.

Nous avons représenté Figure 199a les structures auto-organisées de **P10** qui pourraient être à l'origine des deux types d'agrégation. La première place les chromophores identiques (porphyrine et DPP) de façon parallèle mais décalée (arrangement tête-à-queue), et mène à l'agrégation-*J*. Les agrégats-*H* sont eux formés lorsque les chromophores identiques sont organisés parallèlement et face-à-face. La différence énergétique entre les transitions engendrées par ces deux modes d'agrégation ne sera pas approfondie dans ce manuscrit (*cf.* publications sur le sujet),⁴⁷⁻⁵¹ mais repose essentiellement sur la théorie du couplage excitonique. Celle-ci peut être abordée à l'aide des diagrammes Figure 199b, adaptés de Kasha,⁵² en se basant uniquement sur l'interaction entre les moments dipolaires des

chromophores. Dans le cas des agrégats-*H*, l'organisation parallèle des monomères mène à deux interactions possibles entre les dipôles : lorsque ceux-ci sont déphasés (inversé l'un par rapport à l'autre), ce qui a pour conséquence la stabilisation énergétique, et lorsqu'ils sont en phase, ce qui induit une répulsion défavorable et donc une augmentation énergétique. Mais puisque le moment de transition dipolaire est la somme des moments dipolaires individuels, la seule transition non-nulle permise est la plus haute en énergie, ce qui mène au déplacement hypsochrome de l'absorption. Dans le cas des agrégats-*J* et de l'organisation tête-à-queue coplanaire, c'est cette fois la configuration déphasée qui mène à une répulsion augmentant l'énergie du niveau excité qui n'est pas permise. La seule transition possible, de type « en phase », est ainsi de plus faible énergie et mène au déplacement bathochrome de l'absorption.

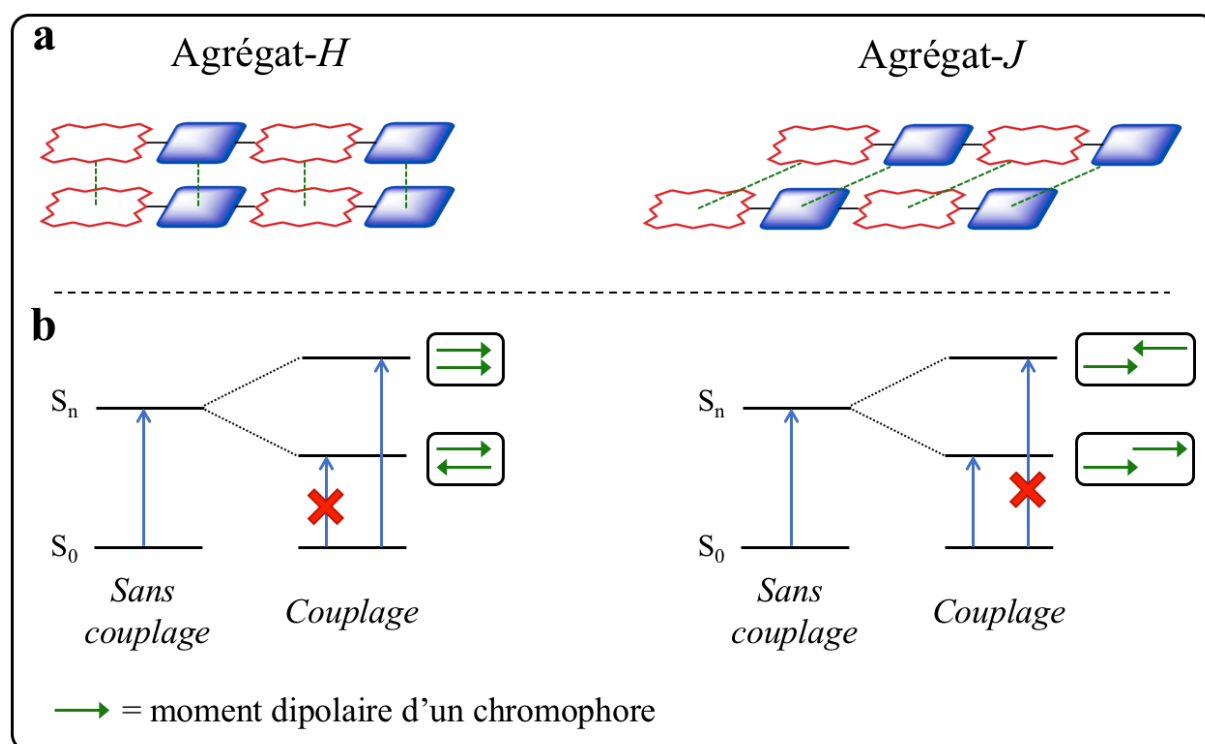


Figure 199 : **a.** Structures des différents types d'agrégation ; **b.** Représentation schématique des niveaux d'énergie des états excités avec ou sans interaction entre les chaînes polymériques

Nous tenons à préciser que les structures des agrégats de types -*H* et -*J* présentées en Figure 199 sont hypothétiques. En effet, un autre modèle pourrait être appliqué pour expliquer nos observations, même si cela ne change pas fondamentalement la théorie. Le Pr. F. Spano a développé dans une revue en 2014,⁵³ l'idée que le comportement des agrégats-*H* est attribué

aux interactions inter-chaînes entre les polymères (tel que nous l'avons aussi montré), et que celui des agrégats-*J* est en fait le résultat de l'interaction intra-chaîne entre les chromophores. Cette vision est tout à fait valable sachant que dans les polymères conjugués rigides, les chromophores sont déjà agencés de façon tête-à-queue. Dans le cas de **P10** qui offre une structure plane, il ne serait pas surprenant d'observer un couplage excitonique efficace entre les chromophores pour mener à un comportement semblable à celui d'agrégats-*J*. Cela expliquerait la présence d'agrégation de type *J* lorsque le polymère est « seul » et éloigné des autres chaînes quand il est efficacement solubilisé. Dans le cas d'un moins bon solvant, les interactions et le rapprochement inter-chaîne seraient alors favorisés, ce qui expliquerait l'apparition d'agrégats-*H* qui prendraient le dessus sur les agrégats *J*.

Cette dernière hypothèse est d'autant plus intéressante qu'elle expliquerait directement la différence de comportement observée entre notre polymère **P10** et les petites molécules décrites dans la littérature, qui ne présentent pas ce phénomène d'agrégation en solution.

Suite aux résultats obtenus en solution, nous voulons maintenant étudier le comportement de l'agrégation du polymère en film. L'équipe du Pr. Peng avait remarqué un phénomène de disparition de la bande d'agrégation *J* à l'état solide, après recuit thermique de leur matériau.^{4,7} Ils observaient aussi un déplacement hypsochrome de la bande de CT attribué à la formation d'agrégats-*H*.

Nous avons déposé le polymère **P10** par spin-coating sur un substrat transparent (disque en quartz) depuis une solution à 10 mg.mL⁻¹ dans le *o*-DCB, puis effectué un recuit thermique à 100 °C sous atmosphère ambiante. Nous avons ainsi enregistré les profils d'absorption à différents temps de recuit (Figure 200). Nous remarquons que, comme pour les petites molécules, plus le temps de recuit est long, plus la bande d'absorption de plus faible énergie (vers 850-900 nm) diminue au profit d'une bande à 700 nm.

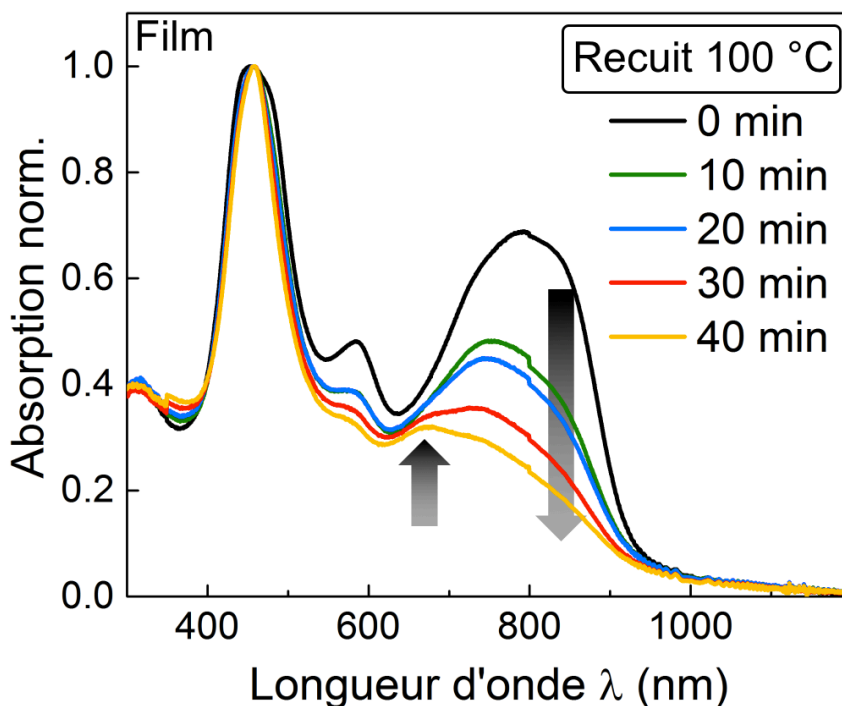


Figure 200 : Spectres d'absorption du polymère P10 en film à différents temps de recuit thermique

Cette réorganisation $J \rightarrow H$ est défavorable pour l'absorption de photons de faibles énergies, par contre, cela pourrait être bénéfique pour les propriétés de transport de charge par exemple, comme l'ont démontré quelques études.^{48,54-56} Un des moyens de pouvoir contrôler cet auto-organisation serait l'optimisation des conditions expérimentales lors de la formation des films, par exemple l'utilisation d'additifs,⁵⁷ ou l'étude du temps et de la température de recuit optimaux.⁵⁸⁻⁶⁰

Nous avons ensuite voulu étudier la nature de la bande de transfert de charge (ICT) intense observée dans l'absorption de **P10**. Pour cela, nous avons optimisé par calcul DFT la structure du d'un dimère [porphyrine – DPP], déjà présenté précédemment, afin de déterminer les niveaux d'énergie des orbitales frontières ainsi que la distribution électronique tout au long de la structure (Figure 201a-b).

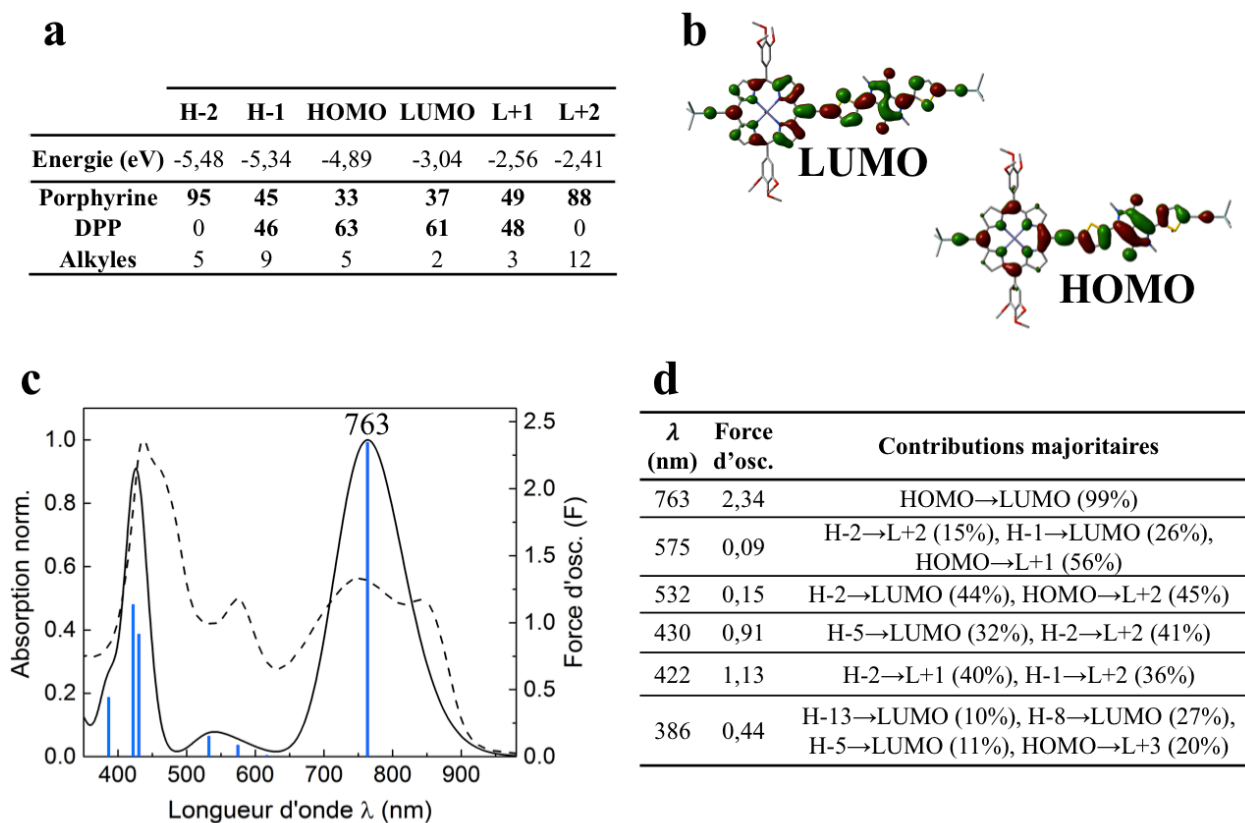


Figure 201 : DFT et TD-DFT sur un modèle dimère du polymère **P10** : **a**. Niveaux d'énergie pour les orbitales frontières calculées et distribution (en %) sur les différents fragments du modèle ; **b**. Représentation des orbitales frontières ; **c**. Force d'oscillation (osc.) calculées pour les premières transitions électroniques (barres bleues) et spectre d'absorption calculée (ligne noire solide) correspondant, spectre d'absorption expérimentale dans le 2-MeTHF à 298 K ; **d**. Données correspondant aux premières transitions électroniques calculées et contributions majoritaires

A partir de cette structure, nous avons calculé les transitions possibles par TD-DFT afin de comparer ces données aux résultats expérimentaux (Figure 201c-d). Nous observons que le spectre calculé pour le dimère est très proche du spectre d'absorption expérimental. Les transitions à 422 et 430 nm correspondent en grande majorité à des niveaux impliquant une large distribution électronique sur la porphyrine, ce qui concorde avec la transition $S_0 \rightarrow S_2$ de ce chromophore. Pour les niveaux de H-1 à L+1, les orbitales sont bien réparties sur les deux chromophores, prouvant l'excellente délocalisation à travers le système π -conjugué. La transition la plus intense se situe à 763 nm et correspond bien à la bande d'ICT observée expérimentalement. Cette transition correspond presque intégralement à un passage HOMO \rightarrow LUMO, et il est intéressant de remarquer que les contributions atomiques des deux

chromophores sont similaires pour ces orbitales avec environ 35 % pour la porphyrine et 60 % pour le DPP. Il est donc possible d'imaginer que la bande d'ICT ne provienne pas forcément d'une transition unilatérale D→A mais plutôt de plusieurs processus de transfert de charge porphyrine → DPP et DPP → porphyrine. Un tel état d'ICT est considéré comme favorable dans la BHJ, puisque l'éloignement des charges, ou autrement dit, la séparation de l'exciton, est déjà partiellement effectuée, ce qui permettra d'aboutir ensuite plus facilement à l'état de séparation des charges.⁶¹ En effet, la localisation des charges due à la nature d'ICT de la transition va jouer le rôle de force motrice pour pouvoir ensuite dissocier l'exciton et mener à des porteurs de charges libres.

Naturellement, nous ne remarquons pas la présence de la bande d'agrégation qui n'est pas prévisible dans ce type de modèle de calcul théorique, ce qui confirme une fois de plus la nature de cette bande de basse énergie.

5.3. Détermination des Niveaux d'Énergie

Les niveaux HOMO et LUMO ont pu être déterminés à l'aide des données électrochimiques et optiques. La courbe de voltammétrie cyclique enregistrée pour le polymère **P10** présente un pic d'oxydation irréversible bien visible à $E_{\text{ox}} = + 0,52$ V, et un processus de réduction moins bien défini vers $E_{\text{red}} = - 0,60$ V (Figure 202a). Nous avons choisi d'utiliser le potentiel d'oxydation, dont nous sommes certains, afin de déterminer l'énergie du niveau HOMO avec la formule $E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{ox}} + 4,8)$ eV (cf. Chapitre 4). Nous estimons ainsi le niveau HOMO à $- 5,32$ eV. Le band gap optique $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ est ensuite déterminé à partir des données d'absorption de **P10** en film (Figure 202b), où l'intersection entre la ligne de base et la bande d'absorption de plus basse énergie se situe à 930 nm, ce qui correspond à un $E_{\text{g}}^{\text{opt}} = 1,33$ eV. Le niveau LUMO peut être ainsi estimé avec l'équation $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ pour mener à une valeur de $- 3,99$ eV. En comparaison avec les petites molécules qui possèdent les structures les plus proches de **P10**,¹⁹ le niveau HOMO dans le cas de notre polymère est beaucoup plus bas ($\Delta E_{\text{HOMO}} = 0,25$ eV). Le band gap optique est plus faible pour le polymère (1,33 eV vs. 1,36 eV) et le niveau LUMO est de ce fait aussi abaissé d'environ 0,3 eV.

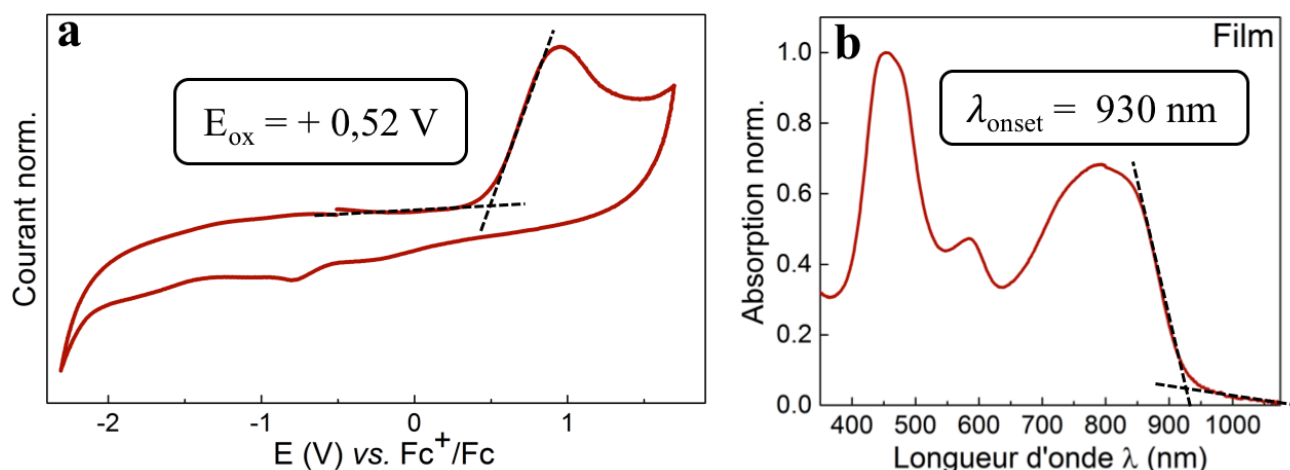


Figure 202 : **a.** Voltammogramme cyclique du polymère **P10**, déposé en film sur une électrode de platine, dans le MeCN (TBAPF₆ 0,1 M) à 100 mV.s⁻¹ ; **b.** Spectre d'absorption du polymère **P10** en film

5.4. Étude de la Luminescence du Polymère

L'émission du polymère **P10** est tout d'abord étudiée par méthode stationnaire en solution et en film (Figure 203). Ce composé présente dans le 2-MeTHF une émission très large composée de plusieurs bandes étendues de 600 à 1000 nm avec un maximum autour de 770 nm. L'excitation à 430 nm semble ainsi provoquer l'émission des fluorophores porphyrine et DPP pour les plus hautes énergies mais aussi des autres états tels que l'ICT ou même les agrégats pour les transitions de basses énergies. La bande d'émission en solution à 900 nm de faible intensité pourrait tout à fait être l'émission des agrégats-*J*, connus pour être très émissifs (contrairement aux agrégats-*H*) et mener à des déplacements de Stoke très petits.⁴⁹ Le spectre d'excitation acquis à 850 nm se superpose relativement bien avec l'absorption.

Une fois le polymère en film, l'excitation dans la bande de Soret de la porphyrine mène à une unique émission : la bande correspondant à l'agrégation. La proximité des chaînes de polymère doit probablement permettre des transferts d'énergie efficaces, qui pourraient alors quencher efficacement les émissions les plus hautes en énergie pour n'aboutir qu'à une seule émission de basse énergie. Il est aussi très probable que ce phénomène soit combiné avec la réabsorption des émissions à cause de recouvrement total de l'émission par l'absorption du polymère. De ce fait, la seule émission qui pourrait subsister serait celle qui se situe à l'extérieur

de la zone d'absorption intense, c'est à dire à plus de 900 nm. Il est intéressant de remarquer que le spectre d'excitation acquis pour cette bande d'émission permet de retrouver le profil d'absorption *quasi*-identique du polymère **P10** en film.

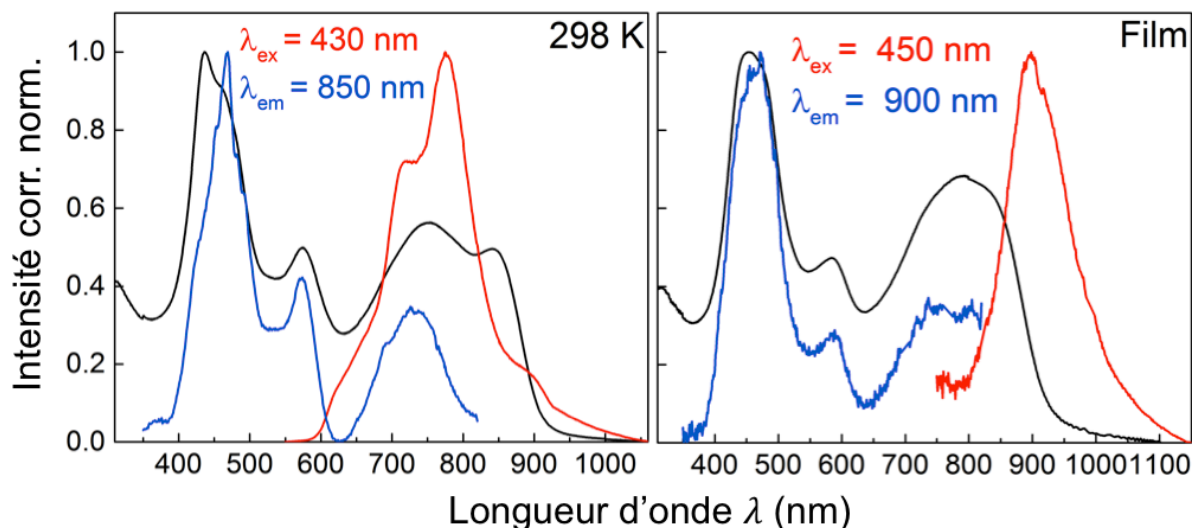


Figure 203 : Spectres d'absorption (noir), d'émission (rouge) et d'excitation de **P10** à 298 K dans le 2-MeTHF et en film mince

Lorsque les chromophores sont excités sélectivement, à 430 nm pour la porphyrine, 560 nm pour le DPP et 680 nm pour la bande d'ICT, nous retrouvons à chaque fois les mêmes profils d'émission (Figure 204). Néanmoins, l'intensité relative des bandes semblent dépendante de la zone d'excitation.

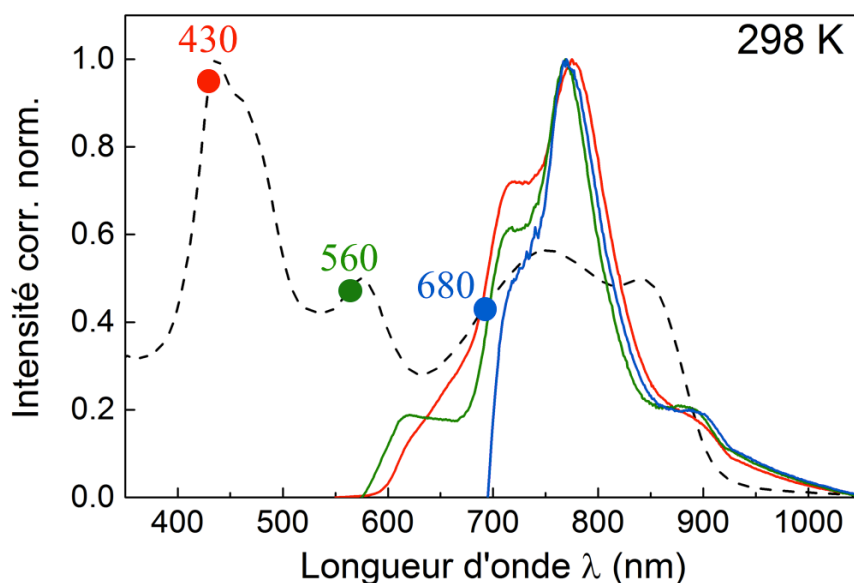


Figure 204 : Spectres d'absorption (ligne noire tiretée), et d'émission à des λ_{ex} différentes (lignes rouge, verte et bleue) dans le 2-MeTHF à 298 K

Ce phénomène peut être étudié grâce aux spectres d'émission mieux définis à 77 K (Figure 205). De cette façon, nous pouvons attribuer certaines bandes avec plus de certitudes. Une fois encore, nous constatons que l'émission n'est définitivement pas une simple superposition des spectres des monomères DPP **36** et porphyrine **32**, dont les émissions se localisent uniquement entre 600 et 700 nm (Figure 205a). Par contre, nous pouvons identifier de cette façon le signal du DPP **36** à 620 et 680 nm, ainsi que la porphyrine **32** à 640 nm. L'excitation sélective d'un chromophore ou de l'autre dans le polymère ($\lambda_{\text{ex}} = 430$ ou 560 nm) mène aussi à une fluorescence composée d'au moins trois transitions entre 700 et 800 nm, qui pourraient résulter des différents états d'ICT possibles : porphyrine \rightarrow DPP et DPP \rightarrow porphyrine (Figure 205b). Il est aussi intéressant d'observer que la position d'excitation sur la bande d'ICT ($\lambda_{\text{ex}} = 620$ ou 660 nm) provoque des changements dans la forme des bandes d'émissions à 740 nm qui passent de deux bandes à une large bande simple.

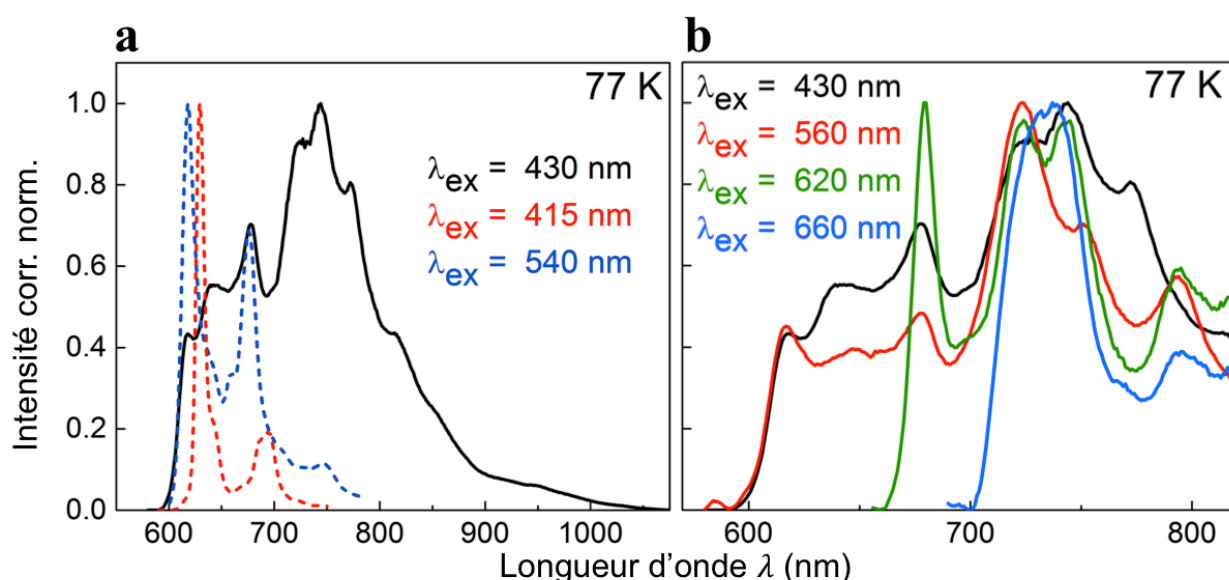


Figure 205 : a. Spectres d'émission du polymère **P10** (ligne noire), de la porphyrine **32** (ligne rouge pointillée) et du DPP **36** (ligne bleue pointillée) à 77 K dans le 2-MeTHF ; b. Spectres d'émission du polymère **P10** à différentes λ_{ex} à 77 K dans le 2-MeTHF

Le rendement quantique de fluorescence ϕ_F de ce polymère ne peut pas être intégralement mesuré. En effet, pour les mesures d'émission nous utilisons plusieurs détecteurs, comme détaillé dans le Chapitre 1. L'un est efficace dans le visible, jusqu'à environ 820 nm, et le second à partir de 800 nm jusque dans l'IR, mais il est possible de ne les utiliser qu'indépendamment l'un de l'autre. L'acquisition des spectres de fluorescence lors des

expériences de ϕ_F nécessite d'utiliser exactement les mêmes conditions expérimentales pour l'échantillon et la référence, telles que l'ouverture des fentes des monochromateurs ou l'application des mêmes fichiers de correction. Malheureusement, l'émission du polymère **P10** est tellement large qu'elle dépasse de la fenêtre spectrale où le détecteur « visible » est sensible, et où l'impact du fichier de correction est moindre. Afin d'éviter de fausser le ϕ_F mesuré avec des artefacts de correction, nous ne pouvons ainsi acquérir qu'une partie de la fluorescence de **P10** (jusqu'à 820 nm), alors que celle de la référence (Nile Blue dans le MeOH, $\phi_F = 0,27$) est complète. Nous avons néanmoins pu mesurer un ϕ_F tronqué de 0,52 % avec les données enregistrées, indiquant que le polymère n'est pas très émissif. En extrapolant cette valeur, nous imaginons que le ϕ_F réel dépasserait difficilement 1 %, ce qui reste relativement classique pour de tels polymères conjugués.

Les durées de vie déterminées par TCSPC (Time-Correlated Single Photon Counting) sont rapportées dans le Tableau 20. La porphyrine **32** présente des durées de vie de fluorescence (τ_F) de 1,77 ns et 2,03 ns à 298 K et 77 K respectivement. Ces valeurs sont en accord avec les données trouvées dans la littérature pour des systèmes similaires.⁶² Il en est de même pour le DPP **36** qui présente des τ_F d'environ 4,5 ns, dont la τ_F de l'analogue alcynes déprotégés a été mesurée par Goswami *et al.* comme étant de 4,34 ns (dans le THF à 298 K).⁶³ Suite à l'excitation à 443 nm, la τ_F du DPP **36** est retrouvée dans l'émission de **P10** à 680 nm (~ 5 ns). La composante très courte (dizaine de picosecondes) à 680 nm à 298 K ne peut pas être déterminée avec certitude par TCSPC, mais pourrait par exemple correspondre à l'un des chromophores quenché par transfert d'énergie. Cette valeur est un peu plus longue à 77 K (~ 150 ps). Nous mesurons une autre τ_F d'environ 1 ns à 298 K et 1,5 ns à 77 K à partir d'une longueur d'onde d'émission (λ_{em}) de 680 nm. Celle-ci semble disparaître une fois à $\lambda_{em} = 780$ nm et pourrait correspondre à la porphyrine.

Dans tous les cas, nous constatons que deux τ_F d'environ 200 et 500 ps sont retrouvées à toutes les λ_{em} , et ce, peu importe la longueur d'onde d'excitation (λ_{ex}). Ce sont d'ailleurs les seules τ_F observées après $\lambda_{em} = 780$ nm, et elles pourraient être attribuées à l'émission très large des ICT voire même de l'agrégation. Il est aussi très intéressant de noter que leurs contributions sont identiques d'une température à l'autre et indépendantes de la λ_{ex} (443 ou 633 nm), mais que celles-ci changent par contre en fonction de la λ_{em} . En effet, nous remarquons que les transitions de plus hautes énergies (de 680 à 760 nm), la τ_F de 500 ps est majoritaire par rapport à celle de 200 ps mais pour les plus faibles énergies (780 nm), cette tendance s'inverse

(500 ps / 200 ps, ratio 30 : 70). Cela démontre que ces deux phénomènes radiatifs sont dissociables l'un de l'autre.

Tableau 20 : Durées de vie de fluorescence de **32**, **36** et **P10** dans le 2-MeTHF à 298 et 77 K

	298 K				77 K			
	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	τ_{F} (ns) ^[a] [cont.]	χ^2	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	τ_{F} (ns) ^[a] [cont.]	χ^2
32	443	680	1,77 [100 %]	1,013	443	680	2,03 [100 %]	1,119
36	477	680	4,48 [100 %]	1,008	477	680	4,69 [100 %]	1,031
P10	443	680	0,01 [14 %]	1,033	443	650	0,15 [7 %]	1,043
			0,34 [39 %]				0,51 [34 %]	
			0,99 [26 %]				1,55 [44 %]	
			5,23 [21 %]				4,85 [15 %]	
	443	705	0,16 [22 %]	1,086	443	725	0,28 [12 %]	1,034
			0,37 [65 %]				0,58 [71 %]	
			1,33 [13 %]				1,67 [17 %]	
	443	780	0,24 [65 %]	1,136	443	780	0,44 [74 %]	1,171
			0,65 [35 %]				1,16 [26 %]	
	633	705	0,18 [28 %]	1,264	633	705	0,16 [5 %]	1,025
			0,40 [63 %]				0,56 [58 %]	
			2,04 [9 %]				1,74 [37 %]	
633	740	0,20 [29 %]	1,039	633	760	0,33 [33%]	1,024	
		0,44 [55 %]				0,82 [58%]		
		1,50 [16 %]				2,80 [9%]		
633	780	0,21 [63 %]	1,274					
		0,54 [37 %]						

^[a]Les incertitudes sur les mesures ont été omises afin d'alléger le tableau

Afin d'attribuer l'origine des différentes τ_{F} observées, et en particulier les deux τ_{F} présentes dans toute l'émission, la fluorescence du polymère **P10** a aussi été étudiée par caméra Streak à $\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm dans deux fenêtres d'observation différentes, 600 → 780 nm et 800 →

960 nm (Figure 206). Dans la première zone, le spectre associé aux décroissances (DAS) montre la présence de deux $\tau_F = 493$ ps et 153 ps. Il est étonnant de ne pas retrouver les fluorescences des chromophores seuls, mais par contre ces deux valeurs concordent très bien avec les τ_F déterminées par TCSPC (~ 500 ps et ~ 200 ps).

Dans la fenêtre du NIR, nous constatons que le DAS de la τ_F la plus longue à un profil différent de la τ_F courte. En effet, nous constatons la fin de la bande d'émission associée à cette τ_F longue et l'apparition deux autres bandes qui coïncident très bien avec la fluorescence que nous avons attribuée aux agrégats-*J* entre 850 et 900 nm. Cette dernière est associée à deux composantes de 136 et 39 ps. Dans la littérature, des valeurs mono-exponentielles de 100 ps,²² 180 ps,²¹ ainsi que des τ_F bi-exponentielles de 320 et 80 ps,²⁴ ont été rapportées pour les agrégats-*J* des porphyrines, ce qui est très proche de ce que nous observons.

Pour conclure, les τ_F de ~ 150 et 40 ps, et qui correspondent à celle déterminée à ~ 200 ps par TCSPC, est attribuée à l'émission des agrégats-*J*, tandis que le profil associé à la durée de vie de ~ 450 ps semble être celui de la bande de transfert de charge.

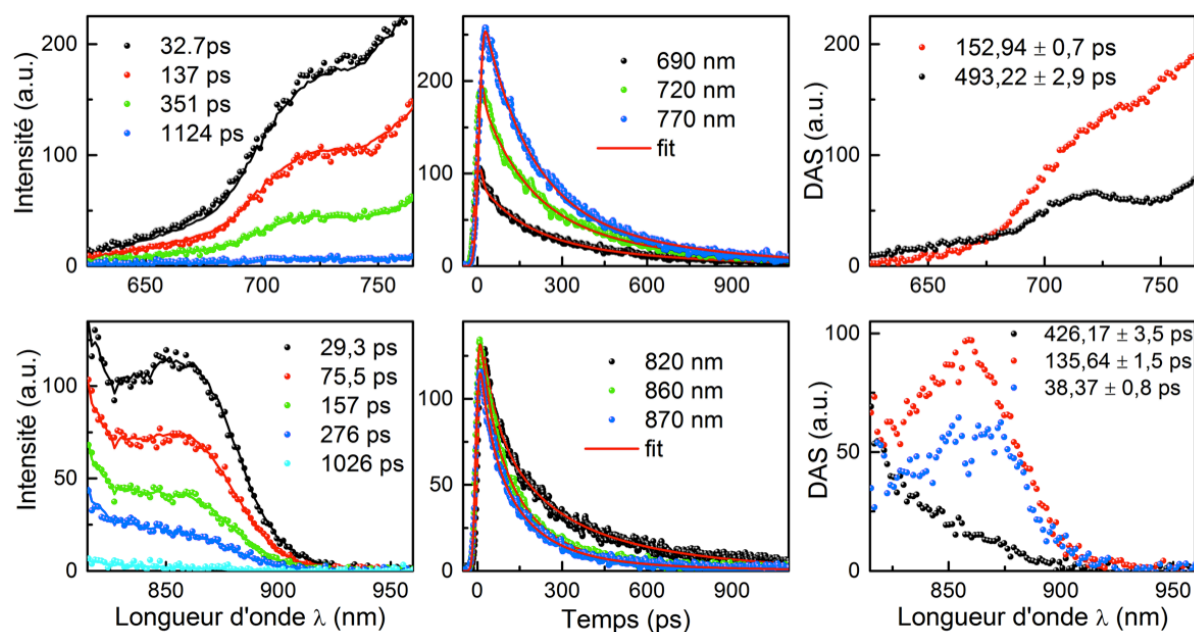


Figure 206 : Expériences de caméra streak pour le polymère **P10** dans le 2-MeTHF à 298 K à $\lambda_{ex} = 400$ nm pour deux fenêtres d'acquisition centrées à 700 et 900 nm : Spectre d'émission résolu en temps, décroissance de la fluorescence à différentes λ_{em} et spectres associés aux décroissances (DAS)

Des expériences d'absorption transitoire sont actuellement en cours afin de déterminer les cinétiques des excitons en fonction de la quantité de PC₆₁BM dans le mélange une fois en film. L'absorption de la couche active de la cellule solaire est représentée Figure 207. En faisant varier le ratio **P10**/PC₆₁BM, nous constatons que le PC₆₁BM absorbe très majoritairement jusqu'à 400 nm. Sur le reste du spectre, nous retrouvons l'absorption caractéristique de **P10**.

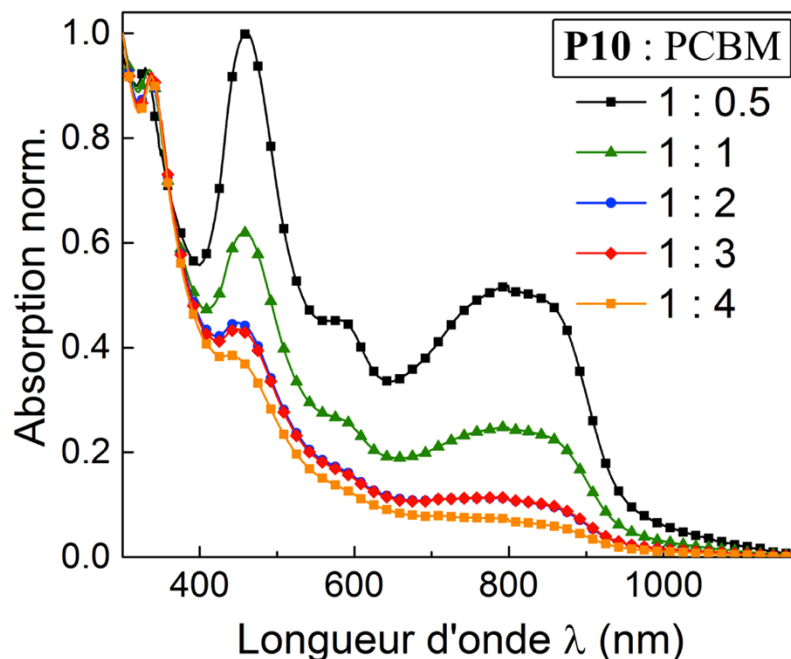


Figure 207 : Spectres d'absorption en film du mélange **P10**/PCBM à différents ratio

5.5. Résultats Photovoltaïques Préliminaires

Des mesures de caractérisation des propriétés photovoltaïques ont été réalisées par le Pr. G. D. Sharma au LNM Institute of Information Technology à Jaipur (Inde).

Des cellules possédant des structures ITO/PEDOT:PSS/**P10**:PC₇₁BM (1:2)/PFN/Al ont été conçues afin d'en mesurer les caractéristiques courant-tension. Deux types de cellules différentes ont été fabriquées, avec ou sans post-traitements de la couche active. Les traitements utilisés sont effectués en deux étapes : un recuit thermique suivi d'un recuit par vapeurs de solvants.

Nous constatons que les performances photovoltaïques sont grandement améliorées par cette stratégie de post-traitements (Figure 208). Le PCE mesuré sous illumination passe de 4,18 %, lorsque la couche active n'a pas subi de traitement, à 6,44 % après traitement. Par comparaison, les systèmes les plus proches, d'un point de vue structural, présents dans la littérature, présentaient un PCE de 7,23 %.¹⁹

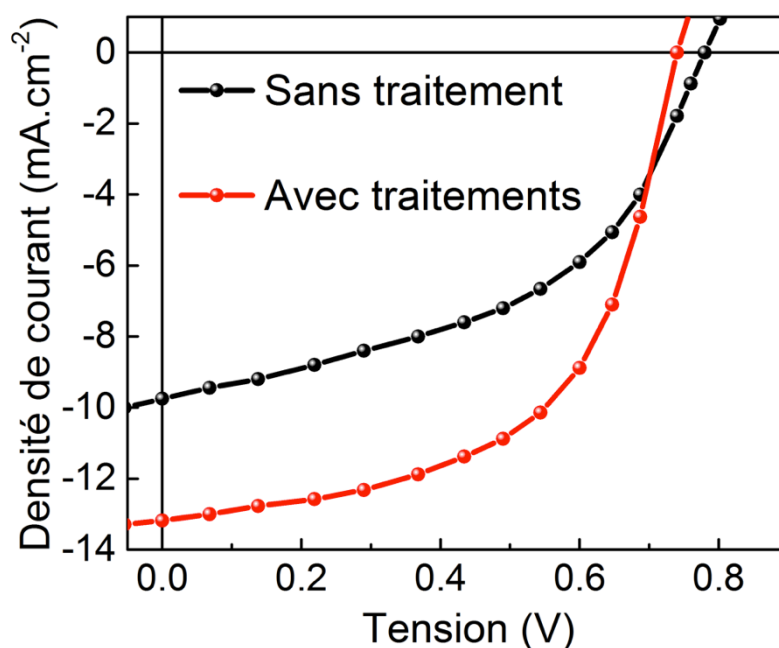


Figure 208 : Caractéristiques courant-tension sous illumination (AM1,5 ; 100 mW.cm⁻²) du polymère **P10** intégré dans une cellule à BHJ

Les principaux paramètres (J_{SC} , V_{OC} , FF et PCE) des cellules sont regroupés dans le Tableau 21. Nous constatons que les traitements n'influent pas sur pas le V_{OC} , mais modifient assez drastiquement le J_{SC} (de 9,75 à 13,18 mA.cm⁻²) et le FF (de 0,54 à 0,66), ce qui mène à une amélioration des performances globales. Nous supposons que la morphologie de la couche active doit se réorganiser favorablement suite aux différents traitements, permettant d'améliorer la mobilité des charges, par exemple. Il est connu que le J_{SC} comme le FF sont fortement influencés par ces paramètres.

Des études complémentaires sont actuellement en cours afin de comprendre l'origine de cette amélioration de PCE.

Tableau 21 : Principaux paramètres photovoltaïques des cellules solaires

	J_{SC} (mA.cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF	PCE (%)
Sans traitement	9,75	0,78	0,54	4,18
Avec traitements	13,18	0,74	0,66	6,44

5.6. Conclusion

Suite à l'intérêt récurrent porté dans la littérature aux systèmes petites molécules DPP–porphyrine–DPP, ainsi que les performances photovoltaïques remarquables observées, nous avons proposé la synthèse d'un polymère analogue (**P10**). Ce matériau possède une bonne solubilité dans les solvants organiques communs, et présente des propriétés optiques très intéressantes. En effet, son absorption panchromatique (300 → 1000 nm) le rend très intéressant pour l'utilisation dans les cellules photovoltaïques organiques.

Contrairement aux petites molécules décrites dans la littérature, nous avons identifié que le polymère **P10** présentait un phénomène d'agrégation en solution qui pourrait par la suite influencer l'organisation à l'état solide. Nous avons remarqué que la nature des agrégats initialement *J*, pouvait varier suivant le solvant ou le post-traitement effectué sur la couche active.

Les études photophysiques ont montré des propriétés d'émission complexes en solution, dues aux nombreuses transitions possibles. Par contre, une fois à l'état solide, seule l'émission de plus faible énergie subsiste. Nous l'avons identifié comme étant la fluorescence des agrégats *J* à l'état solide, dont nous avons pu déterminer la durée de vie.

Le polymère **P10** a permis d'atteindre des PCE assez élevés, allant même jusqu'à 6,44 %. Ces résultats sont d'autant plus impressionnants si nous considérons que les meilleurs PCE rapportés jusqu'à aujourd'hui dans la littérature, pour des polymères incorporant des porphyrines dans leur chaîne principale, dépassent difficilement 1 %. Ces résultats préliminaires ont été rapportés sous forme de communication,⁶⁴ et des études complémentaires

sont actuellement en cours afin de comprendre la différence de performances avec et sans post-traitements de la couche active. Il est d'autant plus intéressant de constater ces bonnes performances malgré la faible différence entre les niveaux LUMO du donneur et de l'accepteur (0,2 eV). Il est probable que le polymère **P10** possède une constante diélectrique relativement élevée, ce qui faciliterait la séparation de l'exciton.

5.7. Bibliographie

1. Zhan, H.; Lamare, S.; Ng, A.; Kenny, T.; Guernon, H.; Chan, W.-K.; Djurišić, A. B.; Harvey, P. D.; Wong, W.-Y., Synthesis and Photovoltaic Properties of New Metalloporphyrin-Containing Polyplatinyne Polymers. *Macromolecules* **2011**, *44*, 5155-5167.
2. Zhou, W.; Shen, P.; Zhao, B.; Jiang, P.; Deng, L.; Tan, S., Low Band Gap Copolymers Consisting of Porphyrins, Thiophenes, and 2,1,3-Benzothiadiazole Moieties for Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2011**, *49*, 2685-2692.
3. Wang, H.; Xiao, L.; Yan, L.; Chen, S.; Zhu, X.; Peng, X.; Wang, X.; Wong, W.-K.; Wong, W.-Y., Structural Engineering of Porphyrin-based Small Molecules as Donors for Efficient Organic Solar Cells. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 4301-4307.
4. Gao, K.; Miao, J.; Xiao, L.; Deng, W.; Kan, Y.; Liang, T.; Wang, C.; Huang, F.; Peng, J.; Cao, Y.; Liu, F.; Russell, T. P.; Wu, H.; Peng, X., Multi-Length-Scale Morphologies Driven by Mixed Additives in Porphyrin-Based Organic Photovoltaics. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 4727-4733.
5. Li, L.; Huang, Y.; Peng, J.; Cao, Y.; Peng, X., Enhanced Performance of Solution-processed Solar Cells Based on Porphyrin Small Molecules with a Diketopyrrolopyrrole Acceptor Unit and a Pyridine Additive. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2144-2150.
6. Liang, T.; Xiao, L.; Gao, K.; Xu, W.; Peng, X.; Cao, Y., Modifying the Chemical Structure of a Porphyrin Small Molecule with Benzothiophene Groups for the Reproducible Fabrication of High Performance Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 7131-7138.
7. Gao, K.; Li, L.; Lai, T.; Xiao, L.; Huang, Y.; Huang, F.; Peng, J.; Cao, Y.; Liu, F.; Russell, T. P.; Janssen, R. A.; Peng, X., Deep Absorbing Porphyrin Small Molecule for High-performance Organic Solar Cells with Very Low Energy Losses. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7282-7285.
8. Cuesta, V.; Vartanian, M.; Cruz, P. d. l.; Singhal, R.; Sharma, G. D.; Langa, F., Comparative Study on the Photovoltaic Characteristics of A–D–A and D–A–D Molecules Based on Zn-porphyrin; a D–A–D Molecule with over 8.0% Efficiency. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 1057-1065.
9. Schmitt, J.; Heitz, V.; Sour, A.; Bolze, F.; Kessler, P.; Flamigni, L.; Ventura, B.; Bonnet, C. S.; Toth, E., A Theranostic Agent Combining a Two-Photon-Absorbing Photosensitizer for Photodynamic Therapy and a Gadolinium(III) Complex for MRI Detection. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2775-2786.

10. Schmitt, J.; Heitz, V.; Sour, A.; Bolze, F.; Ftouni, H.; Nicoud, J. F.; Flamigni, L.; Ventura, B., Diketopyrrolopyrrole-porphyrin conjugates with high two-photon absorption and singlet oxygen generation for two-photon photodynamic therapy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 169-173.
11. Nowak-Krol, A.; Grzybowski, M.; Romiszewski, J.; Drobizhev, M.; Wicks, G.; Chotkowski, M.; Rebane, A.; Gorecka, E.; Gryko, D. T., Strong Two-photon Absorption Enhancement in a Unique Bis-porphyrin Bearing a Diketopyrrolopyrrole Unit. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8368-8370.
12. Ponpipom, M. M.; Hanessian, S., A Method for the Selective Bromination of Primary Alcohol Groups. *Carbohydr. Res.* **1971**, *18*, 342-344.
13. Hanessian, S.; Ponpipom, M. M.; Lavallée, P., Procedures for the Direct Replacement of Primary Hydroxyl Groups on Carbohydrates by Halogen. *Carbohydr. Res.* **1972**, *24*, 45-56.
14. Souza, B. S.; Leopoldino, E. C.; Tondo, D. W.; Dupont, J.; Nome, F., Imidazolium-based Zwitterionic Surfactant: a New Amphiphilic Pd Nanoparticle Stabilizing Agent. *Langmuir* **2012**, *28*, 833-840.
15. Cheng, F.; Adronov, A., Noncovalent Functionalization and Solubilization of Carbon Nanotubes by Using a Conjugated Zn-porphyrin Polymer. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5053-5059.
16. Wang, X.; Brisard, G.; Fortin, D.; Karsenti, P.-L.; Harvey, P. D., Push–Pull Porphyrin-Containing Polymers: Materials Exhibiting Ultrafast Near-IR Photophysics. *Macromolecules* **2015**, *48*, 7024-7038.
17. Langlois, G.; Aly, S. M.; Gros, C. P.; Barbe, J.-M.; Harvey, P. D., Rational Synthetic Design of Well-defined Pt(bisethynyl)/Zn(porphyrin) Oligomers for Potential Applications in Photonics. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1302-1314.
18. Lamare, S.; Aly, S. M.; Fortin, D.; Harvey, P. D., Incorporation of Zinc(II) Porphyrins in Polyaniline in its Perigraniline Form Leading to Polymers with the Lowest Band Gap. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10942-10944.
19. Qin, H.; Li, L.; Guo, F.; Su, S.; Peng, J.; Cao, Y.; Peng, X., Solution-processed Bulk Heterojunction Solar Cells Based on a Porphyrin Small Molecule with 7% Power Conversion Efficiency. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1397-1401.
20. Suzuki, M.; Nakata, K.; Kuroda, R.; Kobayashi, T.; Tokunaga, E., Electrooptic Kerr Effect of Porphyrin H-aggregates in Polymer Films: Polymer Specific Spectral Blue Shift. *Chem. Phys.* **2016**, *469-470*, 88-96.
21. Verma, S.; Ghosh, H. N., Exciton Energy and Charge Transfer in Porphyrin Aggregate/Semiconductor (TiO₂) Composites. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1877-1884.

22. Maiti, N. C.; Mazumdar, S.; Periasamy, N., J- and H-Aggregates of Porphyrin-surfactant Complexes: Time-resolved Fluorescence and Other Spectroscopic Studies *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1528-1538.
23. Morisue, M.; Morita, T.; Kuroda, Y., Ligand-assisted J-type Aggregates of Zinc Porphyrin: Anticooperative Molecular Organization in Self-assembled Bolaamphiphile. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 3457-3463.
24. Biswas, S.; Ahn, H. Y.; Bondar, M. V.; Belfield, K. D., Two-photon Absorption Enhancement of Polymer-templated Porphyrin-based J-aggregates. *Langmuir* **2012**, *28*, 1515-1522.
25. Piet, J. J.; Taylor, P. N.; Wegewijs, B. R.; Anderson, H. L.; Osuka, A.; Warman, J. M., Photoexcitations of Covalently Bridged Zinc Porphyrin Oligomers: Frenkel versus Wannier-Mott Type Excitons. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 97-104.
26. Anderson, H. L., Building Molecular Wires from the Colours of Life: Conjugated Porphyrin Oligomers. *Chem. Commun.* **1999**, 2323-2330.
27. Lin, V. S.-Y.; Di Magno, S. G.; Therien, M. J., Highly Conjugated, Acetylenyl Bridged Porphyrins: New Models for Light-Harvesting Antenna Systems. *Science* **1994**, *264*, 1105-1111.
28. Lebedev, A. Y.; Filatov, M. A.; Cheprakov, A. V.; Vinogradov, S. A., Effects of structural deformations on optical properties of tetrabenzoporphyrins: free-bases and Pd complexes. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 7723-7733.
29. Punzi, A.; Maiorano, E.; Nicoletta, F.; Blasi, D.; Ardizzone, A.; Ventosa, N.; Ratera, I.; Veciana, J.; Farinola, G. M., 1,2,3-Triazole-Diketopyrrolopyrrole Derivatives with Tunable Solubility and Intermolecular Interactions. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 2617-2627.
30. Liu, J.; Sun, Y.; Moonsin, P.; Kuik, M.; Proctor, C. M.; Lin, J.; Hsu, B. B.; Promarak, V.; Heeger, A. J.; Nguyen, T. Q., Tri-diketopyrrolopyrrole Molecular Donor Materials for High-performance Solution-processed Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5898-5903.
31. Huo, L.; Hou, J.; Chen, H.-Y.; Zhang, S.; Jiang, Y.; Chen, T. L.; Yang, Y., Bandgap and Molecular Level Control of the Low-Bandgap Polymers Based on 3,6-Dithiophen-2-yl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione toward Highly Efficient Polymer Solar Cells. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6564-6571.
32. Zerdan, R. B.; Shewmon, N. T.; Zhu, Y.; Mudrick, J. P.; Chesney, K. J.; Xue, J. G.; Castellano, R. K., The Influence of Solubilizing Chain Stereochemistry on Small Molecule Photovoltaics. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 5993-6004.

33. Lei, T.; Wang, J.-Y.; Pei, J., Roles of Flexible Chains in Organic Semiconducting Materials. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 594-603.
34. Cabanetos, C.; El Labban, A.; Bartelt, J. A.; Douglas, J. D.; Mateker, W. R.; Frechet, J. M.; McGehee, M. D.; Beaujuge, P. M., Linear Side Chains in Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione Polymers Direct Self-assembly and Solar Cell Performance. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4656-4659.
35. Akkuratov, A. V.; Susarova, D. K.; Moskvina, Y. L.; Anokhin, D. V.; Chernyak, A. V.; Prudnov, F. A.; Novikov, D. V.; Babenko, S. D.; Troshin, P. A., A Strong Influence of the Positions of Solubilizing Alkyl Side Chains on Optoelectronic and Photovoltaic Properties of TTBTBTT-based Conjugated Polymers. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 1497-1506.
36. Wiosna-Salyga, G.; Gora, M.; Zagorska, M.; Toman, P.; Luszczynska, B.; Pflieger, J.; Glowacki, I.; Ulanski, J.; Mieczkowski, J.; Pron, A., Diketopyrrolopyrroles Disubstituted with Alkylated Thiophenes: Effect of the Donor Unit Size and Solubilizing Substituents on their Redox, Photo- and Electroluminescence Properties. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 59616-59629.
37. Glaser, C., Beiträge zur Kenntniss des Acetylnylbenzols. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422-424.
38. Evano, G.; Blanchard, N.; Toumi, M., Copper-mediated Coupling Reactions and Their Applications in Natural Product and Designed Biomolecules Synthesis. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3054-3131.
39. Chinchilla, R.; Najera, C., Recent Advances in Sonogashira Reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5084-5121.
40. Elangovan, A.; Wang, Y. H.; Ho, T. I., Sonogashira Coupling Reaction with Diminished Homocoupling. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1841-1844.
41. Shultz, D. A.; Gwaltney, K. L.; Lee, H., A Modified Procedure for Sonogashira Couplings: Synthesis and Characterization of a Bisporphyrin, 1,1-Bis[zinc(II) 5'-ethynyl-10',15',20'-trimesitylporphyrinyl]methylenecyclohexane. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4034-4038.
42. Thorand, S.; Krause, N., Improved Procedures for the Palladium-Catalyzed Coupling of Terminal Alkynes with Aryl Bromides (Sonogashira Coupling). *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8551-8553.
43. Scheidt, W. R.; Lee, Y. J., Recent Advances in the Stereochemistry of Metalloporphyrins. *Struct. Bond.* **1987**, *64*, 1-70.
44. Matthews, J. R.; Niu, W.; Tandia, A.; Wallace, A. L.; Hu, J.; Lee, W.-Y.; Giri, G.; Mannsfeld, S. C. B.; Xie, Y.; Cai, S.; Fong, H. H.; Bao, Z.; He, M., Scalable Synthesis of Fused

Thiophene-Diketopyrrolopyrrole Semiconducting Polymers Processed from Nonchlorinated Solvents into High Performance Thin Film Transistors. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 782-789.

45. Li, Y.; Sonar, P.; Singh, S. P.; Soh, M. S.; van Meurs, M.; Tan, J., Annealing-free High-mobility Diketopyrrolopyrrole-quaterthiophene Copolymer for Solution-processed Organic Thin Film Transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2198-2204.

46. Mori, H.; Suetsugu, M.; Nishinaga, S.; Chang, N.-h.; Nonobe, H.; Okuda, Y.; Nishihara, Y., Synthesis, Characterization, and Solar Cell and Transistor Applications of Phenanthro[1,2-b:8,7-b']dithiophene-Diketopyrrolopyrrole Semiconducting Polymers. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2015**, *53*, 709-718.

47. Dautel, O. J.; Wantz, G.; Almairac, R.; Flot, D.; Hirsch, L.; Lere-Porte, J. P.; Parneix, J. P.; Serein-Spirau, F.; Vignau, L.; Moreau, J. J., Nanostructuring of Phenylenevinylendiimide-bridged Silsesquioxane: from Electroluminescent molecular J-Aggregates to Photoresponsive Polymeric H-Aggregates. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4892-4901.

48. Shin, W.; Yasuda, T.; Watanabe, G.; Yang, Y. S.; Adachi, C., Self-Organizing Mesomorphic Diketopyrrolopyrrole Derivatives for Efficient Solution-Processed Organic Solar Cells. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2549-2556.

49. Spano, F. C., The Spectral Signatures of Frenkel Polarons on H- and J-Aggregates. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 429-439.

50. Würthner, F.; Kaiser, T. E.; R., S.-M. C., J-Aggregates: From Serendipitous Discovery to Supramolecular Engineering of Functional Dye Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376-3410.

51. Jackson, N. E.; Kohlstedt, K. L.; Savoie, B. M.; Olvera de la Cruz, M.; Schatz, G. C.; Chen, L. X.; Ratner, M. A., Conformational Order in Aggregates of Conjugated Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6254-6262.

52. Kasha, M., *In Spectroscopy of the Excited State*. Plenum Press: New York, **1975**.

53. Spano, F. C.; Silva, C., H- and J-Aggregate Behavior in Polymeric Semiconductors. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2014**, *65*, 477-500.

54. Dautel, O. J.; Wantz, G.; Almairac, R.; Flot, D.; Hirsch, L.; Lere-Porte, J. P.; Parneix, J. P.; Serein-Spirau, F.; Vignau, L.; Moreau, J. J., Nanostructuring of phenylenevinylendiimide-bridged silsesquioxane: from electroluminescent molecular J-aggregates to photoresponsive polymeric H-aggregates. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4892-4901.

55. Hoang, M. H.; Kim, Y.; Kim, M.; Kim, K. H.; Lee, T. W.; Nguyen, D. N.; Kim, S. J.; Lee, K.; Lee, S. J.; Choi, D. H., Unusually High-Performing Organic Field-effect Transistors Based on pi-Extended Semiconducting Porphyrins. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5363-5367.

56. Hiramoto, M.; Kitada, K.; Iketaki, K.; Kaji, T., Near Infrared Light Driven Organic *p-i-n* Solar Cells Incorporating Phthalocyanine J-Aggregate. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 023302/1-023302/3.
57. Kwon, S.; Kang, H.; Lee, J.-H.; Lee, J.; Hong, S.; Kim, H.; Lee, K., Effect of Processing Additives on Organic Photovoltaics: Recent Progress and Future Prospects. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *1601496*, 1-19.
58. Padinger, F.; Rittberger, R. S.; Sariciftci, N. S., Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 85-88.
59. Kawashima, E.; Fujii, M.; Yamashita, K., Thermal Effect on the Morphology and Performance of Organic Photovoltaics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 26456-26465.
60. Derue, L.; Dautel, O.; Tournebize, A.; Drees, M.; Pan, H.; Berthumeyrie, S.; Pavageau, B.; Cloutet, E.; Chambon, S.; Hirsch, L.; Rivaton, A.; Hudhomme, P.; Facchetti, A.; Wantz, G., Thermal Stabilisation of Polymer-fullerene Bulk Heterojunction Morphology for Efficient Photovoltaic Solar Cells. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5831-5838.
61. Rolczynski, B. S.; Szarko, J. M.; Son, H. J.; Yu, L.; Chen, L. X., Effects of Exciton Polarity in Charge-Transfer Polymer/PCBM Bulk Heterojunction Films. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1856-1863.
62. Winters, M. U.; Dahlstedt, E.; Blades, H. E.; Wilson, C. J.; Frampton, M. J.; Anderson, H. L.; Albinsson, B., Probing the Efficiency of Electron Transfer Through Porphyrin-based Molecular Wires. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4291-4297.
63. Goswami, S.; Winkel, R. W.; Alarousu, E.; Ghiviriga, I.; Mohammed, O. F.; Schanze, K. S., Photophysics of Organometallic Platinum(II) Derivatives of the Diketopyrrolopyrrole Chromophore. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 11735-11743.
64. Bucher, L.; Tanguy, L.; Fortin, D.; Desbois, N.; Harvey, P. D.; Sharma, G. D.; Gros, C. P., A Very Low Band Gap Diketopyrrolopyrrole-Porphyrin Conjugated Polymer. *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 625-630.

Conclusion Générale

Ces travaux de doctorat réunissaient plusieurs disciplines autour de la thématique centrale de la technologie photovoltaïque organique.

L'objectif était l'élaboration de nouveaux matériaux donneurs d'électrons, basés sur des chromophores de type porphyrine, BODIPY et DPP, pour les cellules à « bulk heterojunction ». Ces dernières représentent une catégorie de cellules solaires prometteuses, puisqu'elles atteignent actuellement la limite d'efficacité leur permettant d'être commercialisées. En effet, leur faible coût de production et leurs propriétés physiques et mécaniques originales (légèreté et flexibilité), les rendent compétitives face aux technologies photovoltaïques inorganiques, en dépit de leur performances plus modérées. Elles joueront probablement un rôle important sur le marché de l'énergie solaire dans un futur proche avec, en particulier, des applications spécifiques qui pourront leur être réservées.

Afin d'atteindre notre but, nous nous sommes appuyés sur un savoir-faire solide, acquis depuis des années dans le laboratoire du Pr. Claude Gros à l'Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne, quant à la synthèse des chromophores utilisés. La cotutelle de thèse a offert l'opportunité de coupler cela à la forte expertise dans le domaine de la Photophysique du laboratoire du Pr. Pierre Harvey à l'Université de Sherbrooke (Canada).

Le projet principal consistait à concevoir des polymères à base de BODIPY et de porphyrines. Nous avons alors développé, à travers la synthèse de plusieurs composés modèles servant de preuves de concept, une stratégie originale d'enrichissement en porphyrines de polymères [BODIPY–thiophène]. Ces nouveaux matériaux possèdent alors une absorption intense dans toute la zone du visible, leur permettant de récolter un maximum de photons sur le spectre solaire pour ainsi potentiellement augmenter le courant de court-circuit du dispositif photovoltaïque.

Nous avons démontré que l'extension « post-polymérisation » des BODIPY permettait de décaler l'absorption de celui-ci dans la région très favorable où le flux de photons est à son maximum. Une fois dans la couche active de la cellule solaire, cela va aussi permettre de rapprocher l'orbitale LUMO de notre polymère donneur de l'orbitale LUMO de l'accepteur

PCBM. Ainsi, en choisissant un accepteur adapté (le PC₇₁BM, par exemple), le transfert d'électron pourrait ainsi être efficace tout en optimisant la tension en circuit ouvert de la cellule solaire.

A l'aide de différentes méthodes de spectroscopie de fluorescence stationnaires et résolues dans le temps, nous avons pu caractériser et comprendre, en nous appuyant sur l'étude de composés modèles à des fins de comparaison, les processus photophysiques internes aux polymères obtenus. Nous avons ainsi mis en évidence des transferts d'énergie rapides se déroulant des porphyrines vers les BODIPY.

De plus, des expériences d'absorption transitoire femtosecondes se sont révélées être un outil efficace dans le but d'étudier les cinétiques associées aux excitons au sein de la couche active. Ainsi, en présence d'un accepteur PC₆₁BM, nous avons remarqué que l'extension des BODIPY selon notre stratégie de synthèse, permettait de prolonger la durée de vie de l'état de charges séparées, en comparaison des matériaux originels.

Des études similaires sont en cours afin de comprendre les mécanismes ultrarapides mis en jeu dans les polymères enrichis en porphyrines, une fois que le matériau est sous forme de film solide.

Nos laboratoires ont aussi réalisé les premiers essais pour concevoir des cellules solaires et caractériser les propriétés photovoltaïques des polymères élaborés. La méthode de fabrication est actuellement en cours d'optimisation.

Dans le futur, nous désirons étudier l'impact des transferts d'énergie intra- et intermoléculaires, ainsi que de leurs cinétiques, sur l'efficacité des dispositifs photovoltaïques fabriqués à partir de nos polymères. Nous pensons que cela permettra de démontrer l'utilité des stratégies d'enrichissement avec des unités complémentaires d'absorption de la lumière, ainsi que de l'utilisation contrôlée des processus de transferts d'énergie, au bénéfice des performances des cellules solaires à bulk heterojunction. Une étude concernant l'organisation et la morphologie des couches actives est aussi envisagée de façon à comprendre l'influence des différents motifs solubilisants sur les propriétés photophysiques des polymères à l'état solide.

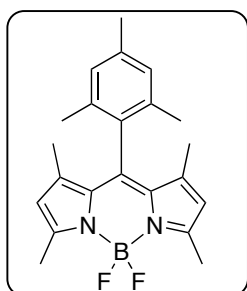
Le second projet consistait à élaborer un copolymère de type poly[porphyrine – DPP]. Ce sujet est né du constat de performances photovoltaïques remarquables rapportées dans la littérature pour des petites molécules non-polymériques basées sur ces deux chromophores. Nous voulions proposer une structure polymérique analogue à des fins de comparaison.

Le nouveau matériau développé a montré des propriétés d'absorption très intéressantes dues à la présence d'une bande intense attribuée à des phénomènes de transferts de charges internes. Nous avons aussi pu observer des interactions fortes entre les chaînes polymériques, à travers la présence d'agrégats en solution identifiés par des expériences de spectrophotométrie d'absorption et de GPC. Ceci constitue une différence majeure par rapport aux systèmes petites molécules décrits dans la littérature, qui ne présentent pas d'agrégation en solution. Des études complémentaires sont en cours afin de comprendre la nature des agrégats de types *J* ou *H*, ainsi que les conditions expérimentales permettant de favoriser la formation de l'un ou de l'autre. La rationalisation de ce phénomène pourrait nous permettre d'améliorer les performances des cellules solaires à l'aide des nouvelles propriétés d'absorption induites, mais aussi pour le contrôle de la morphologie de la couche active, ainsi que de la mobilité des charges

Le Pr. G. D. Sharma a mené des études préliminaires concernant les propriétés photovoltaïques du polymère comme donneur dans une cellule à bulk heterojunction. Il a ainsi mesuré des performances prometteuses pour ce type de composé (PCE = 6,44%), qui représentent actuellement un record parmi les polymères incorporant des porphyrines dans leur squelette conjugué. Une étude complète des propriétés photovoltaïques est actuellement menée au sein de cette même équipe.

Nous espérons que ces résultats pourront aider la communauté scientifique des OPV à orienter leur choix, selon le cas de figure, plutôt vers des matériaux de type petites molécules ou plutôt vers les polymères.

Partie Expérimentale

8-Mesityl-1,3,5,7-tetramethyl-BODIPY (1)
 $C_{22}H_{25}BF_2N_2$
Exact Mass: 366.2079 g.mol⁻¹Molecular Weight: 366.2628 g.mol⁻¹

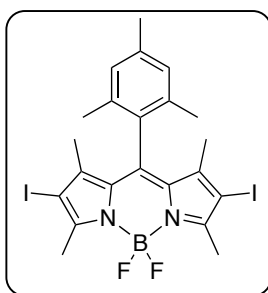
2,4-Dimethylpyrrole (3.50 mL, 33.84 mmol), mesitaldehyde (2.50 mL, 16.95 mmol) and degassed DCM (100 mL) were added to a two-necked round-bottom flask under argon. Then TFA (194 μ L, 2.54 mmol) was added dropwise to the solution and the mixture was stirred for 7 h at rt protected from direct light. *p*-Chloranil (4.98 g, 20.28 mmol) was added and the reaction was further stirred for 4 h. Triethylamine (22.76 mL, 169.50 mmol) was added in one portion and 30 min later boron trifluoride diethyl etherate 46.5% (31.08 mL, 253.50 mmol) was added dropwise. The reaction mixture was stirred for 3 h at rt then solvents were removed under vacuum and the residue was dissolved in DCM, washed with water, dried with MgSO₄ then evaporated under vacuum. The crude product was purified by SiO₂ column chromatography (hexanes/DCM 7:3) to yield 36% (2.24 g) of pure compound **1** as shiny orange powder.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 6.94 (s, 2H), 5.96 (s, 2H), 2.56 (s, 6H), 2.33 (s, 3H), 2.09 (s, 6H), 1.38 (s, 6H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 155.23 (Cq), 142.43 (Cq), 141.81 (Cq), 138.69 (Cq), 135.06 (CH), 131.26 (Cq), 130.77 (Cq), 129.12 (CH), 120.89 (Cq), 21.35 (CH₃), 19.64 (CH₃), 14.77 (CH₃), 13.53 (CH₃).

UV-vis (THF) λ_{max} ($\epsilon \times 10^3$ L.mol⁻¹.cm⁻¹): 501 (82.3), 475 (20.9).

ESI+ Infusion MS (*m/z*) for C₂₂H₂₅BF₂N₂: found [M+H]⁺ 367.2158, calcd. 367.2156.

2,6-Diiodo-8-mesityl-1,3,5,7-tetramethyl-BODIPY (2) $C_{22}H_{23}BF_2I_2N_2$ Exact Mass: 618.0012 g.mol⁻¹Molecular Weight: 618.0557 g.mol⁻¹

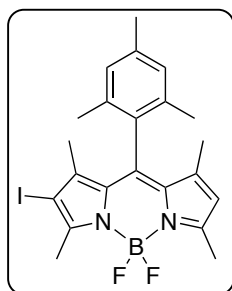
8-Mesityl-1,3,5,7-tetramethyl-BODIPY **1** (900 mg, 2.46 mmol) and *N*-iodosuccinimide (1.38 g, 6.15 mmol) and DCM (35 mL) were added to a round-bottom flask under nitrogen. The reaction mixture was stirred at rt for 2 h then washed with water, dried over MgSO₄ then evaporated under vacuum. The crude compound was purified by SiO₂ column chromatography (hexanes/chloroform 7:3) to yield 95% (1.44 g) of pure compound **2** as dark pink powder.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 6.98 (s, 2H), 2.65 (s, 6H), 2.36 (s, 3H), 2.06 (s, 6H), 1.40 (s, 6H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 157.81 (Cq), 156.54 (Cq), 153.50 (Cq), 144.72 (Cq), 141.84 (Cq), 139.41 (Cq), 134.94 (Cq), 130.98 (Cq), 129.44 (CH), 21.40 (CH₃), 19.67 (CH₃), 16.18 (CH₃), 15.93 (CH₃).

UV-vis (THF) λ_{max} (ε x 10³ L.mol⁻¹.cm⁻¹): 533 (71.9), 499 (26.7).

ESI+ Infusion MS (*m/z*) for C₂₂H₂₃BF₂I₂N₂: found [M+H]⁺ 619.0089, calcd. 619.0090.

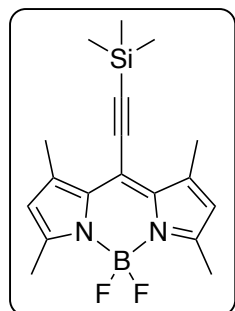
2-Iodo-8-mesityl-1,3,5,7-tetramethyl-BODIPY (3) $C_{22}H_{24}BF_2IN_2$ Exact Mass: 492.1040 g.mol⁻¹Molecular Weight: 492.1593 g.mol⁻¹

Compound **3** has been isolated during purification step as a side product from first attempts for BODIPY **2** synthesis.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 6.96 (s, 2H), 6.03 (s, 1H), 2.63 (s, 3H), 2.57 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.07 (s, 6H), 1.40 (s, 3H), 1.38 (s, 3H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 157.61 (Cq), 154.28 (Cq), 144.52 (Cq), 142.55 (Cq), 141.78 (Cq), 139.41 (Cq), 139.06 (Cq), 135.01 (Cq), 131.31 (Cq), 131.09 (Cq), 130.18 (Cq), 129.28 (CH), 122.06 (CH), 83.99 (Cq), 21.37 (CH₃), 19.65 (CH₃), 15.94 (CH₃), 15.60 (CH₃), 14.94 (CH₃), 13.77 (CH₃).

ESI-MS (*m/z*) for C₂₂H₂₄BF₂IN₂: found [M+H]⁺ 493.1090, calcd. 493.1124.

1,3,5,7-Tetramethyl-8-trimethylsilylethynyl-BODIPY (1') $C_{18}H_{23}BF_2I_2N_2Si$ Exact Mass: 344.1692 g.mol⁻¹Molecular Weight: 344.2878 g.mol⁻¹

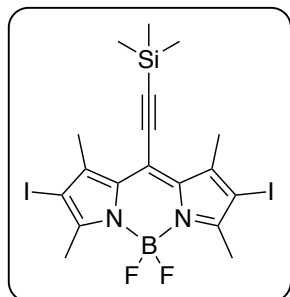
2,4-Dimethylpyrrole (2.16 mL, 20.98 mmol) and degassed DCM (45 mL) were introduced in a three-necked round-bottom flask under argon. The solution was cooled down with an acetone/liquid nitrogen bath until to reach -50 °C. 3-Triméthylsilyl-2-propynal (1.55 mL, 10.49 mmol) was added very slowly for 30 min. The reaction mixture was allowed to return to rt and consequently stirred for 3 h. *p*-Chloranil (2.58 g, 10.49 mmol) was added and the reaction was further stirred for 4 h. Triethylamine (14.13 mL, 104.90 mmol) was added in one portion and 30 min later boron trifluoride diethyl etherate 46.5% (41.49 mL, 157.35 mmol) was added dropwise. The reaction mixture was stirred for 3 h at rt then solvents were removed under vacuum and the residue was dissolved in DCM, washed with water, dried with MgSO₄ then evaporated under vacuum. The crude product was purified by SiO₂ column chromatography (petroleum ether/DCM 7:3) to yield 68% (2.46 g) of pure compound as shiny gold powder.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 6.06 (s, 2H), 2.52 (s, 6H), 2.45 (s, 6H), 0.29 (s, 9H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 154.54 (Cq), 142.37 (Cq), 133.19 (Cq), 120.89 (CH), 120.20 (Cq), 115.12 (Cq), 100.61 (Cq), 15.66 (CH₃), 14.74 (CH₃), -0.56 (CH₃).

UV-vis (THF) λ_{max} ($\epsilon \times 10^3$ L.mol⁻¹.cm⁻¹): 546 (71.8), 348 (18.4).

ESI+ Infusion MS (*m/z*) for C₁₈H₂₃BF₂I₂N₂Si: found [M+H]⁺ 345.1755, calcd. 345.1764.

2,6-Diiodo-1,3,5,7-tetramethyl-8-trimethylsilylethynyl-BODIPY (2')

$$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{BF}_2\text{I}_2\text{N}_2\text{Si}$$

 Exact Mass: 595.9624 g.mol⁻¹

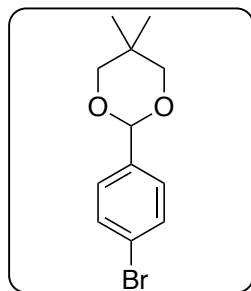
 Molecular Weight: 596.0807 g.mol⁻¹

1,3,5,7-Tetramethyl-8-trimethylsilylethynyl-BODIPY **1'** (216 mg, 0.63 mmol) and *N*-iodosuccinimide (562.69 mg, 2.51 mmol) and DCM (10 mL) were added to a round-bottom flask under nitrogen. The reactional mixture was stirred at rt for 3 h then washed with water, dried over MgSO₄ then evaporated under vacuum. The crude compound was purified by SiO₂ column chromatography (petroleum ether/DCM 8:2) to yield 93% (346.50 mg) of pure compound **2'** as dark violet powder.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 2.61 (s, 6H), 2.51 (s, 6H), 0.31 (s, 9H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 155.62 (Cq), 144.52 (Cq), 133.00 (Cq), 120.22 (Cq), 118.14 (Cq), 100.82 (Cq), 85.29 (Cq), 18.04 (CH₃), 16.11 (CH₃), 0.67 (CH₃).

ESI+ Infusion MS (*m/z*) for C₁₈H₂₃BF₂I₂N₂Si: found [M+Na]⁺ 618.9513, calcd. 618.9517.

2-(4'-Bromophenyl)-5,5-dimethyl-[1,3]-dioxane (4) $C_{12}H_{15}BrO_2$ Exact Mass: 270.0255 g.mol⁻¹Molecular Weight: 271.1540 g.mol⁻¹

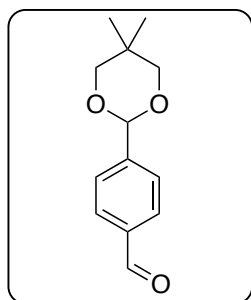
1

4-Bromobenzaldehyde (4.50 g, 24.34 mmol), 2,2-dimethyl-1,3-propanediol (3.85 g, 36.97 mmol) and *p*-toluenesulfonic acid (50.00 mg, 0.26 mmol) were introduced in a round-bottom flask equipped with a Dean-Stark apparatus. Dry toluene (80 mL) was added and the reaction mixture was refluxed for 6 h under N₂ bubbling. Solvent was removed under vacuum. The residue was dissolved in DCM (200 mL) and washed with aqueous NaHCO₃ saturated solution then with water in order to remove the remaining diol. The organic layer was dried over MgSO₄ then evaporated. The product was obtained as a white/grey solid in 100% yield (6.48 g).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 7.49 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2H), 7.39 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2H), 5.35 (s, 1H), 3.75 (d, ²*J* = 11.0 Hz, 2H), 3.65 (d, ²*J* = 11.0 Hz, 2H), 1.28 (s, 3H), 0.80 (s, 3H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 137.68 (Cq), 131.48 (CH), 128.05 (CH), 122.94 (Cq), 101.00 (CH), 77.71 (CH₂), 30.31 (Cq), 23.13 (CH₃), 21.96 (CH₃).

ESI+ Infusion MS (*m/z*) for C₁₂H₁₅BrO₂: found [M+Na]⁺ 293.0138, calcd. 293.0148.

4-(5',5'-Dimethyl-[1',3']dioxan-2'-yl)benzaldehyde (5)C₁₃H₁₆O₃Exact Mass: 220.1099 g.mol⁻¹Molecular Weight: 220.2680 g.mol⁻¹

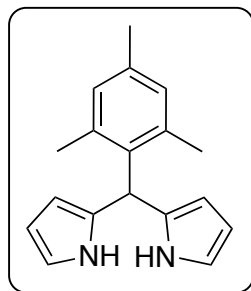
1

2-(4'-Bromophenyl)-5,5-dimethyl-[1,3]-dioxane **4** (10.00 g, 37.03 mmol) was introduced in a round-bottom flask under N₂ atmosphere. Distilled THF (200 mL) was added and the mixture was vigorously stirred. The solution was cooled with an acetone/liquid N₂ bath, and a solution of 1.6 M of *n*-butyllithium in hexane (27.77 mL, 44.44 mmol) was slowly added. The reaction mixture was kept at -94 °C for 15 min and dry DMF (17.10 mL, 222.18 mmol) was introduced dropwise. The reaction was allowed to cool to rt then stirred for 3 more hours. Water (60 mL) was slowly added to quench the reaction and the reaction solvent was removed under vacuum. The resulting oily residue was taken up in water for recrystallization to yield 96% (7.83 g) of pure compound as a white powder.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 10.03 (s, 1H), 7.89 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H), 7.69 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H), 5.45 (s, 1H), 3.78 (d, ³J = 3.7 Hz, 2H), 3.69 (d, ³J = 3.7 Hz, 2H), 1.29 (s, 3H), 0.82 (s, 3H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 192.09 (CHO), 144.66 (Cq), 136.71 (CH), 129.79 (CH), 127.00 (Cq), 100.78 (CH), 77.75 (CH₂), 30.36 (Cq), 23.09 (CH₃), 21.92 (CH₃).

ESI+ Infusion MS (*m/z*) for C₁₃H₁₆O₃: found [M+Na]⁺ 243.0982, calcd. 243.0992.

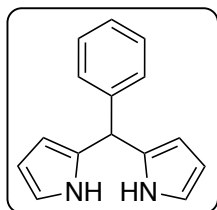
5-Mesityldipyrromethane (6) $C_{18}H_{20}N_2$ Exact Mass: 264.1626 g.mol⁻¹Molecular Weight: 264.3720 g.mol⁻¹

Freshly distilled pyrrole (300 mL) and mesitaldehyde (6.37 mL, 43.19 mmol) were introduced in a round-bottom flask. This solution was bubbled with N₂ for 30 min then TFA (496 μL, 6.48 mmol) was added and the reaction mixture was stirred at rt for 3 h. After the addition of NaOH (5.20 g, 130.11 mmol) in order to eliminate remaining acid, the reaction was stirred for one more hour. The mixture was quickly filtered through a plug of cotton wool then the excess of pyrrole was removed under vacuum. The residue was taken up in DCM then washed with water and dried over MgSO₄. The crude product was purified on SiO₂ column chromatography (DCM/heptane 7:3) to yield 58% (6.62 g) of yellow-white solid.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 7.95 (s, 2H), 6.90 (s, 2H), 6.68 (s, 2H), 6.21 (s, 2H), 6.04 (s, 2H), 5.95 (s, 1H), 2.30 (s, 3H), 2.09 (s, 6H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): (ppm) 137.71 (Cq), 136.69 (Cq), 134.66 (Cq), 131.35 (Cq), 130.45 (CH), 116.26 (CH), 108.76 (CH), 106.63 (CH), 38.45 (CH), 20.91 (CH₃), 20.66 (CH₃).

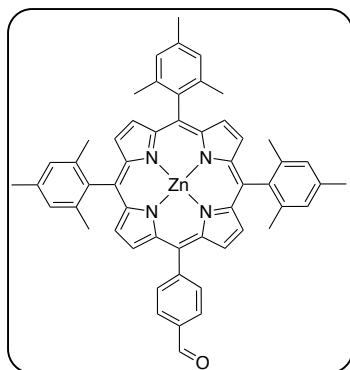
ESI+ Infusion MS (*m/z*) for C₁₈H₂₀N₂: found [M+Na]⁺ 287.1510, calcd. 287.1519.

5-Phenyldipyrromethane (6') $C_{15}H_{14}N_2$ Exact Mass: 222.1157 g.mol⁻¹Molecular Weight: 222.2910 g.mol⁻¹

Freshly distilled pyrrole (125.00 mL, 1.81 mol) and benzaldehyde (4.60 mL, 45.35 mmol) were introduced in a round-bottom flask. This solution was bubbled with N₂ for 30 min then TFA (520.30 μL, 6.80 mmol) was added and the reaction mixture was stirred at rt for 3 h. After the addition of NaOH (5.44 g, 136.05 mmol) in order to eliminate remaining acid, the reaction was stirred for one more hour. The mixture was quickly filtered through a plug of cotton wool then the excess of pyrrole was removed under vacuum. The residue was taken up in DCM then washed with water and dried over MgSO₄. The crude product was purified on SiO₂ column chromatography (DCM/hexanes 9:1) to yield 66% (6.65 g) of yellow-white solid.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 7.95 (s, 2H), 6.89 (d, 2H), 6.68 (d, 2H), 6.20 (s, 2H), 6.03 (s, 2H), 5.95 (s, 1H), 2.30 (s, 3H), 2.09 (s, 6H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): (ppm) 144.62 (Cq), 135.12 (Cq), 130.92 (CH), 129.35 (CH), 123.16 (CH), 122.10 (CH), 117.76 (CH), 106.63 (CH), 43.63 (CH)

5-(4'-Benzaldehyde)-10,15,20-trimesitylporphyrin Zn(II) (7) $C_{54}H_{46}N_4OZn$ Exact Mass: 830.2963 g.mol⁻¹Molecular Weight: 832.3690 g.mol⁻¹

4-(5',5'-Dimethyl-[1',3']dioxan-2'-yl)benzaldehyde **5** (1.79 g, 8.14 mmol), 5-mesityldipyrromethane **6** (4.28 g, 16.28 mmol), mesitaldehyde (1.20 mL, 8.14 mmol) and degassed CHCl₃ (2.2 L) were introduced in a round-bottom flask under inert atmosphere. The solution was stirred for 15 min at 0 °C then catalytic amount of boron trifluoride diethyl etherate 46.5% (320.00 μL, 1.22 mmol) was added dropwise and the mixture was stirred for 3 h at rt. *p*-Chloranil (2.99 g, 8.14 mmol) was added and the reaction was stirred for one more hour. The volume of reaction solvent was reduced under vacuum to 100 mL then washed with water and dried over MgSO₄ and evaporated. Insoluble materials and by-products were removed on a SiO₂ plug (DCM/hexanes 5:5 to pure DCM). The red/purple crude product was used without further purification and introduced in a round-bottom flask with DCM (30 mL) and a mixture H₂O/TFA 1:1 (30 mL). The mixture was vigorously stirred overnight at rt. The organic layer was washed with aqueous NaHCO₃ saturated solution and a large amount of water, dried over MgSO₄ and then concentrated to dryness. To the solid residue were added zinc acetate dihydrate (8.90 g, 40.70 mmol), sodium acetate (6.70 g, 81.40 mmol) and a mixture of MeOH/CHCl₃ 1:2 (240 mL). The reaction was heated to reflux for 4 h and the solvent was removed under vacuum. The crude product was taken up in DCM then washed with water, dried over MgSO₄ and evaporated. The product was purified by SiO₂ column chromatography (pure DCM) to yield 11% (741 mg) of purple powder.

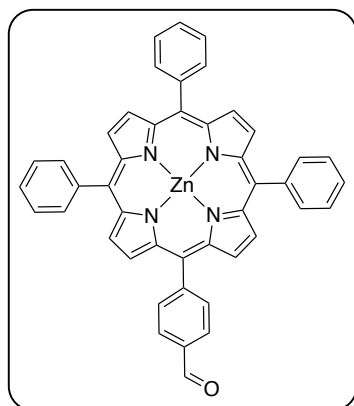
¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): (ppm) δ 10.37 (s, 1H), 8.66 (d, ³*J* = 4.6 Hz, 2H), 8.56 (d, ³*J* = 4.6 Hz, 2H), 8.53 (s, 4H), 8.40 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2H), 8.30 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2H), 7.31 (s, 6H), 2.57 (s, 9H), 1.78 (s, 18H).

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6): (ppm) δ 193.34 (CH), 149.08 (Cq), 149.03 (Cq), 148.84 (Cq), 148.41 (Cq), 139.03 (Cq) 138.94 (Cq), 138.40 (Cq), 138.36 (Cq), 136.87 (Cq), 136.85 (Cq), 135.07 (Cq), 135.04 (Cq), 134.89 (CH), 131.36 (CH), 130.60 (CH), 130.53 (CH), 130.30 (CH), 130.27 (CH), 127.63 (CH), 127.55 (CH), 117.93 (Cq), 117.86 (Cq), 117.73 (Cq), 21.68 (CH₃), 21.48 (CH₃), 21.02 (CH₃), 19.99 (CH₃).

UV-vis (THF) λ_{max} ($\epsilon \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 597 (7.1), 558 (23.7), 425 (603.9).

Φ_{F} (THF) = 4.1% (ZnTPP as reference).

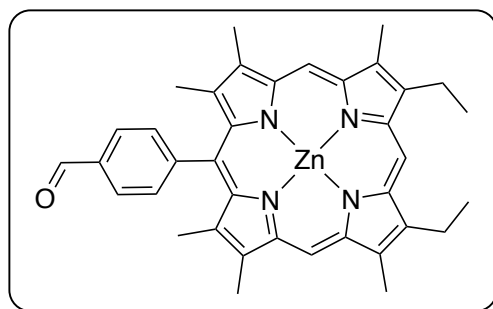
MALDI-TOF MS (m/z) for $\text{C}_{54}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{OZn}$: found $[\text{M}]^{+}$ 830.2972, calcd. 830.2963.

5-(4'-Benzaldehyde)-10,15,20-triphenylporphyrin Zn(II) (7') $C_{45}H_{28}N_4OZn$ Exact Mass: 704.1549 g.mol⁻¹Molecular Weight: 706.1260 g.mol⁻¹

4-(5',5'-Dimethyl-[1',3']dioxan-2'-yl)benzaldehyde **5** (1.93 g, 8.76 mmol), dipyrromethane **6'** (3.89 g, 17.51 mmol), benzaldehyde (890.0 μ L, 8.76 mmol) and degassed $CHCl_3$ (2.0 L) were introduced in a round-bottom flask under inert atmosphere. Then, a catalytic amount of TFA (100.5 μ L, 1.31 mmol) was added dropwise and the mixture was stirred for 12 h at rt. *p*-Chloranil (3.22 g, 13.13 mmol) was added and the reaction was stirred for one more hour. The volume of reaction solvent was reduced under vacuum to 100 mL then washed with water and dried over $MgSO_4$ and evaporated. Insoluble materials and by-products were removed on a SiO_2 plug (DCM/hexanes 5:5 to pure DCM). The red/purple crude product was used without further purification and introduced in a round-bottom flask with DCM (20 mL) and a mixture H_2O/TFA 1:1 (20 mL). The mixture was vigorously stirred for 22 h at rt. The organic layer was washed with aqueous $NaHCO_3$ saturated solution and a large amount of water, dried over $MgSO_4$ and then concentrated to dryness. To the solid residue were added zinc acetate dihydrate (0.63 g, 2.87 mmol), sodium acetate (0.56 g, 6.87 mmol) and a mixture of $MeOH/CHCl_3$ 1:2 (200 mL). The reaction was heated to reflux for 5 h and the solvent was removed under vacuum. The crude product was taken up in DCM then washed with water, dried over $MgSO_4$ and evaporated. The product was purified by SiO_2 column chromatography (pure DCM) to yield 3% (167 mg) of purple powder.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): (ppm) δ 10.39 (s, 1H), 8.98 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H), 8.96 (s, 4H), 8.88 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 2H), 8.41 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H), 8.29 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H), 8.22 (m, 6H), 7.77 (m, 9H).

ESI-MS (m/z) for $C_{45}H_{28}N_4OZn$: found $[M]^{+}$ 704.1562, calcd. 704.1549.

Porphyrin 7''
 $C_{37}H_{36}N_4OZn$

 Exact Mass: 616.2181 g.mol⁻¹

 Molecular Weight: 618.1020 g.mol⁻¹

a,c-Biladiene (300.0 g, 0.50 mmol) and 4-(5',5'-Dimethyl-[1',3']dioxan-2'-yl)benzaldehyde **5** (370.0 mg, 1.68 mmol) were introduced in a round-bottom flask under inert atmosphere. Then, degassed EtOH (30 mL) was added and the mixture was heated to reflux. A solution of APTS (662.0 mg, 3.49 mmol) in 4 mL EtOH was added extremely slowly for 18 h. The reaction was left refluxing for 54 more hours. The solvent was removed under vacuum and the residue was taken up in DCM then washed with NaHCO₃, water and dried over MgSO₄ and evaporated. Left starting material was removed on a SiO₂ plug (DCM/hexanes/MeOH 5:4.5:0.5). The red/purple crude product was used without further purification and introduced in a round-bottom flask with DCM (20 mL) and a mixture H₂O/TFA 1:1 (20 mL). The mixture was vigorously stirred for 14 h at rt. The organic layer was washed with aqueous NaHCO₃ saturated solution and a large amount of water, dried over MgSO₄ and then concentrated to dryness. To the solid residue were added zinc acetate dihydrate (545.0 mg, 2.49 mmol), sodium acetate (408.0 mg, 4.98 mmol) and a mixture of MeOH/CHCl₃ 1:2 (150 mL). The reaction was heated to reflux for 2 h and the solvent was removed under vacuum. The crude product was taken up in DCM then washed with water, dried over MgSO₄ and evaporated. The product was purified by SiO₂ column chromatography (pure CHCl₃) to yield 45% (137.0 mg) of purple powder.

¹H NMR (300 MHz, THF-*d*₈): (ppm) δ 10.35 (s, 1H), 10.13 (s, 2H), 10.04 (s, 1H), 8.26 (m, 4H), 4.11 (q, ³J = 7.6 Hz, 4H), 3.62 (s, 6H), 3.50 (s, 6H), 2.42 (s, 6H), 1.87 (t, 6H).

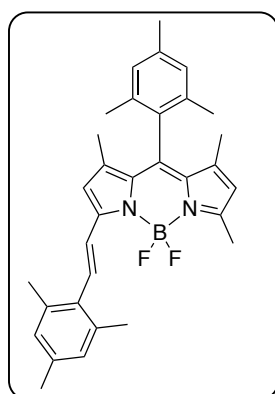
UV-vis (THF) λ_{max} (ε x 10³ L.mol⁻¹.cm⁻¹): 576 (12.6), 539 (16.9), 411 (269.3).

ESI- MS (*m/z*) for C₃₇H₃₆N₄OZn: found [M+H]⁺ 617.2260, calcd. 617.2253.

8-Mesityl-1,7-dimethyl-5-methyl-3-mesitylstyryl-BODIPY (8) et **8-mesityl-1,7-dimethyl-3,5-di(mesitylstyryl)BODIPY (9)**

8-Mesityl-1,3,5,7-tetramethyl-BODIPY **1** (223.5 mg, 0.61 mmol), mesitaldehyde (180.0 μL , 1.22 mmol), dry toluene (10 mL), piperidine (241.0 μL , 2.44 mmol) and recrystallized *p*-toluenesulfonic acid (1 crystal) were introduced in an evaporating flask. The mixture was heated up to 85 °C at 300 mbar on a rotary evaporator for 30 min until solvent was almost completely removed. Then, dry toluene (10 mL) and piperidine (241.0 μL , 2.44 mmol) were added to the flask again and the reaction was heated under the same conditions than said before: this last step was repeated 4 more times. The reaction was monitored by TLC and stopped when BODIPY **1** starting material was totally consumed and compounds of interest, both mono- and di-styryl, were visible. The crude products were taken up in DCM then washed with water, dried over MgSO_4 and evaporated. The compounds were purified by SiO_2 column chromatography (CHCl_3 /hexanes 8:2) and isolated with an overall yield of 48%.

- **8-Mesityl-1,7-dimethyl-5-methyl-3-mesitylstyryl-BODIPY (8)**

 $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{BF}_2\text{N}_2$ Exact Mass: 496.2861 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Molecular Weight: 496.4528 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

The compound **8** was obtained (40 mg, 13% yield) as pink/purple shiny powder.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): (ppm) δ 7.32 (s, 1H), 7.30 (s, 1H), 6.96 (s, 2H), 6.90 (s, 2H), 5.98 (s, 1H), 2.56 (s, 3H), 2.41 (s, 6H), 2.35 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 2.12 (s, 6H), 1.45 (s, 3H), 1.40 (s, 3H).

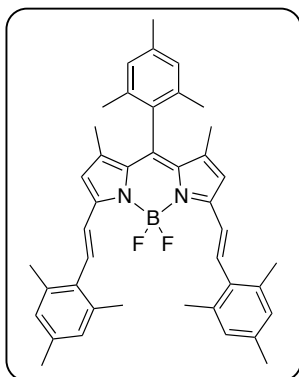
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): (ppm) δ 155.42 (Cq), 152.73 (Cq), 142.26 (Cq), 141.74 (Cq), 140.71 (Cq), 138.74 (Cq), 137.41 (Cq), 136.86 (Cq), 135.27 (CH), 134.11 (Cq), 133.12 (Cq),

131.82 (Cq), 131.36 (Cq), 131.13 (Cq), 129.23 (CH), 129.11 (CH), 124.66 (CH), 121.06 (CH), 116.67 (CH), 21.41 (CH₃), 21.36 (CH₃), 21.20 (CH₃), 19.73 (CH₃), 14.89 (CH₃), 13.76 (CH₃), 13.60 (CH₃).

UV-vis (THF) λ_{\max} ($\epsilon \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$): 553 (83.7).

ESI+ Infusion MS (m/z) for C₃₂H₃₅BF₂N₂: found [M+H]⁺ 497.2936, calcd. 497.2938.

- 8-Mesityl-1,7-dimethyl-3,5-di(mesitylstyryl)BODIPY (**9**)



C₄₂H₄₅BF₂N₂

Exact Mass: 626.3646 g.mol⁻¹

Molecular Weight: 626.6428 g.mol⁻¹

The compound **9** was obtained (135 mg, 35% yield) as blue/purple shiny powder.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 7.33 (s, 4H), 6.97 (s, 2H), 6.91 (s, 4H), 6.63 (s, 2H), 2.41 (s, 12H), 2.35 (s, 3H), 2.29 (s, 6H), 2.14 (s, 6H), 1.47 (s, 6H).

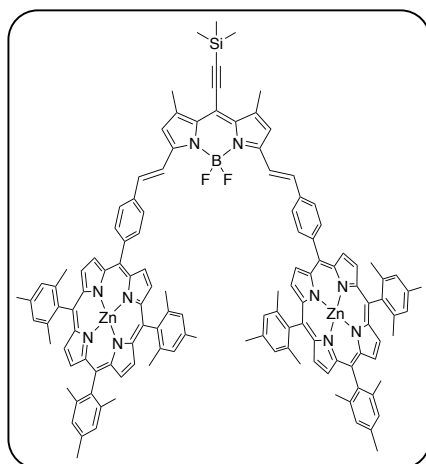
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 152.72 (Cq), 141.54 (Cq), 139.39 (Cq), 138.77 (Cq), 137.47 (CH), 136.97 (CH), 135.49 (CH), 134.05 (Cq), 133.14 (CH), 132.26 (Cq), 131.44 (Cq), 129.30 (CH), 129.09 (CH), 124.78 (Cq), 116.84 (Cq), 21.42 (CH₃), 21.38 (CH₃), 21.21 (CH₃), 19.82 (CH₃), 13.82 (CH₃).

UV-vis (THF) λ_{\max} ($\epsilon \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$): 606 (88.2).

Φ_F (THF) > 99% (Nile Blue as reference).

MALDI-TOF MS (m/z) for C₄₂H₄₅BF₂N₂: found [M]⁺⁺ 626.3659, calcd. 626.3646.

Antenne A



$$\text{C}_{126}\text{H}_{111}\text{BF}_2\text{N}_{10}\text{SiZn}_2$$

 Exact Mass: 1968.7419 g.mol⁻¹

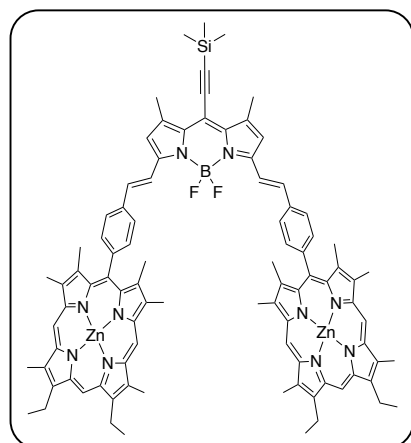
 Molecular Weight: 1972.9958 g.mol⁻¹

1,3,5,7-Tetramethyl-8-trimethylsilylethynyl-BODIPY **1'** (50.0 mg, 0.15 mmol), porphyrin **7** (254.0 mg, 0.31 mmol), dry toluene (15 mL), piperidine (229.3 μL , 2.32 mmol) and recrystallized *p*-toluenesulfonic acid (1 crystal) were introduced in an evaporating flask. The mixture was heated up to 85 °C at 300 mbar on a rotary evaporator for 30 min until solvent was almost completely removed. Then, dry toluene (15 mL) and piperidine (229.3 μL , 2.32 mmol) were added to the flask again and the reaction was heated under the same conditions than said before: this last step was repeated seven more times. The reaction was monitored by TLC and stopped when BODIPY starting material was totally consumed. The crude product was taken up in CHCl_3 then washed with water, dried over MgSO_4 and evaporated. The compound was purified by SiO_2 column chromatography (heptane/ CHCl_3 2:8) and isolated as dark green powder with a yield of 8% (24 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl_3): (ppm) δ 8.85 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 4H), 8.69 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 4H), 8.64 (m, 8H), 8.20 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 4H), 8.05 (d, $^3J = 16.4$ Hz, 2H), 8.00 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 4H), 7.64 (d, $^3J = 16.2$ Hz, 2H), 7.22 (s, 4H), 7.19 (s, 8H), 6.94 (s, 2H), 2.65 (s, 6H), 2.59 (s, 6H), 2.56 (s, 12H), 1.79 (s, 12H), 1.75 (s, 24H), 0.38 (s, 9H).

MALDI-TOF MS (*m/z*) for $\text{C}_{126}\text{H}_{111}\text{BF}_2\text{N}_{10}\text{SiZn}_2$: found $[\text{M}]^{+}$ 1968.7544, calcd. 1968.7419.

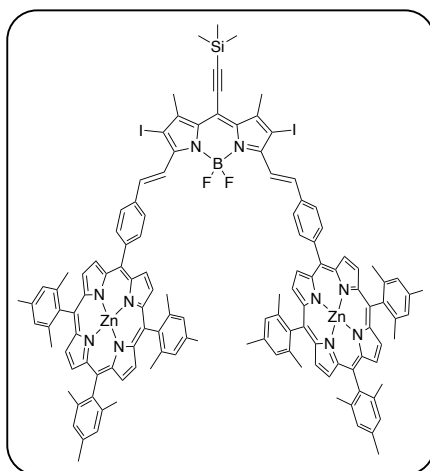
Antenne B


$$\text{C}_{92}\text{H}_{91}\text{BF}_2\text{N}_{10}\text{SiZn}_2$$
Exact Mass: 1540.5779 g.mol⁻¹Molecular Weight: 1544.4618 g.mol⁻¹

1,3,5,7-Tetramethyl-8-trimethylsilylethynyl-BODIPY **1'** (30.0 mg, 0.09 mmol), porphyrin **7''** (113.0 mg, 0.18 mmol), dry toluene (10 mL), piperidine (137.6 μL , 1.39 mmol) and recrystallized *p*-toluenesulfonic acid (1 crystal) were introduced in an evaporating flask. The mixture was heated up to 85 °C at 300 mbar on a rotary evaporator for 30 min until solvent was almost completely removed. Then, dry toluene (10 mL) and piperidine (137.6 μL , 1.39 mmol) were added to the flask again and the reaction was heated under the same conditions than said before: this last step was repeated six more times. The reaction was monitored by TLC and stopped when BODIPY starting material was totally consumed. The crude product was taken up in CHCl₃ then washed with water, dried over MgSO₄ and evaporated. The compound was purified by SiO₂ column chromatography (pure DCM) and isolated as dark green/blue powder with a yield of 28% (37 mg).

MALDI-TOF MS (*m/z*) for C₉₂H₉₁BF₂N₁₀SiZn₂: found [M]⁺ 1540.5841, calcd. 1540.5779.

Antenne C

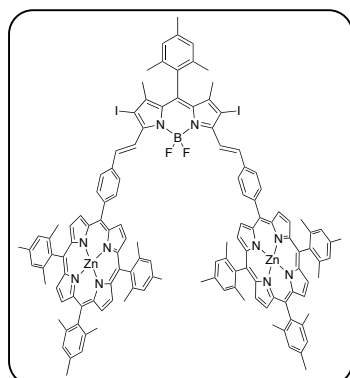
 $C_{126}H_{109}BF_2I_2N_{10}SiZn_2$ Exact Mass: 2220.5352 g.mol⁻¹Molecular Weight: 2224.7887 g.mol⁻¹

Diiodo-BODIPY **2'** (53.0 mg, 0.09 mmol), porphyrin **7** (155.0 mg, 0.19 mmol), dry toluene (5 mL), piperidine (35.0 μ L, 0.36 mmol) and recrystallized *p*-toluenesulfonic acid (1 crystal) were introduced in an evaporating flask. The mixture was heated up to 85 °C at 300 mbar on a rotary evaporator for 30 min until solvent was almost completely removed. Then, dry toluene (5 mL) and piperidine (35.0 μ L, 0.36 mmol) were added to the flask again and the reaction was heated under the same conditions than said before: this last step was repeated two more times. The reaction was monitored by TLC and stopped when BODIPY starting material was totally consumed. The crude product was taken up in CHCl₃ then washed with water, dried over MgSO₄ and evaporated. The compound was purified by SiO₂ column chromatography (heptane/CHCl₃ 2:8) and isolated as dark green powder with a yield of 11% (21 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 8.83 (d, ³*J* = 4.5 Hz, 4H), 8.65 (d, ³*J* = 4.5 Hz, 4H), 8.63 (d, ³*J* = 4.4 Hz, 4H), 8.60 (m, 6H), 8.21 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 4H), 8.04 (m, 6H), 7.22 (s, 4H), 7.13 (s, 8H), 2.73 (s, 6H), 2.59 (s, 6H), 2.50 (s, 12H), 1.78 (s, 12H), 1.69 (s, 24H), 0.40 (s, 9H).

MALDI-TOF MS (*m/z*) for C₁₂₆H₁₀₉BF₂I₂N₁₀SiZn₂: found [M]⁺⁺ 2220.5428, calcd. 2220.5352.

2,6-Diiodo-8-mesityl-3,5-di(5''-(*p*-phenyl)-10''',15''',20''')-trimesityl porphyrin Zn(II))-1,7-tetramethylBODIPY (10)



$C_{130}H_{111}BF_2I_2N_{10}Zn_2$

Exact Mass: 2242.5727 $g \cdot mol^{-1}$

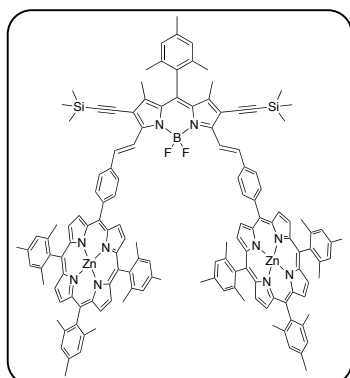
Molecular Weight: 2246.7637 $g \cdot mol^{-1}$

2,6-Diiodo-8-mesityl-1,3,5,7-tetramethylBODIPY **2** (37.2 mg, 0.06 mmol), porphyrin **7** (100.0 mg, 0.12 mmol), dry toluene (10 mL), piperidine (24.0 μL , 0.24 mmol) and recrystallized *p*-toluenesulfonic acid (1 crystal) were introduced in an evaporating flask. The mixture was heated up to 85 °C at 300 mbar on a rotary evaporator for 30 min until solvent was almost completely removed. Then, dry toluene (10 mL) and piperidine (24.0 μL , 0.24 mmol) were added to the flask again and the reaction was heated under the same conditions than said before: this last step was repeated four more times. The reaction was monitored by TLC and stopped when BODIPY starting material was totally consumed. The crude product was taken up in $CHCl_3$ then washed with water, dried over $MgSO_4$ and evaporated. The compound was purified by SiO_2 column chromatography (heptane/ $CHCl_3$ 1:9) and isolated as dark green powder with a yield of 54% (72 mg).

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): (ppm) δ 8.85 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 4H), 8.65 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 4H), 8.63 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 4H), 8.60 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 4H), 8.55 (d, $^3J = 16.7$ Hz, 2H), 8.21 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 4H), 8.09 (d, $^3J = 16.4$ Hz, 2H), 8.04 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 4H), 7.22 (s, 4H), 7.13 (s, 8H), 7.08 (s, 2H), 2.59 (s, 6H), 2.50 (s, 12H), 2.44 (s, 3H), 2.22 (s, 6H), 1.78 (s, 12H), 1.70 (s, 24H), 1.60 (s, 6H).

MALDI-TOF MS (m/z) for $C_{130}H_{111}BF_2I_2N_{10}Zn_2$: found $[M]^+$ 2242.5693, calcd. 2242.5727.

8-Mesityl-3,5-di(5''-(*p*-phenyl)-10'',15'',20''-trimesityl porphyrin Zn(II))-1,7-tetramethyl-2,6-di[(trimethylsilyl)ethynyl]BODIPY (11)



$C_{140}H_{129}BF_2N_{10}Si_2Zn_2$

Exact Mass: 2182.8584 g.mol⁻¹

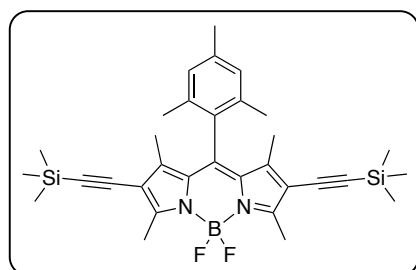
Molecular Weight: 2187.3788 g.mol⁻¹

Compound **10** (30.0 mg, 13.36 μ mol) and copper(I) iodide (1.5 mg, 7.79 μ mol) were introduced in a round-bottom flask. After 3 cycles of vacuum/argon, tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (4.5 mg, 3.96 μ mol), dry THF (5 mL) and distilled triethylamine (5 mL) were added. The mixture was heated to 50 °C then ethynyltrimethylsilane (11.4 μ L, 0.08 mmol) was added in one portion. The reaction was kept stirring for 3 h then the solvent was removed under vacuum. The residue was taken up in CHCl₃, washed with water and dried over MgSO₄. The crude product was purified on SiO₂ plug (neat CHCl₃) then by gel permeation chromatography with BioBeads[®] S-X3 (neat CHCl₃) to yield 85% (24 mg) of pure compound as dark green powder.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 8.87 (d, ³*J* = 4.6 Hz, 4H), 8.80 (d, ³*J* = 16.4 Hz, 2H), 8.68 (d, ³*J* = 4.6 Hz, 4H), 8.63 (m, 8H), 8.22 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 4H), 8.17 (d, ³*J* = 16.4 Hz, 2H), 8.02 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 4H), 7.23 (s, 4H), 7.17 (s, 8H), 7.07 (s, 2H), 2.60 (s, 6H), 2.55 (s, 12H), 2.43 (s, 3H), 2.22 (s, 6H), 1.79 (s, 12H), 1.74 (m, 24H), 1.66 (s, 6H), 0.37 (m, 18H).

UV-vis (THF) λ_{max} ($\epsilon \times 10^3$ L.mol⁻¹.cm⁻¹): 670 (62.1), 599 (32.3), 558 (34.7), 425 (619.6).

MALDI-TOF MS (*m/z*) for C₁₄₀H₁₂₉BF₂N₁₀Si₂Zn₂: found [M]⁺ 2282.8603, calcd. 2182.8584.

8-Mesityl-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-di[(trimethylsilyl)ethynyl]-BODIPY (12)
 $C_{32}H_{41}BF_2N_2Si_2$
Exact Mass: 558.2870 g.mol⁻¹Molecular Weight: 558.6708 g.mol⁻¹

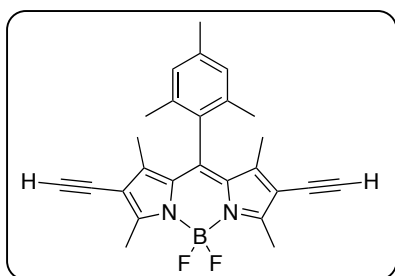
2,6-Diiodo-8-mesityl-1,3,5,7-tetramethyl-BODIPY **2** (250 mg, 0.41 mmol) and copper(I) iodide (46.2 mg, 0.24 mmol) were introduced in a round-bottom flask. After 3 cycles of vacuum/argon, tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (140.3 mg, 0.12 mmol), dry THF (35 mL) and distilled triethylamine (35 mL) were added. The mixture was heated to 50 °C then ethynyltrimethylsilane (345 μ L, 2.43 mmol) was added in one portion. The reaction was kept stirring for 5 h then the solvent was removed under vacuum. The residue was taken up in DCM, washed with water and dried over MgSO₄. The crude product was purified by SiO₂ column chromatography (DCM/petroleum ether 6:4) to yield 94% (213 mg) of pure compound as green/pink powder.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 6.96 (s, 2H), 2.64 (s, 6H), 2.34 (s, 3H), 2.04 (s, 6H), 1.47 (s, 6H), 0.21 (s, 18H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 158.66 (Cq), 144.31 (Cq), 143.14 (Cq), 139.21 (Cq), 135.07 (Cq), 134.88 (Cq), 130.67 (Cq), 130.37 (Cq), 129.30 (CH), 101.78 (Cq), 97.37 (Cq), 21.36 (CH₃), 19.55 (CH₃), 13.73 (CH₃), 12.52 (CH₃), 0.24 (CH₃).

UV-vis (THF) λ_{max} ($\epsilon \times 10^3$ L.mol⁻¹.cm⁻¹): 554 (96.5), 515 (35.4).

MALDI-TOF MS (m/z) for C₃₂H₄₁BF₂N₂Si₂: found [M]⁺⁺ 558.2898, calcd. 558.2870.

2,6-Diethynyl-8-mesityl-1,3,5,7-tetramethyl-BODIPY (13) $C_{26}H_{25}BF_2N_2$ Exact Mass: 414.2078 g.mol⁻¹Molecular Weight: 414.3068 g.mol⁻¹

8-Mesityl-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-di[(trimethylsilyl)ethynyl]-BODIPY **12** (300 mg, 0.54 mmol) and DCM (300 mL) were added to a round-bottom. The mixture was stirred for 15 min then 1 M tetrabutylammonium fluoride in THF (1.13 mL, 1.13 mmol) was added dropwise at 0 °C. The reaction was left stirring for 15 more min at this temperature and a 10% hydrochloric acid solution (50 mL) was added. This mixture was washed with a saturated NaHCO₃ solution then water, dried over MgSO₄ then evaporated under vacuum. The crude compound was purified by SiO₂ column chromatography (hexanes/DCM 7:3) to yield 82% (184 mg) of pure compound as orange/pink powder.

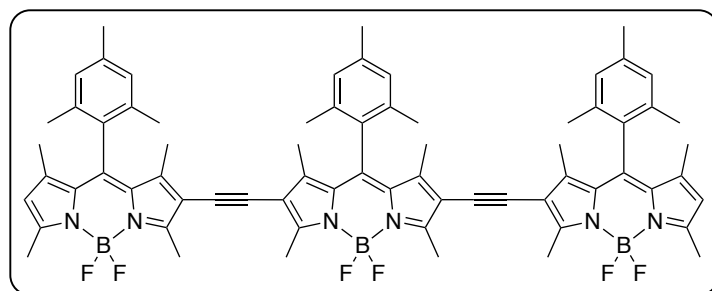
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 6.97 (s, 2H), 3.32 (s, 2H), 2.65 (s, 6H), 2.35 (s, 3H), 2.06 (s, 6H), 1.48 (s, 6H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 158.75 (Cq), 144.89 (Cq), 143.60 (Cq), 139.33 (Cq), 134.84 (Cq), 130.52 (Cq), 130.30 (Cq), 129.40 (CH), 114.87 (Cq), 84.18 (Cq), 76.16 (CH_{alkyne}), 21.38 (CH₃), 19.59 (CH₃), 13.67 (CH₃), 12.37 (CH₃).

UV-vis (THF) λ_{max} ($\epsilon \times 10^3$ L.mol⁻¹.cm⁻¹): 541 (81.2), 509 (26.7).

MALDI-TOF MS (m/z) for C₂₆H₂₅BF₂N₂: found [M]⁺ 414.2097, calcd. 414.2078.

2,6-Di(2'-ethynyl-8'-mesityl-1',3',5',7'-tetramethylBODIPY)-8-mesityl-1',3',5',7'-tetramethylBODIPY (14)



$C_{70}H_{71}B_3F_6N_6$

Exact Mass: 1142.5947 $g \cdot mol^{-1}$

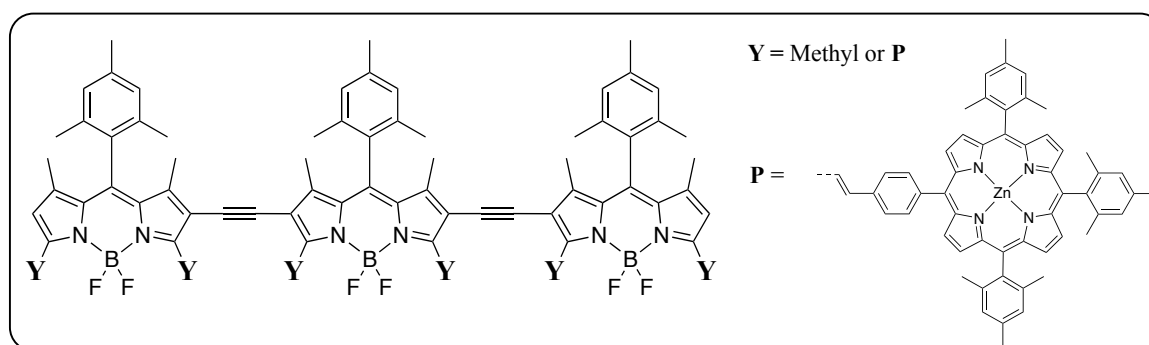
Molecular Weight: 1142.8004

2-Iodo-8-mesityl-1,3,5,7-tetramethylBODIPY **3** (33.0 mg, 0.07 mmol) and copper(I) iodide (6.5 mg, 0.03 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (12.0 mg, 0.01 mmol) were introduced in a round-bottom flask under argon atmosphere. After 3 cycles of vacuum/argon, distilled THF (7 mL) and triethylamine (94.0 μL , 0.68 mmol) were added and the mixture was heated to 50 $^{\circ}C$. Then a solution of 2,6-diethynyl-8-mesityl-1,3,5,7-tetramethyl-BODIPY **13** (14.0 mg, 0.03 mmol) in THF (5 mL) was added dropwise. The reaction was stirred for 3 h then the solvent was removed under vacuum. The residue was taken up in $CHCl_3$, washed with water and dried over $MgSO_4$. The crude product was subsequently purified with a silica plug (heptane/ $CHCl_3$ 3:7) and by gel permeation chromatography with BioBeads[®] S-X3 (neat $CHCl_3$) to yield 26% (10 mg) of the desired compound as dark blue solid film.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): (ppm) δ 6.95 (s, 6H), 6.01 (s, 2H), 2.65 (s, 6H), 2.64 (s, 6H), 2.57 (s, 6H), 2.33 (s, 9H), 2.08 (s, 18H), 1.49 (s, 6H), 1.47 (s, 6H), 1.40 (s, 6H).

MALDI-TOF MS (m/z) for $C_{70}H_{71}B_3F_6N_6$: found $[M]^+$ 1142.5975, calcd. 1142.5947.

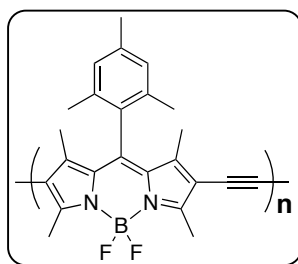
Tri(ethynyl-BODIPY/porphyrin) (15)



Compound **14** (5.6 mg, 4.90 μmol), porphyrin **7** (24.4 mg, 29.40 μmol), dry toluene (5 mL), piperidine (7.8 μL , 78.40 μmol) and recrystallized *p*-toluenesulfonic acid (1 crystal) were introduced in an evaporating flask. The mixture was heated up to 85 °C at 300 mbar on a rotary evaporator for 30 min until solvent was almost completely removed. Then, dry toluene (5 mL) and piperidine (7.8 μL , 78.40 μmol) were added to the flask again and the reaction was heated under the same conditions than said before: this last step was repeated five more times. The reaction was monitored by TLC and stopped when starting material was totally consumed. The crude product was taken up in CHCl_3 then washed with water, dried over MgSO_4 and evaporated. The compound was purified by SiO_2 column chromatography (heptane/ CHCl_3 2:8) then by gel permeation chromatography with BioBeads[®] S-X3 then S-X1 (neat CHCl_3) to yield 7 mg of dark green powder.

UV-vis (THF) λ_{max} : 720, 662, 599, 558, 424.

MALDI-TOF MS (m/z) for : $\text{C}_{124}\text{H}_{115}\text{B}_3\text{F}_6\text{N}_{10}\text{Zn}$: found $[\text{M}]^{++}$ 1954.8843, calcd. 1954.8819; $\text{C}_{178}\text{H}_{159}\text{B}_3\text{F}_6\text{N}_{14}\text{Zn}_2$: found $[\text{M}]^{++}$ 2767.1826, calcd. 2767.1687; $\text{C}_{232}\text{H}_{203}\text{B}_3\text{F}_6\text{N}_{18}\text{Zn}_3$: found $[\text{M}]^{++}$ 3579.4384, calcd. 3579.4553.

Poly(ethynyl-BODIPY) (P1)

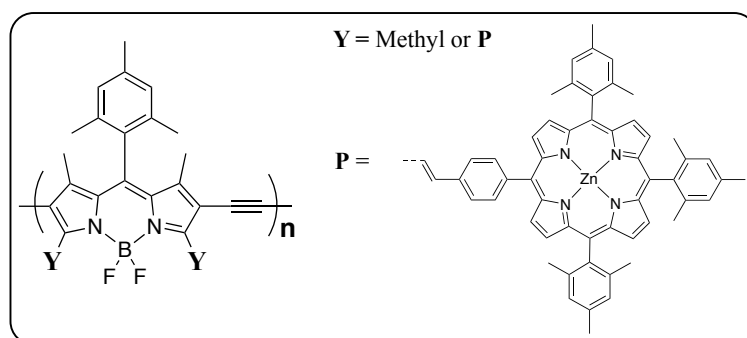
2,6-Diiodo-8-mesityl-1,3,5,7-tetramethyl-BODIPY **2** (30.00 mg, 0.05 mmol) and copper(I) iodide (5.30 mg, 0.03 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (16.60 mg, 0.01 mmol) were introduced in a round-bottom flask under argon atmosphere. After 3 cycles of vacuum/argon, distilled THF (10 mL) and triethylamine (133 μL) were added and the mixture was heated to 60 $^{\circ}\text{C}$. Then a solution of 2,6-diethynyl-8-mesityl-1,3,5,7-tetramethyl-BODIPY **13** (20 mg, 0.05 mmol) in THF (10 mL) was added dropwise. The reaction was stirred overnight then the solvent was removed under vacuum. The residue was taken up in CHCl_3 and passed through a Celite[®] plug with CHCl_3 as solvent to remove insoluble material, then purified by gel permeation chromatography with BioBeads[®] S-X3 then S-X1 (pure CHCl_3) to yield 93% of a dark blue polymer (17 mg).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): (ppm) δ 6.96 (s, 2H), 2.65 (s, 6H), 2.33 (s, 3H), 2.07 (s, 6H), 1.48 (s, 6H).

UV-vis (THF) λ_{max} ($\epsilon \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 671 (33.0), 419 (5.4).

Φ_{F} (THF) = 46.9% (Nile Blue as reference).

GPC (THF, polystyrene standard): $M_n = 7.0 \text{ kDa}$; $M_w = 12.9 \text{ kDa}$; PDI: 1.9.

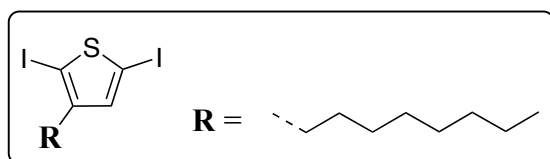
Poly(ethynyl-BODIPY/porphyrin) (P2)

P1 (10.0 mg, 0.03 mmol), porphyrin **7** (42.7 mg, 0.05 mmol), dry toluene (5 mL), piperidine (10.1 μL , 0.10 mmol) and recrystallized *p*-toluenesulfonic acid (1 crystal) were introduced in an evaporating flask. The mixture was heated up to 85 °C at 300 mbar on a rotary evaporator for 30 min then the solvent was completely removed. Then, dry toluene (5 mL) and piperidine (10.1 μL , 0.10 mmol) were added to the flask again and the reaction was heated under the same conditions than said before: this last step was repeated 5 more times until no more change was visible by TLC monitoring. The residue was taken up in CHCl_3 , the crude product was passed through a Celite[®] plug with CHCl_3 as solvent to remove insoluble material, then purified by gel permeation chromatography with BioBeads[®] S-X3 then S-X1 (pure CHCl_3) to finally yield polymer (6.4 mg) as dark green solid film.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): (ppm) δ 8.92-8.53 (m, CH _{β} -porphyrin, CH_{alkene}), 8.30-7.89 (m, CH_{phenyl}, CH_{alkene}), 7.30-7.15 (m, CH_{mesityl}, porphyrin), 7.02-6.84 (m, CH_{mesityl}, BODIPY), 2.66 (m, CH₃ BODIPY), 2.62-2.40 (CH₃ porphyrin), 2.35 (m, CH₃ BODIPY), 2.07 (m, CH₃ BODIPY) 1.85-1.68 (m, CH₃ porphyrin), 1.52 (m, CH₃ BODIPY)

UV-vis (THF) λ_{max} : 723, 672, 599, 558, 425.

GPC (THF, polystyrene standard): M_n = 11.5 kDa; M_w = 22.9 kDa; PDI: 2.0.

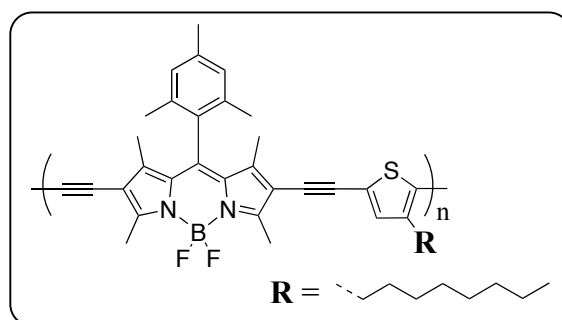
2,5-Diiodo-3-octylthiophene (16) $C_{12}H_{18}I_2S$ Exact Mass: 447.9219 g.mol⁻¹Molecular Weight: 448.1449 g.mol⁻¹

3-Octylthiophene (108.7 μ L, 0.51 mmol), *N*-iodosuccinimide (285 mg, 1.27 mmol) and 6.0 mL of a 1:1 mixture CHCl₃/glacial acetic acid were introduced in a round-bottom flask under nitrogen. The reaction was stirred at rt for 8 h then quenched with NaHCO₃. The organic phase was washed with water, dried with MgSO₄ then evaporated under vacuum. Crude product was purified by SiO₂ column chromatography (heptane) and 203 mg of pure compound was obtained in 89% yield as yellow oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 6.89 (s, 1H), 2.57 (t, ³*J* = 7.6 Hz, 2H), 1.53 (m, 2H), 1.30 (m, 10H), 0.89 (t, ³*J* = 6.8 Hz, 3H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 149.58 (Cq), 137.86 (CH), 77.21 (Cq), 76.03 (Cq), 32.07 (CH₂), 32.01 (CH₂), 30.08 (CH₂), 29.50 (CH₂), 29.35 (CH₂), 29.28 (CH₂), 22.83 (CH₂), 14.32 (CH₃).

APCI+ Infusion MS (*m/z*) for C₁₂H₁₈I₂S: found [M+H]⁺ 448.9284, calcd. 448.9291.

Poly(BODIPY-octylthiophene) (P3)

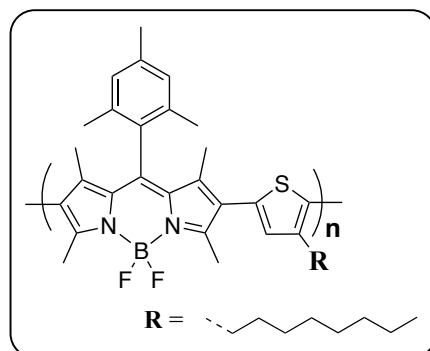
2,5-Diiodo-3-octylthiophene **16** (53.6 mg, 0.12 mmol) and copper(I) iodide (13.6 mg, 0.07 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (41.2 mg, 0.04 mmol) were introduced in a round-bottom flask under argon atmosphere. After 3 cycles of vacuum/argon, distilled THF (10 mL) and dry triethylamine (329.0 μL , 2.38 mmol) were added and the mixture was heated to 60 $^{\circ}\text{C}$. Then a solution of 2,6-diethynyl-8-mesityl-1,3,5,7-tetramethyl-BODIPY **13** (49.5 mg, 0.12 mmol) in THF (10 mL) was added dropwise. The reaction was stirred overnight then the solvent was removed under vacuum. The residue was taken up in CHCl_3 and passed through a Celite[®] plug with CHCl_3 as solvent to remove insoluble material, then purified by gel permeation chromatography with BioBeads[®] S-X3 then S-X1 (pure CHCl_3) to finally yield 85% (61.0 mg) of polymer as dark blue solid film.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): (ppm) δ 6.98 (s, 2H), 6.95 (s, 1H), 2.69 (s, 6H), 2.64 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.09 (s, 6H), 1.56 (m, 2H), 1.50 (s, 6H), 1.25 (m, 10H), 0.86 (m, 3H).

UV-vis (THF) λ_{max} ($\epsilon \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 628 (27.8), 421 (6.3).

Φ_{F} (THF) = 20.2% (Nile Blue as reference).

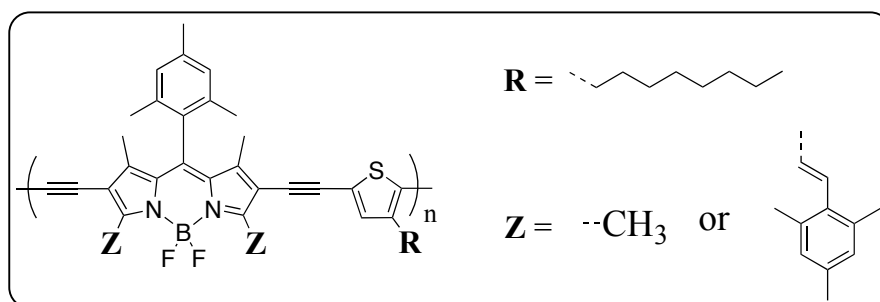
GPC (THF, polystyrene standard): $M_n = 31.8 \text{ kDa}$; $M_w = 70.0 \text{ kDa}$; PDI: 2.2.

Poly(BODIPY- β,α -octylthiophene) (P3')

BODIPY **2** (300.0 mg, 0.49 mmol), tris(*o*-methoxyphenyl)phosphine (34.2 mg, 0.10 mmol), cesium carbonate (427.8 mg, 1.21 mmol) and pivalic acid (39.6 mg, 0.39 mmol) were introduced in a round-bottom flask under argon atmosphere. After 3 vacuum/argon cycles, Hermann-Beller's catalyst (22.7 mg, 0.02 mmol), distilled THF (5 mL) and dry toluene (10 mL) were added and the mixture was heated to 80 °C. Then a solution of 3-octylthiophene (103.4 μ L, 0.49 mmol) in THF (5 mL) was added dropwise. The reaction was stirred for 48 h then the solvent was removed under vacuum. The residue was taken up in CHCl_3 and passed through a Celite[®] plug with CHCl_3 as solvent to remove insoluble material, then purified by gel permeation chromatography with BioBeads[®] S-X3 then S-X1 (pure CHCl_3) to finally yield 52% (142.0 mg) of polymer as dark blue solid film.

¹H NMR (300 MHz, CDCl_3): (ppm) δ 6.95 (s, 2H), 6.91 (s, 1H), 2.67-2.51 (m, 8H), 2.36-2.28 (s, 3H), 2.15-2.06 (m, 6H), 1.60 (m, 2H), 1.41-1.30 (m, 6H), 1.29 (m, 10H), 0.85 (m, 3H).

GPC (THF, polystyrene standard): $M_n = 30.0$ kDa; $M_w = 48.6$ kDa; PDI: 1.6.

Poly(styrylBODIPY-octylthiophene) (P4)

Polymer **P3** (23.4 mg, 0.040 mmol of monomer), mesitaldehyde (24.1 μL , 0.160 mmol), dry toluene (8 mL), piperidine (15.8 μL , 0.160 mmol) and recrystallized *p*-toluenesulfonic acid (1 crystal) were introduced in an evaporating flask. The mixture was heated up to 85 °C at 300 mbar on a rotary evaporator for 30 min then the solvent was fully removed. Then, dry toluene (8 mL) and piperidine (15.8 μL , 0.160 mmol) were added to the flask again and the reaction was heated under the same conditions than before: this last step was repeated 3 more times until no more change was visible by TLC monitoring. The residue was taken up in CHCl_3 , the crude product was passed through a Celite[®] plug with CHCl_3 as solvent to remove insoluble material, then purified by gel permeation chromatography with BioBeads[®] S-X3 then S-X1 (pure CHCl_3) to finally yield 76% (23.0 mg) of polymer as dark green solid film.

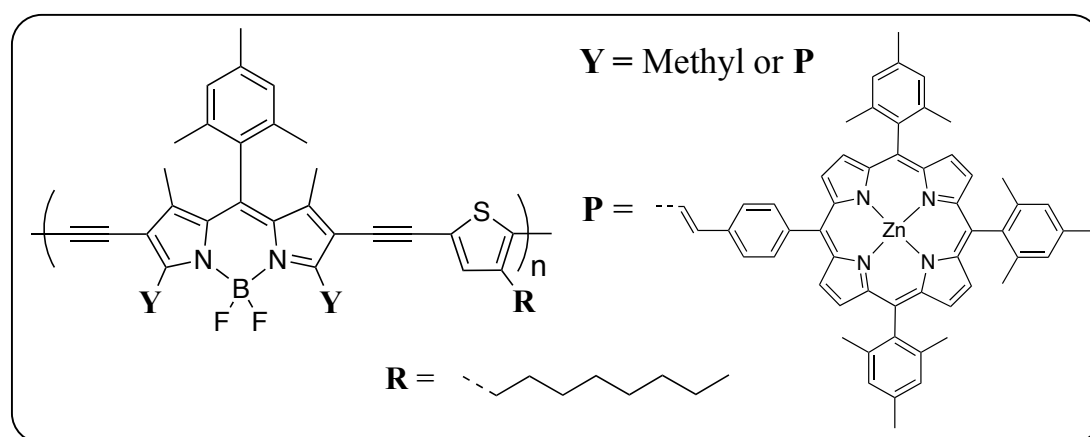
¹H NMR (300 MHz, CDCl_3): (ppm) δ 8.39 (d, $^3J = 16.5$ Hz, 1.6H), 7.42 (d, $^3J = 16.5$ Hz, 1.6H), 7.00 (s, 2H), 6.92 (m, 4.3H), 2.69 (m, 1.2H), 2.58 (m, 2H), 2.42 (m, 9.6H), 2.37 (s, 3H), 2.30 (s, 4.8H), 2.12 (m, 6H), 1.57 (m, 8H), 1.22 (m, 10H), 0.85 (m, 3H).

UV-vis (THF) λ_{max} : 688, 377.

Φ_{F} (THF) = 14.5% (Nile Blue as reference).

GPC (THF, polystyrene standard): $M_n = 23.2$ kDa ; $M_w = 55.1$ kDa ; PDI: 2.4.

Poly(BODIPY/porphyrin-octylthiophene) (P7)



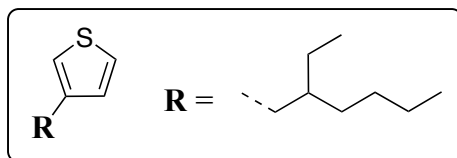
Polymer **P3** (10.3 mg, 0.017 mmol of monomer), porphyrin **7** (28.3 mg, 0.034 mmol), dry toluene (5 mL), piperidine (27.0 μL , 0.272 mmol) and recrystallized *p*-toluenesulfonic acid (1 crystal) were introduced in an evaporating flask. The mixture was heated up to 85 $^{\circ}\text{C}$ at 300 mbar on a rotary evaporator for 30 min then the solvent was completely removed. Then, dry toluene (5 mL) and piperidine (27.0 μL , 0.272 mmol) were added to the flask again and the reaction was heated under the same conditions than said before: this last step was repeated 5 more times until no more change was visible by TLC or UV-visible monitoring. The residue was taken up in CHCl_3 , the crude product was passed through a Celite[®] plug with CHCl_3 as solvent to remove insoluble material, then purified by gel permeation chromatography with BioBeads[®] S-X3 then S-X1 (pure CHCl_3) to finally yield 38% (14.3 mg) of polymer as dark green solid film.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): (ppm) δ 8.70 (m, $\text{CH}_{\beta\text{-porphyrin}}$, $\text{CH}_{\text{alkene}}$), 8.11 (m, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$, $\text{CH}_{\text{alkene}}$), 7.29-6.41 (m, $\text{CH}_{\text{mesityl}}$, porphyrin, $\text{CH}_{\text{mesityl}}$, BODIPY, $\text{CH}_{\text{thiophene}}$), 2.76 (m, CH_3 BODIPY), 2.70-2.43 (CH_3 porphyrin, CH_2 thiophene), 2.36-2.23 (m, CH_3 BODIPY), 2.04 (m, CH_3 BODIPY) 1.84-1.68 (m, CH_3 porphyrin), 1.63-1.44 (m, CH_3 BODIPY, CH_2 thiophene), 1.24 (m, CH_2 thiophene), 0.85 (m, CH_3 thiophene)

UV-vis (THF) λ_{max} : 708, 638, 598, 559, 425.

Φ_{F} (THF) = 4.3% (Nile Blue as reference).

GPC (THF, polystyrene standard): $M_n = 29.2$ kDa ; $M_w = 54.7$ kDa ; PDI : 1.87.

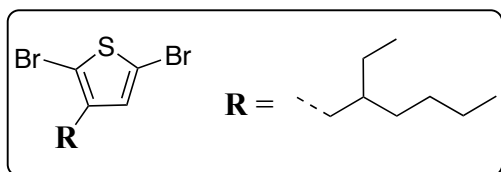
3-(2'-Ethylhexyl)thiophene (17) $C_{12}H_{20}S$ Exact Mass: 196.1286 g.mol⁻¹Molecular Weight: 196.3520 g.mol⁻¹

3-Bromothiophene (500 mg, 3.09 mmol), [1,3-bis(diphenylphosphino)propane] dichloronickel(II) (83.5 mg, 0.15 mmol) were introduced in a round-bottom flash. After 3 cycles of vacuum/argon, dry THF (10 mL) was added. A solution of (2-ethylhexyl) magnesium bromide 1.0 M in Et₂O (1.70 mL, 1.70 mmol) was added very slowly to the mixture at 40 °C. The mixture is heated for 15 min at the same temperature then [1,3-bis(diphenylphosphino)propane] dichloronickel(II) (83.5 mg, 0.15 mmol) and (2-ethylhexyl) magnesium bromide (1.70 mL, 1.70 mmol) are added again. The reaction was left refluxing overnight then quenched with water. The organic phase was washed with water and dried over MgSO₄ then evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by SiO₂ column chromatography (petroleum ether) to yield 46% (279 mg) of pure compound as colorless oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 7.22 (dd, 1H), 6.90 (m, 2H), 2.57 (d, ³J = 6.8 Hz, 2H), 1.56 (m, 1H), 1.27 (m, 8H), 0.88 (m, 6H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 142.08 (Cq), 128.95 (CH), 124.93 (CH), 120.78 (CH), 44.56 (CH), 34.44 (CH₂), 32.67 (CH₂), 29.06 (CH₂), 25.79 (CH₂), 23.19 (CH₂), 14.28 (CH₃), 11.00 (CH₃).

APCI+ Infusion MS (*m/z*) for C₁₂H₂₀S : found [M+H]⁺ 197.1360, calcd. 197.1359.

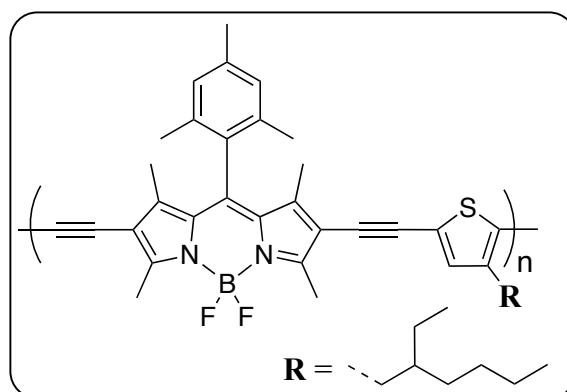
3-(2'-Ethylhexyl)-2,5-dibromothiophene (18) $C_{12}H_{18}Br_2S$ Exact Mass: 353.9470 g.mol⁻¹Molecular Weight: 354.1440 g.mol⁻¹

3-(2'-Ethylhexyl)thiophene **17** (61.6 mg, 0.31 mmol), *N*-bromosuccinimide (134.0 mg, 0.75 mmol) and 8 mL of a 1:1 mixture CHCl₃/glacial acetic acid were introduced in a round-bottom flask under nitrogen. The reaction was stirred at rt for 12 h then quenched with NaHCO₃. The organic phase was washed with water, dried with MgSO₄ then evaporated under vacuum. Crude product was purified by SiO₂ column chromatography (petroleum ether) and we obtained 70 mg of pure compound in 63% yield as yellow oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 6.75 (s, 1H), 2.44 (d, ³J = 7.2 Hz, 2H), 1.53 (m, 1H), 1.27 (m, 8H), 0.88 (t, 6H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 142.42 (Cq), 131.57 (CH), 110.35 (Cq), 108.73 (Cq), 40.12 (CH), 33.88 (CH₂), 32.56 (CH₂), 28.91 (CH₂), 25.73 (CH₂), 23.16 (CH₂), 14.28 (CH₃), 10.95 (CH₃).

APCI+ Infusion MS (*m/z*) for C₁₂H₁₈Br₂S: found [M]⁺ 353.9476, calcd. 353.9470.

Poly(BODIPY-[ethylhexyl]thiophene) (P5)

3-(2'-Ethylhexyl)-2,5-dibromothiophene **18** (55.1 mg, 0.16 mmol) and copper(I) iodide (17.8 mg, 0.09 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (54.1 mg, 0.05 mmol) were introduced in a round-bottom flask under argon atmosphere. After 3 cycles of vacuum/argon, distilled THF (12 mL) and triethylamine (431.7 μL , 3.12 mmol) were added and the mixture was heated to 60 $^{\circ}\text{C}$. Then a solution of 2,6-diethynyl-8-mesityl-1,3,5,7-tetramethyl-BODIPY **13** (64.5 mg, 0.16 mmol) in THF (12 mL) was added dropwise. The reaction was stirred overnight then the solvent was removed under vacuum. The residue was taken up in CHCl_3 and passed through a Celite[®] plug with CHCl_3 as solvent to remove insoluble material, then purified by gel permeation chromatography with BioBeads[®] S-X3 then S-X1 (pure CHCl_3) to finally yield 91% (86 mg) of polymer as dark blue solid film.

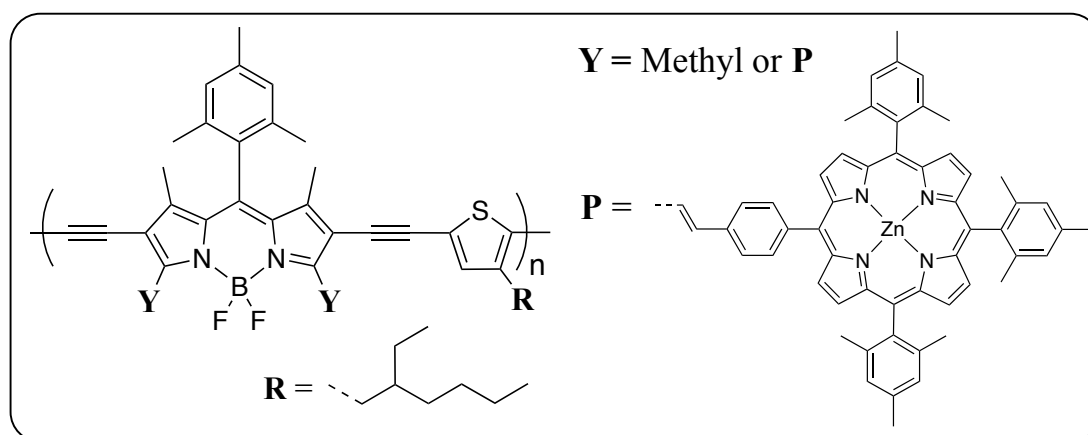
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): (ppm) δ . 6.98 (s, 2H), 6.89 (m, 1H), 2.69 (s, 6H), 2.50 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.06 (s, 6H), 1.55 (s, 1H), 1.49 (s, 6H), 1.25 (m, 8H), 0.87 (m, 6H).

UV-vis (THF) λ_{max} ($\epsilon \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 627 (37.0), 417 (14.6).

Φ_{F} (THF) = 30.5% (Nile Blue as reference).

GPC (THF, polystyrene standard): $M_n = 6.0 \text{ kDa}$; $M_w = 12.8 \text{ kDa}$; PDI : 2.1.

Poly(BODIPY/porphyrin-[ethylhexyl]thiophene) (P8)



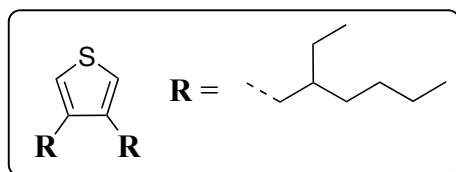
Polymer **P5** (43.9 mg, 0.072 mmol of monomer), porphyrin **7** (120.1 mg, 0.14 mmol), dry toluene (8 mL), piperidine (113.9 μL , 1.15 mmol) and recrystallized *p*-toluenesulfonic acid (1 crystal) were introduced in an evaporating flask. The mixture was heated up to 85 $^{\circ}\text{C}$ at 300 mbar on a rotary evaporator for 30 min then the solvent was completely removed. Then, dry toluene (8 mL) and piperidine (113.9 μL , 1.15 mmol) were added to the flask again and the reaction was heated under the same conditions than said before: this last step was repeated 5 more times until no more change was visible by TLC or UV-visible monitoring. The residue was taken up in CHCl_3 , the crude product was passed through a Celite[®] plug with CHCl_3 as solvent to remove insoluble material, then purified by gel permeation chromatography with BioBeads[®] S-X3 then S-X1 (pure CHCl_3) to finally yield 42% (68.0 mg) of polymer as dark green solid film.

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): (ppm) δ 8.92-8.53 (m, $\text{CH}_{\beta\text{-porphyrin}}$, $\text{CH}_{\text{alkene}}$), 8.30-7.89 (m, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$, $\text{CH}_{\text{alkene}}$), 7.30-7.15 (m, $\text{CH}_{\text{mesityl, porphyrin}}$), 7.02-6.84 (m, $\text{CH}_{\text{mesityl, BODIPY}}$, $\text{CH}_{\text{thiophene}}$), 2.66 (m, CH_3 BODIPY), 2.62-2.40 (CH_3 porphyrin, CH_2 thiophene), 2.35 (m, CH_3 BODIPY), 2.07 (m, CH_3 BODIPY) 1.85-1.68 (m, CH_3 porphyrin), 1.59 (m, $\text{CH}_{\text{thiophene}}$), 1.52 (m, CH_3 BODIPY), 1.29 (m, CH_2 thiophene), 0.88 (m, CH_3 thiophene)

UV-vis (THF) λ_{max} : 704, 636, 600, 558, 425.

Φ_{F} (THF) = 6.9% (Nile Blue as reference).

GPC (THF, polystyrene standard): $M_n = 32.3$ kDa ; $M_w = 74.4$ kDa ; PDI : 2.3

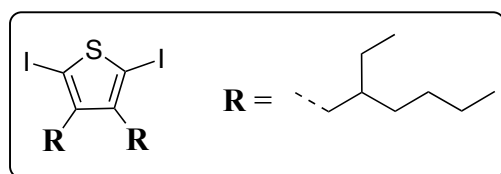
3,4-Di(2'-ethylhexyl)thiophene (19) $C_{20}H_{36}S$ Exact Mass: 308.2538 g.mol⁻¹Molecular Weight: 308.5680 g.mol⁻¹

3,4-Dibromothiophene (1.69 g, 6.97 mmol), [1,3-bis(diphenylphosphino)propane] dichloronickel(II) (0.57 g, 1.05 mmol) were introduced in a round-bottom flash. After 3 cycles of vacuum/argon, dry THF (35 mL) was added. A solution of (2-ethylhexyl) magnesium bromide 1.0 M in Et₂O (8.72 mL, 8.72 mmol) was added dropwise to the mixture at 40 °C. The mixture is heated for 15 min at this temperature then [1,3-bis(diphenylphosphino)propane] dichloronickel(II) (0.57 g, 1.05 mmol) and (2-ethylhexyl) magnesium bromide (8.72 mL, 8.72 mmol) are added again. The reaction was left refluxing overnight then quenched with water. The solvent was removed under vacuum and the residue was taken up in Et₂O. The organic phase was washed with water and dried over MgSO₄ then evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by SiO₂ column chromatography (petroleum ether) to yield 56% (1.21 g) of pure compound as colorless oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 6.90 (s, 2H), 2.51 (d, ³J = 7.2 Hz, 4H), 1.58 (m, 2H), 1.27 (m, 16H), 0.89 (m, 12H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 141.25 (Cq), 120.94 (CH), 39.68 (CH), 33.51 (CH₂), 33.12 (CH₂), 29.16 (CH₂), 26.00 (CH₂), 23.29 (CH₂), 14.29 (CH₃), 11.02 (CH₃).

APCI+ Infusion MS (*m/z*) for C₂₀H₃₆S: found [M+H]⁺ 309.2611, calcd. 309.2610.

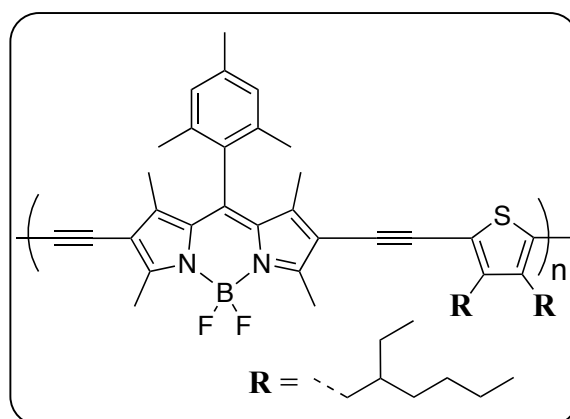
3,4-Di(2'-ethylhexyl)-2,5-diiodothiophene (20)C₂₀H₃₄I₂SExact Mass: 560.0471 g.mol⁻¹Molecular Weight: 560.3609 g.mol⁻¹

3,4-Di(2'-ethylhexyl)thiophene **19** (200 mg, 0.65 mmol), *N*-iodosuccinimide (377.0 mg, 1.69 mmol) and 10 mL of a 1:1 mixture CHCl₃/glacial acetic acid were introduced in a round-bottom flask under nitrogen. The reaction was stirred at rt for 12 h then quenched with NaHCO₃. The organic phase was washed with water, dried with MgSO₄ then evaporated under vacuum. Crude product was purified by SiO₂ column chromatography (hexanes) and 131 mg of pure compound was obtained in 36% yield as yellow oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 2.53 (d, 4H), 1.60 (m, 2H), 1.29 (m, 16H), 0.88 (m, 12H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 145.87 (Cq), 79.02 (Cq), 40.10 (CH), 35.83 (CH₂), 32.69 (CH₂), 29.07 (CH₂), 25.91 (CH₂), 23.24 (CH₂), 14.25 (CH₃), 11.35 (CH₃).

ESI+ Infusion MS (*m/z*) for C₂₀H₃₄I₂S: found [M+H]⁺ 561.0535, calcd. 561.0543.

Poly(BODIPY-[diethylhexyl]thiophene) (P6)

3,4-Di(2'-ethylhexyl)-2,5-diiodothiophene **20** (92.2 mg, 0.17 mmol) and copper(I) iodide (18.8 mg, 0.10 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (57.2 mg, 0.05 mmol) were introduced in a round-bottom flask under argon atmosphere. After 3 cycles of vacuum/argon, distilled THF (14 mL) and triethylamine (456.6 μ L, 3.30 mmol) were added and the mixture was heated to 60 $^{\circ}$ C. Then a solution of 2,6-diethynyl-8-mesityl-1,3,5,7-tetramethyl-BODIPY **12** (68.2 mg, 0.17 mmol) in THF (14 mL) was added dropwise. The reaction was stirred overnight then the solvent was removed under vacuum. The residue was taken up in CHCl_3 and passed through a Celite[®] plug with CHCl_3 as solvent to remove insoluble material, then purified by gel permeation chromatography with BioBeads[®] S-X3 then S-X1 (pure CHCl_3) to finally yield 85% (101 mg) of polymer as dark blue solid film.

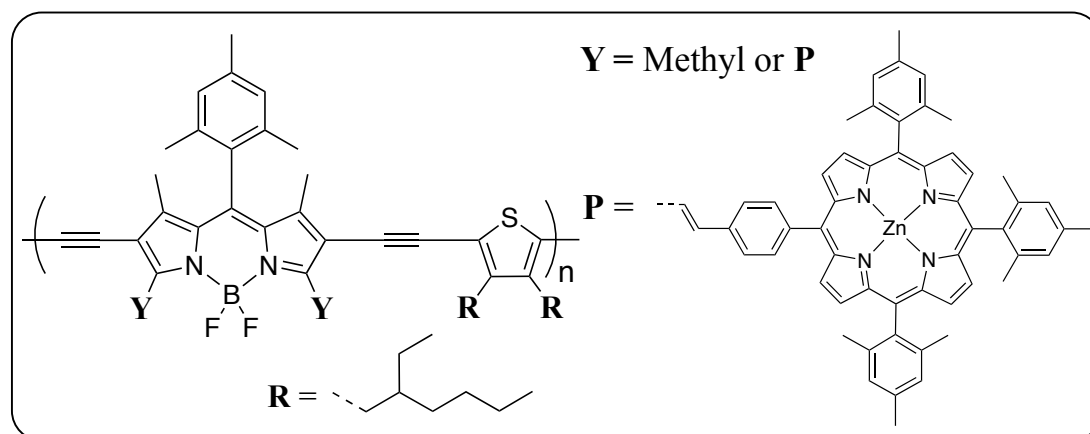
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): (ppm) δ 6.98 (s, 2H), 2.67 (d, 6H), 2.50 (m, 4H), 2.36 (s, 3H), 2.07 (m, 6H), 1.65 (m, 2H), 1.49 (m, 6H), 1.23 (m, 16H), 0.83 (m, 12H).

UV-vis (THF) λ_{max} ($\epsilon \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 635 (64.5), 415 (17.5).

Φ_{F} (THF) = 11.3% (Nile Blue as reference).

GPC (THF, polystyrene standard): $M_n = 32.1 \text{ kDa}$; $M_w = 57.5 \text{ kDa}$; PDI : 1.8.

Poly(BODIPY/porphyrin-[diethylhexyl]thiophene) (P9)



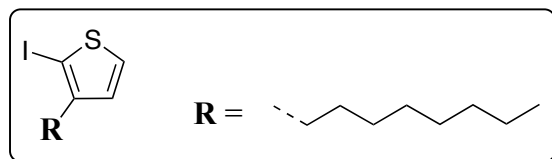
Polymer **P6** (60.1 mg, 0.083 mmol of monomer), porphyrin **6** (138.8 mg, 0.167 mmol), dry toluene (8 mL), piperidine (131.3 μL , 1.328 mmol) and recrystallized *p* toluenesulfonic acid (1 crystal) were introduced in an evaporating flask. The mixture was heated up to 85 °C at 300 mbar on a rotary evaporator for 30 min then the solvent was fully removed. Then, dry toluene (8 mL) and piperidine (131.3 μL , 1.328 mmol) were added to the flask again and the reaction was heated under the same conditions than said before: this last step was repeated 5 more times until no more change was visible by TLC or UV-visible monitoring. The residue was taken up in CHCl_3 , the crude product was passed through a Celite[®] plug with CHCl_3 as solvent to remove insoluble material, then purified by gel permeation chromatography with BioBeads[®] S-X3 then S-X1 (pure CHCl_3) to finally yield 47% (92.0 mg) of polymer as dark green solid film.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): (ppm) δ 8.88-8.55 (m, $\text{CH}_{\beta\text{-porphyrin}}$, $\text{CH}_{\text{alkene}}$), 8.24-7.92 (m, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$, $\text{CH}_{\text{alkene}}$), 7.29-7.17 (m, $\text{CH}_{\text{mesityl, porphyrin}}$), 7.02-6.86 (m, $\text{CH}_{\text{mesityl, BODIPY}}$), 2.67-2.48 (CH_3 porphyrin, CH_2 thiophene, CH_3 BODIPY), 2.35 (m, CH_3 BODIPY), 2.04 (m, CH_3 BODIPY) 1.88-1.73 (m, CH_3 porphyrin), 1.67-1.52 (m, CH_3 BODIPY, $\text{CH}_{\text{thiophene}}$), 1.24 (m, CH_2 thiophene), 0.84 (m, CH_3 thiophene).

UV-vis (THF) λ_{max} : 712, 639, 598, 558, 425.

Φ_{F} (THF) = 1.5% (Nile Blue as reference).

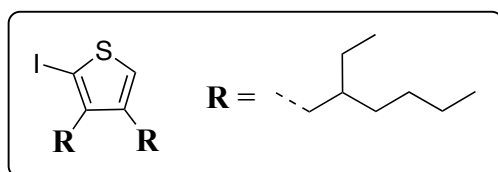
GPC (THF, polystyrene standard): $M_n = 12.2$ kDa ; $M_w = 23.3$ kDa ; PDI : 1.9.

2-Iodo-3-octylthiophene (21) $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{IS}$ Exact Mass: 322.0252 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Molecular Weight: 322.2485 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

3-Octylthiophene (200 μL , 0.94 mmol), *N*-iodosuccinimide (209.9 mg, 0.94 mmol) and 8 mL of a 1:1 mixture CHCl_3 /glacial acetic acid were introduced in a round-bottom flask under nitrogen. The reaction was stirred at rt overnight then quenched with NaHCO_3 . The organic phase was washed with water, dried with MgSO_4 then evaporated under vacuum. Crude product was purified by SiO_2 column chromatography (hexanes) and 200 mg of a yellow oil was obtained with 55% yield. The product was used in the next step with no further purification.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): (ppm) δ 7.38 (d, $^3J = 5.4$ Hz, 1H), 6.77 (d, $^3J = 5.4$ Hz, 1H), 2.57 (m, 2H), 1.59 (m, 2H), 1.30 (m, 10H), 0.91 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 3H).

APCI+ Infusion MS (m/z) for $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{IS}$: found $[\text{M}+\text{H}]^+$ 323.0324, calcd. 323.0325.

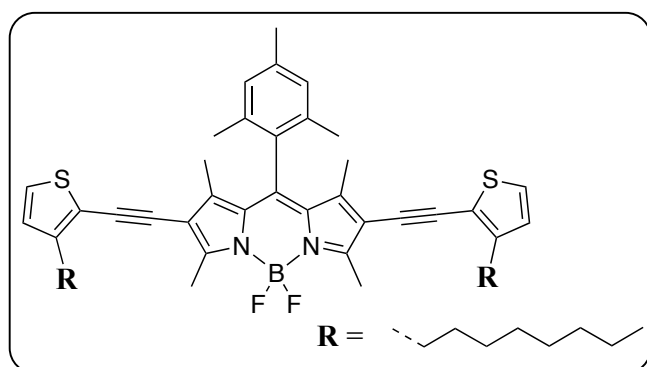
3,4-Di(2'-ethylhexyl)-2-iodothiophene (22) $C_{20}H_{35}IS$ Exact Mass: 434.1504 g.mol⁻¹Molecular Weight: 434.4645 g.mol⁻¹

3,4-Di(2'-ethylhexyl)thiophene **19** (300 mg, 0.97 mmol), *N*-iodosuccinimide (217.8 mg, 0.97 mmol) and 10 mL of a 1:1 mixture CHCl₃/glacial acetic acid were introduced in a round-bottom flask under nitrogen. The reaction was stirred at rt overnight then quenched with NaHCO₃. The organic phase was washed with water, dried with MgSO₄ then evaporated under vacuum. Crude product was purified by SiO₂ column chromatography (hexanes) and 162 mg of pure compound was obtained in 38% yield as yellow oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 7.02 (s, 1H), 2.47 (m, 4H), 1.59 (m, 2H), 1.29 (m, 16H), 0.88 (m, 12H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 145.43 (Cq), 141.39 (Cq), 126.17 (CH), 75.61 (Cq), 39.95 (CH), 39.54 (CH), 35.25 (CH₂), 34.13 (CH₂), 32.81 (CH₂), 32.77 (CH₂), 29.14 (CH₂), 29.12 (CH₂), 29.08 (CH₂), 26.04 (CH₂), 25.86 (CH₂), 23.25 (CH₂), 14.28 (CH₃), 14.25 (CH₃), 11.39 (CH₃), 10.98 (CH₃).

APCI+ Infusion MS (*m/z*) for C₂₀H₃₅IS : found [M+H]⁺ 435.1576, calcd. 435.1577.

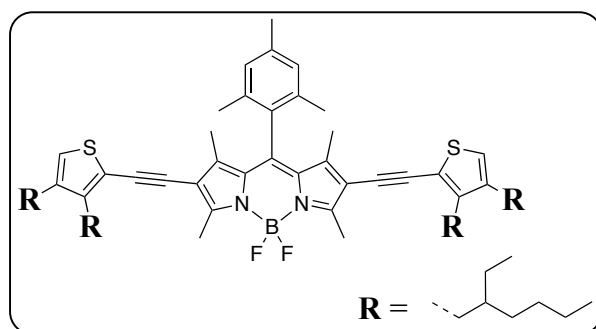
2,6-Di(ethynyl-2'-[3'-octylthiophene])-8-mesityl-1,3,5,7-tetramethyl-BODIPY (23)
 $C_{50}H_{61}BF_2N_2S_2$
Exact Mass: 802.4340 g.mol⁻¹Molecular Weight: 802.9786 g.mol⁻¹

2-Iodo-3-octylthiophene **21** (49.9 mg, 0.16 mmol) and copper(I) iodide (8.8 mg, 0.05 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (26.9 mg, 0.02 mmol) were introduced in a round-bottom flask under argon atmosphere. After 3 cycles of vacuum/argon, distilled THF (6 mL) and triethylamine (215.0 μ L, 1.55 mmol) were added and the mixture was heated to 60 °C. Then a solution of BODIPY **13** (30.6 mg, 0.07 mmol) in THF (6 mL) was added dropwise. The reaction was refluxed overnight then the solvent was removed under vacuum. The residue was taken up in $CHCl_3$, washed with water and dried over $MgSO_4$. The crude product was purified by SiO_2 column chromatography ($CHCl_3$ /hexanes 7:3) to yield 13% (8 mg) of dark blue sticky solid.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): (ppm) δ 7.15 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 2H), 6.99 (s, 2H), 6.86 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 2H), 2.71 (m, 10H), 2.36 (s, 3H), 2.10 (s, 6H), 1.61 (m, 4H), 1.52 (s, 6H), 1.25 (m, 20H) 0.86 (m, 6H).

MALDI-TOF MS (m/z) for $C_{50}H_{61}BF_2N_2S_2$: found $[M]^{+}$ 802.4369, calcd. 802.4340 ; found $[M-F]^{+}$ 783.4412, calcd. 783.4353.

2,6-Di(ethynyl-2'-[3',4'-Di(2''-ethylhexyl)thiophene])-8-Mesityl-1,3,5,7-tetramethyl-BODIPY (24)



$C_{66}H_{93}BF_2N_2S_2$

Exact Mass: 1026.6847 g.mol⁻¹

Molecular Weight: 1027.4108 g.mol⁻¹

3,4-Di(2''-ethylhexyl)-2-iodothiophene **22** (115.6 mg, 0.266 mmol) and copper(I) iodide (13.7 mg, 0.06 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (41.9 mg, 0.04 mmol) were introduced in a round-bottom flask under argon atmosphere. After 3 cycles of vacuum/argon, distilled THF (10 mL) and triethylamine (334.8 μ L, 2.42 mmol) were added and the mixture was heated to 60 °C. Then a solution of BODIPY **13** (50.1 mg, 0.12 mmol) in THF (5 mL) was added dropwise. The reaction was refluxed for 4 h then the solvent was removed under vacuum. The residue was taken up in $CHCl_3$, washed with water and dried over $MgSO_4$. The product was purified by SiO_2 column chromatography ($CHCl_3$ /hexanes 7:3) to yield 57% (71 mg) of a dark blue sticky solid.

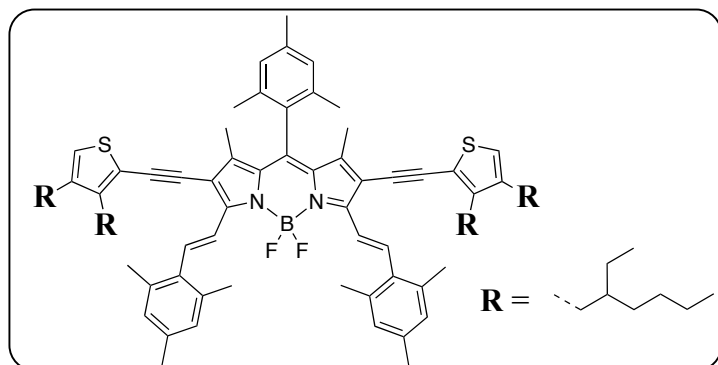
¹H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): (ppm) δ 6.99 (s, 2H), 6.80 (s, 2H), 2.70 (s, 6H), 2.58 (d, ³J = 7.3 Hz, 4H), 2.42 (d, ³J = 7.0 Hz, 4H), 2.36 (s, 3H), 2.10 (s, 6H), 1.64 (m, 4H), 1.51 (s, 6H), 1.26 (m, 32H) 0.85 (m, 24H).

¹³C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): (ppm) δ 158.22 (Cq), 145.85 (Cq), 142.91 (Cq), 142.64 (Cq), 141.55 (Cq), 139.21 (Cq), 135.00 (Cq), 130.73 (Cq), 130.60 (Cq), 129.33 (CH), 122.15 (CH), 119.43 (Cq), 116.21 (Cq), 90.48 (Cq), 87.00 (Cq), 40.18 (CH), 39.60 (CH), 33.73 (CH₂), 33.47 (CH₂), 32.96 (CH₂), 32.81 (CH₂), 29.14 (CH₂), 29.12 (CH₂), 29.09 (CH₂), 26.16 (CH₂), 25.89 (CH₂), 23.23 (CH₂), 21.40 (CH₃), 19.65 (CH₃), 14.27 (CH₃), 14.21 (CH₃), 13.97 (CH₃), 12.55 (CH₃), 11.28 (CH₃), 10.98 (CH₃).

Φ_F (THF) = 27.6% (Nile Blue as reference).

MALDI-TOF MS (*m/z*) for $C_{66}H_{93}BF_2N_2S_2$: found $[M]^{+}$ 1026.6865, calcd. 1026.6847.

2,6-Di(ethynyl-2'-[3',4'-di(2''-ethylhexyl)thiophene])-8-mesityl-1,7-dimethyl-3,5-di-(mesitylstyryl)BODIPY (25)



$C_{86}H_{113}BF_2N_2S_2$

Exact Mass: 1286.8414 $g \cdot mol^{-1}$

Molecular Weight: 1287.7908 $g \cdot mol^{-1}$

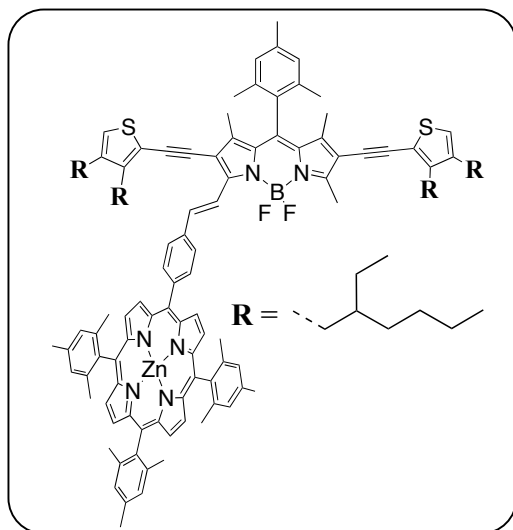
2,6-Di(ethynyl-2'-[3',4'-di(2''-ethylhexyl)thiophene])-8-mesityl-1,3,5,7-tetramethyl-BODIPY **24** (36.0 mg, 0.04 mmol), mesitaldehyde (20.6 μL , 0.14 mmol), dry toluene (5 mL), piperidine (13.8 μL , 0.14 mmol) and recrystallized *p*-toluenesulfonic acid (1 crystal) were introduced in an evaporating flask. The mixture was heated up to 85 °C at 300 mbar on a rotary evaporator for 30 min until solvent was almost completely removed. Then, dry toluene (5 mL) and piperidine (13.8 μL , 0.14 mmol) were added to the flask again and the reaction was heated under the same conditions than before: this last step was repeated one more time. The reaction was monitored by TLC and stopped when BODIPY starting material was totally consumed. The crude product was taken up in $CHCl_3$ then washed with water, dried over $MgSO_4$ and evaporated. The compound was purified by SiO_2 column chromatography (7:3 hexanes/ $CHCl_3$) and isolated as shiny green sticky solid with a yield of 20% (9.0 mg).

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): (ppm) δ 8.46 (d, $^3J = 16.7$ Hz, 2H), 7.41 (d, $^3J = 16.7$ Hz, 2H), 7.02 (s, 2H), 6.90 (s, 4H), 6.81 (s, 2H), 2.56 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 4H), 2.42 (s, 12H), 2.40 (m, 4H), 2.39 (s, 3H), 2.29 (s, 6H), 2.14 (s, 6H), 1.59 (s, 6H) 1.56 (m, 4H), 1.22 (m, 32H) 0.86 (m, 12H), 0.77 (m, 12H).

Φ_F (THF) = 63.4% (Nile Blue as reference).

MALDI-TOF MS (m/z) for $C_{86}H_{113}BF_2N_2S_2$: found $[M]^+$ 1286.8405, calcd. 1286.8414.

2,6-Di(ethynyl-2'-[3',4'-Di(2''-ethylhexyl)thiophene])-8-mesityl-1,5,7-trimethyl-3-(5'''-(*p*-phenyl)-10''',15''',20'''-trimesityl porphyrine Zn(II))BODIPY (26)



$C_{120}H_{137}BF_2N_6S_2Zn$

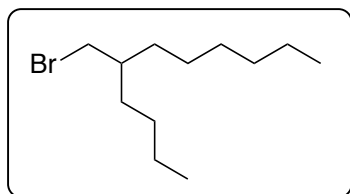
Exact Mass: 1840.9754 g.mol⁻¹

Molecular Weight: 1841.7648 g.mol⁻¹

2,6-Di(ethynyl-2'-[3',4'-di(2''-ethylhexyl)thiophene])-8-mesityl-1,3,5,7-tetramethyl-BODIPY **24** (45.0 mg, 0.04 mmol), 5-(4'-benzaldehyde)-10,15,20-trimesitylporphyrine Zn(II) **7** (73.2 mg, 0.09 mmol), dry toluene (7 mL), piperidine (69.6 μ L, 0.70 mmol) and recrystallized *p*-toluenesulfonic acid (1 crystal) were introduced in an evaporating flask. The mixture was heated up to 85 °C at 300 mbar on a rotary evaporator for 30 min until solvent was almost completely removed. Then, dry toluene (7 mL) and piperidine (69.6 μ L, 0.70 mmol) were added to the flask again and the reaction was heated under the same conditions than said before: this last step was repeated 6 more times. The reaction was monitored by TLC and stopped when BODIPY starting material was totally consumed. The crude product was taken up in $CHCl_3$ then washed with water, dried over $MgSO_4$ and evaporated. The compound was purified by SiO_2 column chromatography ($CHCl_3$) then purified by gel permeation chromatography with BioBeads[®] S-X3 then S-X1 (pure $CHCl_3$) and isolated with 4% yield (3.0 mg) as green solid film.

¹H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): (ppm) δ 8.92 (d, ³*J* = 4.7 Hz, 2H), 8.77 (d, ³*J* = 4.7 Hz, 2H), 8.70 (m, 4H), 8.69 (d, ³*J* = 15.0 Hz, 1H), 8.24 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2H), 8.07 (d, ³*J* = 15.0 Hz, 1H), 8.04 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2H), 7.28 (s, 6H), 7.04 (s, 2H), 6.87 (s, 1H), 6.81 (s, 1H), 2.79 (s, 3H), 2.63 (s, 6H), 2.59 (d, 4H), 2.46 (d, 4H), 2.41 (s, 3H), 2.18 (s, 6H), 1.85 (s, 18H), 1.70 (m, 4H), 1.65 (s, 3H), 1.57 (s, 3H), 1.53 (s, 3H) 1.26 (m, 32H), 0.86 (m, 24H).

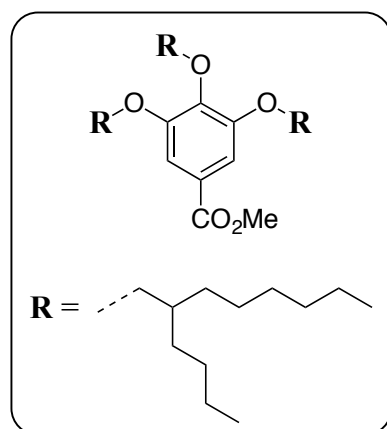
MALDI-TOF MS (*m/z*) for $C_{120}H_{137}BF_2N_6S_2Zn$: found $[M]^{+}$ 1840.9775, calcd. 1840.9754.

2-Butyloctyl bromide (27) $C_{12}H_{25}Br$ Exact Mass: 248.1140 g.mol⁻¹Molecular Weight: 249.2360 g.mol⁻¹

2-Butyloctanol (44.6 g, 0.24 mol) and triphenylphosphine (98.4 g, 0.38 mol) were introduced in a round-bottom flask with DCM (160 mL). *N*-bromosuccinimide (66.7 g, 0.38 mol) was added at 0 °C then the reaction mixture was stirred for 12 h at rt. The solvent was removed under vacuum and the crude product was purified by SiO₂ column chromatography (hexanes). This compound was isolated with 95% yield (59.6 g) as a yellow oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 3.44 (d, ³*J* = 4.8 Hz, 2H), 1.13 (m, 1H), 1.29 (m, 16H), 0.90 (m, 6H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 39.68 (CH₂), 39.65 (CH), 32.74 (CH₂), 32.43 (CH₂), 31.97 (CH₂), 29.62 (CH₂), 28.94 (CH₂), 26.70 (CH₂), 23.00 (CH₂), 22.81 (CH₂), 14.22 (CH₃), 14.18 (CH₃).

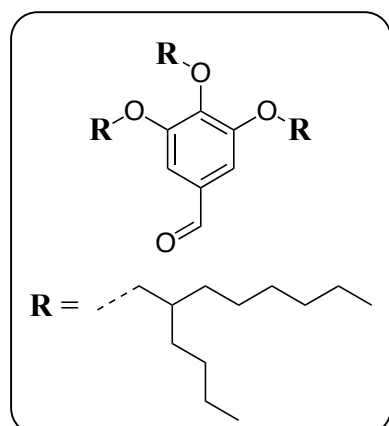
Methyl-3,4,5-tri(2'-(butyl)octyloxy)benzoate (28) $C_{44}H_{80}O_5$ Exact Mass: 688.6006 g.mol⁻¹Molecular Weight: 689.1190 g.mol⁻¹

A mixture of methyl-3,4,5-trihydroxybenzoate (7.37 g, 40.00 mmol), 2-butyloctyl bromide **27** (49.85 g, 200.00 mmol), K₂CO₃ (66.34 g, 480.00 mmol) and KI (19.92 g, 120.00 mmol) in DMF (740 mL) was heated at reflux for 24 h. Water was added to dissolve resulting precipitate and then the reaction mixture was extracted with hexanes. The combined organic phases were dried over MgSO₄ and the solvent was removed under vacuum. The residue was purified over alumina column chromatography (gradient from neat hexanes to hexanes/AcOEt 98:2) to yield 69% (19.02 g) of compound as a colorless oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 7.25 (s, 2H), 3.90-3.87 (m, 9H), 1.79 (m, 3H), 1.58-1.22 (s, 48H), 0.96-0.83 (m, 18H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 167.18 (CO₂-R), 153.13 (Cq), 142.44 (Cq), 124.59 (Cq), 107.50 (CH), 76.57 (CH₂), 71.65 (CH₂), 52.21 (CH₃), 39.41 (CH), 38.30 (CH), 32.12 (CH₂), 32.06 (CH₂), 31.51 (CH₂), 31.40 (CH₂), 31.19 (CH₂), 31.06 (CH₂), 30.03 (CH₂), 29.92 (CH₂), 29.40 (CH₂), 29.23 (CH₂), 27.18 (CH₂), 27.01 (CH₂), 23.32 (CH₂), 23.25 (CH₂), 22.90 (CH₂), 22.85 (CH₂), 14.30 (2 x CH₃), 14.25 (CH₃), 14.24 (CH₃).

MALDI-TOF MS (m/z) for C₄₄H₈₀O₅: found [M+K]⁺ 727.5668, calcd. 727.5637.

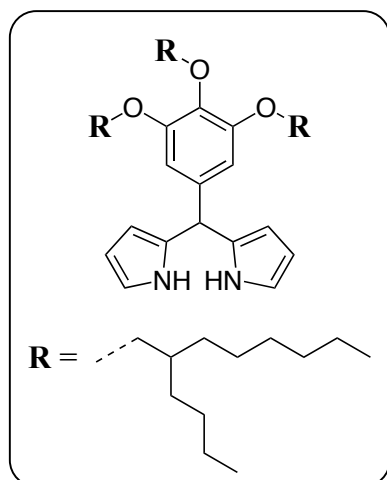
(3,4,5-Tri(2'-(butyl)octyloxy)benzaldehyde (30) $C_{43}H_{78}O_4$ Exact Mass: 658.5900 $g \cdot mol^{-1}$ Molecular Weight: 659.0930 $g \cdot mol^{-1}$

Activated MnO_2 (9.09 g, 104.55 mmol) was added to a solution of alcohol **29** (3.66 g, 5.54 mmol) in anhydrous DCM (68 mL) at rt, and the resulting suspension was stirred for 1 h. The reaction mixture was filtered through Celite[®] with hexanes to remove any remaining solid. The solvent was removed under vacuum. The residue was purified by silica plug chromatography (DCM/hexanes 30:70) to afford 93% (3.40 g) of compound as a colorless oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 9.83 (s, 1H), 7.03 (s, 2H), 3.93 (d, $^3J = 5.8$ Hz, 2H), 3.90 (d, $^3J = 5.5$ Hz, 4H), 1.87-1.70 (m, 3H), 1.60-1.22 (m, 48H), 0.96-0.82 (m, 18H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 191.54 (CHO), 153.80 (Cq), 144.04 (Cq), 131.41 (Cq), 107.51 (CH), 76.70 (CH₂), 71.81 (CH₂), 39.42 (CH), 38.27 (CH), 32.12 (CH₂), 32.05 (CH₂), 31.49 (CH₂), 31.35 (CH₂), 31.17 (CH₂), 31.02 (CH₂), 30.01 (CH₂), 29.90 (CH₂), 29.37 (CH₂), 29.21 (CH₂), 27.15 (CH₂), 26.99 (CH₂), 23.30 (CH₂), 23.24 (CH₂), 22.89 (CH₂), 22.84 (CH₂), 14.30 (2 x CH₃), 14.25 (2 x CH₃).

MALDI-TOF MS (m/z) for C₄₃H₇₈O₄: found [M+H]⁺ 659.5988, calcd. 659.5973.

5-(3',4',5'-Tri(2''-(butyl)octyloxy)phenyl)dipyrromethane (31)Chemical Formula: C₅₁H₈₆N₂O₃Exact Mass: 774.6633 g.mol⁻¹Molecular Weight: 775.2600 g.mol⁻¹

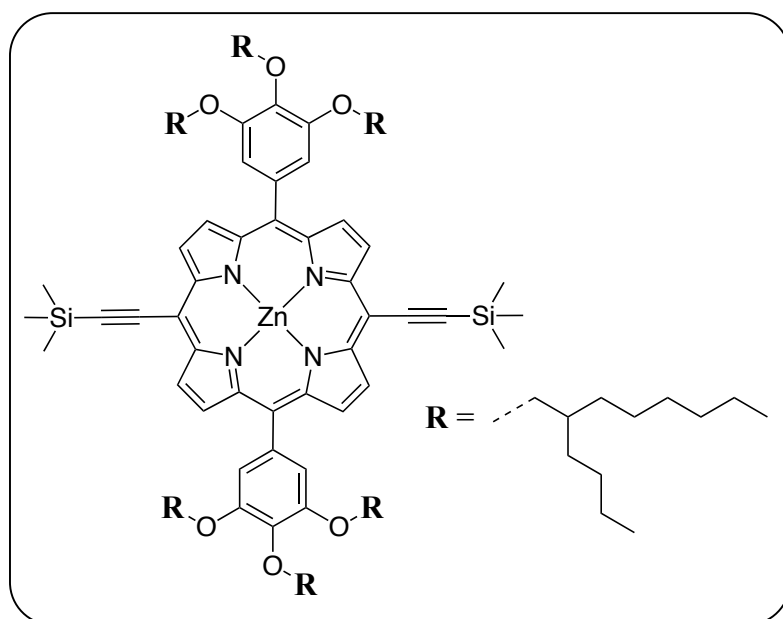
A solution of aldehyde **30** (988.6 mg, 1.50 mmol) in pyrrole (250 mL) was degassed by bubbling argon for 30 min. Then, a catalytic amount of TFA (0.1 mL) was added. The solution was stirred for 15 min at rt, then was diluted with DCM (300 mL), washed with 0.1 M NaOH then water, dried over Na₂SO₄ and filtered. Solvents were removed under vacuum and the oily residue was purified by SiO₂ column chromatography (DCM/Et₃N/hexanes 10:10:80) to yield 77% (895.4 mg) of the dipyrromethane as a yellow oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 8.14 (s, 2H), 6.65 (m, 2H), 6.43 (s, 2H), 6.18 (m, 2H), 5.96 (m, 2H), 5.35 (s, 1H), 3.88 (d, ³J = 5.8 Hz, 2H), 3.79 (d, ³J = 5.4 Hz, 4H), 1.82 (m, 3H), 1.34 (m, 48H), 0.96 (m, 18H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 153.61 (Cq), 137.13 (Cq), 136.81 (Cq), 132.65 (Cq), 117.13 (CH), 108.57 (CH), 107.22 (CH), 106.54 (CH), 76.56 (CH₂), 71.67 (CH₂), 44.37 (CH), 39.35 (CH), 38.36 (CH), 32.15 (CH₂), 32.06 (CH₂), 31.52 (CH₂), 31.47 (CH₂), 31.14 (2 x CH₂), 30.06 (CH₂), 29.92 (CH₂), 29.43 (CH₂), 29.25 (CH₂), 27.21 (CH₂), 27.03 (CH₂), 23.35 (CH₂), 23.26 (CH₂), 22.90 (CH₂), 22.85 (CH₂), 14.51 (CH₃), 14.42 (CH₃), 14.32 (CH₃), 14.29 (CH₃).

MALDI-TOF MS (m/z) for C₅₁H₈₆N₂O₃: found [M]⁺ 774.6617, calcd. 774.6633.

5,15-Bis[3',4',5'-tri((2''-(butyl)octyloxy)phenyl]-10,20-bis(trimethylsilyl)ethynyl porphyrin Zn(II) (32)



$C_{114}H_{180}N_4O_6Si_2Zn$

Exact Mass: 1821.2787 g.mol⁻¹

Molecular Weight: 1824.2660 g.mol⁻¹

A catalytic amount of $BF_3 \cdot OEt_2$ (0.22 mL, 46% in OEt_2) was added to a degassed solution of dipyrromethane **31** (930.3 mg, 1.20 mmol) and trimethylsilylpropynal (176.1 μ L, 1.20 mmol) in DCM (780 mL) at 0 °C. After stirring at 0 °C for 1 h, DDQ (408.6 mg, 1.80 mmol) was added and the mixture was kept stirring at rt for 30 more min. The solvent was removed under vacuum then the residue was taken up in DCM and was washed several times with water and finally dried over $MgSO_4$. The crude product underwent a quick purification over SiO_2 plug (DCM/hexanes 20:80) then was dissolved in 60 mL of a 5:1 mixture made of $CHCl_3/Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ saturated MeOH solution. The mixture was stirred at 60 °C for 1 h. The raw reaction mixture was washed with water and dried over $MgSO_4$. The solvent was evaporated under vacuum. The residue was purified through a SiO_2 column chromatography (DCM/hexanes 20:80) to yield 9% (197.0 mg) of a green/blue oily solid.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): (ppm) δ 9.78 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 4H), 9.12 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 4H), 7.46 (s, 4H), 4.27 (d, $^3J = 5.6$ Hz, 4H), 4.04 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 8H), 2.16-1.75 (m, 6H), 1.74-1.28 (m, 96H), 1.18-0.89 (m, 36H), 0.68 (s, 18H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): (ppm) δ 152.53 (Cq), 151.73 (Cq), 150.61 (Cq), 138.06 (Cq), 137.13 (Cq), 133.13 (CH), 131.43 (CH), 123.22 (Cq), 113.98 (CH), 107.53 (Cq), 102.18 (Cq),

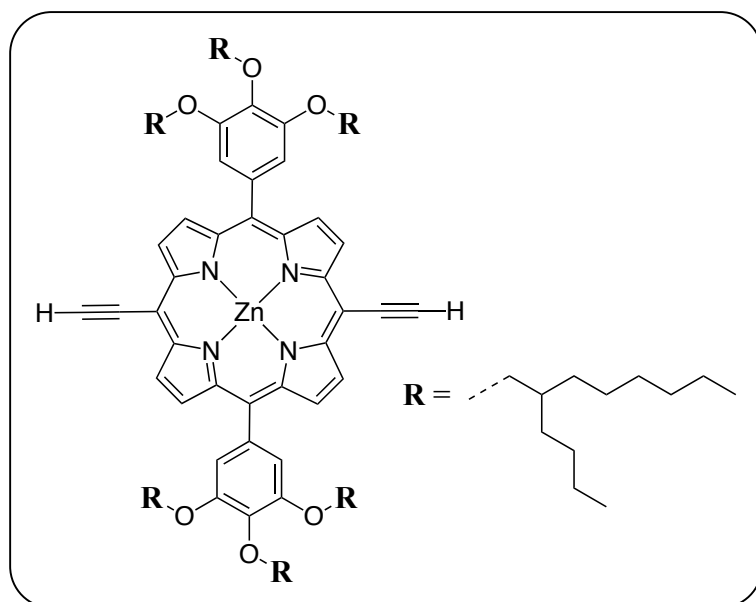
101.72 (Cq), 76.97 (CH₂), 72.16 (CH₂), 39.75 (CH), 38.60 (CH), 32.39 (CH₂), 32.16 (CH₂), 31.81 (CH₂), 31.65 (CH₂), 31.50 (CH₂), 31.35 (CH₂), 30.31 (CH₂), 30.05 (CH₂), 29.74 (CH₂), 29.39 (CH₂), 27.42 (CH₂), 27.15 (CH₂), 23.59 (CH₂), 23.38 (CH₂), 23.11 (CH₂), 22.93 (CH₂), 14.51 (CH₃), 14.42 (CH₃), 14.32 (CH₃), 14.29 (CH₃), 0.54 (CH₃).

UV-vis (THF) λ_{max} nm ($\epsilon \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$): 634 (44.4), 585 (16.6), 450 (311.9), 439 (418.7).

Φ_{F} (THF) = 7.4% (ZnTPP as reference).

MALDI-TOF MS (m/z) for C₁₁₄H₁₈₀N₄O₆Si₂Zn: found [M]⁺ 1823.2773, calcd. 1823.2787.

5,15-Bis[3',4',5'-tri((2''-(butyl)octyloxy)phenyl)-10,20-bis(trimethylsilyl)ethynyl porphyrin Zn(II) (33)



$C_{108}H_{164}N_4O_6Zn$

Exact Mass: 1677.1942 $g \cdot mol^{-1}$

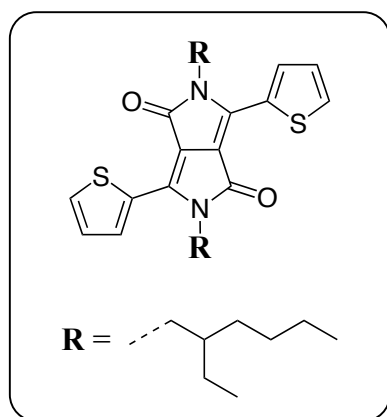
Molecular Weight: 1679.9020 $g \cdot mol^{-1}$

TBAF 1.0 M in THF (200.0 μL , 0.20 mmol) was added to a solution of porphyrin **32** (145.9 mg, 0.08 mmol) in dry DCM (100 mL). After 5 min at 0 °C, water (10 mL) was added to quench the excess of TBAF. The mixture was separated and the organic phase was dried over $MgSO_4$ and evaporated to dryness. The residue was taken up in $CHCl_3$, the crude product was passed through a Celite[®] plug with $CHCl_3$ as solvent, then purified by gel permeation chromatography with BioBeads[®] S-X3 (neat $CHCl_3$) to yield 90% (121.0 mg) of porphyrin as green/blue sticky solid oil.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): (ppm) δ 9.79 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 4H), 9.12 (d, $^3J = 4.7$ Hz, 4H), 7.44 (s, 4H), 4.25 (d, $^3J = 5.6$ Hz, 4H), 4.21 (s, 2H), 4.01 (d, $^3J = 5.4$ Hz, 8H), 2.07-1.72 (m, 6H), 1.67-1.21 (m, 96H), 1.09-0.83 (m, 36H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): (ppm) δ 152.54 (Cq), 151.67 (Cq), 150.70 (Cq), 138.03 (Cq), 136.97 (Cq), 133.33 (CH), 131.40 (CH), 123.12 (Cq), 113.93 (CH), 100.35 (Cq), 84.25 (CH_{alcyne}), 76.93 (CH_2), 72.12 (CH_2), 39.67 (CH), 38.52 (CH), 32.31 (CH_2), 32.07 (CH_2), 31.76 (CH_2), 31.56 (CH_2), 31.41 (CH_2), 31.25 (CH_2), 30.23 (CH_2), 29.97 (CH_2), 29.66 (CH_2), 29.30 (CH_2), 27.44 (CH_2), 27.07 (CH_2), 23.52 (CH_2), 23.30 (CH_2), 23.04 (CH_2), 22.86 (CH_2), 14.48 (CH_3), 14.38 (CH_3), 14.28 (CH_3), 14.25 (CH_3).

MALDI-TOF MS (m/z) for $C_{108}H_{164}N_4O_6Zn$: found $[M]^{++}$ 1677.2032, calcd. 1677.1942.

2,5-Di(2''-(ethyl)hexyl)-3,6-di(thiophen-2'-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (34)C₃₀H₄₀N₂O₂S₂Exact Mass: 524.2531 g.mol⁻¹Molecular Weight: 524.7820 g.mol⁻¹

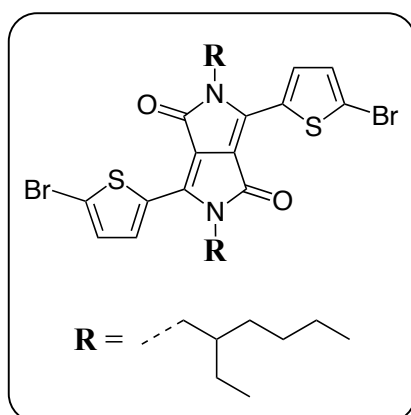
2,5-Dihydro-3,6-di(thiophen-2'-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (500.0 mg, 1.67 mmol) and K₂CO₃ (920.3 mg, 6.66 mmol) were introduced in DMF (15 mL) under nitrogen. The mixture was heated to 140 °C then 2-ethylhexyl bromide (1.3 mL, 7.49 mmol) was added and the reaction was left overnight. The solution was allowed to cool down to rt then a water/ice mixture was added. The formed precipitate was filtered off, washed with water and dried. The crude product was purified with SiO₂ column chromatography (neat DCM) then by gel permeation chromatography with BioBeads[®] S-X3 (neat CHCl₃). The product is finally recrystallized in EtOH to yield 26% (225.0 mg) of pure compound as a red powder.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 8.89 (dd, ³J = 3.9 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 2H), 7.63 (dd, ³J = 5.0 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 2H), 7.26 (dd, ³J = 5.0 Hz, ³J = 3.9 Hz, 2H), 4.02 (m, 4H), 1.86 (m, 2H), 1.38-1.22 (m, 16H), 0.87 (m, 12H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 161.88 (Cq), 140.55 (Cq), 135.40 (CH), 130.63 (CH), 129.97 (Cq), 128.55 (CH), 108.07 (Cq), 46.00 (CH₂), 39.22 (CH), 30.35 (CH₂), 28.50 (CH₂), 23.69 (CH₂), 23.20 (CH₂), 14.16 (CH₃), 10.63 (CH₃).

ESI-MS (*m/z*) for C₂₂H₂₄BF₂IN₂: found [M+H]⁺ 525.2604, calcd. 525.2604.

2,5-Di(2''-(ethyl)hexyl)-3,6-di(5'-bromothiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione
(35)



$C_{30}H_{38}Br_2N_2O_2S_2$

Exact Mass: 680.0741 g.mol⁻¹

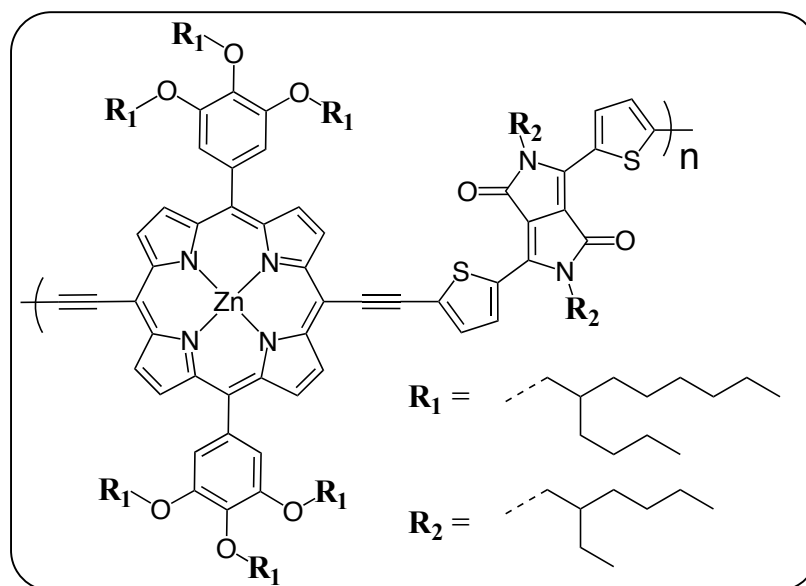
Molecular Weight: 682.5740 g.mol⁻¹

2,5-Di(2''-(ethyl)hexyl)-3,6-di(thiophen-2'-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione **34** (176.8 mg, 0.34 mmol) was introduced in CHCl₃ (10 mL) under nitrogen. NBS (271.2 mg, 1.52 mmol) was added in the dark at 0 °C. The reaction was left for 4 h at rt and monitored by TLC until completion, then quenched with water. The organic phase was separated, washed with water, dried over MgSO₄ and evaporated. The crude product was purified with SiO₂ column chromatography (DCM/hexanes 9:1) and the pure compound is isolated with 89% yield (204.7 mg).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 8.64 (d, ³J = 4.2 Hz, 2H), 7.22 (d, ³J = 4.2 Hz, 2H), 3.93 (m, 4H), 1.83 (m, 2H), 1.37-1.22 (m, 16H), 0.87 (m, 12H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 161.56 (Cq), 139.56 (Cq), 135.52 (CH), 131.62 (CH), 131.31 (Cq), 119.16 (Cq), 108.16 (Cq), 46.17 (CH₂), 39.26 (CH), 30.31 (CH₂), 28.47 (CH₂), 23.71 (CH₂), 23.18 (CH₂), 14.16 (CH₃), 10.61 (CH₃).

Poly(porphyrin-diketopyrrolopyrrole) (P10)



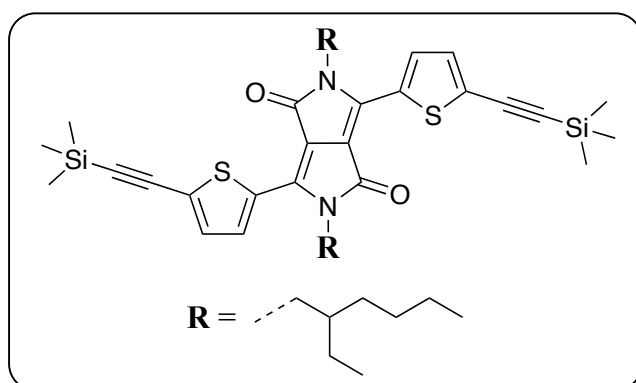
2,5-Di(2''-(ethyl)hexyl)-3,6-di(5'-bromothiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione **35** (32.4 mg, 0.05 mmol) and copper(I) iodide (5.4 mg, 0.03 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (16.5 mg, 0.01 mmol) were introduced in a round-bottom flask under argon atmosphere. After 3 cycles of vacuum/argon, distilled THF (15 mL) and triethylamine (131.7 μ L, 0.91 mmol) were added and the mixture was heated to 60 $^{\circ}$ C for 20 min. Then a solution of porphyrin **33** (80.0 mg, 0.05 mmol) in THF (15 mL) was added dropwise and very carefully (5 mL \cdot h $^{-1}$). Then, the reaction was stirred for 4 h at this temperature then the solvent was removed under vacuum. The residue was taken up in CHCl₃, washed with water and dried over MgSO₄. The crude product was passed through a Celite[®] plug with CHCl₃ as solvent to remove insoluble material, then purified by gel permeation chromatography using Bio-Beads[®] S-X3 then S-X1 (neat CHCl₃) to yield 90% (95 mg) of a dark brown polymer.

1 H NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) δ . 9.60 (m, 4H, H $_{\beta}$ -porphyrin), 9.13 (m, 4H, H $_{\beta}$ -porphyrin), 7.71 (m, 2H, H $_{\beta}$ -thiophene), 7.47 (m, 4H, H $_{Ar-meso}$ -porphyrin), 7.06 (m, 2H, H $_{\beta}$ -thiophene), 4.12 (m, 16H, H $_{alkyl}$), 2.05-1.86 (m, 8H, H $_{alkyl}$), 1.74-1.11 (m, 112H, H $_{alkyl}$), 1.11-0.60 (m, 48H, H $_{alkyl}$).

UV-vis (THF) λ_{max} nm ($\epsilon \times 10^3$ L \cdot mol $^{-1}$ \cdot cm $^{-1}$): 851 (30.8), 757 (36.4), 577 (31.1), 466 (55.7), 439 (63.7).

GPC (THF, polystyrene standard): $M_n = 17.7$ kDa; $M_w = 150.2$ kDa; PDI: 8.5.

2,5-Di(ethylhexyl)-3,6-di(5'-(trimethylsilylethynyl)thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (36)



$C_{40}H_{56}N_2O_2S_2Si_2$

Exact Mass: 716.3316 g.mol⁻¹

Molecular Weight: 717.1900 g.mol⁻¹

2,5-Di(2''-(ethyl)hexyl)-3,6-di(5'-bromothiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione **35** (61.0 mg, 0.09 mmol) and copper(I) iodide (5.1 mg, 0.03 mmol) were introduced in a round-bottom flask. After 3 cycles of vacuum/argon, tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (15.5 mg, 0.01 mmol), dry THF (5 mL) and distilled triethylamine (5 mL) were added. The mixture was heated to 65 °C then ethynyltrimethylsilane (50.7 μ L, 0.03 mmol) was added in one portion. The reaction was kept stirring for 5 h then the solvent was removed under vacuum. The residue was taken up in DCM, washed with water and dried over MgSO₄. The crude product was purified by SiO₂ column chromatography (DCM/hexanes 9:1) to yield 89% (57.1 mg) of pure compound as red/violet powder.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): (ppm) δ 8.79 (d, ³*J* = 3.9 Hz, 2H), 7.31 (d, ³*J* = 4.0 Hz, 2H), 3.99 (m, 4H), 1.84 (m, 2H), 1.38-1.22 (m, 16H), 0.87 (m, 12H), 0.26 (s, 18H).

ESI-MS (*m/z*) for C₄₀H₅₆N₂O₂S₂Si₂: found [M+H]⁺ 717.3395, calcd. 717.3350.

Communication des Résultats

- **Publications**

1) Chang, Y.; Michelin, C.; Bucher, L.; Desbois, N.; Gros, C. P.; Piant, S. ; Bolze, F.; Fang, Y.; Jiang, X.; Kadish, K. M., Synthesis and Characterization of Carbazole-linked Porphyrin Tweezers, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 12018-12025

2) Pascal, S.; Bucher, L.; Desbois, N.; Bucher, C.; Andraud, C.; Gros, C. P., Synthesis, Electrochemistry, and Photophysics of Aza-BODIPY Porphyrin Dyes, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 1-10

3) Deschamps, J.; Langlois, A.; Martin, G; Bucher, L.; Desbois, N.; Gros, P. C.; Harvey, P. D., Cyclotriveratrylene-containing Porphyrins, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 9230-9239

4) Bucher, L.; Tanguy, L.; Fortin, D.; Desbois, N.; Harvey, P. D.; Sharma, G. D.; Gros, C. P., A Very Low Bandgap (Diketopyrrolopyrrole-porphyrin) Conjugated Polymer, *ChemPlusChem*, **2017**, 82, 1-6

5) Bucher, L.; Aly, S. M.; Desbois, N.; Karsenti, P-L.; Gros, C. P.; Harvey, P. D., Random Structural Modification of a Low Band Gap BODIPY-based Polymer, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, Just Accepted Manuscript

- **Communication Orale**

Bucher, L.; Desbois, N.; Gros, C. P.; Harvey, P. D., Polymères Conjugués « Low Band Gap » Dopés en Porphyrines pour les Cellules Solaires Organiques, 45^{ème} Colloque du Groupe Français des Polymères, **17 Novembre 2016**, Marseille

- **Communication par Affiche**

1) Bucher, L.; Desbois, N.; Harvey, P. D.; Gros, C. P., Synthèse de Polymères Conjugués Low Gap pour une Utilisation dans les Cellules Solaires Organiques, *XVI^{ème} édition des Journées des Ecoles Doctorales*, **22 Mai 2015**, Université de Bourgogne

Prix de la meilleure présentation par affiche décerné par la Société Chimique de France

2) Bucher, L.; Desbois, N.; Gros, C. P.; Harvey, P. D., Synthèse de Polymères Conjugués Low Gap pour une Utilisation dans les Cellules Solaires Organiques, *5^{ème} colloque des entretiens Sherbrooke-Montpellier*, **10 Juin 2015**, Université de Sherbrooke

3) Bucher, L.; Desbois, N.; Gros, C. P.; Harvey, P. D., Low Gap Conjugated Polymeric Materials with High Absorption Coefficient for Potential Use in Bulk Heterojunction Solar Cells, *98th Canadian Chemistry Conference*, **14 Juin 2015**, Ottawa

4) Bucher, L.; Desbois, N.; Harvey, P. D. ; Gros, C. P., Préparation de Polymères Dopés en Porphyrines pour une Utilisation dans les Cellules Solaires Organiques, *Congrès SCF Grand Est*, **11 et 22 Mai 2017**, Mulhouse

Résumé de la Thèse

Le projet de cette thèse consistait à élaborer de nouveaux matériaux donneurs d'électrons pour les cellules solaires organiques. Cette technologie photovoltaïque émergente en plein essor a d'ores et déjà atteint la limite d'efficacité lui permettant d'être industrialisée et commercialisée à grande échelle. Le faible coût de production des dispositifs photovoltaïques organiques les rendent compétitives vis-à-vis des technologies inorganiques déjà bien implantées. Mais leur plus gros avantage est sûrement leur légèreté et leurs propriétés mécaniques qui les rendent très souples. Elles devraient donc certainement avoir un rôle majeur à jouer dans le futur en complément des cellules solaires classiques, avec une utilisation pour des applications spécifiques.

Nous avons ainsi développé des polymères en utilisant des chromophores réputés pour leurs propriétés photophysiques : les porphyrines, les BODIPY et les dicétopyrrolopyrroles. Ces différentes unités absorbent intensément la lumière, ce qui les rend adéquates pour être utilisées pour la conversion de l'énergie solaire en électricité. En concevant un design original et adapté à cette application, nous avons ainsi obtenu plusieurs nouveaux polymères prometteurs. Nous avons ensuite pu étudier leurs propriétés électrochimiques et électroniques, ainsi que leurs caractéristiques photophysiques. Pour cela nous avons utilisé de nombreux outils (caméra streak, absorption transitoire femtoseconde, etc.) afin de comprendre en détails leur propriétés d'absorption et de luminescence. Ces informations nous ont permis de pouvoir ensuite comprendre leur comportement une fois intégrés dans la couche active des dispositifs photovoltaïques. En effet, le mécanisme de fonctionnement pour la création d'un courant électrique met en jeu des transferts d'électrons ultrarapides (~50 fs) vers un accepteur d'électron. Il est alors crucial de pouvoir comprendre et contrôler les paramètres pouvant influencer l'efficacité de ces transferts et la stabilisation des charges qui en résultent, pour pouvoir finalement mener à des rendements de conversion de l'énergie lumineuse élevés.

Thesis Synopsis

The aim of this thesis was to elaborate new electron donor materials for organic solar cells. This emerging photovoltaic technology is rapidly expanding, and has yet already reached the limit for its large-scale commercialization. The low manufacturing cost of organic photovoltaic devices make them competitive face to well-established inorganic technologies. Their biggest advantage is their weight and their mechanical properties which make them flexible. They should play a key role in future as a complement to classic solar cells, with their use in specific applications.

We developed polymers by using different chromophores, well-known for their interesting photophysical properties: the porphyrin, the BODIPY and the diketopyrrolopyrrole. All these units intensively absorb the light, making them perfect candidates to be used to convert sunlight to electricity. By designing appropriate structures for this application, we synthesized several new promising polymers. Afterward, we studied their electrochemical and electronic properties, as well as their photophysics. We used powerful tools (streak camera, transient absorption, etc.) in order to understand in details their absorption and luminescence properties. These results enabled us to further understand their behavior once inside the active layer of photovoltaic devices. Indeed, the mechanism for the electric current creation involves ultrafast electron transfers (~ 50 fs) toward electron acceptor. It is of utmost importance to understand and control parameters that could affect the electron transfer efficiency and the resulting charge stabilization, to finally lead to better power conversion efficiencies.