

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par

Gil Vilaça

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : CHIMIE ORGANIQUE

**NOUVEAUX ORGANOSTANNIQUES PHOTOACTIFS POUR
LA PHOTOSENSIBILISATION DE DIOXYDE D'ETAIN
NANOCRISTALLIN**

Soutenue le : 13 Novembre 2002

Après avis de :

MM. G. LANNEAU, Directeur de Recherche à l'Université de Montpellier II **Rapporteurs**
M. SARAKHA, Professeur à l'Université Blaise Pascal

Devant la commission d'examen formée de :

MM. G. LANNEAU, Directeur de Recherche, Université Montpellier II **Rapporteurs**
M. SARAKHA, Professeur, Université Blaise Pascal
E. FOUQUET, Professeur, Université Bordeaux 1 **Président**
B. JOUSSEAUME, Directeur de Recherche, Université Bordeaux 1 **Examineurs**
T. TOUPANCE, Maître de Conférence, Université Bordeaux 1
M. VALLEE, Directeur de Recherche, Université Bordeaux 1

A Céline
A mes parents
A ma famille et à tous ceux qui me sont chers....

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique (UMR 5802) de l'Université Bordeaux 1.

Je remercie Monsieur Jean-Pierre Devergne, Directeur de Recherche et Directeur du LCOO, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur le Professeur Eric Fouquet de l'Université Bordeaux 1 pour avoir accepté la présidence de ce jury.

J'exprime ma reconnaissance à Messieurs Gérard Lanneau, Directeur de Recherche à l'Université de Montpellier II, et Mohamed Sarakha, Professeur de l'Université Blaise Pascal, pour avoir accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.

Toute ma reconnaissance à Monsieur Fabrice Vallee, Directeur de Recherche à l'Université Bordeaux 1 pour avoir accepté d'être membre du jury.

Je voudrais remercier particulièrement Monsieur Bernard Jousseume, Directeur de Recherche à l'Université Bordeaux 1, pour m'avoir intégré dans son équipe, et pour avoir dirigé et co-dirigé mes recherches. J'ai beaucoup apprécié sa disponibilité et ses grandes connaissances scientifiques ainsi que son savoir-faire lors des synthèses.

Mes remerciements les plus chaleureux iront à Monsieur Thierry Toupance, Maître de Conférence, qui a dirigé et co-dirigé ce travail avec compétence, efficacité et disponibilité. Je lui suis très reconnaissant pour ce travail et particulièrement lors de la rédaction. Je voudrais encore une fois le remercier pour le temps qu'il a consacré à l'enregistrement des spectres RMN (500 MHz) lors de son séjour à Oxford.

Je remercie aussi Mme Colette Belin qui m'a beaucoup appris en photophysique sans jamais ménager ni son temps ni son ardeur au travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Hubert Cachet, Directeur de Recherche, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire lors de la réalisation des cellules photovoltaïques (UPR-CNRS 15, Paris).

Tous mes remerciements sont adressés à l'ensemble des personnes croisées au laboratoire au cours de ces trois longues années. Merci à Christophe Duriez pour son amitié, et sa sincérité. Je remercie aussi Virginie Lobregat pour tous ses conseils et sa gentillesse. Je les remercie tous deux pour cette merveilleuse journée du 25 mai. Merci.....

Je remercie aussi Mme Odile Babot, pour sa grande gentillesse et sa disponibilité, ainsi que ma voisine de bureau Marie-Claude Rascle pour sa grande gentillesse.

Un merci plus particulier à Guillaume Chastanet, pour toutes ces grandes et petites choses (tu sais de quoi je parle), je souhaite à beaucoup de gens d'avoir un ami tel que toi.

Je remercie mes amis de Bordeaux, je ne les cite pas car trop nombreux... Ils m'ont fait aimer cette région, ses plages, ses rues, ses gens, ses bars (Jack Daniels et Clan Campbell, Mojito, Cuba Libré, Manzana et mes fabuleux cigares) ainsi que sa faune nocturne.

Enfin je souhaite remercier mon bibi qui sème des Pierre et qui a été toujours là pour moi.....

Tables des matières

Abréviations utilisées	7
Introduction	9
Références bibliographiques de l'introduction	13
Chapitre 1 : Rappels Bibliographiques : Photosensibilisation d'oxydes semi-conducteurs	15
I. Définitions et descriptions des cellules photovoltaïques	17
A. Cellules classiques	17
A1. Propriétés des semi-conducteurs	17
A2. Cellules classiques à homojonction ou à hétérojonction	19
A2-a. Cellules solaires à homojonction	19
A2-b. Cellules solaires à hétérojonction	20
A3. Fonctionnement d'une cellule solaire classique	20
B. Photosensibilisation d'oxyde métallique	21
B1. Principe de fonctionnement	21
C. Caractéristiques des cellules solaires	22
C1. Caractéristique $I = f(V)$ d'une photopile	22
C2. Puissance maximale (P_m) d'une photopile	22
C3. Rendement de conversion de la photopile (η)	23
C4. Efficacité de la conversion d'un photon en électron en fonction de la longueur d'onde ou IPCE	23
II. Electrodes planes et denses	23
A. Dépôt du chromophore sur la surface de l'oxyde semi-conducteur	23
A1. Méthode d'ancrage direct sans bras espaceur	23
A2. Méthode d'ancrage indirect avec un bras espaceur	24
B. Les chromophores	24
C. Efficacité des photopiles à base d'électrode plane de SnO_2 ou TiO_2 photosensibilisé	26
III. Electrodes nanocristallines photosensibilisé	27
A. Electrodes nanocristallines : description, fonctionnement, dépôt du colorant	27
A1. Description de la surface des électrodes nanocristallines	27
A2. Fonctionnement d'une photopile à base d'électrode nanocristalline	28
A3. Influence du dépôt sur l'efficacité des cellules solaires	29
A3-a. Dépôt du chromophore en monocouche	29
A3-b. Dépôt du chromophore en multicouche	30
A3-b1. <i>Electrodes denses et planes</i>	30
A3-b2. <i>Electrodes nanocristallines</i>	30
B. Influence de la nature de l'oxyde sur l'efficacité des cellules solaires	30
C. Influence de la nature du chromophore	31
C1. Caractéristiques du chromophore	31
C2. Complexes métallo-organiques	31
C2-a. Systèmes étudiés par Grätzel	31
C2-b. Autres complexes métallo-organiques	32

C3. Composés organiques	34
D. Efficacité des photopiles nanocristallines	34
D1. Photosensibilisation à un seul chromophore	34
D1-a. Systèmes Grätzel	34
D1-b. Efficacité des autres chromophores métallo-organiques ou organiques	36
D2. Photosensibilisation à deux chromophores	38
E. Transfert électronique ou transfert de charge	39
E1. Influence du bras espaceur sur le transfert électronique	40
E2. Influence de l'électrolyte sur le transfert électronique	40
E2-a. Influence de la nature de l'électrolyte sur le transfert électronique	41
E2-b. Influence de la 4-tertbutylpyridine sur le transfert électronique	41
E2-c. Influence du pH sur la conversion d'un photon en électron	41
E3. Nouvelles électrodes nanocristallines à plusieurs oxydes	42
IV. Conclusion	44
Références bibliographiques du chapitre 1	45
Chapitre 2 : Synthèse des précurseurs et caractérisations	48
I. Rappels bibliographiques	51
A. Voies de synthèse possibles	51
A1. Espaceur à chaîne saturée	51
A2. Espaceur à chaîne insaturée	53
B. Schéma de synthèse général	54
II. Synthèse des 3-(ω-tricyclohexylstannylalkyl)- et 3-(2-tricyclohexylstannyléthényl)pérylènes	55
A. Synthèse des 3-(ω-tricyclohexylstannylalkyl)pérylènes	55
A1. Synthèse des (ω-iodoalkyl)tricyclohexylétains	55
A1-a. Préparation de l'hydruure de tricyclohexylétain	55
A1-b. Préparation des (ω -hydroxyalkyl)tricyclohexylétains	55
A1-c. Préparation des (ω -tosyloxyalkyl)tricyclohexylétains	56
A1-d. Préparation des (ω -iodoalkyl)tricyclohexylétains	57
A2. Préparation du 3-bromopérylène	57
A2-a. Rappels bibliographiques	57
A2-b. Préparation du 3-bromopérylène	59
A3. Synthèse des 3-(ω-tricyclohexylstannylalkyl)pérylènes	59
B. Synthèse du 3-(2-tricyclohexylstannyléthényl)pérylène	61
B1. Préparation du 3-éthynylpérylène	61
B1-a. Rappels bibliographiques	61
B1-b. Préparation du 3-éthynylpérylène	62
B2. Synthèse du 3-(2-tricyclohexylstannyléthényl)pérylène	63
B2-a. Rappels bibliographiques	63
B2-b. Hydrostannation du 3-éthynylpérylène par l'hydruure de tricyclohexylétain	64
III. Synthèse des 3-(ω-trichlorostannylalkyl)- et 3-(2-trichlorostannyléthényl)pérylènes	66
A. Halogénéation des tétraorganoétains	66

B. Synthèse des 3-(ω-trichlorostannylalkyl)- et 3-(2-trichlorostannyléthényl)pérylènes	67
IV. Synthèse des 3-(ω-trihex-1-ynylstannylalkyl)- et 3-(ω-trihex-1-ynylstannyléthényl)pérylène	68
V. Caractérisations en solution des tétraorganoétains	69
A. Caractérisations par Résonance Magnétique Nucléaire	69
A1. Caractérisation du 3-(ω-trihex-1-ynylstannylbutyl)pérylène par RMN	69
A2. Caractérisation des 3-(2-tricyclohexylstannyléthényl)pérylènes 8c par RMN	72
B. Spectroscopies UV-visible et fluorescence des composés 8a-c, 9a-b et 10a-b	73
C. Structure cristallographique de 8a	75
VI. Conclusion	77
Références bibliographiques du chapitre 2	79
Chapitre 3 : Phototosensibilisation de poudres nanocristallines par des tétraorganoétainpérylènes	81
I. Rappels bibliographiques sur les modifications de surface d'oxydes métalliques	83
A. Modification de surface d'oxydes par des organosiliciés	83
A1. Greffage sur silice	83
A1-a. Modification de surface par des alkylchlorosilanes	83
A1-b. Modification de surface par des alkyltrialcoxysilanes	83
A2. Modification d'autres oxydes métalliques	84
B. Modification de surface par des organoétains	85
B1. Modification de silice	85
B1-a. Modification par l'hexabutyldistannoxane ($\text{Bu}_3\text{SnOSnBu}_3$)	85
B1-b. Modification par des alkylchloroétains	86
B2. Modification du dioxyde de titane et de l'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$)	86
B2-a. Modification de TiO_2 et $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ par les tétraalcoxyétains	86
B2-b. Modification de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ par les tétra(diéthylamino)étains	87
C. Conclusion	88
II. Préparation de poudres nanocristallines de dioxyde d'étain	88
A. Rappels bibliographiques	88
A1. Préparation de SnO_2 par voie hydrothermale	88
A2. Préparation de SnO_2 par voie "template"	89
A3. Préparation de SnO_2 par voie sol-gel	89
A3-a. Principe du procédé sol-gel	89
A3-b. Application à la préparation de poudres de SnO_2	90
B. Préparation de poudres nanocristallines de dioxyde d'étain par voie sol-gel	90
B1. Synthèse des précurseurs	90
B1-a. Synthèse du tétratertioamyloxyétain	91
B1-b. Synthèse du di(β -dicétonato)ditertioamyloxyétain	91
B1-c. Hydrolyse du bis(2-méthylbut-2-oxy)di(pentan-2,4-dionato)étain	91
B1-d. Analyse thermogravimétrique	92
B1-d1. <i>Analyse thermogravimétrique</i>	92
B1-d2. <i>Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse</i>	92

B1-d2-a. <i>Perte d'eau</i>	93
B1-d2-b. <i>Perte d'acétylacétone</i>	93
B2. Traitement thermique des xérogels et caractérisation des poudres SnO₂	94
B2-a. Analyse élémentaire	95
B2-b. Caractérisation par adsorption et désorption d'azote	95
B2-c. Etude de la cristallinité	98
B2-d. Caractérisation par Microscopie Electronique en Transmission	99
B3. Conclusion	100
III. Dépôt des 3-(ω-trihex-1-ynylstannylalkyl)pérylènes 10a-b sur des poudres nanocristallines de dioxyde d'étain	100
A. Etude du dépôt des chromophores sur SnO₂ nanocristallin Etude du dépôt des chromophores sur SnO₂ nanocristallin	100
A1. Choix du type de support	100
A2. Conditions opératoires	100
A3. Résultats	101
A3-a. Dosage par spectroscopie UV-visible et analyse élémentaire	101
A3-b. Dosage par infrarouge de l'hexyne libéré	102
A4. Conclusion	104
B. Etude par spectroscopie Raman	104
C. Spectroscopie par fluorescence solide	105
IV. Conclusion	109
Références bibliographiques du chapitre 3	110
Chapitre 4 : Réalisation des cellules photovoltaïques	115
I. Réalisation de cellules photovoltaïques de dioxydes d'étain et de titane photosensibilisés	115
A. Préparation des électrodes nanocristallines de TiO₂ et de SnO₂	115
B. Modification d'électrodes nanocristallines de TiO₂ ou SnO₂	116
C. Caractérisation des électrodes nanocristallines de TiO₂ ou SnO₂ modifiées	116
D. Montage des cellules photovoltaïques	118
II. Caractérisations des photopiles	119
A. Rappels	119
B. Caractérisations des photopiles	120
B1. Photopile à base de dioxyde de titane photosensibilisé par 10a-b	120
B2. Photopile à base de dioxyde d'étain photosensibilisé par 10a-b	121
C. Efficacité de la conversion d'un photon en électron en fonction de la longueur d'onde (IPCE)	123
D. Discussions et perspectives	123
III. Conclusion	127
Références bibliographiques du chapitre 4	128
Conclusion générale	129

Partie expérimentale	133
Appareillages et techniques utilisés	135
Solvants et réactifs	135
Résonance magnétique nucléaire du proton ^1H et du carbone ^{13}C (RMN ^1H et ^{13}C)	135
Résonance magnétique nucléaire de l'étain ^{119}Sn (RMN ^{119}Sn)	135
Points de Fusion	135
Chromatographie sur couche mince et sur colonne	135
Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse	135
Analyses centésimales	136
Spectrométrie de Masse	136
Infrarouge	136
Infrarouge Raman	136
Spectrométrie d'absorption électronique	136
Spectrofluorimètre	136
BET	136
Partie expérimentale relative au chapitre 2	137
Préparation du 3-bromopérylène : 1	137
Préparation du 3-(3-hydroxy-3-méthyl-1-butyn-1-yl)pérylène : 2	138
Préparation du 3-éthynylpérylène : 3	139
Préparation de l'hydrure de tricyclohexylétain : 4	139
Préparation du 4-hydroxybutyltricyclohexylétain : 5a	140
Préparation du 6-hydroxyhexyltricyclohexylétain : 5b	141
Préparation du 4-tosyloxybutyltricyclohexylétain : 6a	142
Préparation du 6-tosyloxyhexyltricyclohexylétain : 6b	142
Préparation du 4-iodobutyltricyclohexylétain : 7a	143
Préparation du 6-iodohexyltricyclohexylétain : 7b	144
Préparation du 3-(4-tricyclohexylstannylbutyl)pérylène : 8a	145
Préparation du 3-(6-tricyclohexylstannylhexyl)pérylène : 8b	146
Préparation du 3-(2-tricyclohexylstannyléthényl)pérylène : 8c	147
Préparation du 3-(4-trichlorostannylbutyl)pérylène : 9a	149
Préparation du 3-(6-trichlorostannylhexyl)pérylène : 9b	150
Préparation du 3-(4-trihex-1-ynylstannylbutyl)pérylène : 10a	151
Préparation du 3-(6-trihex-1-ynylstannylhexyl)pérylène : 10b	152
Mesure du rendement de fluorescence en solution (Φ_F)	153
Partie expérimentale relative au chapitre 3	155
PARTIE I : Préparation de poudres nanocristallines de dioxyde d'étain	155
Préparation du tétrakis(2-méthylbut-2-oxy)étain : 11	155
Préparation du bis(2-méthylbut-2-oxy)di(pentan-2,4-dionato)étain : 12	156
Préparation d'oxyde d'étain (IV) par hydrolyse du bis(2-méthylbut-2-oxy)di(pentan-2,4-dionato)étain 13	156
PARTIE II : Greffage de poudres nanocristallines de dioxyde d'étain par les chromophores 10a-b	157
Conditions opératoires du dépôt des chromophores sur poudres nanocristallines de dioxyde d'étain	156
Conditions opératoires et dosage par spectroscopie UV-Vis	157
Dosage de l'hexyne par spectroscopie infrarouge	158

Partie III : Caractérisation des poudres nanocristallines de dioxyde d'étain par fluorescence solide	159
Spectre d'excitation et d'émission de fluorescence solide	159
Annexe	160

Abréviations utilisées

Dans le soucis d'alléger le texte et les schémas, diverses abréviations ont été utilisées pour désigner certains groupes ou composés.

Bu	groupe butyle
Cy	groupe cyclohexyle
Et	groupe éthyle
i-Pr	groupe isopropyle
Me	groupe méthyle
Ph	groupe phényle
Ts	groupe tosyle
AIBN	azobisisobutyronitrile
APTS	acide para-toluène sulfonique
BuLi	butyllithium
Cy₃SnH	hydrure de tricyclohexylétain
DCC	dicyclohexylcarbodiimide
CCl₄	tétrachlorométhane
CDCl₃	chloroforme deutérié
CH₂Cl₂	dichlorométhane
CH₃CN	acétonitrile
DMF	diméthylformamide
THF	tétrahydrofurane
CPG	chromatographie en phase gazeuse
Eb_x	point d'ébullition à la pression x mm de mercure
F	point de fusion
h	heure
MEB	microscopie à balayage
MET	microscopie électronique en transmission
RMN	résonance magnétique nucléaire
ppm	partie par million
Hz	hertz
Rdt	rendement
Réf.	référence
TA	température ambiante
SM	spéctrométrie de masse
SM-IE	SM en impacts électroniques
UV	ultraviolet

Introduction

Le rayonnement solaire fournit chaque année à la terre dix fois plus d'énergie que n'en contiennent toutes les réserves connues de charbon, de pétrole, de gaz naturel et d'uranium réunies. La maîtrise de cette énergie renouvelable, via la réalisation de systèmes capables de concurrencer efficacement les énergie classiques, constitue un des enjeux technologiques majeurs du XXI^{ème} siècle du fait des problèmes environnementaux croissants liés à la sur-utilisation des énergies fossiles et nucléaires. Parmi les différentes possibilités, la conversion de l'énergie solaire en électricité représente sans doute la voie la plus séduisante, ouverte avec l'apparition des premières cellules photovoltaïques au silicium efficaces dans les laboratoires de la compagnie Bell Telephone.¹ Aujourd'hui, ces cellules photovoltaïques à base de silicium atteignent des rendements de 24 % en laboratoire et 13 à 15 % pour des photopiles commerciales et se sont rapidement imposées pour l'alimentation des véhicules spatiaux et des satellites de télécommunication. La demande croissante d'utilisation des énergies renouvelables suscite une recherche permanente de cellules moins chères et plus efficaces. Ce mouvement a conduit au développement de nouveaux matériaux photovoltaïques ces dernières années (Tableau 1).²

Tableau 1 : Rendements de conversion de cellules photovoltaïques obtenus en laboratoire.

Cellules photovoltaïques à base de :	Rendement de conversion (%)
silicium-amorphe	13
silicium-cristallin	24
CdTe	16
GaAs	22
Matériaux oxyde nanoporeux + colorants	11

En particulier, une nouvelle génération de cellules solaires à base d'oxyde nanoporeux (aussi nommé mésoporeux par certains auteurs)^{3,4} a été développée à partir de 1990, parallèlement aux systèmes purement inorganiques. Contrairement aux cellules classiques à base de silicium, elles séparent la fonction absorption, réalisée par un chromophore, de la partie collection des électrons, assurée par un semi-conducteur. Leur fonctionnement met en jeu l'injection d'un électron, provenant du sensibilisateur ou chromophore excité par absorption d'un photon du visible, dans la bande de conduction du semi-conducteur. La véritable innovation apportée par l'usage d'un oxyde nanoporeux réside dans l'augmentation de la surface d'oxyde photosensibilisé. En effet, un grand nombre de chromophores par unité de surface peut être ainsi introduit. Ces photopiles présentent l'avantage d'utiliser des oxydes semi-conducteurs bon marché et de disposer de nombreux chromophores dont il est aisé de moduler les propriétés d'absorption optique. Un rendement de 10,5 % a ainsi été obtenu avec un système constitué de dioxyde de titane photosensibilisé par un complexe de ruthénium.⁵

Cependant, ces photopiles à base de semi-conducteurs photosensibilisés présentent un certain nombre de défauts qui doivent être corrigés avant de pouvoir envisager leur application dans la vie courante. En effet, les chromophores sont le plus souvent reliés à la surface de l'oxyde par une fonction acide carboxylique conduisant à une liaison ester mal définie sur une large gamme de pH. Cette instabilité en fonction du pH conduit à l'adsorption ou la désorption du chromophore et à une diminution sensible du rendement de conversion. En outre, la morphologie de l'oxyde nanoporeux n'a jusqu'à présent pas été optimisée de manière à obtenir les surfaces spécifiques les plus élevées et des tailles de particules optimales.

Pour pallier l'instabilité de la liaison chromophore-oxyde, notre approche originale a consisté à vouloir établir un lien covalent entre chromophore et oxyde en réalisant un greffage d'organostanniques photosensibles par voie liquide. En effet, la stabilité de la liaison étain-carbone peut permettre d'espérer obtenir une liaison stable dans une large gamme de pH. Par ailleurs, des études récentes au laboratoire ont conduit à l'obtention des premières poudres nanocristallines d'oxyde d'étain dopé au fluor.^{6,7,8} La voie sol-gel envisagée pouvait donc être mise à profit avantageusement pour préparer du dioxyde d'étain nanoporeux de surface spécifique élevée.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres :

Le premier est consacré à une étude bibliographique sur la photosensibilisation d'oxyde par des chromophores organiques ou métallo-organiques.

La synthèse de greffons originaux constitués d'un chromophore organique, le pérylène, substitué par un bras espaceur relié à un groupe hydrolysable, susceptible de réagir avec la surface de l'oxyde pour réaliser une liaison covalente entre l'oxyde et le chromophore est rapportée dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre présente la préparation et la caractérisation des poudres nanocristallines de dioxyde d'étain de surface spécifique élevée. La faisabilité du greffage des organostanniques photosensibles synthétisés y est démontrée par spectroscopie UV-visible, infrarouge et dosage par analyse élémentaire, des poudres modifiées. Enfin les résultats de la caractérisation photophysique des poudres modifiées réalisée par spectroscopie de fluorescence solide pour connaître le comportement des noyaux pérylène à la surface de l'oxyde y sont exposés.

Le quatrième chapitre est consacré à la réalisation et l'étude de cellules photovoltaïques à base de dioxyde de titane ou dioxyde d'étain photosensibilisé par les greffons synthétisés préalablement. Les performances des cellules solaires fabriquées y sont discutées en fonction de la nature des oxydes et des chromophores utilisés puis comparées à celles de systèmes décrits dans la bibliographie.

Références bibliographiques de l'introduction

- ¹ W. Hoagland, *Pour la Science*, **217** (1995)
- ² D. Lincot, *Actualité Chimique*, 3, **144** (2002)
- ³ N. Ulagappan, C. N. R. Rao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1685** (1996)
- ⁴ G.J. Li, S. Kawi, *Mater. Lett.*, 34, **99** (1998)
- ⁵ A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, 33, **269** (2000)
- ⁶ A. Gamard, B. Jousseume, T. Toupance, G. Campet, *Inorg. Chem.*, 38, **4671** (1999)
- ⁷ C. Franc, B. Jousseume, M. Linker, T. Toupance, *Chem. Mater.*, 12, **3100** (2000)
- ⁸ A. Gamard, O. Babot, B. Jousseume, M-C. Rascle, T. Toupance, G. Campet, *Chem. Mater.*, 12, **3419** (2000)

CHAPITRE 1

Rappels Bibliographiques

Photosensibilisation d'oxydes semi-conducteurs

La transformation directe de l'énergie solaire en énergie électrique fut observé pour la première fois en 1839 par le physicien français E. Becquerel. Il remarqua la création d'un courant électrique lorsque la lumière excite certains matériaux, phénomène qui fut appelé "effet photovoltaïque".^{1,2,3} Puis, il y a environ 70 ans, apparurent les premières cellules photovoltaïques à base d'oxyde cuivreux ou de sélénium capables de convertir l'énergie lumineuse en électricité.^{1,4} Depuis, de très nombreux systèmes ont été développés pour effectuer cette conversion de façon plus ou moins efficace, les plus performants étant ceux à base de silicium. Nous allons tout d'abord rappeler les principes de fonctionnement des différents types de cellules photovoltaïques avant de décrire en détails les systèmes à base de matériaux nanoporeux.

I. Définitions et descriptions des cellules photovoltaïques

Il existe deux grandes familles de cellules photovoltaïques, celles à base de semi-conducteur pur, aussi nommées "cellules classiques", et celles utilisant des semi-conducteurs photosensibilisés.

A. Cellules classiques

Les cellules classiques ont été développées il y a environ 70 ans. Leur aptitude à convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique dépend essentiellement des caractéristiques du ou des semi-conducteurs dont elles sont constituées. Nous allons d'abord rappeler les propriétés des semi-conducteurs constituant ces photopiles et le fonctionnement de ces dernières.

A1. Propriétés des semi-conducteurs

Pour qu'un matériau semi-conducteur convertisse l'énergie lumineuse en énergie électrique, il doit répondre aux critères suivants : il doit absorber les photons d'énergie comprise entre 1,5 et 3 eV, l'énergie doit être transmise aux électrons sous forme d'énergie potentielle et non thermique, et ces électrons doivent être collectés par un circuit extérieur avant désexcitation (recombinaison électron-trou), générant ainsi un courant électrique.

L'organisation périodique des atomes dans un solide conduit à une structure de bandes d'énergie résultant du recouvrement des orbitales atomiques individuelles. Dans un semi-conducteur (Figure 1), la bande la plus haute occupée, appelée bande de valence BV, est pleine tandis que la plus basse vacante, nommée bande de conduction BC, est vide. Elles sont séparées par une bande interdite ou "gap" du matériau, dont la largeur E_g est donnée par la relation :

$$E_g = E_c - E_v \text{ avec } E_c : \text{ énergie du bas de la bande de conduction} \\ E_v : \text{ énergie du haut de la bande de valence}$$

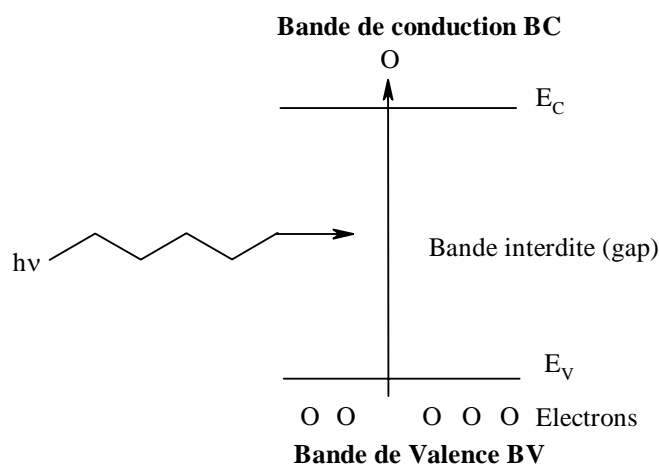


Figure 1 : Schéma d'un semi-conducteur.

Ainsi, des photons dont l'énergie est supérieure à E_g peuvent exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Si ces électrons sont collectés dans un circuit extérieur avant leur retour à leur état fondamental, il y a apparition d'un courant électrique.

Par conséquent, les matériaux semi-conducteurs dont la largeur de bande interdite est inférieure à 3 eV absorbent des photons dans le domaine du visible tandis que ceux dont la largeur de bande interdite est supérieure à 3 eV absorbent dans l'ultraviolet. Le tableau 1 présente les caractéristiques des principaux semi-conducteurs utilisés dans des cellules solaires.

Tableau 1 : Largeur de la bande interdite (gap) de différents semi-conducteurs employés dans les cellules solaires.¹

Semi-conducteur	Largeur de bande interdite (eV)
Ge	0,7
Si	1,1
CdTe	1,6
Cu ₂ O	2,1
Se	2,3
ZnS	3,6
TiO ₂	3,2
SnO ₂	3,7

Un semi-conducteur absorbe donc dans une gamme spectrale particulière du rayonnement solaire suivant la valeur de la bande interdite (Figure 2).

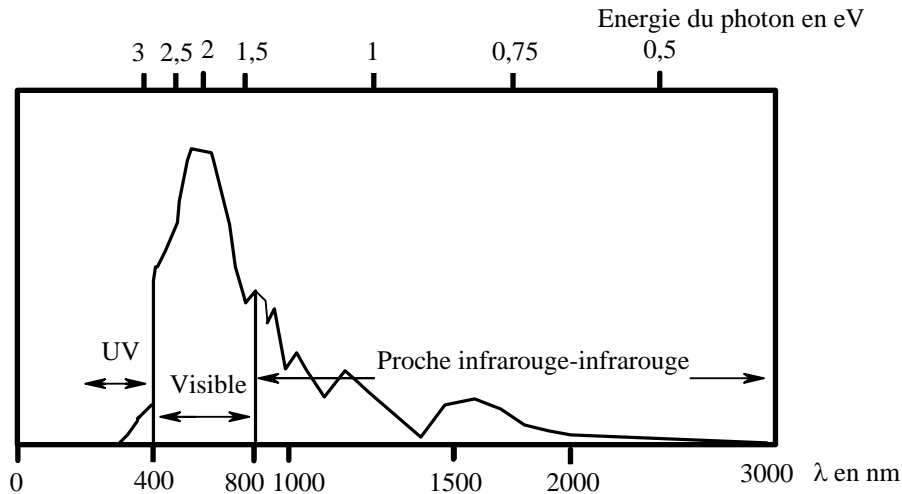


Figure 2 : Spectre solaire.

Le choix du semi-conducteur est primordial puisqu'il définit la plage d'absorption de la cellule solaire. Le dioxyde de titane, avec une bande interdite de 3,2 eV (Tableau 1), ne peut absorber que des photons d'énergie supérieure à 3,2 eV (Figure 2), ce qui correspond aux photons ultraviolets entre 150 et 400 nm. Ces derniers possédant une faible abondance dans le spectre solaire, environ 3 %, le dioxyde de titane n'est pas un bon semi-conducteur pour réaliser une cellule solaire classique. En revanche, le silicium, avec une bande interdite de 1,1 eV (Tableau 1), est très intéressant car il peut absorber la totalité des photons dans la gamme du visible et une partie du proche infrarouge (Figure 2). Les semi-conducteurs sont donc divisés en deux groupes : ceux qui absorbent dans le visible ($E_g < 3$ eV), utilisables directement pour la réalisation des cellules solaires dites "classiques", et ceux ayant une bande interdite supérieure à 3 eV ($E_g > 3$ eV) qui devront être photosensibilisés par un chromophore absorbant dans le visible pour être impliqués dans les cellules solaires.

A2. Cellules classiques à homojonction ou à hétérojonction

Les cellules classiques fonctionnant avec des semi-conducteurs de bande interdite inférieure à 3 eV sont divisées en deux groupes, d'une part les cellules solaires à homojonction, et, d'autre part, les dispositifs à hétérojonction.

A2-a. Cellules solaires à homojonction

Dans une cellule solaire à homojonction (Figure 3), la conversion d'énergie repose sur l'absorption des photons par un seul type de semi-conducteur tel que le silicium.¹ Ce semi-conducteur est subdivisé en deux zones : la zone p, dopée avec des éléments chimiques accepteurs d'électrons tel que le bore et la zone n, dopée avec des éléments chimiques donneurs d'électrons comme le phosphore. Les cellules au silicium mono- ou polycristallin sont les cellules solaires à homojonction les plus répandues mais il existe aussi des cellules au sélénium ou à l'oxyde cuivreux.¹

A2-b. Cellules solaires à hétérojonction

Dans une cellule solaire à hétérojonction (Figure 3), la conversion d'énergie repose sur l'absorption des photons par deux types de semi-conducteurs. Comme précédemment, ces cellules sont divisées en deux zones, un semi-conducteur jouant le rôle de la zone n, par exemple le sulfure de cadmium, et un autre le rôle de la zone p, comme le sulfure cuivreux.¹

A3. Fonctionnement d'une cellule solaire classique

La cellule solaire classique est constituée de plusieurs couches (Figure 3). Tout d'abord, une couche métallique sert de contact extérieur. Elle est recouverte du semi-conducteur de type p puis du semi-conducteur de type n. Enfin, un film mince transparent conducteur sert à fermer le circuit.

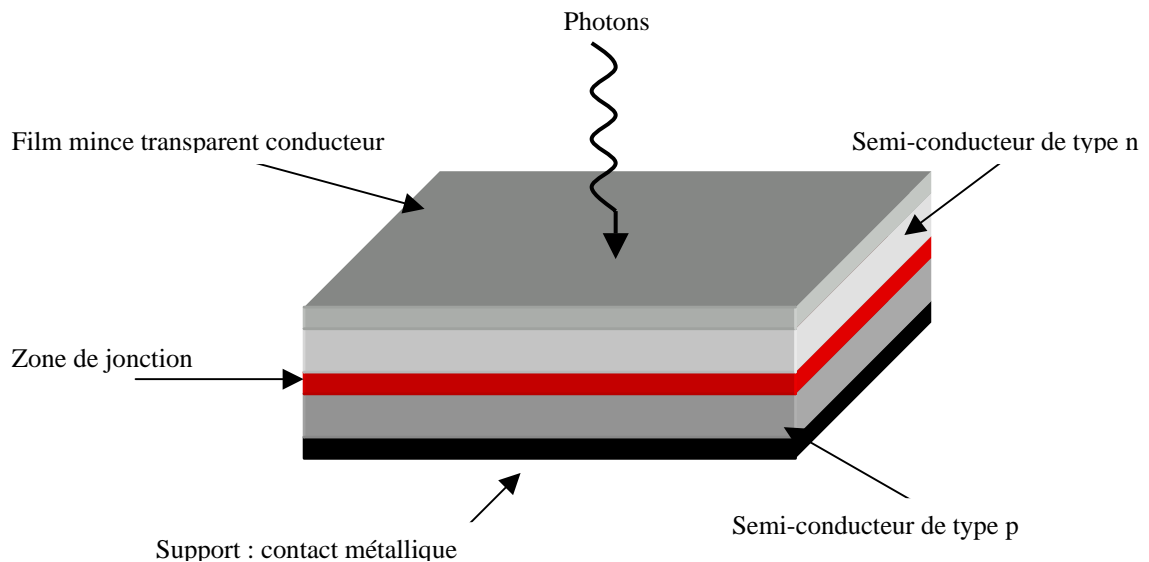


Figure 3 : Cellule solaire classique à homo- ou hétérojonction.

Lorsqu'un photon est absorbé par le matériau semi-conducteur, il fournit suffisamment d'énergie à l'électron pour qu'il passe de la bande de valence à la bande de conduction comme nous l'avons déjà vu Figure 1. Il y a apparition de deux porteurs libres dans le semi-conducteur : l'électron qui passe dans la bande de conduction et le trou laissé dans la bande de valence. Près de la zone de jonction, un champ électrique résultant de la présence des différents matériaux semi-conducteurs repousse les électrons vers la zone n et les trous vers la zone p.¹ La circulation des charges engendre un courant électrique à travers le circuit extérieur conduisant à la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique.

Le rendement de conversion obtenu peut atteindre 12 à 15 % pour des cellules photovoltaïques à homojonction à base de silicium. Ce rendement reste la référence pour toutes les cellules commercialisées car il n'a jamais été égalé. De ce fait, 99 % du marché mondial est composé de cellules classiques à base de silicium.² Leur inconvénient majeur est

leur coût de production très important, dû à une mise en forme industrielle onéreuse qui rend problématique la production de cellules efficaces et peu coûteuses. De plus, il est difficile de concilier au sein du même matériau la fonction absorption et la partie matériau transportant les électrons dans le semi-conducteur.

B. Photosensibilisation d'oxyde métallique

Ces vingt-cinq dernières années, de nouvelles cellules photovoltaïques basées sur la modification de la surface d'oxydes semi-conducteurs à large bande par des pigments organiques ou métallo-organiques ont été développées. Cette photosensibilisation permet d'utiliser des semi-conducteurs à large bande interdite ($E_g > 3 \text{ eV}$) n'absorbant pas assez dans le domaine du visible (Figure 2) et de les utiliser comme convertisseur d'énergie. La grande innovation est de séparer la fonction absorption réalisée par le chromophore, de la partie collection des électrons assurée par le semi-conducteur.

B1. Principe de fonctionnement

La photosensibilisation consiste à exciter un chromophore organique (S) avec la lumière puis à transférer l'électron de son état excité (S^*) vers la bande de conduction du semi-conducteur (Figure 4).

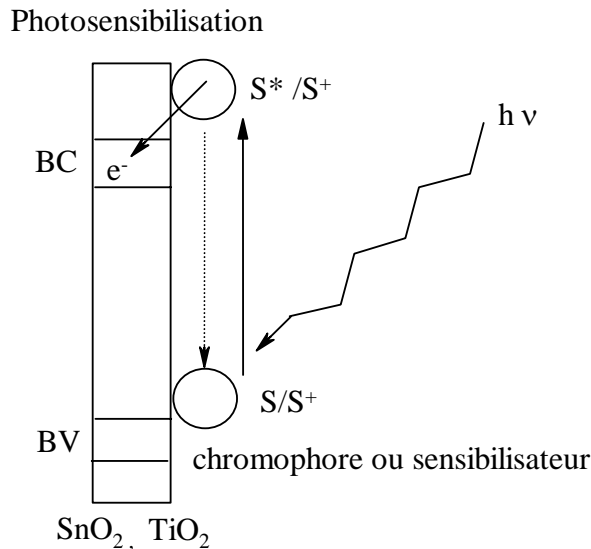


Figure 4 : Semi-conducteur photosensibilisé par un chromophore organique ou métallorganique.

La photosensibilisation permet d'utiliser dans les cellules photovoltaïques une large gamme de semi-conducteurs tels que le dioxyde de titane, le dioxyde d'étain ou l'oxyde de zinc. Comme nous le montrerons, la photosensibilisation d'oxydes peut être réalisée par des chromophores très variés.

C. Caractéristiques des cellules solaires

La courbe intensité-tension, appelée aussi "caractéristique de la cellule solaire" permet le calcul de la puissance électrique développée et du rendement de conversion de la photopile, et donc la comparaison des cellules photovoltaïques entre elles.⁵

C1. Caractéristique $I = f(V)$ d'une photopile

Une cellule photovoltaïque génératrice de courant se caractérise par la tension et l'intensité qu'elle peut fournir dans ses conditions de fonctionnement (Figure 5).

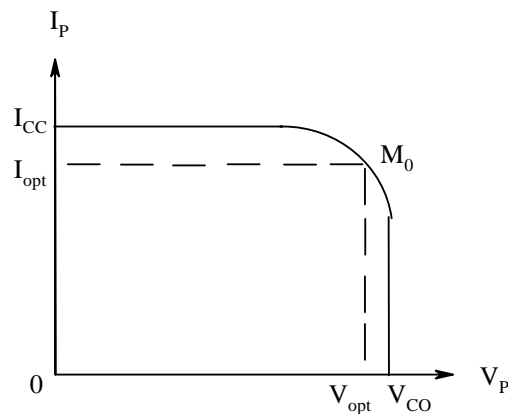


Figure 5 : Caractéristique d'une photopile $I_p = f(V_p)$.

Deux autres valeurs, la tension en circuit ouvert (V_{CO}) et l'intensité de court-circuit (I_{CC}) conduisent à la caractérisation maximale de fonctionnement de la photopile.

C2. Puissance maximale (P_m) d'une photopile

La cellule photovoltaïque est un générateur de puissance finie dont le maximum pour un éclairement donné est situé au point de coordonnées (V_{opt} , I_{opt}) correspondant respectivement aux tension et intensité optimales (Figure 5). La puissance maximale (P_m) est obtenue au point de fonctionnement M_0 par :

$$P_m = I_{CC} * V_{CO} * FF \text{ (en Watt.m}^{-2}\text{)}$$

où I_{CC} est le courant de court-circuit, V_{CO} la tension de circuit ouvert et FF le facteur de forme. Le facteur de forme traduit les imperfections de fonctionnement de la cellule et est calculé à partir de la relation suivante:

$$FF = (V_{opt} * I_{opt}) / (I_{CC} * V_{CO})$$

C3. Rendement de conversion de la photopile (η)

Le rendement de conversion photovoltaïque (η) est le rapport entre la puissance maximale P_m obtenue sous une puissance incidente d'éclairement P_i et cette puissance incidente P_i :

$$\eta = P_m / P_i$$

C4. Efficacité de la conversion d'un photon en électron en fonction de la longueur d'onde ou IPCE (rendement quantique)

L'IPCE ou "Incident Photon to Current Efficiency" permet d'évaluer l'efficacité d'un chromophore à convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique en fonction des longueurs d'onde absorbées. C'est une grandeur parfois préférée au rendement car elle correspond au rendement maximum de conversion d'un chromophore. L'IPCE, qui permet ainsi de comparer les chromophores entre eux, est définie par la relation suivante :

$$\text{IPCE}(\lambda) = (1240 * I_{CC}) / (\lambda * \Phi)$$

λ : longueur d'onde en nm

I_{CC} : intensité de court-circuit en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

Φ : flux incident en Watt.m^{-2}

II. Electrodes planes et denses

A la fin des années 70, les premières photopiles à base de semi-conducteur à large bande interdite photosensibilisé sont apparues, les dioxydes de titane⁶ ou d'étain⁷ étant les plus souvent utilisés. Le choix de ces oxydes est dû essentiellement à leur faible coût, à leur facile mise en forme et à leur transparence optique. Les électrodes sont planes et denses et baignent dans un électrolyte aqueux. L'électrolyte est constitué d'un agent réducteur tel qu'une hydroquinone permettant au photosensibilisateur de revenir à son état fondamental après avoir cédé un électron à la bande de conduction. Les chromophores sont fixés sur l'électrode semi-conductrice de SnO_2 ou TiO_2 de façon covalente ou plus simplement par des liaisons de type électrostatique ou Van der Waals.

A. Dépôt du chromophore sur la surface de l'oxyde semi-conducteur

A1. Méthode d'ancrage direct sans bras espaceur

Anderson et Fox ont fixé le chromophore sur l'électrode semi-conductrice par une liaison ester obtenue par réaction d'un groupe acide carboxylique avec une fonction hydroxyle à la surface de l'électrode semi-conductrice (Figure 6).^{8,9} La réaction est catalysée par le dicyclohexylcarbodiimide (DCC). Cette méthode peut être étendue à tous les chromophores possédant un acide carboxylique.

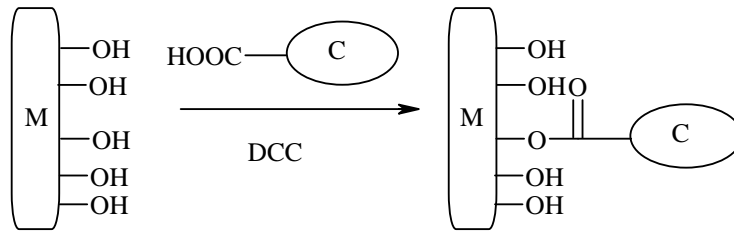


Figure 6 : Ancrage direct⁸ avec $M = \text{TiO}_2, \text{SnO}_2$, $C = \text{chromophore}$.

A2. Méthode d'ancrage indirect avec un bras espaceur

Une autre méthode de fixation d'un chromophore à la surface du semi-conducteur consiste, dans un premier temps, à modifier cette surface par une molécule possédant d'une part un groupe hydrolysable réagissant avec les groupements hydroxyle de l'oxyde et, d'autre part, une fonction amine. Cette molécule de longueur et de nature variables, par exemple le 3-triéthoxysilylpropanamine (Figure 7), permet d'éloigner le chromophore de la surface de l'oxyde métallique.¹⁰ Cette molécule est généralement nommée espaceur. Une fois ce bras espaceur greffé, il suffit d'effectuer une réaction d'amidification catalysée par le DCC entre l'amine terminale et le groupe acide carboxylique du chromophore (Figure 7).

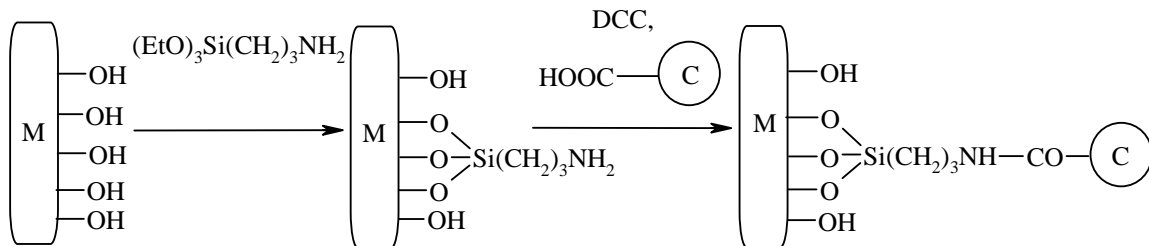


Figure 7 : Exemple d'ancrage indirect avec $M = \text{TiO}_2, \text{SnO}_2$, $C = \text{chromophore}$.

B. Les chromophores

Des chromophores très différents peuvent être utilisés pour photosensibiliser des semi-conducteurs. Parmi ceux-ci, on trouve des dérivés polyaromatiques (**A**, **B**, **C1-3**)^{10,11}, des anthraquinones (**D**, **E**)⁹, des rhodamines (**F**)⁷, des eosines (**G**)¹², des porphyrines (**H**)¹³ et des complexes de ruthénium (**I**, **J**, **K**)¹⁴ (Figure 8), ainsi que des phtalocyanines¹⁵ et des dérivés de la chlorophylle.¹⁶

Chaque colorant est défini par ses bandes d'absorption spectrales et les coefficients molaires d'absorption (ϵ) correspondants. Une telle diversité de colorants s'explique par la nécessité d'optimiser, d'une part, l'absorption du chromophore pour qu'elle soit la plus large possible dans la gamme du spectre solaire et, d'autre part, d'accroître ϵ , permettant ainsi une plus grande absorption des photons traversant le matériau photosensibilisé.

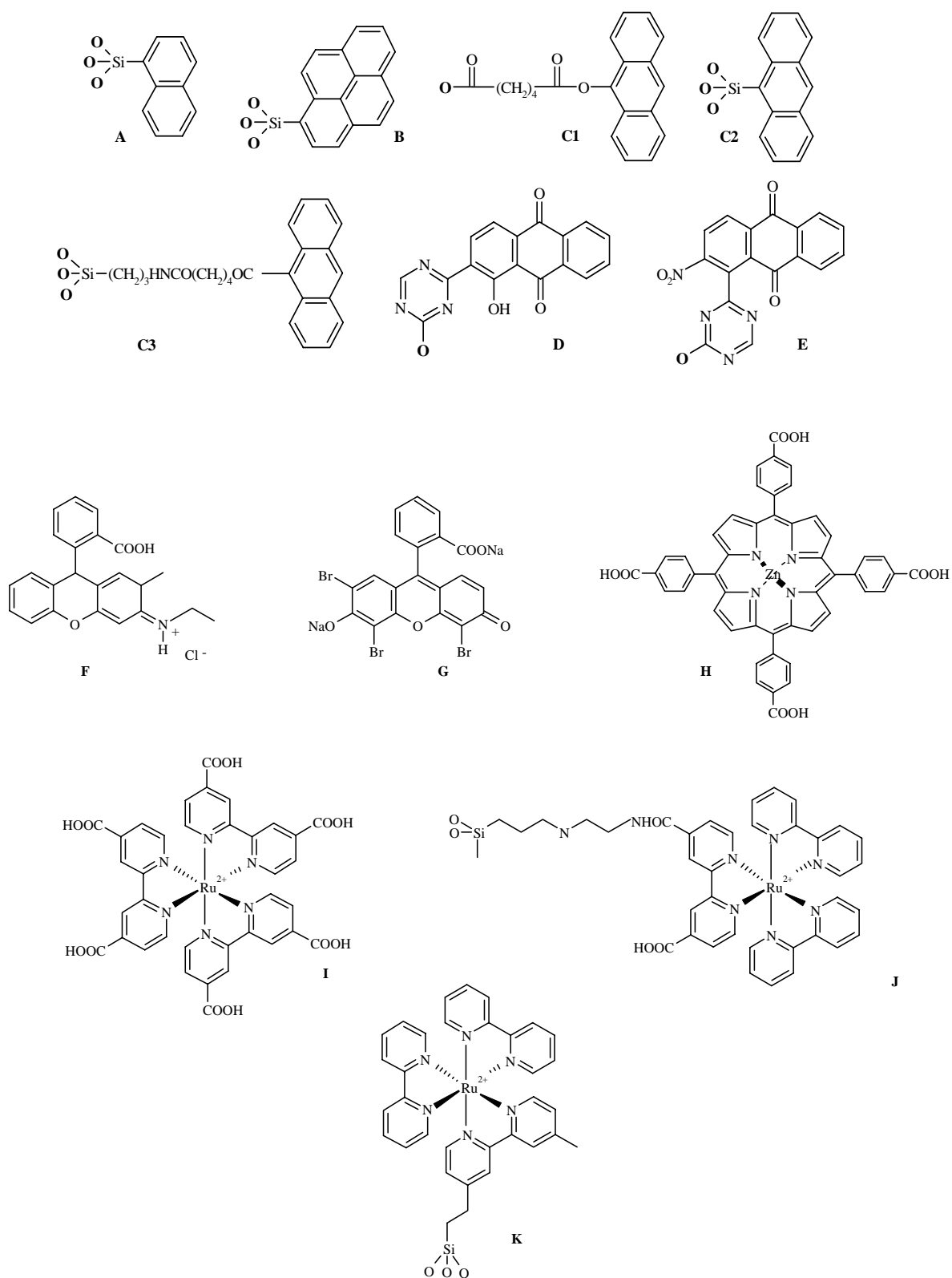


Figure 8 : Colorants ou chromophores utilisés dans la photosensibilisation d'oxydes semi-conducteurs.

C. Efficacité des photopiles à base d'électrodes planes de SnO₂ et TiO₂ photosensibilisés

Les caractéristiques de fonctionnement des photopiles à base d'électrodes planes et denses de dioxyde de titane ou d'étain photosensibilisé par les colorants précédents (Figures 8 et 9), sont présentées dans les tableaux 2 et 3. Dans tous les cas envisagés, les photopiles utilisent un électrolyte aqueux contenant une hydroquinone comme agent réducteur du chromophore.

Tableau 2 : Courant de court-circuit et rendement de photopiles à base de TiO₂.^{13,14}

Colorant	I _{CC} (μA/cm ²)	Rendement η (%)
I	190	8 10 ⁻³
H	80	4 10 ⁻³
J	80	4 10 ⁻³

Tableau 3 : Courant de court-circuit et rendement de photopiles à base de SnO₂.^{7,10,11}

Colorant	I _{CC} (μA/cm ²)	Rendement η (%)
A	0,6	<10 ⁻³
B	0,7	<10 ⁻³
C1	2,0	<10 ⁻³
C2	3,9	<10 ⁻³
C3	1,0	<10 ⁻³
D	8,5	<10 ⁻³
E	6,0	<10 ⁻³
F	1,5	<10 ⁻³
K	10-25	10 ⁻³

Les rendements de conversion sont très faibles lorsque des électrodes planes et denses sont utilisées.^{9,10,13} Par ailleurs, il existe une différence importante entre TiO₂ et SnO₂ : quel que soit le colorant, l'intensité de court-circuit est toujours beaucoup plus faible pour les photopiles à base de SnO₂. Cependant, les rendements de conversion sont du même ordre de grandeur lorsque les électrodes de TiO₂ et SnO₂ sont photosensibilisés respectivement avec un colorant de type ruthénium **J** et **K** (Tableaux 2 et 3). En outre, ces rendements sont 10³ à 10⁴ fois plus faibles que les rendements mesurés pour des cellules solaires au silicium.

Il faut également souligner que l'aptitude de deux colorants tels que **H** et **I** à convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique aux maxima d'absorption (optique), bien que les rendements globaux soient similaires, est très différente (Tableau 4).¹³

Tableau 4 : IPCE des chromophores H et I sur TiO₂.

Chromophore ou Colorant	λ (nm)	IPCE (%)
H	420	9,5
I	460	41

Le dérivé **I** présente en effet une efficacité de conversion des photons en électrons quatre fois plus importante que le dérivé **H**. Cela montre l'importance de la nature du chromophore sur la photosensibilisation.

Un élément clef de la recherche sur la photosensibilisation est donc la nécessité de concevoir un chromophore réunissant plusieurs critères :

- un spectre d'absorption le plus large possible dans le visible (400-800 nm),
- un IPCE le plus important sur toute sa gamme d'absorption,
- un coefficient d'extinction molaire élevé (ϵ).

Les cellules solaires à base d'électrodes denses et planes d'oxyde semi-conducteur photosensibilisé ne permettent d'atteindre que des rendements inférieurs à 10⁻² %. Ces faibles valeurs sont dues essentiellement à une surface trop faible du semi-conducteur, ce qui limite le nombre de molécules de sensibilisateur adsorbées.

III. Electrodes nanocristallines d'oxyde semi-conducteur photosensibilisé

En 1991 un nouveau type des cellules solaires a été proposé par Grätzel et *coll.*¹⁷ Dans ces dispositifs photovoltaïques, l'électrode semi-conductrice n'est plus dense et plane mais nanocristalline et rugueuse, ce qui permet, dans le cas le plus favorable, d'obtenir des rendements de conversion de l'ordre 10 %. Ces valeurs de rendement jamais égalées avec des électrodes denses et planes d'oxyde photosensibilisé ont donné un élan considérable à ce domaine de recherche comme en atteste le nombre important de publications sur le sujet parues pendant ces dix dernières années.

A. Electrodes nanocristallines : description, fonctionnement, dépôt du colorant

A1. Description de la surface des électrodes nanocristallines

La photopile est toujours composée de deux électrodes, une contre-électrode conductrice et une électrode transparente conductrice d'oxyde d'étain dopé fluor recouverte d'une couche d'oxyde nanocristallin modifiée en surface par un chromophore. Les deux électrodes sont pressées l'une sur l'autre, l'espace inter-électrode étant imprégné d'électrolyte. Dans la cellule

solaire proposée par Grätzel, la surface de l'électrode n'est plus plane et dense mais rugueuse et nanocristalline. L'épaisseur d'oxyde déposé varie de 5 à 10 μm et l'électrode possède une surface 100 à 1000 fois supérieure à celle d'un film compact lisse. La surface de l'électrode présente donc de nombreux sites de fixation ou de chimisorption pour le chromophore (Figure 9).¹⁸

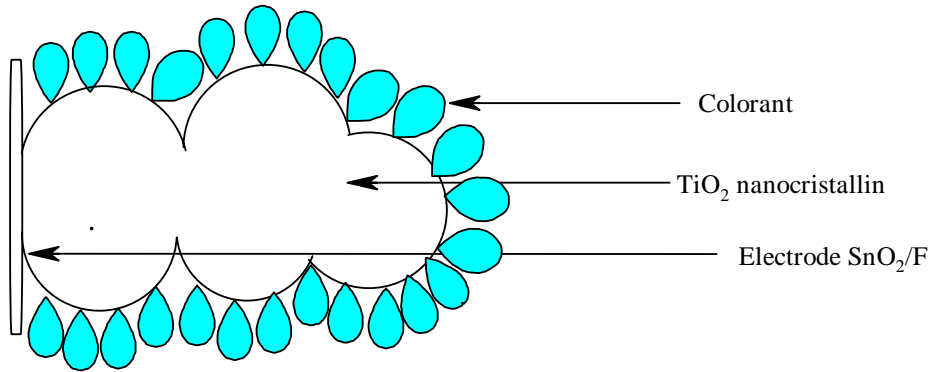


Figure 9 : Schéma du principe de l'électrode nanocristalline de type Grätzel.

Ainsi, une électrode nanocristalline permet d'absorber environ 1000 fois plus de chromophore qu'une électrode plane et dense (Tableau 5).

Tableau 5 : Densité du chromophore en mol.cm^{-2} en fonction du type d'électrode.

Electrode	Chromophore	Densité en mol.cm^{-2}	Réf.
Dense et Plane	RuL_3 L=2,2'-bispyridine-4,4'-diacidecarboxylique	$3 \cdot 10^{-10}$	13
Nanocristalline	$\text{RuL}_2((\text{CN})\text{Ru}(\text{CN})\text{L}'_2)_2$ L = 2,2'-bispyridine-4,4'-diacidecarboxylique L' = 2,2'-bispyridine	$1,3 \cdot 10^{-7}$	17

Le rendement passant de 10^{-2} % avec les électrodes denses et planes à 10 % avec une électrode colloïdale, l'augmentation de la surface permet donc d'améliorer significativement le rendement de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique.

A2. Fonctionnement d'une photopile à base d'électrode nanocristalline

Le principe de fonctionnement de ces cellules solaires généralement accepté est le suivant.^{19,20}

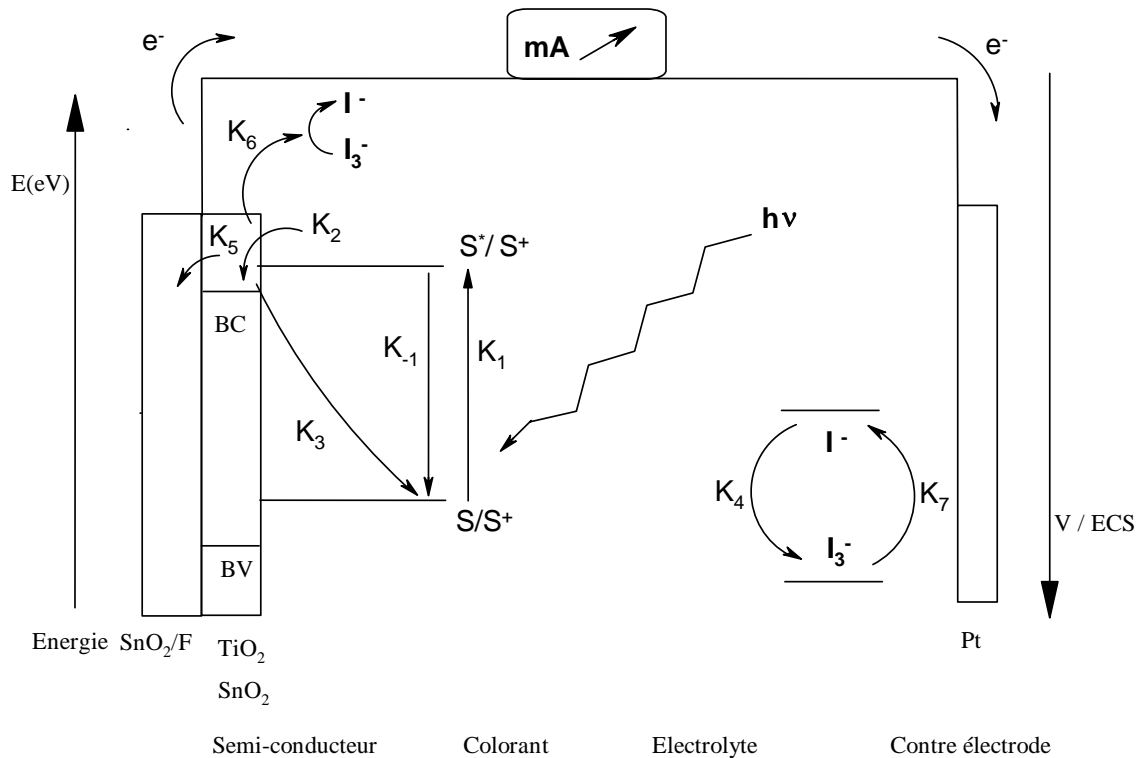


Figure 10 : Fonctionnement d'une cellule solaire à oxyde nanocristallin photosensibilisé.

Après absorption de la lumière (K_1), le sensibilisateur excité injecte un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur (K_2). Les états excités de type singulet sont les plus favorables car l'injection de l'électron dans la bande de conduction est très rapide. La molécule photosensible oxydée est alors réduite par un donneur externe (K_4), tel qu'un ion iodure, présent dans l'électrolyte. Un courant électrique est ainsi généré avec de la lumière d'énergie plus faible que la largeur de la bande interdite du semi-conducteur. Si, par ailleurs, le donneur oxydé est réduit à la contre-électrode (K_7), la cellule solaire est régénérée en continu puisqu'aucune réaction chimique globale n'a lieu. Les deux principaux phénomènes compétitifs de la production de courant sont, d'une part, la recombinaison de l'électron injecté (K_3, K_6) et d'autre part, les processus de désexcitation radiative (fluorescence, phosphorescence) (K_{-1}) et non radiative (thermique).

A3. Influence du dépôt sur l'efficacité des cellules solaires

A3-a. Dépôt du chromophore en monocouche

La surface de l'électrode utilisée dans les cellules proposées par Grätzel est nanostructurée. Les particules d'oxyde semi-conducteur constituant cette électrode seraient recouvertes d'une monocouche de chromophore permettant la conversion efficace de l'énergie lumineuse en énergie électrique.²¹

A3-b. Dépôt du chromophore en multicouche

A3-b1. Electrodes denses et planes

Afin d'augmenter le rendement de conversion, Prashant a polymérisé des crotonates sur du dioxyde d'étain.²² Cependant, les rendements de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique restent inférieurs à 10^{-3} %. En effet, après excitation et oxydation, le chromophore n'est pas réduit correctement du fait des problèmes de diffusion du donneur d'électrons dans le polymère. D'autres tentatives ont été effectuées avec des dérivés de complexes de ruthénium polypyridyle. Elles conduisent aux mêmes problèmes de diffusion de l'électrolyte et à la dégradation du chromophore.^{23,24}

A3-b2. Electrodes nanocristallines

L'augmentation de la quantité de chromophore par polymérisation a aussi été testée dans le cas des cellules de type Grätzel. Moss²⁵ et Li²⁶ ont mis en œuvre la technique d'électropolymérisation respectivement sur le dioxyde de titane et le dioxyde d'étain. Comme précédemment, les rendements de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique sont toujours inférieurs à 10^{-3} %.

Une autre solution, proposée par Grätzel, consiste à superposer plusieurs couches de chromophores. Cependant, même dans ce cas, les rendements restent toujours inférieurs à 10^{-3} %. La couche supérieure de chromophore ne photosensibilise pas l'oxyde semi-conducteur mais se comporte comme un filtre pour la couche de chromophore qui est directement en contact avec la surface de l'oxyde semi-conducteur.²¹

B. Influence de la nature de l'oxyde sur l'efficacité des cellules solaires

Hara a étudié l'influence de la nature de l'oxyde semi-conducteur sur l'efficacité de la photopile.²⁷ Plusieurs photopiles ont été réalisées avec différents oxydes semi-conducteurs (Tableau 6) photosensibilisés par un même chromophore organique, le mercurochrome.²⁷

Tableau 6 : Photosensibilisation d'oxydes semi-conducteurs par le mercurochrome.

Oxyde semi-conducteur	Rendement η en %
TiO ₂	1,44
SnO ₂	0,45
ZnO	0,48
Bi ₂ O ₃	$2 \cdot 10^{-3}$

Ainsi, le dioxyde de titane conduit en général à des rendements de conversion 2 à 3 fois supérieurs à ceux obtenus avec les autres semi-conducteurs. La réalisation de cellules solaires à base de semi-conducteur photosensibilisé se concentre donc sur l'utilisation de TiO₂.

Néanmoins SnO₂ reste très prometteur du fait de ses bonnes propriétés de transparence optique et mécanique et de sa facilité de mise en forme.

C. Influence de la nature du chromophore

C1. Caractéristiques du chromophore

Comme pour les cellules à base d'électrodes denses et planes, le colorant constitue l'autre élément clef de la cellule photovoltaïque et doit satisfaire à plusieurs exigences. Son spectre d'absorption de la lumière doit s'étendre sur le plus large domaine possible, de manière à collecter la majeure partie du rayonnement solaire. Il doit être capable d'injecter un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur, ce qui implique que son état excité ait un niveau d'énergie supérieur à l'énergie du bas de la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur photosensibilisé. De plus, le colorant doit être stable chimiquement et photochimiquement afin de supporter les nombreux cycles d'excitation et d'oxydation-réduction requis pour un fonctionnement durable de la cellule solaire.

Parmi les chromophores mis en œuvre dans les cellules à base d'oxyde semi-conducteur nanocristallin, on distingue généralement deux grandes familles, les complexes métallo-organiques et les molécules organiques.

C2. Complexes métallo-organiques

C2-a. Systèmes étudiés par Grätzel

Grätzel^{17,18} a essentiellement développé des systèmes à base de dioxyde de titane et de complexes de coordination des métaux du groupe VIII, tels que le ruthénium et l'osmium. Les rendements de conversion de ces dispositifs sont passés de 7,1 % en 1991¹⁷ à 10,4 % en 2000²⁸ avec les complexes du ruthénium présentés Figure 11, valeurs de conversion jamais égalées jusqu'à présent.

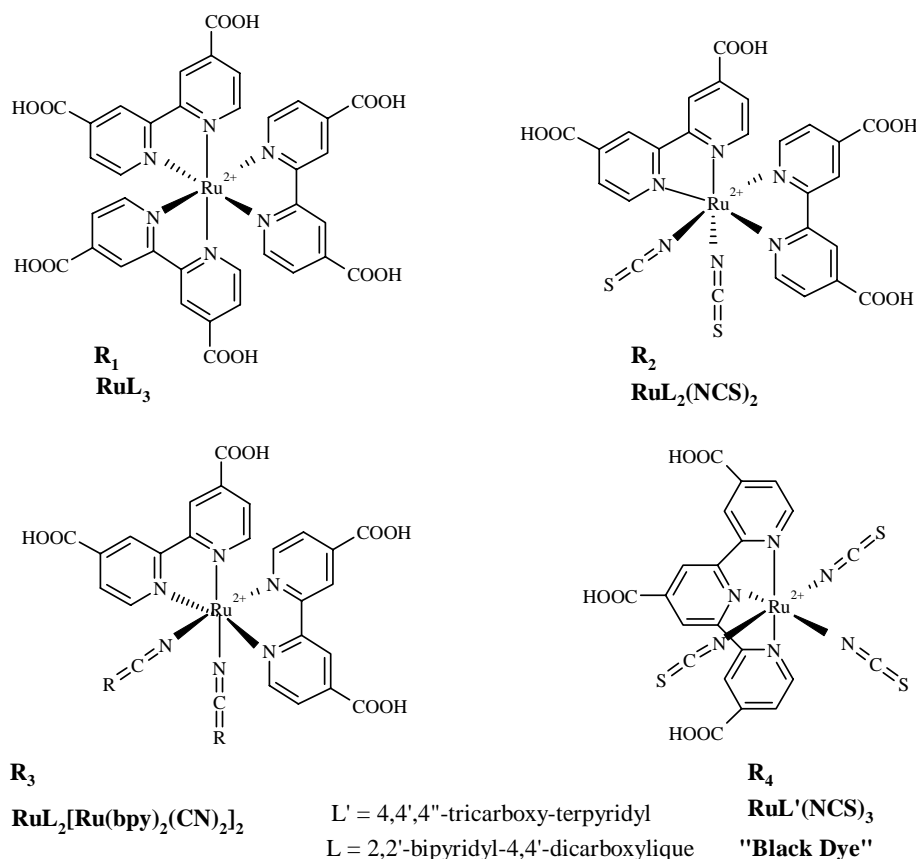


Figure 11: Chromophores dérivés de complexes de ruthénium **R₁**, **R₂**,¹⁸ **R₃**,^{17,29,30} **R₄**.²⁸

L'augmentation du rendement s'explique par l'efficacité du chromophore **R₄** à convertir les photons en électrons sur une large gamme du spectre solaire (Figure 11).

C2-b. Autres complexes métallo-organiques

Parallèlement aux études menées par Grätzel, de nombreux autres complexes métallo-organiques ont été synthétisés et testés pour photosensibiliser les oxydes semi-conducteurs. Les chromophores métallo-organiques les plus étudiés sont des complexes polypyridyle de ruthénium (**R₅₋₇**,³¹ **R₉**,³² **R₁₀₋₁₁**,³³ **R₁₂**,³⁴ et **R₁₃**³⁵) ou d'osmium (**R₈**)³² ainsi que des phtalocyanines (**R₁₄₋₁₅**³⁶ et **R₁₆₋₁₈**³⁷) présentés Figure 12.

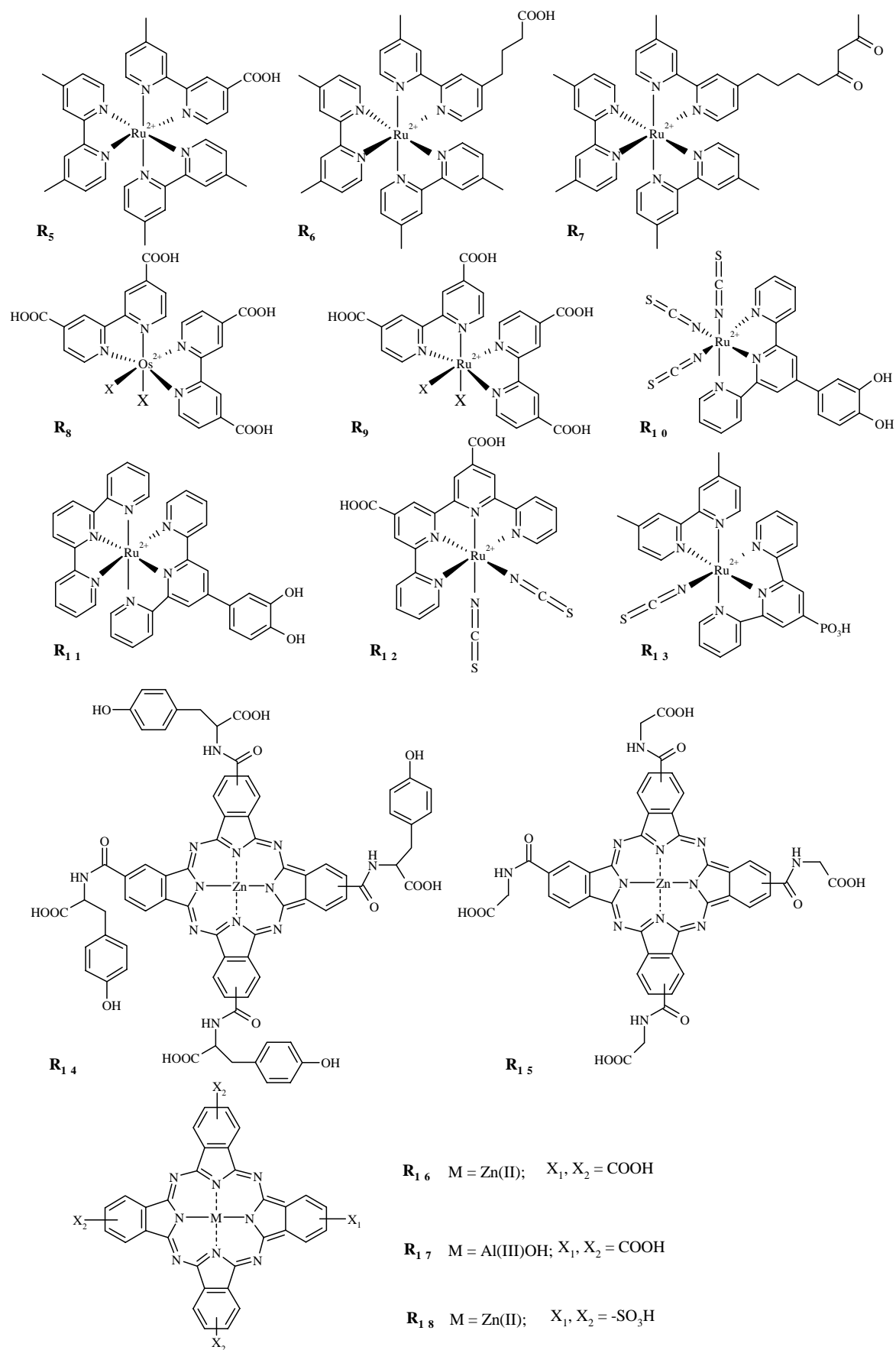


Figure 12 : Complexes métallo-organiques utilisés comme photosensibilisateurs.

C3. Composés organiques

Les chromophores organiques les plus étudiés dans les cellules photovoltaïques sont : des hémicyanines (**O**₁),³⁸ des coumarines (**O**₂, **O**₃, et **O**₄)³⁹, des mérocyanines (**O**₅)⁴⁰ du mercurochrome (**O**₆)²⁷ des cyanidines (**O**₇,⁴¹ **O**₈⁴²), des pérylènes (**O**₉, **O**₁₀)⁴³ et du C60 (**O**₁₁)⁴⁴ présentés Figure 13.

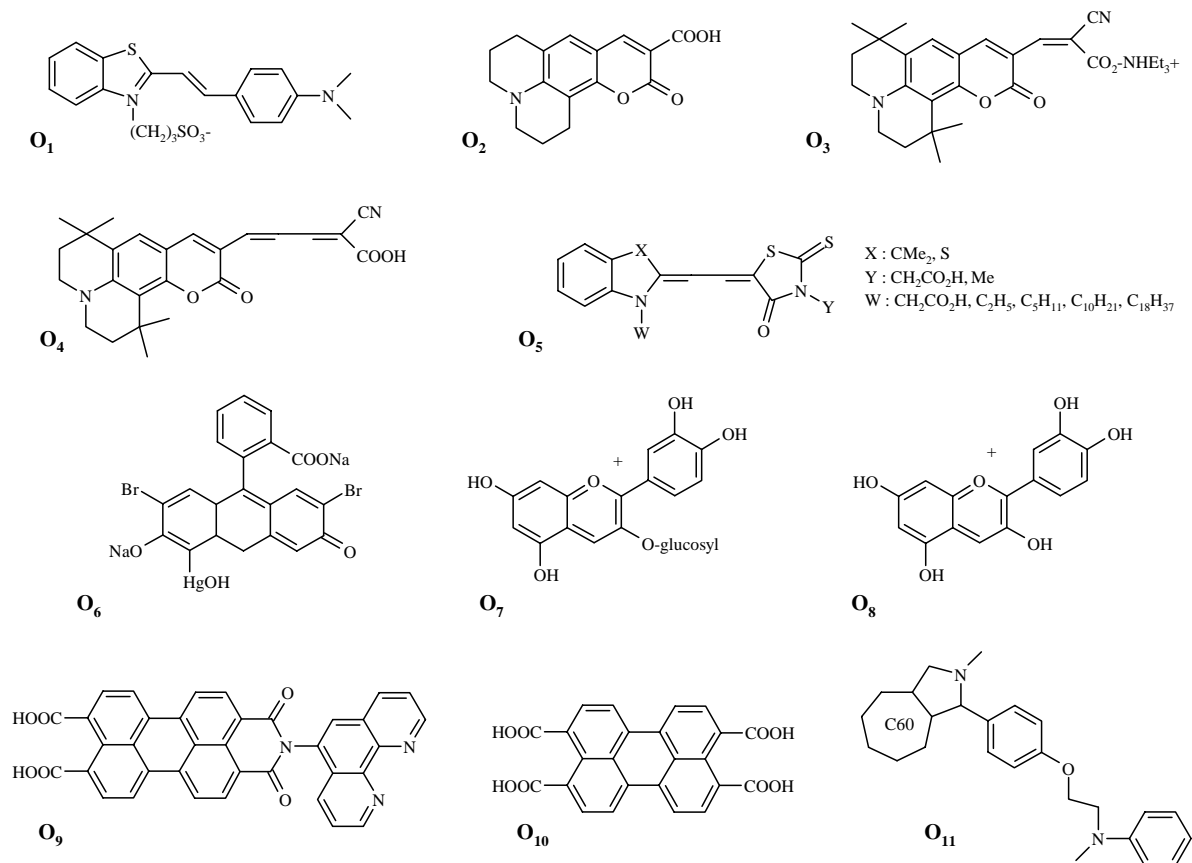


Figure 13 : Colorants organiques utilisés comme photosensibilisateurs.

Une très grande diversité de nature de ces photosensibilisateurs peut donc être constatée. Nous exposons dans le paragraphe suivant l'efficacité des dispositifs photovoltaïques préparés à l'aide de ces dérivés et d'oxydes nanocristallins photosensibilisés.

D. Efficacité des photopiles nanocristallines

D1. Photosensibilisation à un seul chromophore

D1-a. Systèmes Grätzel

Afin de comparer les chromophores entre eux et de démontrer la supériorité d'un chromophore par rapport à un autre, Grätzel a mesuré l'aptitude d'électrodes nanocristallines de dioxyde de titane photosensibilisé par les colorants **R**₁ à **R**₄ à convertir les photons en électrons. Ainsi, la Figure 14 illustre l'efficacité en fonction de la longueur d'onde (ou IPCE)

de cellules nanocristallines de TiO_2 modifiées par les différents complexes métallo-organiques de la Figure 11.³⁴

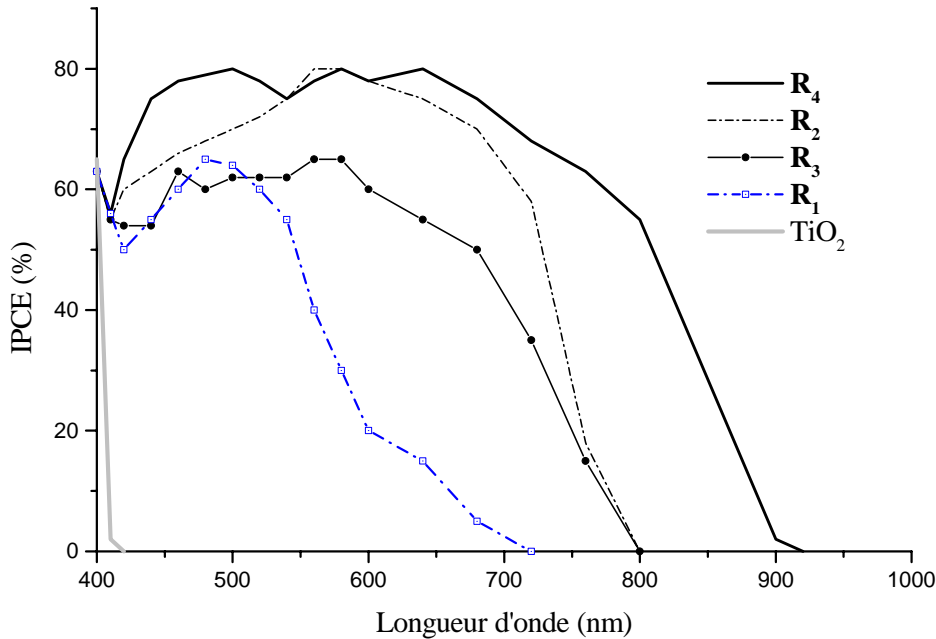


Figure 14 : Taux de conversion photon incident-électron (IPCE) en fonction de la longueur d'onde de photopiles à base de TiO_2 photosensibilisé par les colorants R_n , $n=1-4$.

Le dioxyde de titane seul ne convertit quasiment aucun photon du visible en électron. En revanche, lorsqu'il est photosensibilisé par les colorants R_1 - R_4 le taux de conversion moyen est proche de 80 % sur une large gamme spectrale (Figure 14). Les deux colorants les plus performants R_2 ¹⁸ et R_4 ²⁸ (ou "Black Dye") sont ceux qui possèdent la gamme d'absorption la plus étendue (Tableau 7). Les rendements élevés mesurés (10 - 10,4 %) sont en accord avec les excellentes propriétés spectrales de ces deux colorants pour l'application désirée, à savoir un IPCE le plus élevé possible sur une largeur spectrale la plus étendue.

Tableau 7 : Rendements de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique pour différents chromophores.

Colorant	I_{CC} (mA/cm ²)	Rendement η (%)	Réf.
R_3	15,6	7,9	17
R_2	17,6	10	18
R_4	20,5	10,4	28

Le rendement global obtenu avec le colorant "Black Dye" de 10,4 %, a été récemment confirmé par le laboratoire de contrôle et de calibrage des cellules solaires (NREL) aux USA.⁴⁵ Cette valeur montre que la conversion par des cellules solaires fonctionnant sur le principe de la photosensibilisation d'oxyde semi-conducteur conduit à des rendements proches de ceux des cellules photovoltaïques classiques à base de silicium ($\eta = 14$ %).

D1-b. Efficacité des autres chromophores métallo-organiques ou organiques

Les caractéristiques de fonctionnement des photopiles à base d'électrode nanocristalline d'oxyde semi-conducteur photosensibilisé avec quelques uns des colorants précédents sont présentées dans les tableaux suivants. Nous avons rassemblé dans ces trois Tableaux (8 à 10) les principales mesures physiques permettant de caractériser une photopile, c'est à dire l'IPCE, la tension en circuit ouvert V_{CO} , l'intensité de court-circuit I_{CC} et enfin le rendement de conversion de la photopile η .

Les Tableaux 8 et 9 décrivent les caractéristiques de photopiles à base de TiO_2 nanocristallin photosensibilisé respectivement par des chromophores métallo-organiques et organiques.

Tableau 8 : Caractéristiques de photopiles à base de TiO_2 photosensibilisé par des complexes métallo-organiques .

Colorant	IPCE %, (λ en nm)	$ V_{CO} $ (mV)	I_{CC} (mA/cm ²)	η (%)	Electrolyte/Solvant	Réf.
R ₄	80 % (450-650)	720	20,53	10,4	I^-/I_3^-	28
R ₅	50 % (475-510)	520	3,65		I^-/I_3^- carbonate de propylène	31
R ₆	26 % (450-475)	486	1,70			
R ₇	29 % (450-475)	487	2,02			
R ₈	10 % (400-650)	210	0,045	0,03	I^-/I_3^-	32
R ₉	80 % (430-550)	310	1,06	0,8	Eau	
R ₁₀	40 % (500-530)	513	5,13	1,75	I^-/I_3^- méthoxyacétonitrile	33
R ₁₁	15 % (400-650)	617	3,25	1,50		
R ₁₂	75 % (600-700)	700	18,50	7,60-9,00	I^-/I_3^- tertbutylpyridine, méthoxyacétonitrile	34
R ₁₃	70 % (500-550) >50 % (400-650)				I^-/I_3^- carbonate de propylène et d'éthylène	35
R ₁₄	>20 % (620-720)	360	2,25	0,54	I^-/I_3^-	36
R ₁₅	>5 % (620-720)	320	0,61	0,13	carbonate de propylène	
R ₁₆	40 % (670-720) >25 % (620-730)	400	5,00	1,00	I^-/I_3^- carbonate de propylène	37
R ₁₇		435	1,50	0,50		
R ₁₈		453	0,48	0,77		

Tableau 9 : Caractéristiques de photopiles à base de TiO₂ photosensibilisé par des chromophores organiques.

Colorant	IPCE %, (λ en nm)	V _{co} (mV)	I _{cc} (mA/cm ²)	η (%)	Electrolyte/Solvant	Réf.
O ₁	90 % (490-510) >80 % (440-530)	410	15,00	2,1	Γ/I ₃ ⁻ carbonate de propylène	38
O ₁	60 % (480-510) >40 % (450-550)	413	9,00	1,6		
O ₄	75 % (450-600)	630	13,8	5,6	Γ/I ₃ ⁻ méthoxyacetonitrile	39
O ₅		620	9,70	4,2	Γ/I ₃ ⁻ tertbutylpyridine, méthoxyacetonitrile	40
O ₆	60 % (450-570)	780	2,10	1,44	Γ/I ₃ ⁻ carbonate d'éthylène- acetonitrile (60:40)	27
O ₇	15 % (570-600)	430	2,20	0,56	Γ/I ₃ ⁻ carbonate de propylène ou éthylène glycol	42

Le Tableau 10 présente les caractéristiques de photopiles à base de SnO₂ nanocristallin photosensibilisé par des chromophores organiques. Pour cet oxyde, la sensibilisation avec des complexes métallo-organiques conduit à des rendements faibles, de l'ordre de 10⁻³ %.^{46,47}

Tableau 10 : Caractéristiques de photopiles à base de SnO₂ photosensibilisé par des chromophores organiques.

Colorant	IPCE %, (λ en nm)	V _{co} (mV)	I _{cc} (mA/cm ²)	η (%)	Electrolyte/Solvant	Réf.
O ₆		580	0,5	0,45	Γ/I ₃ ⁻ carbonate d'éthylène- acétonitrile (60:40)	27
O ₉	>25 % (450-550)	450	3,26	0,89	Br ⁻ /Br ₂ acétonitrile tertbutylpyridine	43
O ₁₁	3 % (450-525)	300	0,200	0,01	Γ/I ₃ ⁻ acétonitrile	44

Les chromophores utilisés sont majoritairement des complexes métallo-organiques⁴⁸ de ruthénium(II), d'osmium(II), de zinc(II), d'hydroxyaluminium(III) et de fer(II).^{49,50}

Il y a toujours une différence importante entre le rendement d'une photopile à base d'oxyde de titane et celui d'une cellule à base d'oxyde d'étain, le dioxyde de titane conduisant toujours à des rendements plus élevés. Ainsi, dans le cas de SnO₂ nanocristallin, aucun exemple de photopile possédant un IPCE supérieur à 50 % et un rendement supérieur à 1 % n'a été rapporté. L'utilisation de l'oxyde de titane conduit aux photopiles les plus

performantes comme le montrent les Tableaux 7 à 9, essentiellement en présence de chromophores métallo-organiques. Les rendements sont bons, de 7 % à 10,4 %, et l'évolution de l'efficacité de la conversion d'un photon en électron (IPCE) varie généralement dans le même sens que le rendement.

La quantité de chromophore déposé a une influence sur le rendement d'une photopile.³⁸ Ainsi, lorsqu'on traite en milieu acide le semi-conducteur pour augmenter le nombre d'hydroxyles de surface, le rendement et l'IPCE passent respectivement de 1,6 % et 60 % à 2,1 % et 90 % pour un même chromophore (Tableau 9, chromophore O₁).

Les chromophores organiques comme O₄ permettent d'atteindre dans le cas d'électrodes nanocristallines à base de TiO₂ des rendements de 2 % à 5,6 %.^{38,40}

On peut noter que, dans le cas d'électrodes nanocristallines à base de SnO₂, l'IPCE et le rendement les plus élevés sont obtenus avec des dérivés de l'acide-3,4,9,10-tétracarboxyliquepérylène O₁₀, famille des composés chimiques utilisés comme pigment depuis plus de 50 ans du fait de leur stabilité chimique et photochimique.^{43,51,52,53,54,55,56,57,58,59}

D2. Photosensibilisation à deux chromophores

La photosensibilisation des oxydes semi-conducteurs a généralement été réalisée avec un seul chromophore. Mais depuis peu, des photopiles mettant en jeu un mélange de deux colorants ont été développées. L'utilisation de mélanges appelés cocktails de colorants semble conduire à des résultats prometteurs. En effet, ils permettent d'accroître de façon additive le spectre d'absorption optique de la photopile sans qu'il y ait d'interférence entre les deux colorants.²⁸ Les couples de chromophores les plus souvent mis en jeu sont constitués d'une porphyrine et d'une phthalocyanine.^{60,61} Les spectres de la Figure 16 indiquent que l'utilisation de deux chromophores permet d'augmenter d'une part l'étendue du spectre d'absorption de la cellule photovoltaïque et, d'autre part, le coefficient d'absorption molaire.⁶²

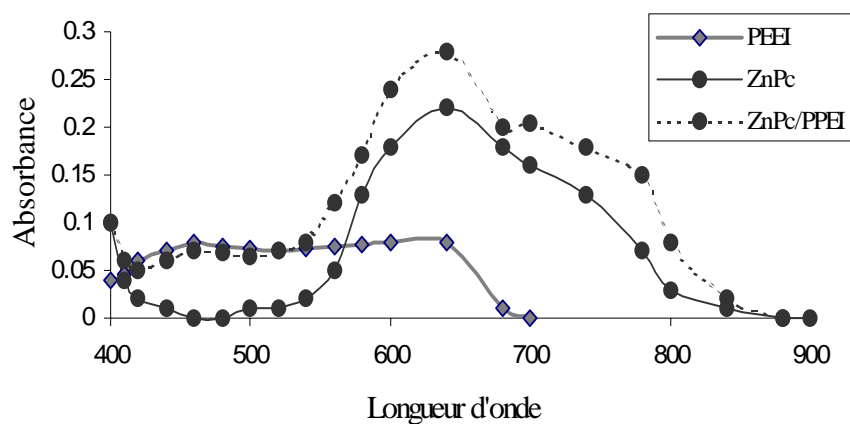


Figure 15 : Spectre d'absorption visible-proche infrarouge d'électrodes nanocristallines de TiO₂ modifiées par ZnPc phthalocyanine de zinc, PPEI bis(phénethylimide)-pérylène et ZnPc/PPEI.

Tableau 11 : Caractéristiques d'une photopile à base de TiO₂ photosensibilisé par un mélange chromophores.⁶²

Colorant	V _{CO} (mV)	I _{cc} (mA/cm ²)	η (%)
PPEI	89	9 10 ⁻³	3 10 ⁻³
ZnPc	376	14 10 ⁻²	2 10 ⁻²
PPEI/ZnPc	447	15 10 ⁻¹	2 10 ⁻¹

Les rendements de conversion sont plus importants qu'avec un chromophore seul (Tableau 11) mais ils restent encore inférieurs à 1 %.⁶¹ Ces faibles valeurs peuvent s'expliquer par une gamme spectrale d'absorption trop faible des chromophores et par des phénomènes d'agrégation⁶³ connus pour ces colorants empêchant une bonne injection des électrons dans le semi-conducteur.^{64,65,66}

E. Transfert électronique ou transfert de charge

Quand un chromophore absorbe une onde électromagnétique conduisant à l'excitation d'un électron de son état fondamental dans son état excité, l'électron peut alors être collecté par le semi-conducteur. Une fois l'électron collecté, le chromophore est momentanément dans son état oxydé avant d'être réduit par le donneur d'électron présent dans l'électrolyte. Nous allons discuter les phénomènes influençant ces processus.

E1. Influence du bras espaceur sur le transfert électronique

Lorsqu'on photosensibilise un semi-conducteur par un colorant, on peut fixer le chromophore de deux façons différentes, avec ou sans bras espaceur, comme l'ont décrit Fox¹⁰ sur des électrodes denses et planes, puis Heimer³¹ sur les électrodes nanocristallines. L'influence du bras espaceur a été mise en évidence lors d'une étude du mécanisme de transfert de l'électron vers le semi-conducteur. Quand le chromophore absorbe un photon (Figure 10), le chromophore excité (S*) peut injecter l'électron dans la bande de conduction du semi-conducteur (K₂) mais ce dernier peut aussi retourner vers le chromophore dans son état oxydé, ce qui annule le transfert électronique. Cette étape de recombinaison (K₃) est donc un obstacle à la production d'un photocourant. Meyer a montré que la nature du bras espaceur a peu d'influence sur le transfert électronique et le rendement de conversion,¹⁹ aucune inhibition de ce transfert entre le chromophore excité et la bande de conduction du semi-conducteur n'étant observée. La vitesse de transfert est en effet très favorable par rapport à la réaction de recombinaison, $K_2 / K_3 > 1000 \text{ s}^{-1}$, même lorsque le chromophore reste éloigné du semi-conducteur.^{67,68} L'intérêt d'un espaceur serait d'améliorer la stabilité du chromophore vis à vis de l'électrolyte et de lui donner une orientation privilégiée vis à vis de la surface.⁶⁹ L'espaceur a également permis de diminuer la réaction de recombinaison (K₆) entre l'électron

de la bande de conduction (e^-_{BC}) et le donneur d'électron sous sa forme oxydée (Figure 10). Ainsi, le rendement de conversion est amélioré par diminution de cette réaction parasite.

E2. Influence de l'électrolyte sur le transfert électronique

Une fois le chromophore adsorbé sur une électrode nanocristalline, il reste à réaliser une cellule photovoltaïque. Pour cela, il est nécessaire de plonger les deux électrodes dans un électrolyte. Divers paramètres tels que la nature du solvant et du donneur d'électrons, et la valeur du pH influent sur le rendement de conversion.

E2-a. Influence de la nature de l'électrolyte sur le transfert électronique

Une fois que le chromophore excité a fourni son électron, il doit être réduit pour revenir à l'état fondamental. Cet électron lui est fourni par un donneur d'électron présent dans l'électrolyte. Fox¹⁰ et Dabestani¹³ ont mis en évidence l'influence de la nature du donneur d'électron sur le rendement de conversion (Tableau 12). Un mauvais donneur conduit à la dégradation du chromophore et à une chute brutale du rendement de conversion.

Tableau 12 : Influence de la nature de l'électrolyte sur le rendement d'une photopile de TiO₂/colorant K.¹³

Donneur d'électrons	Rendement η (%)	$E_{1/2}$ ECS (V)
KI	0,010	0,45
HQ (hydroquinone)	0,008	0,30
K ₄ Fe(CN) ₆	0,006	0,20
HQS (Sulfate d'hydroquinone)	0,002	0,09

Il est communément admis que la tension de circuit ouvert (V_{CO}) est égale à la différence entre le potentiel d'oxydo-réduction du donneur d'électron pour les réducteurs possibles, et l'énergie du bas de la bande de conduction du semi-conducteur (Figure 10).⁶⁸ Ainsi, l'iodure de potassium permet d'obtenir le V_{CO} le plus important et donc un rendement η élevé puisque $P_m = I_{CC} * V_{CO} * FF$ et $\eta = P_m / P_i$. L'inconvénient de ce réducteur réside dans la production d'ions I_3^- , espèce absorbant dans le domaine spectral du jaune (300-400 nm), ce qui affecte les rendements mesurés. Pour leur part, l'hexacyanoferrate et l'hydroquinone sont dégradés sous irradiation, empêchant ainsi la régénération de la cellule photovoltaïque.

Les électrolytes aqueux ont surtout été très utilisés jusqu'en 1990^{70,71} mais les rendements de conversion n'ont jamais dépassé 1 % (Tableaux 8 et 9, chromophores R₈ et R₉).⁷² En effet, leur utilisation entraîne une instabilité de la liaison chromophore-oxyde. Après 1990, les solvants aqueux ont été remplacés par des solvants organiques, tels que l'acétonitrile ou le carbonate de propylène (Tableaux 8 à 10). Ces solvants polaires permettent d'une part d'améliorer le transfert de charge par une meilleure séparation entre l'électron dans la bande

de conduction et le chromophore à l'état oxydé et, d'autre part, une meilleure fixation du chromophore à la surface de l'oxyde.^{44,73}

E2-b. Influence de la 4-tertbutylpyridine sur le transfert électronique

A partir de 1993, l'électrolyte n'est plus composé exclusivement du solvant et du donneur d'électron.¹⁸ Mosser⁷⁴ a montré que l'adsorption de molécules comme l'acide téréphtalique, l'acide salicylique, l'acide benzoïque ou le catéchol sur l'oxyde semi-conducteur permet d'augmenter la vitesse de transfert électronique (K_2) (Figure 10) et ainsi de diminuer la réaction de recombinaison (K_6). De même, Nazeeruddin¹⁸ a amélioré le rendement de conversion d'une photopile par la co-adsorption de la 4-tertbutylpyridine après adsorption du colorant. La tension du circuit ouvert V_{CO} est ainsi augmentée de 0,38 V à 0,66 V et le facteur de forme FF de 0,48 à 0,68 sans modification du courant de court-circuit I_{CC} ($17,5 \text{ mA.cm}^{-2}$). Le rendement de la photopile passe alors de 3,7 % à 8,5 %. L'élévation du rendement de conversion serait due à une meilleure efficacité du transfert électronique (K_2) et à une inhibition de la réaction parasite de piégeage de l'électron de la bande de conduction par l'électrolyte et son couple redox (K_6). La 4-tertbutylpyridine protégerait donc l'électron de la bande de conduction en empêchant le couple redox d'être en contact avec la surface du semi-conducteur.

E2-c. Influence du pH sur la conversion d'un photon en électron

Le pH de l'électrolyte a une influence primordiale sur le rendement de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. En effet, les chromophores, qui possèdent souvent plusieurs fonctions acide ou alcool sensibles au pH, se chimisorbent sur la surface en formant une liaison de type ester, liaison dont l'existence a été étayée par des mesures spectroscopiques d'absorption infrarouge et de diffusion Raman.^{75,76} Elle peut être représentée de quatre façons différentes pour un acide carboxylique (Figure 16).

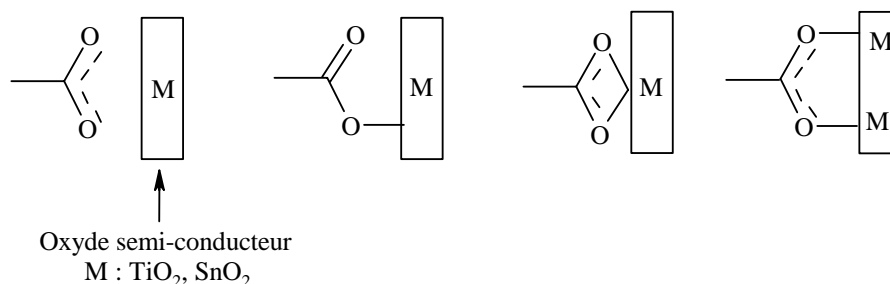


Figure 16 : Liaison entre le chromophore et la surface du semi-conducteur.

Cette liaison de type ester entre le chromophore et la surface n'est possible que dans une certaine gamme de pH. Nazeeruddin⁴⁵ a étudié l'influence du pH sur la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique du colorant noir ou "Black Dye". Ce colorant possède trois fonctions acide carboxylique sur son ligand 4,4',4"-tricarboxyterpyridine

(Figure 17) et suivant le pH, il peut donc perdre jusqu'à trois protons labiles, ce qui correspond à l'existence de trois espèces chargées nommées H_2L^- , HL^{2-} et L^{3-} .

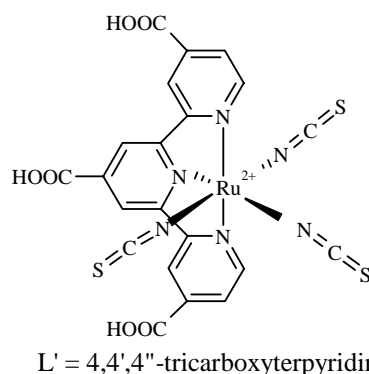


Figure 17 : Colorant "Black Dye" (H_3L).

Tableau 13 : Efficacité de la conversion d'un photon en électron ou IPCE suivant le pH du milieu.

Chromophore (Black Dye)	Fonction acide non hydrogénée	IPCE maximum % (λ max)
Complexe 2	1/3 (H_2L^-)	50 %
Complexe 3	2/3 (HL^{2-})	80 %
Complexe 4	3/3 (L^{3-})	70 %

On constate (Tableau 13) que les complexes 2 et 4 induisent des valeurs d'IPCE inférieures à celles mesurées avec le complexe 3. Le pH a donc une grande influence sur l'efficacité de la conversion d'un photon en un électron et donc sur le rendement de la photopile. Le faible IPCE du complexe 2 est attribué à des interactions par liaisons hydrogène avec la surface de l'oxyde, aucun lien covalent entre le photosensibilisateur et l'oxyde et l'oxyde n'existant dans ce cas.

L'autre intérêt de contrôler le pH est d'éviter la désorption du chromophore qui entraîne une perte d'efficacité ainsi qu'une dégradation du colorant. Ceci a conduit à la recherche de nouveaux types d'ancrage avec des catéchols,³³ phosphonates,³⁵ sulfonates³⁷ ou β -dicétonates,³¹ mais aucun n'offre une large gamme de stabilité vis à vis du pH. La désorption du chromophore reste le problème le plus important pour la réalisation de cellules solaires à base d'oxyde semi-conducteur stables dans le temps.

E3. Nouvelles électrodes nanocristallines à plusieurs oxydes

La photosensibilisation des oxydes semi-conducteurs a été principalement réalisée avec un seul semi-conducteur comme par exemple TiO_2 , SnO_2 , ZnO ou Nb_2O_5 . Cependant, les performances d'une photopile à base de TiO_2 sont améliorées si cet oxyde est recouvert d'un autre semi-conducteur comme Nb_2O_5 .⁷⁷ Ces meilleures performances sont expliquées

essentiellement par la diminution des processus de recombinaison (K_3 et K_6), ce qui améliore donc la force motrice du transfert électronique (K_2) (Figure 18).⁷⁸

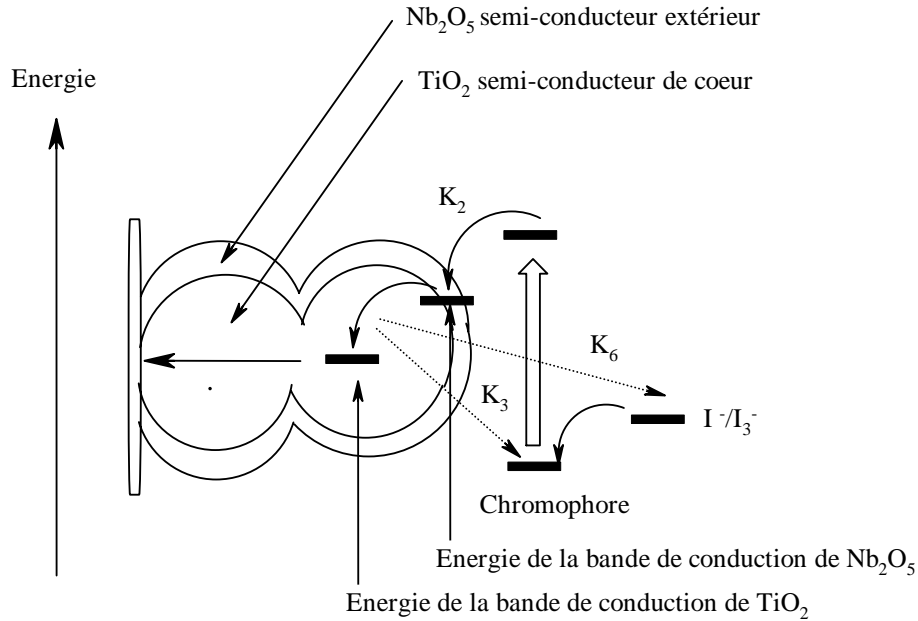


Figure 18 : Transfert électronique sur électrode nanocristalline à deux semi-conducteurs $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Après absorption de la lumière, le sensibilisateur excité injecte un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur extérieur Nb_2O_5 (Figure 18), située entre la bande de conduction du semi-conducteur de cœur TiO_2 et celle de l'état excité du chromophore (Figure 18). Cette position lui permet de transmettre l'électron dans le deuxième semi-conducteur. Cet électron est ensuite collecté par le circuit extérieur et permet l'apparition d'un photocourant. D'autres couples de semi-conducteurs par exemple $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ^{79,80,81} ou ZnO/TiO_2 ⁵ ont été utilisés pour réaliser des photopiles. Les performances de ces dernières sont supérieures à celles constituées d'un seul semi-conducteur (Tableau 14).

Tableau 14 : Caractéristiques de deux photopiles TiO_2 et $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ photosensibilisés par un même complexe de ruthénium.

Electrode nanocristalline	V_{CO} (mV)	I_{CC} (mA/cm ²)	FF	Rendement η (%)
TiO_2	663	18,2	0,52	7,7
TiO_2 recouvert ZnO ($\text{TiO}_2\text{-ZnO}$)	712	25,2	0,52	8,9

Ainsi, si l'on compare les photopiles à base de TiO_2 et à base de TiO_2 recouvert de ZnO ($\text{TiO}_2\text{-ZnO}$), cette dernière possède des tensions de circuit ouvert V_{CO} et intensité de court-circuit I_{CC} les plus élevées, ce qui lui confère un rendement de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique supérieur (8,9 %).

IV. Conclusion

Les photopiles à base d'oxyde photosensibilisé les plus performantes sont celles mettant en jeu une couche nanocristalline de dioxyde de titane modifiée par un complexe métallo-organique du ruthénium substitué par des groupements acide carboxylique, systèmes permettant d'atteindre des rendements de conversion de l'ordre de 10 %.

Cependant, ces dispositifs photovoltaïques connaissent des problèmes de stabilité. En effet, la liaison chromophore-oxyde, supposée de type ester, est mal définie sur une large gamme de pH. Cette instabilité en fonction du pH conduit à la désorption du chromophore et à une diminution sensible du rendement de conversion. Par ailleurs, l'utilisation de fonctions catéchols,³³ phosphonates,³⁵ sulfonates³⁷ ou β -dicétonates³¹ n'a pas permis d'améliorer notablement leur stabilité.

Pour remédier à ces problèmes de stabilité, il nous paraît intéressant de lier de façon covalente le chromophore avec l'oxyde. Le dioxyde d'étain est un oxyde aux propriétés similaires à celles de TiO_2 , et il est, d'une part, plus stable chimiquement et mécaniquement, et, d'autre part, plus transparent dans le visible. En outre, il existe des solutions colloïdales de particules de SnO_2 commerciales et des poudres nanocristallines de SnO_2 dopées ou non⁸² pouvant être utilisées comme précurseurs de films nanocristallins. Enfin, la stabilité de la liaison Sn-C sur une large gamme de pH devrait permettre d'ancrer un chromophore via une liaison (chromophore)C-étain-O-étain(oxyde) bien plus stable que celles utilisées jusqu'à présent.

L'approche développée dans ce mémoire a donc consisté à concevoir des organostanniques photosensibles et de les greffer sur des poudres nanocristallines de SnO_2 afin de créer un lien covalent entre l'oxyde et le chromophore. Ceci devrait permettre un meilleur transfert électronique et une meilleure stabilité de fonctionnement de la photopile.

Dans le cas de SnO_2 , il a été montré que les chromophores organiques les plus performants sont à base de dérivés du pérylène.^{43,62} Ces chromophores absorbent en effet fortement dans le visible ($\epsilon > 3.10^4 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et émettent en solution à partir d'un premier état excité de type singulet, l'énergie de cet état se situant au-dessus du bas de la bande de conduction de la plupart des oxydes semi-conducteurs.⁸³ De plus, les chromophores organiques sont facilement modifiables chimiquement afin de moduler leurs caractéristiques tels que l'absorption et l'affinité pour une surface donnée.

Pour faciliter la réalisation de cette étude, nous avons choisi comme chromophore organique un noyau pérylène monosubstitué. Ce chromophore est connu pour sa stabilité chimique et photochimique et absorbe fortement dans le jaune.

Ce noyau pérylène sera substitué par un groupement hydrolysable comme un trialcynylstannyle ou un trialcoxystannyle susceptible de réagir avec les hydroxyles de surface afin de réaliser un lien covalent entre le photosensibilisateur et l'oxyde.

Références bibliographiques du chapitre 1

- ¹ L. Protin, S. Astier, Techniques de l'ingénieur, traité Génie électrique, D3 360-1 à 11
- ² D. Lincot, *Actualité Chimique*, 3, **144** (2002)
- ³ E. Becquerel, *Comptes Rendus*, 9, **561** (1839)
- ⁴ W. Hoagland, *Pour la Science*, **217** (1995)
- ⁵ Z.S. Wang, C.H. Huang, Y.Y. Huang, Y. J. Hou, P.H. Xie, B.W. Zhang, H.M. Cheng, *Chem. Mater.*, 13, **678** (2001)
- ⁶ W.D.K. Clark, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, **4676** (1977)
- ⁷ M. Fujihira, N. Ohishi, T. Osa, *Nature*, 268, **226** (1977)
- ⁸ S. Anderson, E. C. Constable, M. P. Dare-Edwards, J. B. Goodenough, A. Hamnett, K. R. Seddon, R. D. Wright, *Nature*, 280, **571** (1979)
- ⁹ M.A. Fox, F. J. Nobs, T. A. Voynick, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, **4029** (1980)
- ¹⁰ M.A. Fox, F. J. Nobs, T. A. Voynick, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, **4037** (1980)
- ¹¹ V. K. Prashant, *J. Phys. Chem.*, 93, **859** (1989)
- ¹² M. A. Ryan, E. C. Fitzgerald, M. T. Spitler, *J. Phys. Chem.*, 93, **6150** (1989)
- ¹³ R. Dabestani, A. J. Bard, A. Bard, M. A. Fox, T. E. Mallouk, S. E. Webber, J. M. White, *J. Phys. Chem.*, 92, **1872** (1988)
- ¹⁴ P. K. Ghosh, T. G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, **5543** (1980)
- ¹⁵ F.R.F. Fan, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, **6139** (1979)
- ¹⁶ V. K. Prashant, J. P. Chauvet, R. W. Fessenden, *J. Appl. Chem.*, 90, **1389** (1986)
- ¹⁷ B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 353, **737** (1991)
- ¹⁸ M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, **6382** (1993)
- ¹⁹ G. J. Meyer, *J. Chem. Educ.*, 74, **652** (1997)
- ²⁰ A. C. Lees, B. Evrard, T. E. Keyes, J. G. Vos, C. J. Kleverlaan, M. Alebbi, C. A. Bignozzi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2309** (1999)
- ²¹ M. Grätzel, *Pure Appl. Chem.*, 73, **459** (2001)
- ²² P. K. Kamat, M. A. Fox, A. J. Fatialdi, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, **1191** (1984)
- ²³ C. D. Ellis, L. D. Margerum, R. W. Murray, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 22, **1283** (1983)
- ²⁴ M. Krishnan, X. Zhang, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, **7371** (1984)
- ²⁵ J. A. Moss, J. M. Stipkala, J. C. Yang, C. A. Bignozzi, G. J. Meyer, T. J. Meyer, X. Wen, R. W. Linton, *Chem. Mater.*, 10, **1748** (1998)
- ²⁶ W. Li, H. Osara, L. Otero, D. C. Duncan, M. A. Fox, *J. Phys. Chem. A*, 102, **5333** (1998)
- ²⁷ K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *Solar Energy & Solar Cells*, 64, **115** (2000)
- ²⁸ A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, 33, **269** (2000)
- ²⁹ M. K. Nazeeruddin, P. Liska, J. Moser, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta.*, 73, **1788** (1990)

- ³⁰ R. Amadelli, R. Argazzi, C. A. Bignozzi, F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, **7091** (1990)
- ³¹ T. A. Heimer, S. T. D'Arcangelis, F. Farzard, J. M. Stipkala, G. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 35, **5319** (1996)
- ³² T. A. Heimer, C. A. Bignozzi, G. J. Meyer, *J. Phys. Chem.*, 97, **11987** (1993)
- ³³ C. R. Rice, M. D. Ward, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *New J. Chem.*, 24, **651** (2000)
- ³⁴ T. Renouard, R. A. Fallahpour, M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, S. I. Gorelsky, *Inorg. Chem.*, 41, **367** (2002)
- ³⁵ P. Péchy, F. P. Rotzinger, M. K. Nazeeruddin, O. Kohle, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **65** (1995)
- ³⁶ M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, D. Wöhrle, G. Schnurpfeil, G. Schneider, A. Hirth, N. Trombach, *J. Porphyrins & Phthalocyanines*, 3, **230** (1999)
- ³⁷ J. He, G. Benkő, F. Korodi, T. Polivka, R. Lomoth, B. Kermark, L. Sun, A. Hagfeldt, V. Sundström, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, **4922** (2002)
- ³⁸ Z. S. Wang, F. Y. Li, C. H. Huang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2063** (2000)
- ³⁹ K. Hara, K. Sayama, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, H. Arakawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **569** (2001)
- ⁴⁰ K. Sayama, K. Hara, N. Mori, M. Satsuki, S. Suga, S. Tsukagoshi, Y. Abe, H. Sugihara, H. Arakawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1173** (2000)
- ⁴¹ K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, A. R. Kumarasinghe, K. G. U. Wijayantha, P. M. Sirimanne, *Semicond. Sci. Technol.*, 10, **1689** (1995)
- ⁴² N. J. Cherepy, G. P. Smestad, M. Grätzel, J. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, 101, **9342** (1997)
- ⁴³ S. Ferrere, A. Zaban, B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B*, 101, **4490** (1997)
- ⁴⁴ V. K. Prashant, S. Barazzouk, S. Hotchandani, K. George Thomas, *Chem. Eur. J.*, 21, **3914** (2000)
- ⁴⁵ M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, **1613** (2001)
- ⁴⁶ I. Bedja, S. Hotchandani, V. K. Prashant, *J. Phys. Chem.*, 98, **4133** (1994)
- ⁴⁷ W. E. Ford, M. A. J. Rodgers, *J. Phys. Chem.*, 98, **3822** (1994)
- ⁴⁸ C. G. Garcia, J. F. de Lima, N. Y. Murakami Iha, *Coord. Chem. Rev.*, 196, **219** (2000)
- ⁴⁹ M. Yang, D. W. Thompson, G. M. Meyer, *Inorg. Chem.*, 39, **3738** (2000)
- ⁵⁰ S. Ferrere, B. A. Gregg, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, **843** (1998)
- ⁵¹ L. Feiler, H. Langhals, K. Polborn, *Liebigs Ann.*, **1229** (1995)
- ⁵² H. Langhals, P. V. Unold, M. Speckbaker, *Liebigs Ann.*, **467** (1997)
- ⁵³ H. Langhals, W. Jona, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 37, **952** (1998)
- ⁵⁴ H. Langhals, W. Jona, *Eur. J. Org. Chem.*, **847** (1998)
- ⁵⁵ H. Langhals, W. Jona, *Chem. Eur. J.*, 4, 11, **2110** (1998)
- ⁵⁶ H. Langhals, H. Jaschke, U. Ring, P. V. Unold, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 38, **201** (1999)
- ⁵⁷ H. Langhals, S. Kirner, *Eur. J. Org. Chem.*, **365** (2000)
- ⁵⁸ G. J. Mohr, U. E. Spichiger, W. Jona, H. Langhals, *Anal. Chem.*, 72, **1084** (2000)
- ⁵⁹ F. Sühmeier, H. Langhals, *Eur. J. Org. Chem.*, **607** (2001)

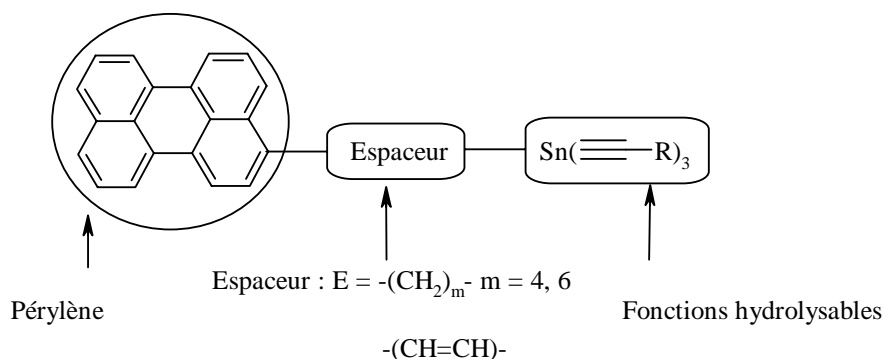
- ⁶⁰ R. Argazzi, C. A. Bignozzi, T. A. Heimer, F. N. Castellano, G. J. Meyer, *J. Phys. Chem. B*, 101, **2591** (1997)
- ⁶¹ H. Deng, Z. Lu, Y. Shen, H. Mao, H. Xu, *Chem. Phys.*, 231, **95** (1998)
- ⁶² B. A. Gregg, *Chem. Phys. Lett.*, 258, **376** (1996)
- ⁶³ F. Würthner, C. Thalacker, S. Diele, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.*, 10, **2245** (2001)
- ⁶⁴ A. C. Khazraji, S. Hotchandani, S. Das, V. K. Prashant, *J. Phys. Chem. B*, 103, **4693** (1999)
- ⁶⁵ C. Nasr, D. Liu, S. Hotchandani, V. K. Prashant, *J. Phys. Chem.*, 100, **11054** (1996)
- ⁶⁶ A. K. Jana, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 132, **1** (2000)
- ⁶⁷ R. Argazzi, C. A. Bignozzi, T. A. Heimer, G. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 36, **2** (1997)
- ⁶⁸ A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.*, 95, **49** (1995)
- ⁶⁹ E. Galoppini, W. Guo, P. Qu, G. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, **4342** (2001)
- ⁷⁰ N. Vlachopoulos, P. Liska, J. Augustynski, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, **1216** (1988)
- ⁷¹ P. Liska, N. Vlachopoulos, M. K. Nazeeruddin, P. Comte, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, **3686** (1988)
- ⁷² Q. Dai, J. Rabani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2142** (2001)
- ⁷³ F. Pichot, B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B*, 104, **6** (2000)
- ⁷⁴ J. Mosser, S. Punchiehewa, P. P. Infelta, M. Grätzel, *Langmuir*, 7, **3012** (1991)
- ⁷⁵ R. Argazzi, C. A. Bignozzi, T. A. Heimer, F. N. Castellano, G. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 33, **5741** (1994)
- ⁷⁶ M. K. Nazeeruddin, M. Armirnasr, P. Comte, J. R. Mackay, A. J. McQuillan, R. Houriet, M. Grätzel, *Langmuir*, 16, **8525** (2000)
- ⁷⁷ A. Zaban, S. G. Chen, S. Chappel, B. A. Gregg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2231** (2000)
- ⁷⁸ S. G. Chen, S. Chapel, Y. Diamant, A. Zaban, *Chem. Mater.*, 13, **4629** (2001)
- ⁷⁹ S. Chappel, S. G. Chen, A. Zaban, *Langmuir*, 18, **3336** (2002)
- ⁸⁰ W. P. Tai, K. Inoue, J. H. Oh, *Solar Energy & Solar Cells*, 71, **553** (2002)
- ⁸¹ W. P. Tai, *Mater. Lett.*, 51, **451** (2001)
- ⁸² C. Franc, B. Jousseau, M. Linker, T. Toupance, *Chem. Mater.*, 12, **3100** (2000)
- ⁸³ B. Burfeindt, T. Hannabel, W. Storck, F. Willing, *J. Phys. Chem.*, 100, **16463** (1996)

CHAPITRE 2

Synthèse des précurseurs et caractérisations

Le premier objectif de ce travail a consisté à synthétiser des greffons constitués d'un groupe pérylène substitué par un bras espaceur relié à un groupe hydrolysable, tel qu'un trialcynylstannyle ou un trialcoxystannyle, susceptible de réagir avec la surface de l'oxyde pour réaliser une liaison covalente entre l'oxyde et le chromophore. Les groupements trialcynylstannyle ont été retenus car les organostanniques correspondants sont plus facilement manipulables et purifiables que les organotrialcoxyétains.^{1,2}

Deux types d'espacesurs ont été choisis, de type alkyle pour pallier à l'instabilité de la liaison Sn-aryle qui aurait pu être envisagée si le métal avait été lié directement au noyau,³ et de type alcényle pour des raisons d'efficacité du transfert électronique. Les molécules cible sont donc du type :



Un seul triorganostannylpérylène, le *N*-(2,7-diisopropylphényl)-1,7-bis(4-tertbutylphénoxy)-10-(tributylstannyl)-3,4-dicarboximide, ayant été préparé jusqu'à présent,³ il nous a fallu mettre au point des méthodes de synthèse pour accéder aux greffons désirés.

I. Rappels bibliographiques

A. Voies de synthèse possibles

A1. Espaceur à chaîne saturée

Les monoorganotrialcynylétains fonctionnels sont généralement préparés en deux étapes par alcynylation des trichlorés correspondants, eux-mêmes obtenus à partir de dérivés tricyclohexylés.^{2,4,5} Deux voies d'accès peuvent a priori être envisagées pour les organostanniques comportant un espaceur à chaîne saturée. Une première méthode met en jeu l'hydrostannation d'un 3-(ω -alcényl)pérylène, obtenu par une réaction de couplage entre un halogénure d'alcénylmagnésium et le 3-chlorométhylpérylène, par l'hydruire de tricyclohexylétain (Schéma 1).

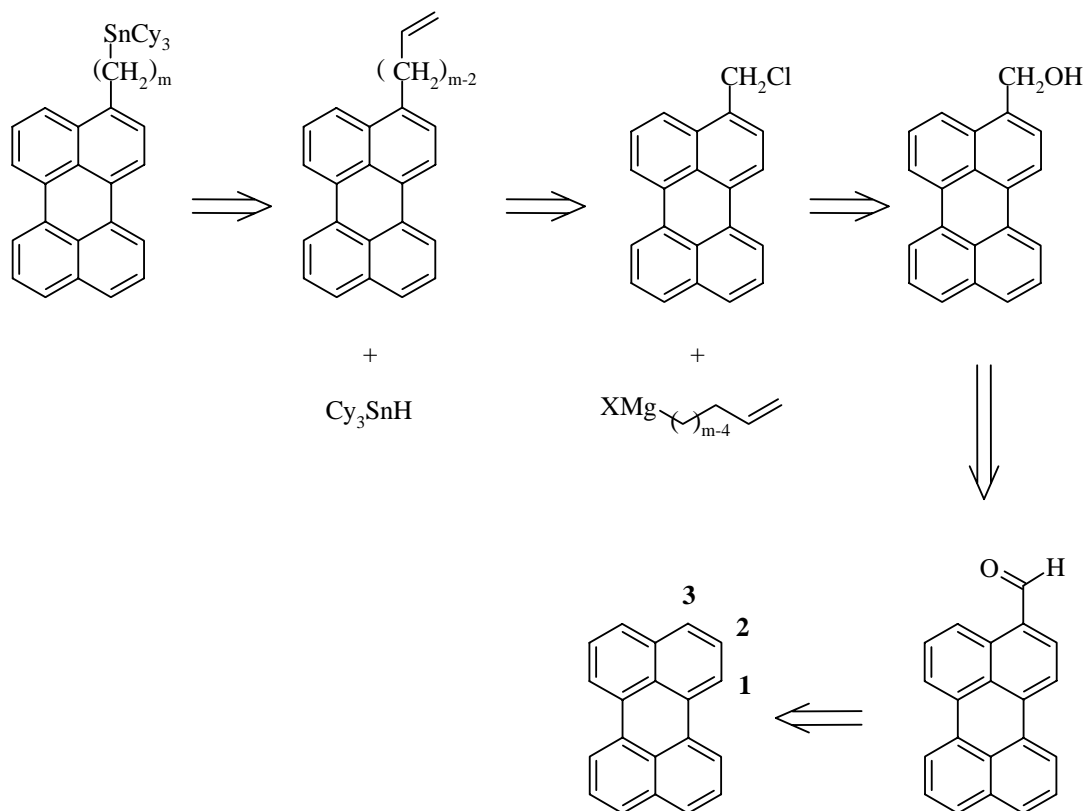


Schéma 1

Elle nécessite la préparation du 3-chlorométhylpérylène, dérivé instable et difficilement manipulable, obtenu en trois étapes à partir du pérylène.^{6,7}

Une seconde approche consiste à coupler le 3-bromopérylène avec un ω -halogénoalkyl-tricyclohexylétain, préparé en deux étapes à partir de l' ω -hydroxyalkyltricyclohexylétain correspondant (Schéma 2).

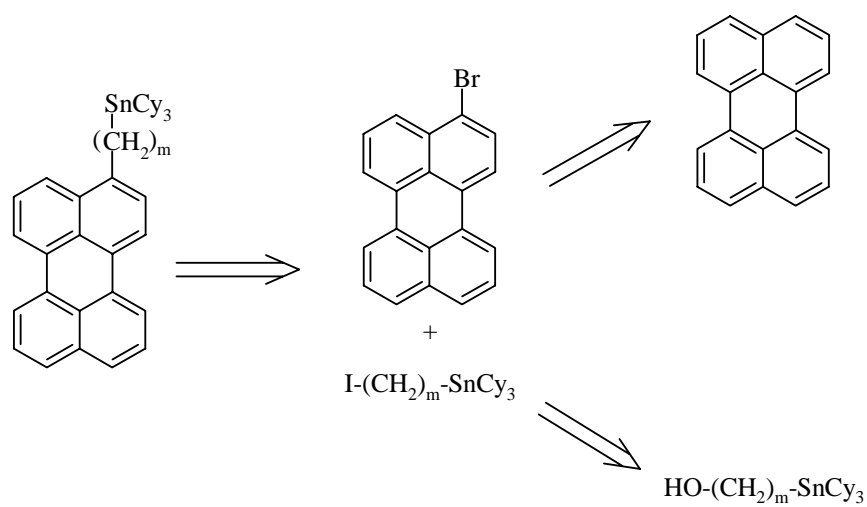


Schéma 2

La première voie mettant en jeu un plus grand nombre d'étapes avec des procédures de purification longues, la seconde méthode, plus convergente, a donc été choisie.

A2. Espaceur à chaîne insaturée

La préparation du 3-(2-trialkylstannylvinyl)pérylène peut être effectuée suivant deux voies. La première possibilité envisagée est inspirée de la synthèse du (Z)-2-triméthylstannylstyrène, obtenu en 4 étapes à partir de l'acide cinnamique.⁸ Transposée au pérylène en ajoutant une étape pour la préparation de l'acide 3-(3-pérylényl)propèn-2-oïque, cette méthode permet de préparer le 3-((Z)-2-trialkylstannylvinyl)pérylène en 5 étapes (Schéma 3).

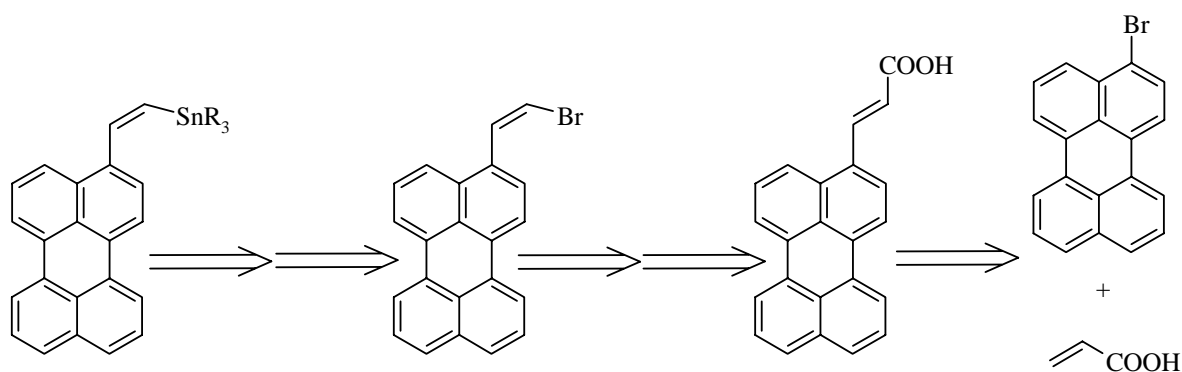
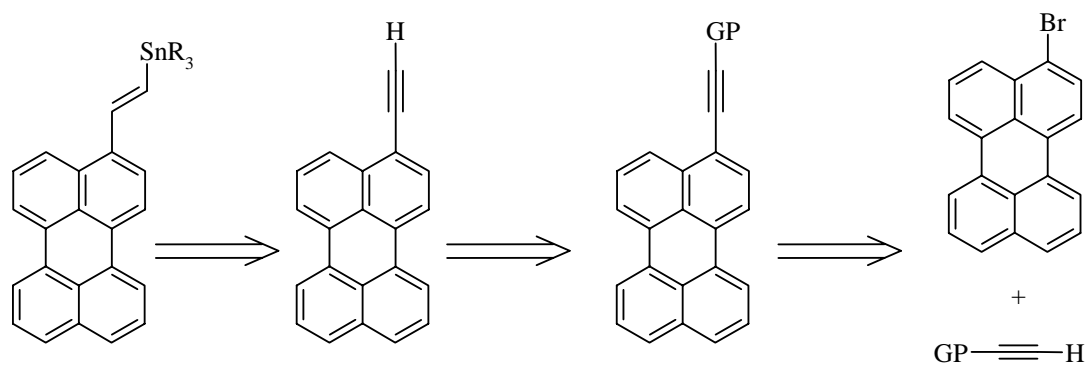


Schéma 3

La seconde voie d'accès met en jeu une hydrostannation du 3-éthynylpérylène, synthétisé en deux étapes : couplage entre le 3-bromopérylène et un acétylénique protégé par un groupe protecteur (GP) puis libération du groupe alcynyle en retirant le groupe protecteur (Schéma 4).



GP = groupe protecteur

Schéma 4

La première voie de synthèse est longue avec de nombreuses étapes de purification. La deuxième voie de synthèse a donc été préférée car plus rapide (trois étapes). De plus, cette méthode est privilégiée dans la bibliographie pour préparer les 2-trialkylstannylvinylaryles.

B. Schéma de synthèse général

Le schéma général de la synthèse des molécules cible est donc le suivant :

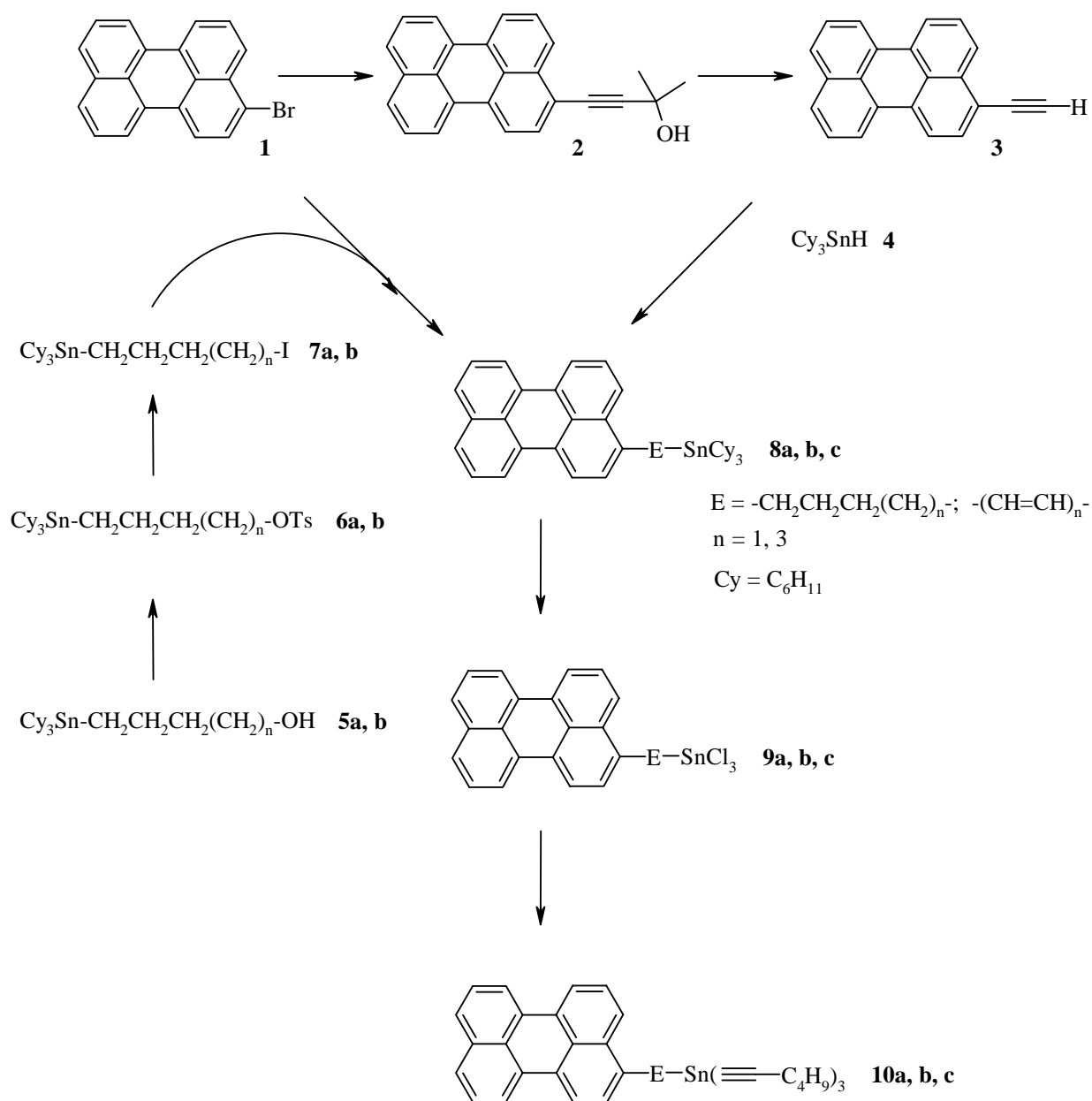


Schéma 5

Chaque étape de la synthèse est présentée en détail dans les paragraphes suivants.

II. Synthèse des 3-(ω -tricyclohexylstannylalkyl)- et 3-(2-tricyclohexylstannyléthényl)pérylènes

A. Synthèse des 3-(ω -tricyclohexylstannylalkyl)pérylènes

A1. Synthèse des (ω -iodoalkyl)tricyclohexylétains

La synthèse des (ω -iodoalkyl)tricyclohexylétains comportant un espaceur à quatre ou six chaînons méthylène a été effectuée en quatre étapes.

A1-a. Préparation de l'hydrure de tricyclohexylétain

Ce composé a été préparé par réduction de l'hydroxytricyclohexylétain.^{5,9}

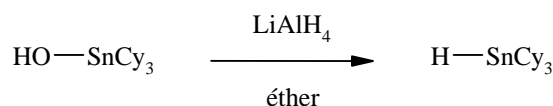


Schéma 6

Après distillation sous pression réduite, il a été isolé avec un rendement de 76 %. Il est caractérisé en RMN ^1H par un signal à 5,2 ppm associé à un système de satellites correspondant aux couplages $^1\text{H-}^{117/119}\text{Sn}$, la constante de couplage de 1478 Hz étant caractéristique de la liaison Sn-H.

A1-b. Préparation des (ω -hydroxyalkyl)tricyclohexylétains

L'addition de radicaux stannyl sur une oléfine constitue un moyen efficace pour préparer des organostanniques possédant des groupements fonctionnels. Ces radicaux sont en général produits à partir des hydrures correspondants en présence d'un amorceur radicalaire tel que l'azobis(isobutyronitrile) (AIBN). Le mécanisme généralement accepté de la réaction d'hydrostannation est celui proposé par Neumann (Schéma 7).¹⁰

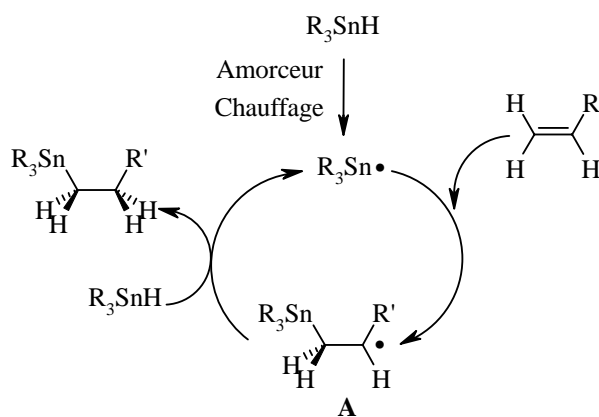
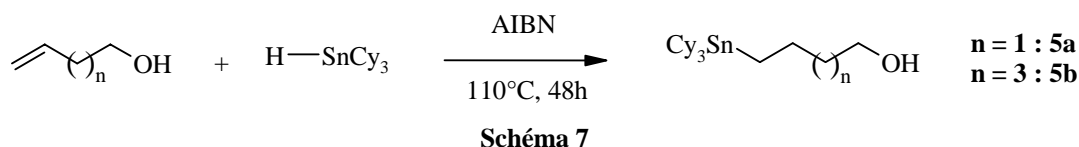


Schéma 7

L'addition du radical stannyl est régiosélective et conduit à un radical unique **A**, le groupe organostannique se fixant sur le carbone terminal de façon à engendrer le moins de gêne stérique. La réaction se propage ensuite grâce au transfert d'hydrogène de l'hydruire de trialkylétain vers **A**. La réaction est terminée lorsque tout l'hydruire de trialkylétain a été consommé.

Les (ω -hydroxyalkyl)tricyclohexylétains ont été obtenus par hydrostannation du but-4-én-1-ol ($n = 1$) et du hex-5-én-1-ol ($n = 3$) par l'hydruire de tricyclohexylétain en présence d'AIBN à 110°C. Un excès d'alcool a été utilisé afin d'éviter la formation d'hexacyclohexyldiétain $Cy_3SnSnCy_3$.



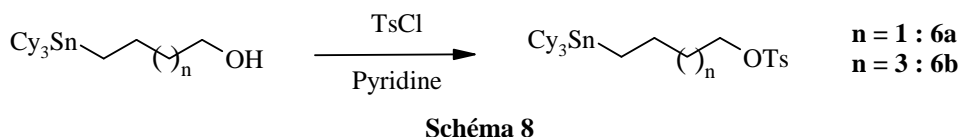
Les composés **5a** et **5b** ont été isolés après chromatographie sur colonne de gel de silice avec des rendements de l'ordre de 60-70% (Tableau 1).

Tableau 1 : Caractéristiques physiques des (ω -hydroxyalkyl)tricyclohexylétains.

Composé	$Cy_3Sn-CH_2-CH_2-(CH_2)_n-OH$	Rendement (%)	F(°C)	état physique
5a	$n = 1$	58	142	solide blanc
5b	$n = 3$	67	84	solide blanc

A1-c. Préparation des (ω -tosyloxyalkyl)tricyclohexylétains

Les dérivés **5a-b** ont ensuite été convertis en (ω -tosyloxyalkyl)tricyclohexylétains **6a-b** par réaction avec le chlorure de tosyloxy en présence d'un excès de pyridine afin de piéger l'acide chlorhydrique formé (Schéma 8).¹¹ En fin de réaction, l'excès de pyridine a été éliminé par lavage avec une solution faiblement acide. La réaction étant très exothermique, il faut veiller à ce que la température soit maintenue au-dessous de 20°C afin d'éviter la dégradation du produit.



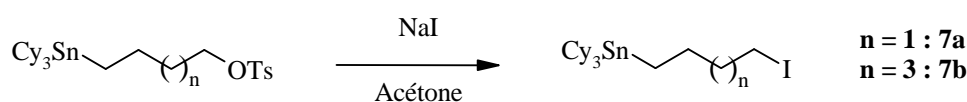
Après extraction et évaporation du solvant, les produits **6a-b** ont été obtenus avec un rendement de l'ordre de 80% et ont été conservés au congélateur (Tableau 2).

Tableau 2 : Caractéristiques physiques des (ω -tosyloxyalkyl)tricyclohexylétains.

Composé	$\text{Cy}_3\text{Sn}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{OTs}$	Rendement (%)	F(°C)	état physique
6a	n = 1	80	64	solide blanc
6b	n = 3	82	57	solide blanc

A1-d. Préparation des (ω -iodoalkyl)tricyclohexylétains

La dernière étape consiste en une réaction de substitution nucléophile du groupement tosylate par l'iodure de sodium dans l'acétone au reflux (Tableau 3).¹²

**Schéma 9**

Les produits voulus **7a-b** ont été isolés après purification par chromatographie sur colonne de silice avec des rendements de l'ordre de 90-95% (Tableau 3).

Tableau 3 : Caractéristiques physiques des (ω -iodoalkyl)tricyclohexylétains.

Composé	$\text{Cy}_3\text{Sn}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{I}$	Rendement (%)	état physique
7a	n = 1	87	Huile incolore
7b	n = 3	96	Huile incolore

En résumé, les 3-(ω -iodoalkyl)tricyclohexylétains ont été préparés avec un rendement de 50% à partir de l'hydruire de tricyclohexylétain.

A2. Préparation du 3-bromopérylèneA2-a. Rappels bibliographiques

La bromation du pérylène peut conduire aux 1-, 2- ou 3-bromopérylène, mais aussi à des produits de polysubstitutions. En effet, Müllen a montré que l'utilisation du brome dans l'acide acétique, méthode usuelle de bromation en chimie aromatique, conduisait à un mélange non-séparable de 3,9-dibromopérylène et de 3,10-dibromopérylène avec un rendement de 94% (Schéma 10).^{13,14,15}

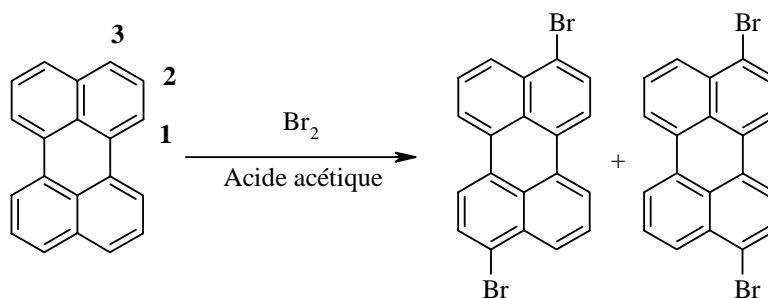


Schéma 10

D'autres méthodes ont donc été développées pour pallier à cet inconvénient.

La première consiste à passer par le 3-nitropérylène, qui est converti en deux étapes en 3-bromopérylène via le 3-aminopérylène (Schéma 11).¹⁶ Cette voie d'accès associée à la nitration sélective proposée par Radner¹⁷ peut permettre de préparer le 3-bromopérylène avec un rendement global d'environ 30%.

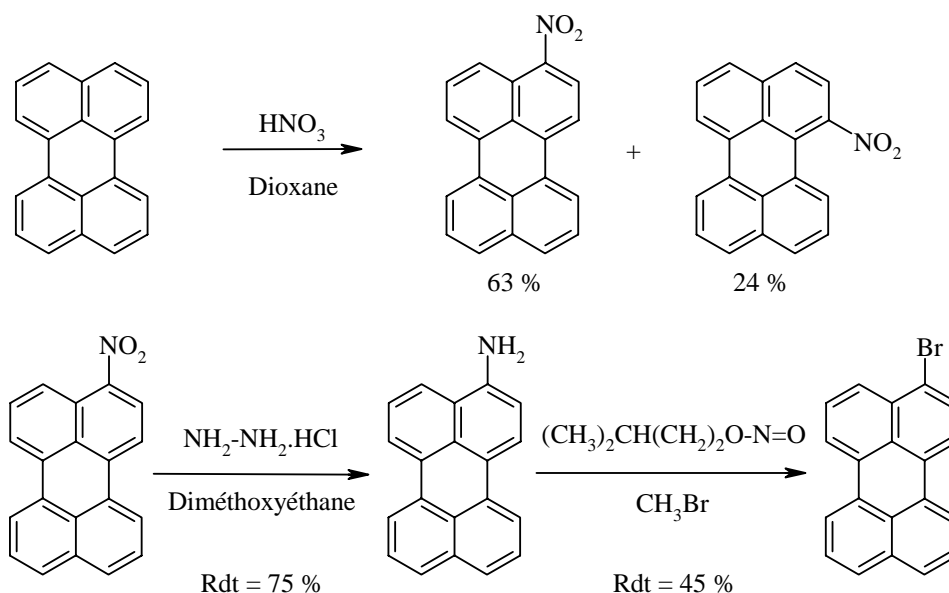


Schéma 11

Puis, Mitchell a montré qu'il était possible de monohalogéner des polyaromatiques tels que l'anthracène et le pyrène avec le *N*-bromosuccinimide (NBS) dans le DMF (Schéma 12).¹⁸ Cette synthèse, utilisée avec succès pour préparer le 3-bromopérylène, conduit à un mélange de 3-bromopérylène majoritaire (95%) et de dibromopérylènes (5%), avec un rendement de conversion global de 92%.

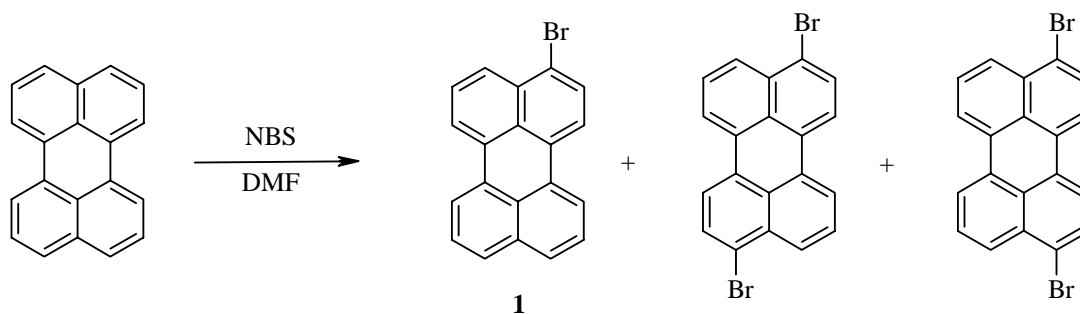


Schéma 12

A2-b. Préparation du 3-bromopérylène

Nous avons donc utilisé la méthode proposée par Mitchell pour préparer le 3-bromopérylène.¹⁸ Un excès de pérylène et un milieu dilué ont été mis en jeu afin de limiter la formation de dibromopérylènes. Après extraction et recristallisation dans le chloroforme, le 3-bromopérylène a été isolé avec un rendement de 55%. D'après les spectres RMN ¹H de ce composé et l'attribution effectuée par Lerch,¹⁹ le 3-bromopérylène obtenu contient 5-10% de pérylène. Il faut souligner que la très faible solubilité des différents composés a nécessité l'utilisation d'importants volumes de solvant.

A3. Synthèse des 3-(ω-tricyclohexylstannylalkyl)pérylènes

Le 3-bromopérylène et les 3-(ω-iodoalkyl)tricyclohexylétains ont ensuite été couplés. Les conditions opératoires ont été mises au point en étudiant le couplage du bromobenzène avec l'iodure d'hexyle (Schéma 13).

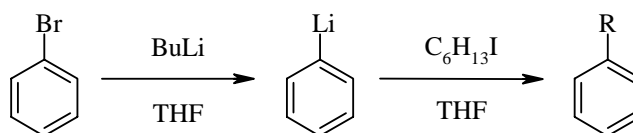


Schéma 13

Dans cette réaction modèle, après formation du phényllithium, le dérivé iodé a été ajouté après un temps et avec des stoechiométries variables (Tableau 4).

Tableau 4 : Etude de la substitution nucléophile du 1-bromobutane et du 1-iodohexane par le phényllithium.

Ajout du 1-iodohexane après t (min)	C ₆ H ₁₃ I restant (%)	R = C ₄ H ₉ Conversion (%)	R = C ₆ H ₁₃ Conversion (%)
60	100	100	0
15	20	ε	80
12	12	ε	88

Ces résultats indiquent que le dérivé iodé doit être ajouté en excès et moins de 15 minutes après la formation du lithien. En effet, dans le cas contraire, la formation de butylbenzène, composé issu du couplage entre le phényllithium et le 1-bromobutane formés lors de la première étape est observée.

Une fois ces conditions expérimentales optimisées, le 3-bromopérylène et les 3-(ω -iodoalkyl)tricyclohexylétains ont été couplés (Schéma 14).

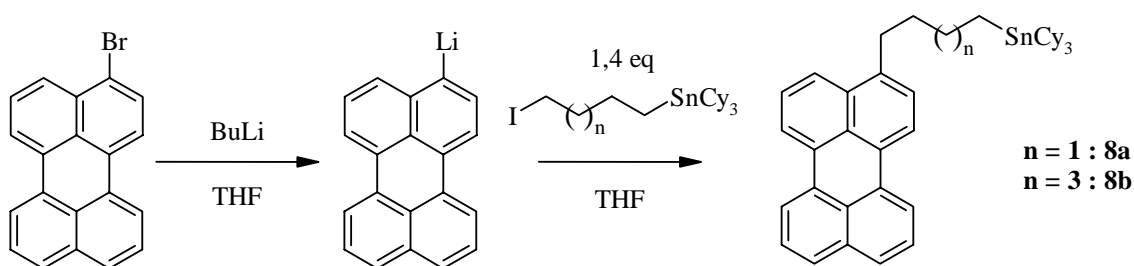
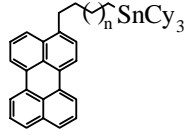


Schéma 14

La première étape a consisté en une réaction d'échange à -78°C conduisant au pérylényllithium. Ce dernier a ensuite été mis à réagir *in situ* avec **7a-b** pour conduire aux 3-(ω -tricyclohexylstannylalkyl)perylene avec des rendements de l'ordre de 50% après purification (Tableau 5). Pour améliorer la compétition avec le bromobutane issu de la première étape, un excès (1,4 éq.) de dérivé iodé **7a-b** et des basses températures ont été nécessaires. La purification de ces produits a été difficile pour deux raisons. Tout d'abord, le dérivé iodé en excès est difficilement séparable du produit désiré, ce qui nécessite plusieurs passages sur colonne de gel de silice. D'autre part, la très faible solubilité des produits polyaromatiques implique l'utilisation d'importants volumes de solvant. Dix chromatographies sur colonne de silice ont été réalisées pour obtenir 1,5 à 1,8 g des composés désirés.

 Tableau 5 : Caractéristiques physiques des 3-(ω -tricyclohexylstannylalkyl)perylene.

Composé		Rendement (%)	F($^{\circ}\text{C}$)	état physique
8a	n = 1	49	169	poudre jaune
8b	n = 3	50	179	poudre jaune

Les dérivés aromatiques iodés, comme le 3-iodopérylène (**D**), conduisent à des rendements faibles (18%) (Tableau 6).²⁹ Néanmoins, de meilleurs résultats sont obtenus avec des dérivés bromés (**E**, **F**). Ainsi Crisp, a obtenu le 1-éthynylpyrène à partir du 1-bromopyrène avec un rendement de 60% (Tableau 6).²³ De même, l'utilisation par Holten et Lindsey d'un dérivé du bromopérylène permet d'obtenir le dérivé éthynylé correspondant avec un bon rendement (Tableau 6).²⁴

Tableau 6 : Nature du groupe protecteur, lors de la déprotection de Ar-C≡C-R.

ArX	Nature du groupe protecteur R	Rendement (%) Ar—C≡C—H	Réf.
D	2-hydroxyprop-2-yle	18	29
E	2-hydroxyprop-2-yle	60	22
F	triméthylsilyle	80	24

B1-b. Préparation du 3-éthynylpérylène

Compte tenu du coût du triméthylsilylacétylène, nous avons adapté la méthode décrite par Crisp en faisant réagir le 3-bromopérylène avec le 2-méthyl-3-butyn-2-ol. Le produit désiré **2** a été isolé après purification par chromatographie sur gel de silice avec un rendement de 78 %. La déprotection de **2** par une base forte (tertiobutylate de potassium) a ensuite conduit au 3-éthynylpérylène **3** avec un rendement de 75%, après une difficile purification par chromatographie sur colonne de silice du fait de sa faible solubilité et de sa sensibilité à la lumière et à la température, favorisant sa polymérisation (Schéma 17).²⁷

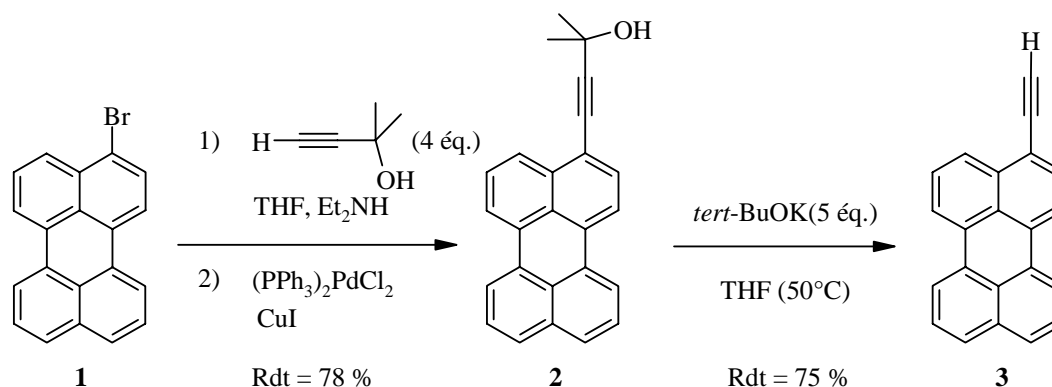


Schéma 17

Puis, le composé **3** a été utilisé immédiatement pour effectuer la réaction suivante.

B2. Synthèse du 3-(2-tricyclohexylstannyléthényl)pérylène

L'hydrostannation d'un alcyne peut conduire à un mélange de trois isomères nommés respectivement α , β (E) et β (Z).³⁰

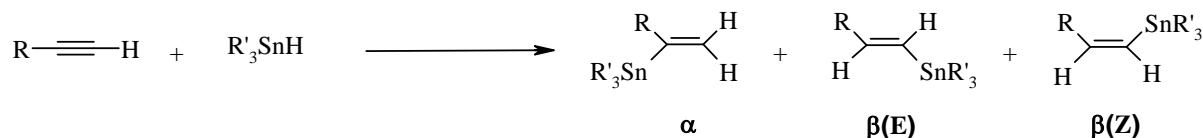


Schéma 18

Notre but a été de mettre au point les conditions expérimentales nécessaires pour réaliser une réaction d'hydrostannation régio- et stéréosélective de façon à n'obtenir qu'un seul isomère.

B2-a. Rappels bibliographiques

Les réactions d'hydrostannation d'alcynes peuvent être effectuées soit en présence d'un amorceur radicalaire, soit en utilisant un catalyseur organométallique.³¹ Cependant, il n'existe que très peu de cas où la réaction est régio- et stéréosélective. Par exemple, l'hydrostannation du phénylacétylène par l'hydrure de tributylétain en présence de différents catalyseurs ou amorceurs conduit à des résultats très différents suivant les conditions expérimentales utilisées (Tableau 7).^{31,32,33,34}

Tableau 7 : Hydrostannation du phénylacétylène par l'hydrure de tributylétain.

Entrée	R	Catalyseurs	T (°C)	Temps de réaction (h)	Rdt (%)	Produits %		Réf.
						α	β (E/Z)	
1	Ph	-	60	11	71	0	100(48/52)	33
2	Ph	AIBN	60	20	81	0	100(67/33)	33
3	Ph	RhCl(PPh ₃) ₃	T.A.	0,5	86	88	12(100/0)	31
4	Ph	RhCl(CO)(PPh ₃) ₃	0	0,5	99	78	22(91/9)	31
5	Ph	[RhCl(COD)] ₂	0	0,5	66	81	19(32/68)	31
6	Ph	[RhCl(COD)(PPh ₃) ₂] ⁺ PF ₆ ⁻	0	24	70	80	20(55/45)	31
7	Ph	NiCl ₂ (PPh ₃) ₂	T.A.	0,2	80	45	55(91/9)	31
8	Ph	PtCl ₂ (PPh ₃) ₂	T.A.	0,2	73	43	66(82/18)	31
9	Ph	CoCl ₂ (PPh ₃) ₂	0	4	40	11	57(84/16)	31
10	Ph	RuCl ₂ (PPh ₃) ₄	T.A.	68	78	11	89(47/53)	31
11	Ph	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	0	0,5	88	43	51(100/0)	31
12	Ph	Pd(PPh ₃) ₄	T.A.	0,5	96	50	50(100/0)	31
13	Ph	ZrCl ₄	0	0,5	73	0	73(5/95)	33

En présence d'un catalyseur métallique, la réaction n'est en général ni régio- ni stéréosélective. Elle fournit un mélange d'isomères (α , β (E/Z)) difficiles à séparer (entrées 3-12). Seul le tétrachlorure de zirconium (entrée 13) conduit à une réaction régio- et stéréosélective avec formation de 95% de l'isomère β (Z).

Dans des conditions radicalaires (entrée 2), cette réaction mène régiosélectivement au dérivé β , mais sous forme d'un mélange de diastéréoisomères (E/Z = 67/33). Dans ce cas, il est généralement admis que la réaction est régie par la stabilité du radical intermédiaire triméthylstannylstyrényle (Schéma 19).

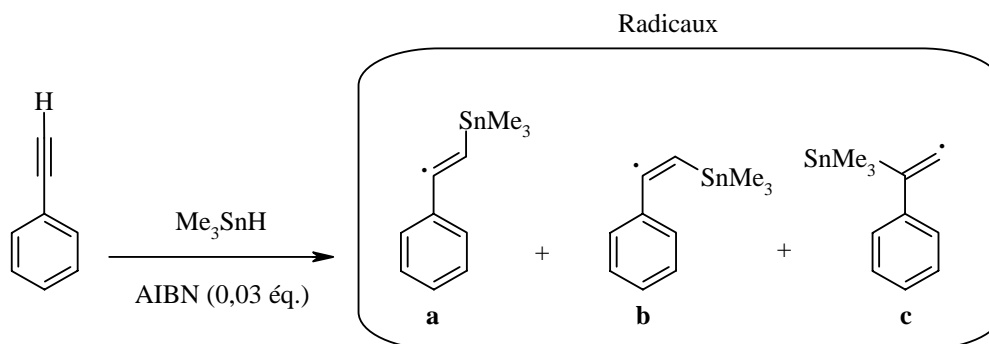


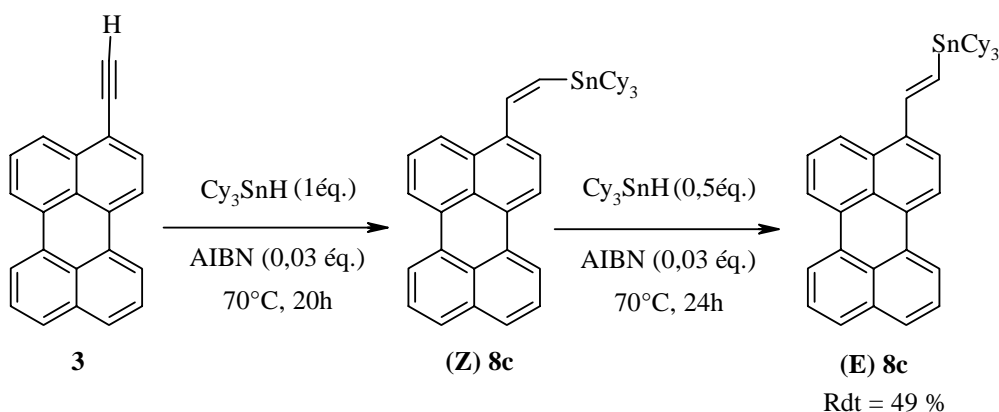
Schéma 19

Parmi les trois radicaux possibles, les espèces **a** et **b** sont plus stables que la forme **c** du fait des effets électroniques des groupements aryle, ce qui favorise la formation des isomères β (E) et β (Z). D'après Smith, si la réaction est sous contrôle thermodynamique, il est possible d'obtenir majoritairement le composé β (E), le facteur primordial étant en général stérique.³¹

B2-b. Hydrostannation du 3-éthynylpérylène par l'hydrure de tricyclohexylétain

Le tétrachlorure de zirconium permettant d'obtenir une réaction régio- et stéréosélective dans le cas de l'hydrostannation du phénylacétylène, nous l'avons utilisé pour hydrostanner le 3-éthynylpérylène par l'hydrure de tricyclohexylétain. Cependant, dans notre cas, l'isomère β (Z) attendu n'a pas été obtenu.

Nous nous sommes donc orientés vers la mise en jeu de conditions radicalaires pour réaliser cette réaction. En présence de 0,03 éq. d'AIBN à 70°C, on observe la formation du produit d'hydrostannation β (Z) régio- et stéréosélectivement, avec un taux de conversion de l'ordre de 90 % d'après les spectres RMN ¹H.



Une addition ultérieure d'AIBN et d'hydruure de tricyclohexylétain a conduit à l'isomérisation complète en stéréoisomère β (E), composé isolé après purification avec un rendement de 50 %. Ce rendement plutôt moyen s'explique par la faible solubilité et une dégradation partielle de ce composé lors de la purification sur colonne de silice. En effet, Cochran⁸ a montré que ce type de composé est facilement destannylé en milieu faiblement acide. Cette hydrodestannylation peut être limitée par addition d'une base telle que la triéthylamine à l'éluant.

En outre, il faut souligner que la température de réaction doit être soigneusement contrôlée, une température supérieure à 80°C entraînant la décomposition du produit, et une température inférieure à 60°C conduisant à la formation d'isomère α , probablement via un mécanisme ionique. Ce type de mécanisme est en général d'autant plus favorisé que le groupement R' permet une stabilisation par délocalisation de la charge par mésomérie ce qui est le cas pour le groupe pérylène (Schéma 20).^{35,36}

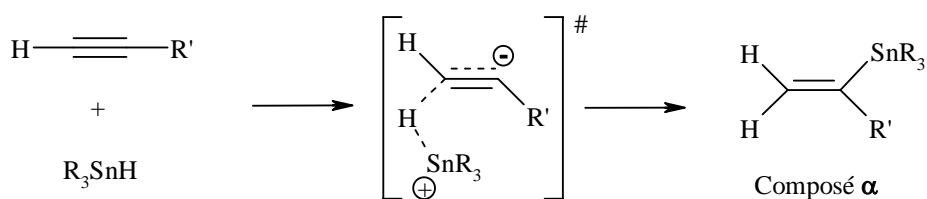


Schéma 20

III. Synthèse des 3-(ω -trichlorostannylalkyl)- et 3-(2-trichlorostannyléthényl)pérylènes

Les principales voies d'accès à ces composés consistent à halogéner des tétraorganoétains, l'alkylation partielle des tétrahalogénures d'étain par un organométallique n'étant en général pas sélective.

A. Halogénéation des tétraorganoétains

Les tétraorganoétains peuvent être halogénés selon trois méthodes : 1) par action d'un halogène tel que le brome ou l'iode ; 2) par action d'un hydracide halogéné tel que HCl ; 3) par un tétrahalogénure d'étain tel que le tétrachlorure d'étain. La première méthode ne permet pas de préparer les dérivés chlorés, l'action du chlore sur la liaison étain-carbone s'accompagnant de réactions secondaires sur les groupes carbonés.^{37,38,39,40} La sélectivité de la réaction dépend fortement de la nature des groupements organiques liés à l'atome d'étain. Ainsi, la facilité de coupure des groupes liés à l'étain varie dans l'ordre allyle > phényle = vinyle > éthyle > isopropyle > tertbutyle. Connaissant l'ordre de priorité de la coupure électrophile, il est possible de prévoir quelle liaison étain-carbone sera coupée la première dans le cas de tétraorganoétains non symétriques.

Pour préparer des monoorganotrichloroétains, une méthode générale consiste à réaliser la coupure électrophile de liaisons Sn-Ph d'organotriphénylétains à l'aide de HCl dans l'éther. Cependant, pour pouvoir couper trois liaisons étain-carbone, il est nécessaire d'utiliser l'acide en large excès pendant des temps de réaction longs et avec des températures élevées, ce qui favorise l'apparition de réactions secondaires. En effet, plus le nombre d'halogènes sur l'atome d'étain augmente, plus la liaison étain-carbone devient résistante à l'attaque des électrophiles. Cette méthode est donc limitée à des tétraorganoétains portant des groupements supportant les traitements en milieu acide.⁴¹

Une autre méthode, plus douce et plus générale, développée au laboratoire, consiste à effectuer la coupure électrophile sélective de la liaison Sn-R d'un organotricyclohexylétain par le tétrachlorure d'étain, la liaison Sn-R se rompant préférentiellement à la liaison Sn-Cy lorsque R est un groupe vinyle ou alkyle (Schéma 21).⁵

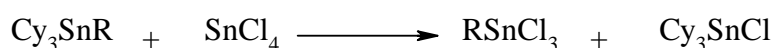


Schéma 21

De plus, le chlorotricyclohexylétain, produit secondaire de la réaction, est facilement éliminé par extraction liquide-liquide, sa solubilité étant différente de celle du dérivé trichloré. Cette méthode a été utilisée avec succès pour synthétiser des composés à groupes organiques

insaturés tels que le but-3-ényle, le pent-5-ényle et le styryle, mais aussi saturés porteurs d'une fonction alcool ou ester.⁵ Nous avons donc mis à profit cette dernière méthode.

B. Synthèse des 3-(ω -trichlorostannylalkyl)- et 3-(2-trichlorostannyléthényl)pérylènes

Les composés **8a** et **8b** réagissent avec le tétrachlorure d'étain dans le dichlorométhane à température ambiante en 24 heures (Schéma 22). Les deux produits de la réaction ont été facilement séparés par plusieurs extractions liquide-liquide (acétonitrile-pentane) successives, l'évaporation des phases acétonitrile conduisant aux dérivés trichlorés désirés avec d'excellents rendements (95-98%) (Tableau 8).

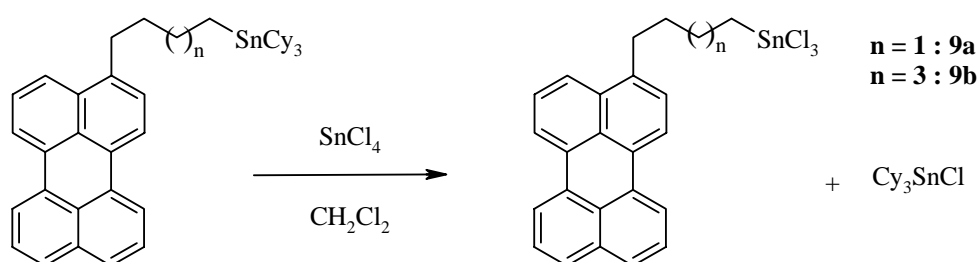
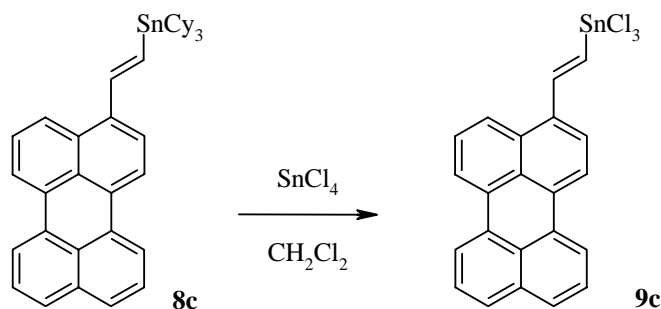


Schéma 22

Tableau 8 : Caractéristiques physiques des 3-(ω -trichlorostannylalkyl)pérylènes.

Composé		Rendement (%)	F(°C)	état physique
9a	n = 1	95	120	poudre jaune verte
9b	n = 3	98	125	poudre jaune verte

La même méthode a été mise en œuvre dans le cas du dérivé à espaceur insaturé. Après lavages au pentane, un composé jaune **9c** insoluble dans les solvants organiques usuels a été isolé avec un rendement de 95%. Ce dérivé a été immédiatement utilisé sans autre purification.



IV. Synthèse des 3-(ω -trihex-1-ynylstannylalkyl)- et 3-(ω -trihex-1-ynylstannyléthényl)pérylène

La préparation des organotrialcynylétains a été étudiée au laboratoire,^{1,2,39} la méthode retenue s'inspirant des travaux de Wrackmeyer⁴ sur l'obtention des tétraalcynylétains. Un schéma réactionnel similaire a été suivi en adaptant les solvants et la stoechiométrie aux spécificités de nos produits (Schéma 23).

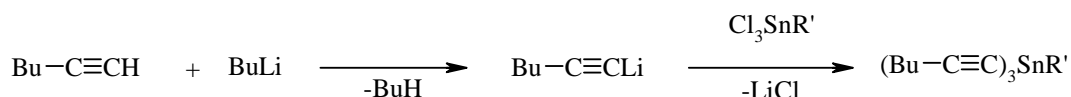
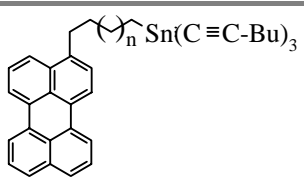


Schéma 23

L'hex-1-ynyllithium a été préparé à basse température dans le THF par arrachement de l'atome d'hydrogène de l'hex-1-yne par le butyllithium. L'organométallique formé a ensuite été mis en présence des 3-(ω -trichlorostannylalkyl)pérylènes (**9a-b**) à -78°C puis le milieu réactionnel a été laissé sous agitation à température ambiante pendant 12 heures. Après évaporation du solvant et extraction au dichlorométhane, la solution obtenue a été filtrée sur MgSO_4 sous azote afin de neutraliser l'excès d'hex-1-ynyllithium et de retenir les sels de lithium formés au cours de la réaction.

Après élimination du dichlorométhane, les composés **10a-b** ont été obtenus avec de bons rendements (90-98%) (Tableau 9).

Tableau 9 : Caractéristiques physiques des 3-(ω -trihex-1-ynylstannylalkyl)pérylènes.

Composé		Rendement (%)	état physique
10a	n = 1	96	Huile sombre
10b	n = 3	90	Huile sombre

La même réaction de substitution nucléophile a été effectuée sur le composé trichloré **9c** à espaceur insaturé. Cette réaction a conduit à un mélange de tétrahex-1-ynylétain et 3-(ω -trihex-1-ynylstannyléthényl)pérylène **10c** en proportion 70/30, rapport déterminé par RMN ^{119}Sn . Le tétraalcynylétain provient très probablement de l'étape précédente où un large excès de tétrachloroétain a été utilisé. Compte tenu de la sensibilité du composé **9c** à la température, il n'a pas été possible d'éliminer cet excès.

V. Caractérisations en solution des tétraorganoétains

A. Caractérisations par Résonance Magnétique Nucléaire

A1. Caractérisation du 3-(ω -trihex-1-ynylstannylbutyl)pérylène par RMN

La région des protons aliphatiques du spectre RMN ^1H à 500 MHz de **10a** est présentée (Figure 1). D'après les vagues d'intégration et la multiplicité des résonances, les multiplets à 2,19; 1,44; 1,33 et 0,82 ppm ont été attribués respectivement aux protons H_c , H_d , H_e et H_f des groupements hex-1-ynyle (Schéma 24).

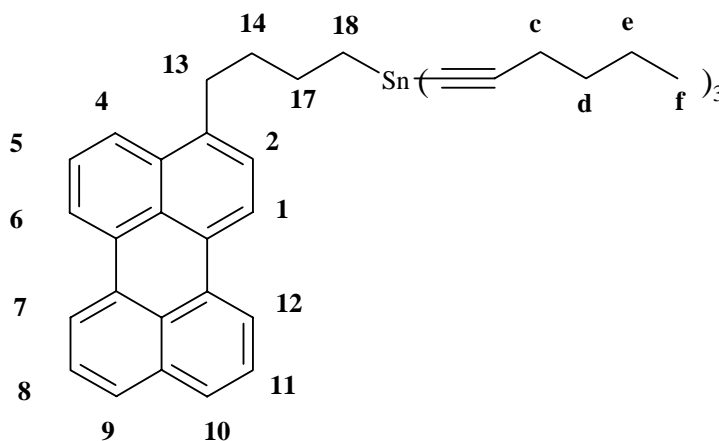


Schéma 24

L'attribution des protons H_{13} a été effectuée d'après la bibliographie, le déplacement chimique d'un méthylène lié au noyau pérylène se situant dans la région 3,2-2,8 ppm.¹³ Le multiplet à 3,00 ppm correspond donc aux protons H_{13} . Les multiplets à 1,82 ppm et à 1,28 ppm ont ensuite été attribués respectivement aux protons $\text{H}_{14,17}$ et H_{18} d'après le spectre RMN 2D-COSY(^1H - ^1H). Par ailleurs, le multiplet à 1,28 ppm présente un système de satellites $^{117/119}\text{Sn}$ - ^1H avec une constante de couplage $J(^1\text{H}$ - $^{119}\text{Sn}) = 72$ Hz valeur en accord avec un couplage de type ^2J , ce qui confirme l'attribution proposée.

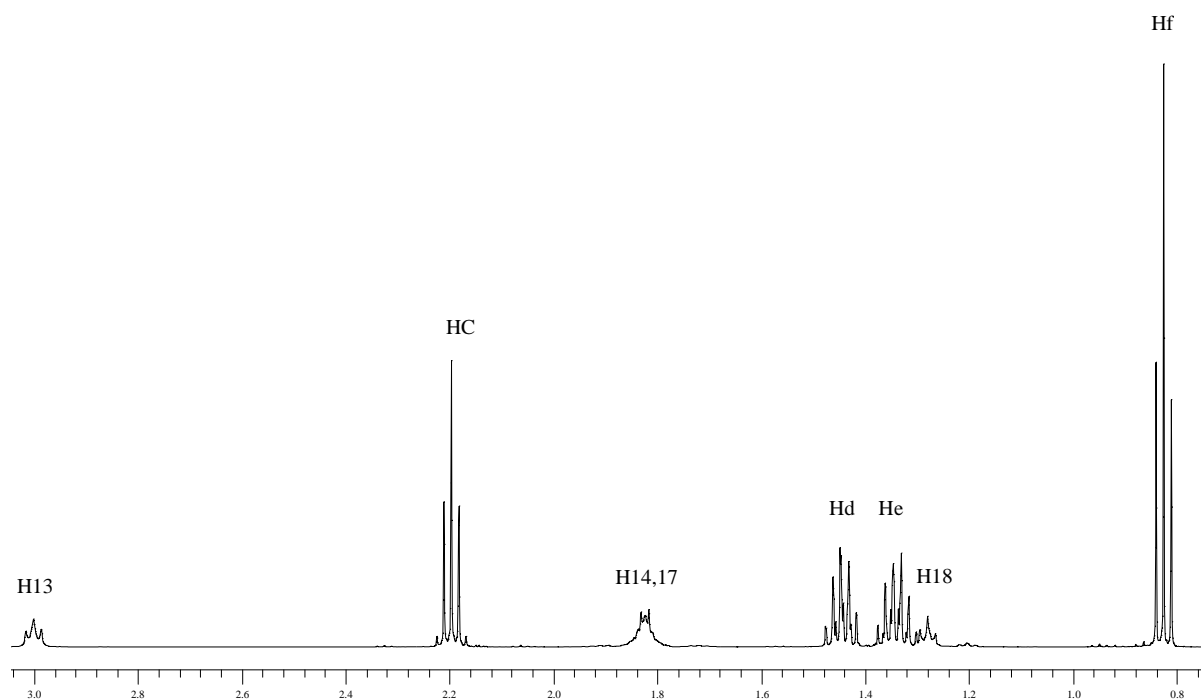


Figure 1: Région des protons aliphatiques du spectre RMN ^1H à 500 MHz de **10a**.

La région des protons aromatiques du spectre RMN ^1H à 500 MHz de **10a** est caractérisée par la présence de 8 doublets (8,18; 8,16; 8,12; 8,09; 7,86; 7,64; 7,63 et 7,32 ppm) et trois doublets de doublets (7,49; 7,45 et 7,44 ppm) (Figure 2).

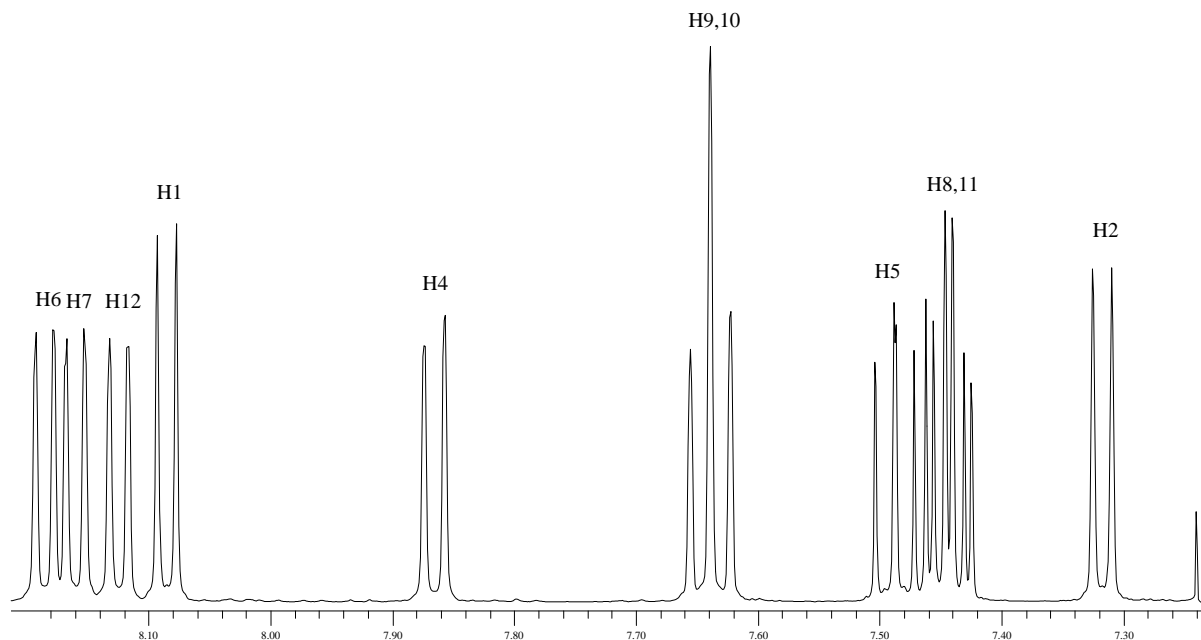


Figure 2 : Région des protons aromatiques du spectre RMN ^1H à 500 MHz de **10a**.

Le spectre RMN 2D-NOESY de **10a** présente des pics de corrélation entre les protons H_{13} et les protons H_2 et H_4 de déplacement chimique 7,32 et 7,86 ppm. Les protons résonnant à 7,32 ppm et 8,09 ppm constituant un système de spin de type AX d'après le spectre 2D-COSY(^1H - ^1H) (Figure 3), ils ont été attribués à H_2 et H_1 respectivement.

De même, les pics à 8,18; 7,86; 7,49 ppm formant un système de spin unique AMX, et le pic à 7,86 étant corrélé en RMN 2D-NOESY à H₁₃, ils correspondent aux protons H₆, H₄ et H₅ respectivement.

Par ailleurs, la carte RMN 2D-NOESY ¹H de **10a** est en faveur de l'existence de couplage à travers l'espace entre les protons H₁ et H₆ et les protons résonnant respectivement à 8,12 et 8,16 ppm, soient H₁₂ et H₇.

Enfin, les doublets de doublets à 7,44 et 7,45 ppm et les doublets à 7,63 et 7,64 ppm ont été attribués d'après le spectre RMN 2D-COSY(¹H-¹H) d'une part aux protons H₈ et H₁₁ et d'autre part aux protons H₉ et H₁₀. Le manque de résolution du spectre RMN ¹H n'a pas permis de pousser l'attribution plus loin.

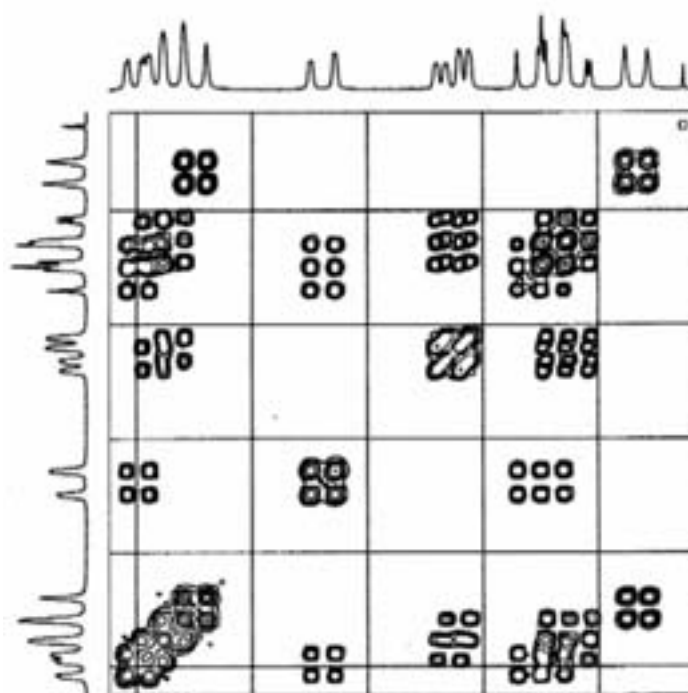


Figure 3 : Région des protons aromatiques du spectre RMN 2D-COSY(¹H,¹H) à 200 MHz de **10a**.

Une démarche similaire a été suivie pour l'analogue **10b**, les dérivés trichlorés **9a-b** et tricyclohexylés **8a-b**. Les attributions sont fournies dans la partie expérimentale.

Nous avons rassemblé un certain nombre de déplacements chimiques en RMN ¹³C et ¹¹⁹Sn dans le Tableau 10 pour comparer l'effet des différents substituants sur ces déplacements.

En RMN ¹³C, nous nous sommes intéressés au déplacement chimique de deux des carbones les plus significatifs C₁₃ et C₁₈ (Schéma 25). L'atome C₁₃ est le plus déblindé des carbones aliphatiques et l'atome C₁₈ est facilement identifiable sur les spectres des molécules **8a-b** et **10a-b** car il présente un système de satellites ^{117/119}Sn-¹³C avec une constante de couplage ¹J caractéristique. L'atome C₁₃ est peu affecté par le changement du groupement tricyclohexylstannyle (**8a-b**) en trihex-1-ynylstannyle (**10a-b**). L'éloignement de 4 à 6

méthylènes du groupement triorganostannyle explique ces déplacements chimiques inchangés. En revanche, le déplacement chimique du carbone C₁₈ directement lié à l'étain croît, passant de 6,7 ppm pour **8a-b** à 15,5 ppm pour **10a-b** (Tableau 10). Ce déblindage est dû au remplacement des groupes cyclohexyle donneurs d'électron par des groupes trihex-1-ynyle attracteurs. Le manque de solubilité dans les solvants organiques usuels des composés **9a-b**, n'a pas permis l'enregistrement des spectres RMN ¹³C.

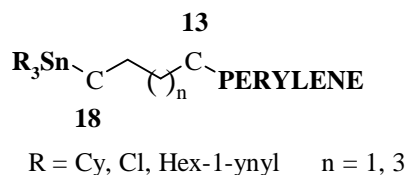


Schéma 25

Tableau 10 : Données RMN ¹³C et ¹¹⁹Sn des composés **8a-b**, **9a-b** et **10a-b** en solution dans CDCl₃.

	8a	8b	9a	9b	10a	10b
¹³ C ₁₃ , δ(ppm)	32,8	33,4	-	-	32,9	33,5
¹³ C ₁₈ , δ(ppm)	6,7	6,8	-	-	15,2	15,7
[¹ J ¹¹⁹ Sn- ¹³ C]	[245]	[255]	-	-	[600]	[655]
¹¹⁹ Sn, δ(ppm)	-65,7	-65,5	+3,9	+4,3	-249,8	-250,0

En RMN ¹¹⁹Sn le déplacement chimique des tricyclohexylalkylétains est compris entre -63 et -66 ppm.^{5,9} Nous obtenons des valeurs similaires pour **8a-b**, respectivement -65,7 et -65,5 ppm. Le déplacement chimique des trichlorés **9a-b** à +4 ppm est voisin de celui du trichlorobutylétain (δ(¹¹⁹Sn) = +7 ppm), Enfin le déplacement chimique des tri(hex-1-ynyl)alkylétains **10a-b** est d'environ -250 ppm, valeur en accord avec les données de la bibliographie.^{4,39,42}

A2. Caractérisation des 3-(2-tricyclohexylstannyléthényl)pérylènes **8c** par RMN

En RMN ¹H, l'attribution des signaux du 3-(2-tricyclohexylstannyléthényl)pérylène **8c** est similaire à celle des composés **10a-b**, **9a-b** et **8a-b** pour les zones aromatique et aliphatique.

L'identification des 3 stéréoisomères de **8c** **α**, **β**(E/Z) (Schéma 26) a été réalisée par l'étude des valeurs des constantes de couplage existant entre les protons vinyliques.^{8,34,35,36}

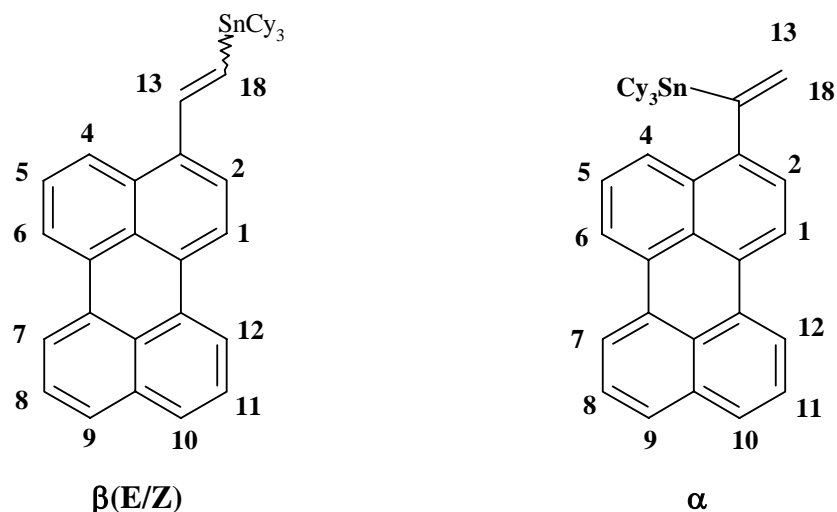


Schéma 26

Les principales informations sont rassemblées dans le tableau suivant (Tableau 11)

Tableau 11 : Données RMN ^1H et ^{119}Sn des diastéréoisomères **8c (α , $\beta(\text{E/Z})$) en solution dans CDCl_3 .**

	δH_{13} (ppm)	δH_{18} (ppm)	$J(^1\text{H}_{13}-^1\text{H}_{18})$ (Hz)	$J(^1\text{H}_{13}-^{119}\text{Sn})$ (Hz)	$J(^1\text{H}_{18}-^{119}\text{Sn})$ (Hz)	$\delta (^{119}\text{Sn})$ (ppm)
α	5,67	5,97	3,5	55	118	-81
$\beta(\text{E})$	6,86	7,58	19,5	61	54	-98,5
$\beta(\text{Z})$	6,39	8,07	13,8	56	48	-100,1

Les déplacements chimiques obtenus en RMN ^{119}Sn pour les diastéréoisomères **9c** (Tableau 11) sont plus blindés que les déplacements chimiques des diastéréoisomères du triméthylstannylstyrène α , $\beta(\text{E})$ et $\beta(\text{Z})$ respectivement de -26,5 , -31,0 et -50,0 ppm.⁸

B. Spectroscopies UV-visible et fluorescence des composés **8a-c**, **9a-b** et **10a-b**

Les propriétés photophysiques en solution (absorption et fluorescence) des molécules synthétisées ont été déterminées afin de connaître l'influence des groupes tricyclo-, trichloro- et trihex-1-ynyl-alkylstannyles sur les propriétés photophysiques du noyau pérylène. Les spectres d'absorption UV-visible des molécules **8a-b**, **9a-b** et **10a-b** sont identiques à celui du pérylène (Figure 4). La principale bande d'absorption observée dans le visible, constituée de quatre sous bandes vibrationnelles à 444, 417, 396 et 375 nm, correspond à la première transition de type $\pi-\pi^*$. Par ailleurs, l'écart énergétique entre chaque composante vibrationnelle est constant et égal à 1400 cm^{-1} ce qui est en faveur de l'existence de niveaux

vibrationnels totalement symétriques.⁴³ En revanche, le spectre d'absorption du dérivé **8c**, avec l'espaceur insaturé, est beaucoup moins bien résolu avec des bandes larges déplacées de 15 nm dans le rouge (Tableau 12). Ce déplacement peut être attribué à une plus grande délocalisation électronique, les électrons vinylique de **8c** étant délocalisable par mésomérie sur le pérylène tout entier. L'écart énergétique entre l'orbital π la plus haute occupée (H.O.) et l'orbitale π^* la plus basse vacante (B.V.) diminue alors et, par conséquent, l'énergie de la transition π - π^* associée.

En ce qui concerne les propriétés de fluorescence, les spectres d'émission des chromophores **8a-b**, **9a-b** et **10a-b** sont identiques à celui du pérylène avec des maxima à 560, 515, 481 et 451 nm. En effet, les spectres d'émission de fluorescence de ces molécules sont les images miroir des spectres d'absorption par rapport au plan équidistant de la bande d'absorption de plus faible énergie et de la bande d'émission associée, avec des déplacements de Stoke entre les bandes d'absorption et les bandes d'émission remarquablement faibles (400 cm^{-1}). Ces caractéristiques indiquent donc que les géométries des états S_0 et S_1 sont relativement similaires.⁴⁴

Pour le dérivé cyclohexylé **8c**, les maxima d'émission de fluorescence sont à 547, 506 et 475 nm et le déplacement de Stoke est deux fois plus grand (775 cm^{-1}) que dans les cas précédents (Figure 4).

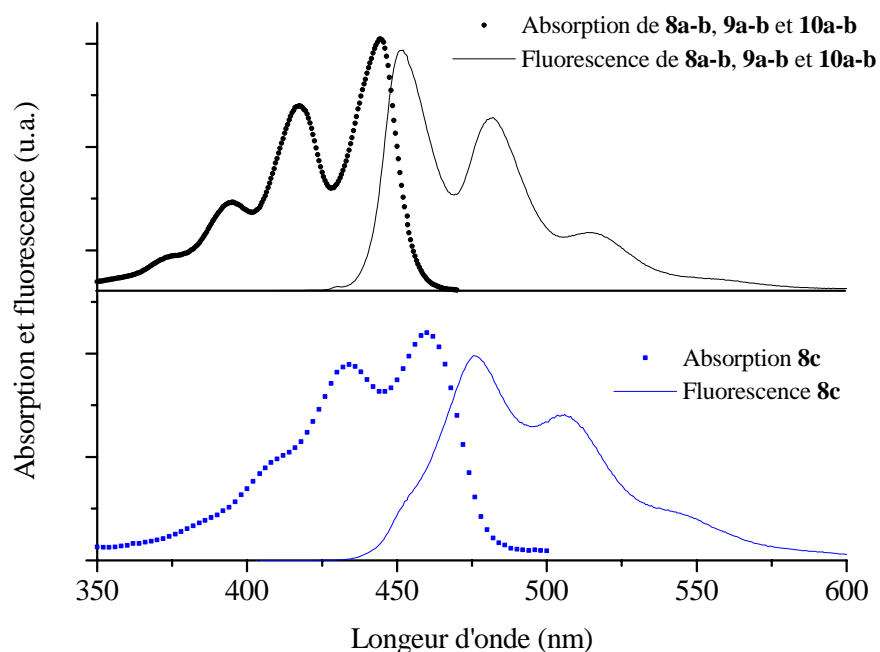


Figure 4 : Spectres d'absorption UV-visible et de fluorescence dans CH_2Cl_2 des différents composés.

Comme dans les dispositifs photovoltaïques on recherche à collecter l'électron dans son état excité avant qu'il retourne dans son état fondamental, par exemple par émission de fluorescence, il est important de connaître l'influence des différents groupements stannylés sur

la fluorescence des chromophores. Les rendements quantiques de fluorescence (Φ_F) ont donc été déterminés en solution diluée dans le dichlorométhane (Tableau 4).

Tableau 12 : Caractéristiques photophysiques en solution.

Composé	Bande d'absorption en solution dans CH ₂ Cl ₂			Fluorescence dans CH ₂ Cl ₂
	ϵ_{396} (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	ϵ_{417} (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	ϵ_{444} (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Rendement quantique de fluorescence Φ_F
8a	11200	25000	31900	0,72
8b	12800	28000	35700	0,75
8c	$\epsilon_{409} = 14500$	$\epsilon_{434} = 29300$	$\epsilon_{459} = 34400$	0,17
9a	12100	25700	33100	0,19
9b	8900	20000	25900	0,23
10a	11500	24200	31700	0,68
10b	10000	21000	27000	0,66

Les composés **8a-b** et **10a-b** possèdent des rendements quantiques similaires à celui du pérylène dont le Φ_F est de 0,75 dans le dichlorométhane. En revanche, la présence d'un groupe trichlorostannyle affecte fortement les rendements quantiques de fluorescence, ces derniers chutant à 0,19-0,23 pour **9a-b**. L'origine exacte du phénomène de désexcitation par voie non radiative (ou inhibition) observée pour **9a-b** n'est pas connue avec certitude mais pourrait être lié à la présence d'atomes lourds tels que les atomes de chlore.

De même, la présence d'un espaceur de type alcényle affecte fortement le rendement quantique de fluorescence de **8c**.

En résumé, les propriétés photophysiques du dérivé avec l'espaceur alcényle **8c** est très différent de ceux avec une chaîne saturée. Néanmoins, il est à ce stade difficile de prévoir si tel chromophore est un bon ou un mauvais photosensibilisateur d'un oxyde semi-conducteur, les rendements de fluorescence en solution ne donnant qu'une idée lointaine du comportement photophysique sur un support.

C. Structure cristallographique de **8a**

La structure à l'état solide de H₁₀C₂₀-(CH₂)₄-SnCy₃ (**8a**) a été déterminée par diffraction des rayons X à 120 K (Figure 5). Elle constitue l'un des rares exemples de structure d'un organotricyclohexylétain.^{45,46} Les longueurs et angles de liaison les plus significatifs sont indiqués Tableau 13 et l'ensemble des paramètres cristallographiques sont fournis en annexe. La molécule **8a** cristallise dans un groupe d'espace monoclinique P2₁. La maille élémentaire contient deux entités constituées de deux molécules indépendantes arrangées tête-à-tête avec

les deux cycles polyaromatiques formant un angle dièdre de 70° . La chaîne butyle d'une des molécules de l'unité asymétrique possède une conformation de type transoïde. En revanche, la chaîne butyle de la seconde molécule présente une conformation gauche inhabituelle probablement liée à l'empilement moléculaire. Les atomes d'étain de chaque molécule sont tétracoordinés avec une géométrie de type tétraèdre distordu. Les distances de liaison Sn-C_{alkyl} (2,21(4) et 2,07(3)) et Sn-C_{Cy} (2,11(3) et 2,22(4)) sont similaires à celles décrites pour des halogéno- ou carboxylatotricyclohexylétains.^{47,48,49,50,51} En revanche, les angles mesurés traduisent un écart à la géométrie idéale. Si les angles C(25)-Sn(43)-C(24) et C(87)-Sn(93)-C(75) mesurent respectivement $109,6(12)^\circ$ et $109,7(11)^\circ$, valeurs proches de l'angle idéal ($109,5^\circ$), les angles C(31)-Sn(43)-C(24) et C(75)-Sn(93)-C(81), valant respectivement $101,6(11)^\circ$ et $100,7(12)^\circ$, sont beaucoup plus faibles (Tableau 13). De telles variations ont déjà été décrites dans le cas d'halogéno-⁴⁹ et carboxylatotricyclohexylétains.⁵¹ Enfin, il faut également souligner les importantes amplitudes de vibration de certains atomes des groupements cyclohexyle. Les paramètres thermiques de ces atomes peuvent être interprétés soit en terme de vibration des groupements cyclohexyle autour de la liaison Sn-C_{Cy}, soit en terme de désordre conformationnel de ces groupements. L'enregistrement des données à basse température n'a pas permis d'améliorer la structure. Enfin, les longueurs et angles de liaison trouvés pour le noyau pérylène sont dans la gamme de ceux décrits pour des dérivés organiques du pérylène.⁵²

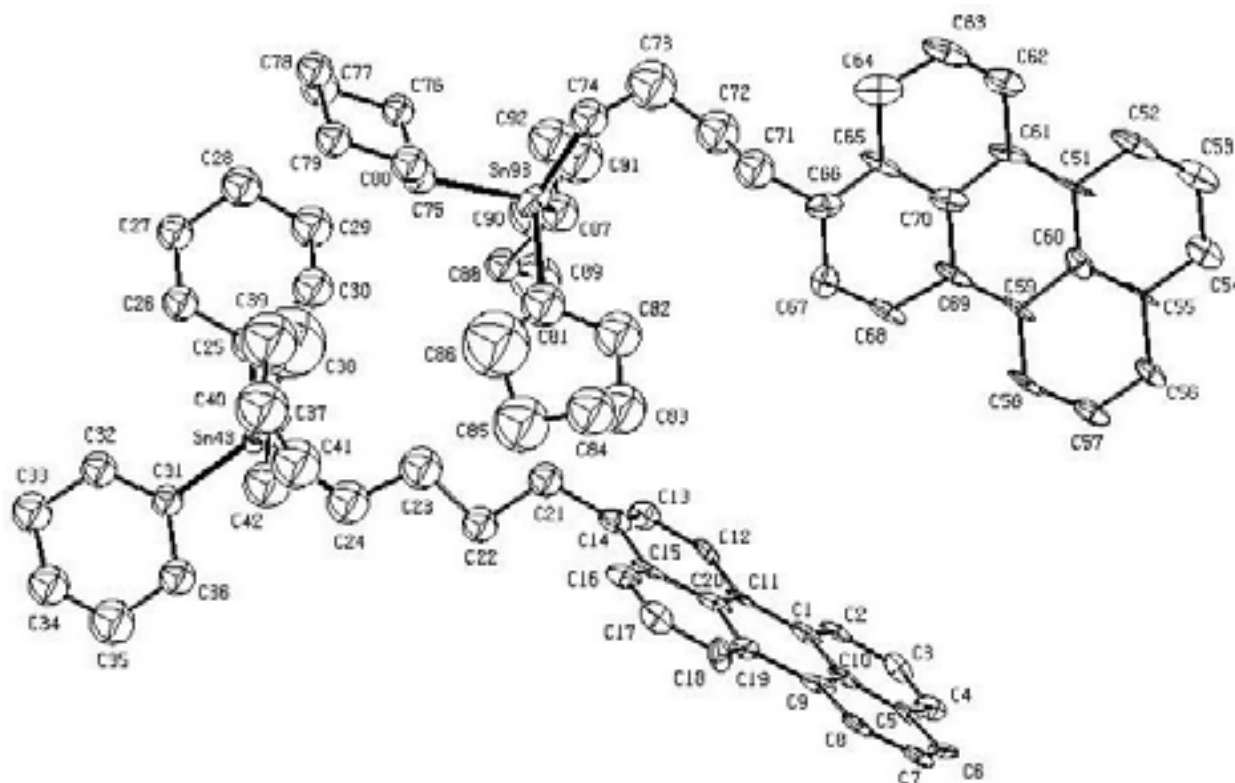


Figure 5 : Projection ORTEP de $2[\text{H}_{20}\text{C}_{10}-(\text{CH}_2)_4\text{-SnCy}_3]$.

Tableau 13 : Distances interatomiques (Å), et angles de liaisons (deg) avec déviations standards entre parenthèses.

Distance interatomique (Å)			
Sn(43)-C(24)	2,21(4)	Sn(93)-C(74)	2,07(3)
Sn(43)-C(25)	2,11(3)	Sn(93)-C(75)	2,20(2)
Sn(43)-C(31)	2,15(2)	Sn(93)-C(81)	2,16(4)
Sn(43)-C(37)	2,22(4)	Sn(93)-C(87)	2,19(3)
C(14)-C(21)	1,52(2)	C(66)-C(71)	1,51(2)
C(21)-C(22)	1,49(2)	C(71)-C(72)	1,53(3)
C(22)-C(23)	1,57(2)	C(72)-C(73)	1,54(3)
C(23)-C(24)	1,49(3)	C(73)-C(74)	1,47(3)
Angles de liaison (deg)			
C(25)-Sn(43)-C(31)	106,4(10)	C(87)-Sn(93)-C(75)	109,7(11)
C(25)-Sn(43)-C(24)	109,6(12)	C(87)-Sn(93)-C(81)	105,0(15)
C(31)-Sn(43)-C(24)	101,6(11)	C(75)-Sn(93)-C(81)	100,7(12)
C(25)-Sn(43)-C(37)	112,5(14)	C(87)-Sn(93)-C(74)	117,7(12)
C(31)-Sn(43)-C(37)	114,9(12)	C(75)-Sn(93)-C(74)	104,5(12)
C(24)-Sn(43)-C(37)	111,1(16)	C(81)-Sn(93)-C(74)	116,9(17)

VI. Conclusion

Les voies de synthèse mises au point ont permis d'obtenir les 3-(ω -trihex-1-ynylstannylalkyl)pérylènes **10a-b** désirés. Ces composés ont été caractérisés et la structure cristalline du 3-(4-tricyclohexylstannylbutyl)pérylène a été décrite, cette structure constituant, un des rares exemples d'organotricyclohexylétain. Enfin, comme prévu, le noyau aromatique pérylène conférant à **10a-b** une forte absorption dans le visible, ces composés sont de bons chromophores potentiels pour la photosensibilisation d'oxyde semi-conducteur.

Références bibliographiques du chapitre 2

- ¹ M. Lahcini, P. Jaumier, M. Rascle, B. Jousseume, *Angew. Chem., Int., Ed. Engl.*, 32, **402** (1999)
- ² P. Jaumier, B. Jousseume, M. Lahcini, F. Ribot, C. Sanchez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **369** (1998)
- ³ P. Schlichting, B. Duchscherer, G. Seisenberger, T. Basché, C. Bräuchle, K. Müllen, *Chem. Eur. J.*, 8, **2388** (1999)
- ⁴ B. Wrackmeyer, G. Kehr, *Main Group Met. Chem.*, 16, **305** (1993)
- ⁵ B. Jousseume, M. Lahcini, M.C. Rascle, F. Ribot, C. Sanchez, *Organometallics*, 14, **685** (1995)
- ⁶ I. V. Grechishnikova, B. A. L. Johansson, J. G. Molotkovsky, *Chem. Phys. Lip.*, 81, **87** (1996)
- ⁷ N. P. Buu-Hoï, C. T. Long, *Rec. Trav. Chim.*, 75, **1221** (1956)
- ⁸ J. C. Cochran, H. K. Phillips, S. Tom, A. R. Hurd, B. S. Bronk, *Organometallics*, 13, **947** (1994)
- ⁹ M. Lahcini, Thèse de doctorat, *Université Bordeaux I*, 1994
- ¹⁰ W. P. Neumann, *The Organic Chemistry of Tin*, J. Wiley, London, 1970
- ¹¹ G. Ruel, Thèse de doctorat, *Université Bordeaux I*, 1993
- ¹² K. Kato, Y. Hirata, S. Yamamura, *Tetrahedron*, 27, **5987** (1971)
- ¹³ A. Zinke, T. Linner, O. Wolfbauer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 58, **323** (1925)
- ¹⁴ A. Zinke, K. Funke, N. Lorber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 60, **577** (1927)
- ¹⁵ P. Schlichting, U. Rohr, K. Müllen, *Liebigs Ann. Recueil*, **395** (1997)
- ¹⁶ F. Lewitzka, H. G. Lômansrôben, M. Strauch, W. Lüttke, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 61, **191** (1991)
- ¹⁷ F. Radner, *Acta Chem. Scand. B*, 37, **65** (1983)
- ¹⁸ R. H. Mitchell, Y. H. Lai, R. V. Williams, *J. Org. Chem.*, 44, **4733** (1979)
- ¹⁹ H. Cerfontain, A. Koeberg-Telder, U. Lerch, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 112, **584** (1993)
- ²⁰ C. Devadoss, P. Bharathi, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, **9635** (1996)
- ²¹ K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, 50, **4467** (1975)
- ²² J. A. Hugh MacBride, K. Wade, *Synth. Commun.*, 26, **2309** (1996)
- ²³ G. T. Crisp, Y. L. Jiang, *Synth. Commun.*, 28, **2571** (1998)
- ²⁴ M. A. Miller, R. K. Lammi, S. Prathapan, D. Holten, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, 65, **6634** (2000)
- ²⁵ M. Erdélyi, A. Gogoll, *J. Org. Chem.*, 66, **4165** (2001)
- ²⁶ F. Vocanson, Y. P. Guo, J. L. Namy, H. B. Kagan, *Synth. Commun.*, 28, **2577** (1998)
- ²⁷ M. S. Yu, L. Lopez, M. A. McGuire, G. Botha, *Tetrahedron Lett.*, 39, **9347** (1998)
- ²⁸ M. Albrecht, *Synthesis*, 2, **230** (1996)
- ²⁹ M. Inouye, T. Hyodo, H. Nakazumi, *J. Org. Chem.*, 64, **2704** (1999)
- ³⁰ T. Suwa, K. Ryu, I. Shibata, A. Baba, *J. Organomet. Chem.*, 18, 3965 (**1999**)
- ³¹ N. D. Smith, J. Mancuso, M. Lautens, *Chem. Rev.*, 100, **3257** (2000)

- ³² N. Asao, J. X. Liu, T. Sudoh, Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2405** (1995)
- ³³ N. Asao, J. X. Liu, T. Sudoh, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, **61**, **4568** (1996)
- ³⁴ K. Kikukawa, H. Umekawa, F. Wada, T. Matsuada, *Chem. Lett.*, **881** (1998)
- ³⁵ A. J. Leusink, H. A. Budding, J. W. Marsan, *J. Organometal. Chem.*, **9**, **285** (1967)
- ³⁶ A. J. Leusink, H. A. Budding, W. Drenth, *J. Organometal. Chem.*, **9**, **295** (1967)
- ³⁷ G. P. Van der Kelen, E. V. Van den Berghe, L. Verdonck, *Oganotin Coumpounds*, A. K. Sawyer, M. Dekker, Eds. New York, **87** (1971)
- ³⁸ A. G. Davies, P. J. Smith, *Comprehensive Organometallic Chemistry* G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W., Eds. Pergamon Press, Oxford, **519** (1982)
- ³⁹ P. Jaumier, Thèse de doctorat, *Université Bordeaux I*, 1997
- ⁴⁰ M. Gielen, J. Nasielski, *Organotin Compounds*, A. K. Sawyer, M. Dekker, Eds. New York, **625** (1972)
- ⁴¹ R. K. Ingham, S. D. Rosenberg, A. Gilman, *Chem. Rev.*, **60**, **459** (1960)
- ⁴² C. Franc, B. Jousseume, M. Linker, T. Toupance, *Chem. Mater.*, **12**, **3100** (2000)
- ⁴³ Y. Tanizaki, T. Yoshinaga, H. Hiratsuka, *Spectrochim. Acta. Part A*, **34**, **205** (1978)
- ⁴⁴ K-H. Koch, K. Müllen, *Chem. Ber.*, **124**, **2091** (1991)
- ⁴⁵ P. J. Cox, S. M. S. V. Doidge-Harrison, I. W. Nowell, R. A. Howie, A. P. Randall, J. L. Wardell, *Inorg. Chimica*, **172**, **225** (1990)
- ⁴⁶ R. S. Glass, Q. Guo, Y. Liu, *Tetrahedron*, **53**, **12273** (1997)
- ⁴⁷ C. E. Holloway, M. Melnik, *Main Group Met. Chem.*, **23**, **1** (2000)
- ⁴⁸ S. Calogero, P. Ganis, V. Peruzzo, G. Tagliavini, *J. Organometal. Chem.*, **179**, **145** (1979)
- ⁴⁹ S. Calogero, P. Ganis, V. Peruzzo, G. Tagliavini, G. Valle, *J. Organometal. Chem.*, **220**, **11** (1981)
- ⁵⁰ K. C. Molloy, T. G. Purcell, *Organometallics*, **5**, **85** (1986)
- ⁵¹ S. K. Kamruddin, T. K. Chattopadhyaya, A. Roy, E. R. T. Tiekink, *Appl. Organomet. Chem.*, **10**, **513** (1996)
- ⁵² I. Seguy, P. Jolimat, P. Destruel, R. Many, H. Allouchi, C. Courseille, M. Cotrait, H. Boch, *Chem. Phys. Chem.*, **1**, **448** (2001)

CHAPITRE 3

Photosensibilisation de poudres nanocristallines par des tétraorganoétainpérylènes

Une fois la synthèse des molécules cible **10a-b** réalisée, il était nécessaire de montrer qu'elles pouvaient être greffées sur du dioxyde d'étain. Il fallait donc disposer de poudres nanocristallines de dioxyde d'étain. En effet, pour réaliser des cellules solaires performantes, le greffage d'une grande quantité de chromophore est nécessaire, ce qui ne peut se concevoir qu'avec une poudre présentant le nombre de sites de greffage le plus élevé possible. Ce type de poudre n'étant pas commercial et la surface spécifique des poudres de dioxyde d'étain présentes sur le marché n'excédant pas $10 \text{ m}^2/\text{g}$, il a d'abord fallu en préparer.

Ce chapitre se compose de trois parties. Dans un premier temps, nous rappelons les différentes méthodes de modification de surface d'oxyde, puis nous abordons les préparations possibles et la synthèse utilisée pour obtenir les poudres nanocristallines de dioxyde d'étain, et enfin les résultats de l'étude du greffage des molécules cible **10a-b** sont rapportés.

I. Rappels bibliographiques sur les modifications de surface d'oxydes métalliques

A. Modification de surface d'oxydes par des organosiliés

A1. Greffage sur silice

La silice est un matériau largement utilisé dans l'industrie des vitrages, qui intervient aussi comme isolant dans les dispositifs électroniques. La modification de sa surface par des molécules organiques permet de lui conférer de nouvelles propriétés telles que l'hydrophobie¹ ou la lipophobie,² la reconnaissance d'ions³ ou la détection d'ADN.⁴ Deux grandes familles d'organométalliques permettent de réaliser cette modification : les alkyltrichlorosilanes^{1,5} et les alkyltrialcoxysilanes.⁶ Ces molécules se greffent sur cet oxyde en s'autoassemblant en monocouches⁷ généralement nommées SAM's (self-assembled-monolayer).⁸

A1-a. Modification de surface par des alkylchlorosilanes

Les alkyltrichlorosilanes, tels que le trichloro-*n*-octadécylsilane,^{5,9,10} le trichlorotridécylsilane,^{1,7} le chlorodiméthyl-octadécylsilane,¹¹ le trichloro(tridécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrooct-1-yl)silane,¹² le trichloro(2-(perfluorooctyl)éthyl)silane² et le trichlorohepta-décafluorodécylsilane,^{13,14} sont les précurseurs les plus utilisés pour modifier les surfaces de silice. Par ailleurs, des monocouches d'aryltrichlorosilane ont été aussi réalisées avec des arènes tels que le naphthalène, l'anthracène et le pyrène.^{15,16}

Le mécanisme de greffage généralement admis fait intervenir des traces d'eau présentes à la surface de l'oxyde. Les molécules d'eau réagissent via une réaction de substitution nucléophile avec les alkyltrichlorosilanes pour former du chlorure d'hydrogène et des alkyltrihydroxysilanes. Ces derniers se couplent aux silanols de surface de l'oxyde en libérant une molécule d'eau par fonction silanol.^{17,18,19}

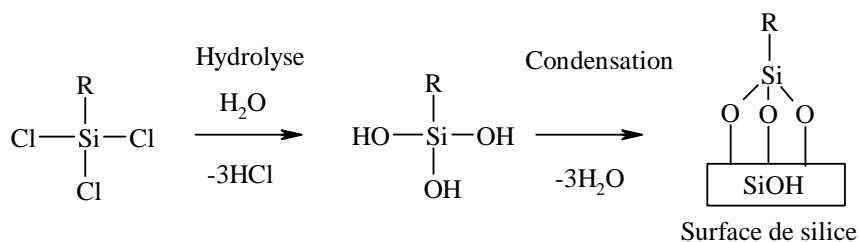


Schéma 1.

La condensation des groupements silanol de surface avec les alkyltrihydroxysilanes conduit à la création d'un lien covalent entre la surface et l'alkylsilane via des liaisons siloxane. Par ailleurs, il a été récemment montré que des espèces condensées de type polysiloxane formées au cours de l'hydrolyse à partir des alkyltrihydroxysilanes se greffaient aux silanols, la croissance de la monocouche s'effectuant autour de ces "îlots" fixés à la surface. Les trialkylchlorosilanes et les dialkyldichlorosilanes peuvent être également greffés, les réactions étant en général plus lentes.^{11,20}

A1-b. Modification de surface par des alkyltrialcoxysilanes

De nombreux alkyltrialcoxysilanes et alcoxytrialkylsilanes, tels que les mono- ou tri-alkyléthoxysilane,²¹ 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane,²² 3-anilinypropyltriméthoxysilane²³ et 3-aminopropyltriéthoxysilane,^{6,24} ont été utilisés pour réaliser des greffages sur silice. Le dernier permet de réaliser par sa fonction amino terminale en présence d'un agent de couplage, le dicyclohexylcarbodiimide (DCC), une liaison amide permettant d'ancrer des molécules organiques à la surface de l'oxyde modifié. Ainsi des chromophores comme la rhodamine²⁵ ou l'antracène¹⁶ ont été greffés en deux étapes à la surface d'oxydes pour la réalisation de dispositifs photovoltaïques.

Le mécanisme de greffage est identique à celui des alkylchlorosilanes. Il y a d'abord substitution nucléophile des groupements alcoyle par des traces d'eau conduisant à un alkyltrihydroxysilane et à la libération d'alcool et ensuite formation d'une monocouche à la surface de l'oxyde par condensation des silanols de surface avec les alkyltrihydroxysilanes.^{22,23,26}

A2. Modification d'autres oxydes métalliques

Selon une méthode similaire à celle mise en œuvre pour les surfaces de verre ou de silice, d'autres surfaces d'oxydes tels que l'oxyde d'aluminium,²¹ le dioxyde d'étain,²⁷ et l'oxyde natif d'arséniure de gallium⁶ ou des surfaces métalliques telles que l'or²¹ ont été modifiées en utilisant le 3-aminopropyltrialcoxysilane.

Par ailleurs, des hydrogénosilanes peuvent être utilisés pour modifier la surface de nombreux métaux (nickel, chrome, fer, molybdène, niobium, zirconium, tungstène, titane) recouverts d'oxyde natif.²⁸ Par exemple, des mono-, di- ou trihydrogénosilanes réagissent

efficacement avec le dioxyde de titane pour conduire à des monocouches organisées via la libération d'hydrogène (Schéma 2).

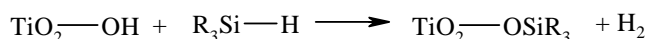


Schéma 2.

B. Modification de surface par des organoétains

Les travaux concernant la modification de surface d'oxydes par des organoétains sont beaucoup moins nombreux que ceux effectués avec des organosiliciés. Néanmoins, un certain nombre d'exemples ont été décrits, les réactions de greffage ayant principalement lieu en phase gazeuse ou par dépôt direct de l'organoétain sur l'oxyde.

B1. Modification de silice

B1-a. Modification par l'hexabutyldistannoxane (Bu₃SnOSnBu₃)

L'hexabutyldistannoxane réagit avec l'oxyde de silicium en phase vapeur et sous vide pour conduire à des entités tributylstannyle greffées.²⁹ Ce greffage est effectué après traitement thermique de l'oxyde afin d'éliminer les traces d'eau de surface et de favoriser la condensation des silanols de surface adjacents conduisant à la formation de ponts siloxane. Cette liaison, plus tendue qu'une liaison siloxane classique, possède en effet une réactivité plus grande que celles des silanols de surface (Schéma 3).

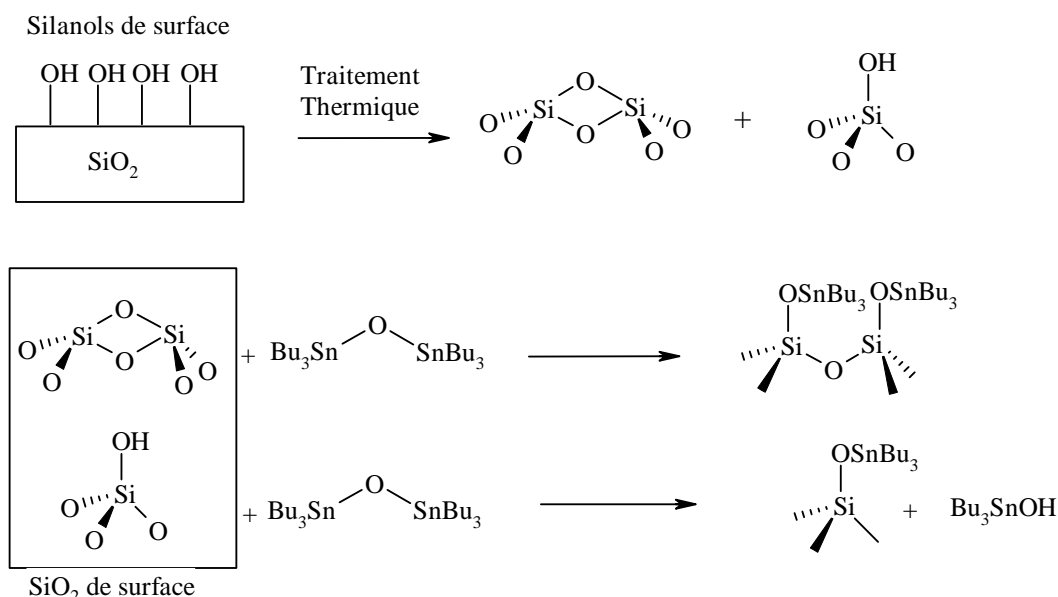


Schéma 3.

L'hexabutyldistannoxane réagit avec les ponts siloxane puis avec les silanols résiduels. Dans le premier cas, il y a greffage de deux groupes tributylstannyle tandis qu'avec les

silanols le greffage d'un groupement tributylstannyle libre de l'hydroxyde de tributylétain (Schéma 3).

B1-b. Modification par des alkylchloroétains

La silice a également été modifiée par des mono-, di- ou trichloroétains, analogues aux alkylchlorosilanes (Schéma 4).³⁰ Les alkyltrichloroétains conduisent à des espèces stables pour un pH compris entre 0 et 7 alors que les greffages effectués avec les autres ne sont stables que dans une très faible gamme de pH. Il faut également souligner que le mécanisme de greffage et le nombre de liaisons formées avec la surface ne sont pas encore connus (Schéma 4).

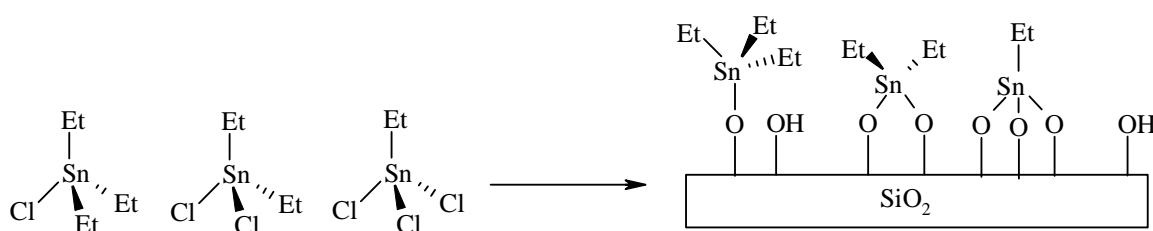


Schéma 4.

B2. Modification du dioxyde de titane et de l'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$)

B2-a. Modification de TiO_2 et $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ par les tétraalcoxyétains

Schwartz a étudié la modification de surface du dioxyde de titane et de l'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) par des tétraalcoxyétains déposés sous vide (Schéma 5).^{31,32,33} Le tétra(tertbutoxy)étain réagit avec les groupements hydroxyle de surface pour former des espèces liées à la surface par un seul (**S1**), deux (**S2**) ou trois (**S3**) ponts oxo, avec libération de tertbutanol. Les proportions en ces trois espèces de surface dépendent essentiellement des conditions de greffage.³⁴ En effet, des températures de réaction de 230 K et 285 K conduisent respectivement à un mélange équimolaire des espèces (**S1/S2**) et (**S2/S3**), alors que lorsque la température dépasse 380 K, seule l'espèce (**S3**) est observée.

Par ailleurs, il est possible de déplacer le ligand tertbutoxyle par un ligand d'acidité plus forte tels qu'un phénol^{33,35} ou un acide carboxylique,^{31,36} ce qui permet d'obtenir une grande variété de surfaces modifiées.

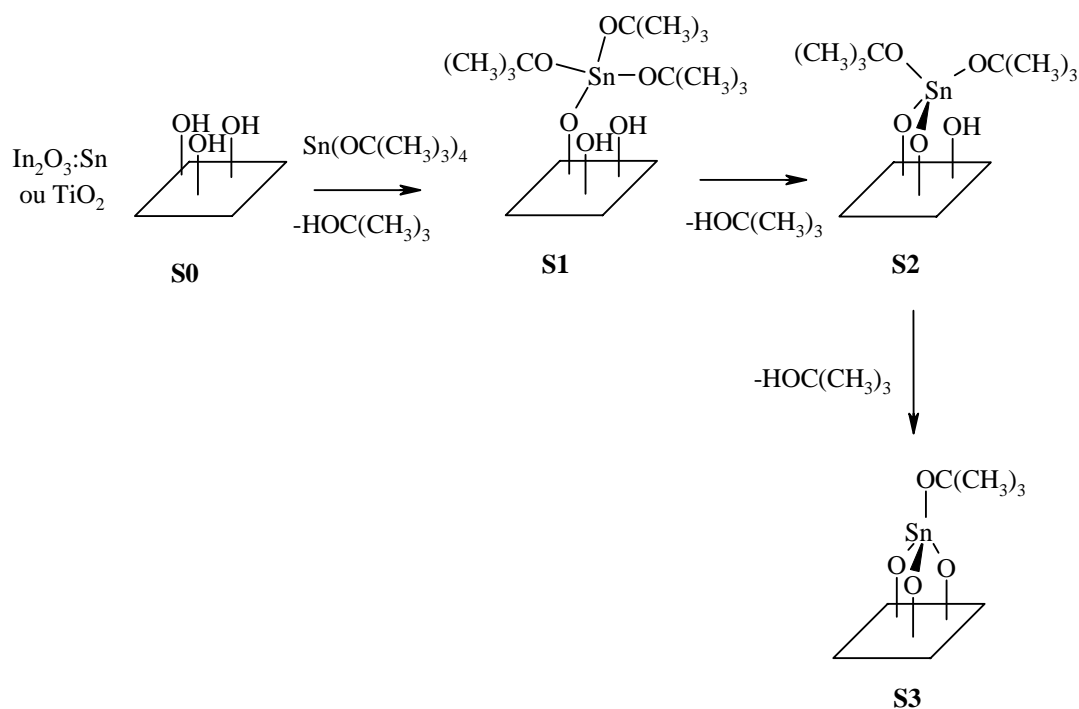


Schéma 5.

B2-b. Modification de In₂O₃:Sn par les tétra(diéthylamino)étains

Le même auteur a proposé récemment de modifier la surface de In₂O₃:Sn par action du tétra(diéthylamino)étain déposé sous vide.³⁷ Comme dans le cas des tétraalcoxyétains, une réaction de substitution nucléophile avec libération de diéthylamine conduit à un mélange de plusieurs espèces de surface (**S3**, **S4**, **S5**) se différenciant par le nombre de ponts oxo formés. La répartition des espèces de surface dépend comme précédemment des conditions opératoires. Des températures de réaction de 293, 380, 450 K fournissent respectivement des mélanges d'espèces de proportion **S3/S4**=4/1, **S4/S5**=3/2 et **S4/S5**=9/1. En revanche, il n'existe pas de température de réaction conduisant à une seule espèce comme dans le cas des tétraalcoxyétains. Il est également possible de déplacer le ligand amine par des réactifs acides comme des éthynylbenzènes substitués en para (Schéma 6).

voie de synthèse conduit à du dioxyde d'étain de surface spécifique (24-100 m²/g) et de taille de particules variables (3-60 nm) (Tableau 1).

Tableau 1 : Surface spécifique et taille des particules des poudres de SnO₂ obtenues par voie hydrothermale.

Température de pyrolyse (°C)	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des particules (nm)	Réf.
400°C	83	8,5	39
600°C	101	2,7-4,1	38
600°C	24	2,7-9,7	38
600°C	24-44	40-60	40

A2. Préparation de SnO₂ par voie "template"

Ces dix dernières années, une nouvelle voie de préparation de matériaux mésoporeux basée sur l'utilisation de "templates" surfactants organiques amphiphiles a été développée. Le bromure de cetyltriméthylammonium et le dodécylsulfonate de sodium sont le plus souvent utilisés.⁴¹ Ils entourent le précurseur métallique, par exemple le tétrachlorure d'étain, ce qui permet une auto-organisation du milieu en phase colonnaire par interaction hydrophile-hydrophobe. Le diamètre des colonnes dépendant de la longueur du surfactant, le choix de ce dernier permet de moduler les caractéristiques morphologiques du matériau. Cette voie de synthèse, très utilisée pour préparer des silices mésoporeuses n'a été que rarement appliquée à la préparation de SnO₂ mésoporeux.⁴² Elle a néanmoins permis d'obtenir du SnO₂ de surface élevée pas toujours cristallisé^{45,46} (Tableau 2), mais elle souffre d'un manque de reproductibilité qui diminue son intérêt.⁴³

Tableau 2 : Surface spécifique de dioxyde d'étain obtenu par voie "templates".

Température de pyrolyse (°C)	Surface spécifique (m ² /g)	Réf.
450	43	44
450	157	45
500	143	46

A3. Préparation de SnO₂ par voie sol-gel

A3-a. Principe du procédé sol-gel

Le procédé sol-gel⁴⁷ consiste à créer un réseau d'oxyde par polymérisation de précurseurs inorganiques moléculaires en solution. Les espèces plus ou moins condensées obtenues forment, suivant la nature du solvant et la concentration, des espèces solubles ou "sols", des réseaux tridimensionnels transparents ou "gels", ou des précipités. Dans certaines conditions,

les sols évoluent vers des gels par agglomération des particules colloïdales conduisant à la formation de solides colloïdaux amorphes gonflés par des molécules de solvant.^{48,49} La viscosité de ces sols et gels permet des opérations de mise en forme originales : le filage pour la fabrication de fibres, le "spin" ou "dip-coating" pour la préparation de films. Un traitement thermique consistant en des étapes de séchage puis de densification à haute température conduit au matériau cristallisé désiré.

Deux familles de précurseurs peuvent en général être mises en jeu dans le procédé sol-gel : les sels métalliques (chlorures, nitrates)⁴⁸ et les alcoxydes de métaux $M(OR)_n$, très utilisés ces vingt dernières années. Il a été aussi montré plus récemment que les trialcynylorganoétains^{50,51} étaient aussi de bons précurseurs de dioxyde mésoporeux.

La voie impliquant les alcoxydes de métaux est incontestablement la plus fréquemment mise en œuvre pour élaborer des oxydes de haute pureté et des matériaux à haute performance. Deux types de réaction interviennent : l'hydrolyse et la condensation. Pour obtenir des matériaux de haute surface spécifique, le contrôle de l'étape d'hydrolyse est primordial. En effet, si cette étape est trop rapide, elle ne conduit pas à un sol ou à un gel mais à des précipités denses de faible surface.

A3-b. Application à la préparation de poudres de SnO₂

Les tétraalcoxyétains présentent une grande réactivité vis à vis de nucléophiles tel que l'eau, ce qui conduit à la formation de précipités même pour de faibles taux d'hydrolyse. Sanchez a montré qu'il était possible de ralentir leur hydrolyse en utilisant des ligands β -dicétonate.^{52,53} Les dialcoxydi(β -dicétonato)étains conduisent ainsi à des poudres amorphes de dioxyde d'étain de surface relativement élevée ($>100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) lorsque l'hydrolyse est réalisée dans des solvants polaires aprotiques. Cependant, ces poudres ne peuvent être utilisées pour l'application envisagée dans ce mémoire car elles ne sont pas nanocristallines.

B. Préparation de poudres nanocristallines de dioxyde d'étain par voie sol-gel

Nous avons repris l'approche proposée par Sanchez en introduisant un traitement thermique pour densifier le matériaux et obtenir des poudres nanocristallines. Dans une première étape, des alcoxyétains stabilisés ont été préparés. Ils ont ensuite été hydrolysés et les poudres obtenues traitées sous air à haute température.

B1. Synthèse des précurseurs

B1-a. Synthèse du tétratertioamyloxyétain

Le tétratertioamyloxyétain (**11**) est monomère en solution, car l'encombrement stérique des groupements alcoxy empêche la formation de pont μ^2 -alcoxo conduisant à des espèces

agrégées,^{54,55,56,57} et donc distillable ce qui facilite sa purification. De plus, cet encombrement diminue sa vitesse d'hydrolyse, ce qui augmente sa stabilité. Cet alcoxyétain a donc été choisi comme précurseur. Il a été préparé par alcoolse du tétrachlorure d'étain en présence de diéthylamine selon la méthode de Thomas,⁵⁸ (Schéma 7) méthode reprise par Hampden-Smith⁵⁹ pour la synthèse du tétratertiobutoxyétain.

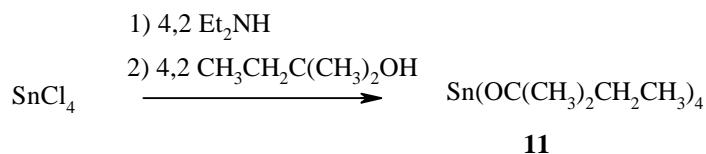


Schéma 7.

Après extraction au pentane, le composé **11** a été purifié par distillation à 100°C sous 10⁻³ mmHg et isolé avec un rendement de 76%.

B1-b. Synthèse du di(β -dicétonato)ditertioamyloxyétain

Le bis(2-méthylbut-2-oxy)di(pentan-2,4-dionato)étain^{52,60} a été préparé par addition de deux équivalents de pentan-2,4-dione (ou acacH) au tétratertioamyloxyétain. Après évaporation sous pression réduite à 50°C du 2-méthylbutan-2-ol libéré pendant la réaction, le composé **12** attendu a été isolé avec un rendement de 95% (Schéma 8).

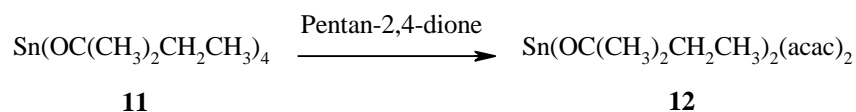


Schéma 8.

B1-c. Hydrolyse du bis(2-méthylbut-2-oxy)di(pentan-2,4-dionato)étain

L'alcoxyde d'étain stabilisé a ensuite été hydrolysé avec un taux d'hydrolyse ($h = [\text{H}_2\text{O}]/[\mathbf{12}]$) de 4 en fixant le rapport molaire solvant/Sn à 50, conditions précédemment mises au point au laboratoire.⁶⁰ Le choix du solvant d'hydrolyse est important pour obtenir de hautes surfaces spécifiques. En effet, Sanchez⁵² mesure les valeurs les plus élevées dans des solvants polaires aprotiques tel que le DMF. Cependant, ce dernier conduit à des taux de carbone et d'azote élevés dans les poudres obtenues après calcination, comme l'ont montré les études menées sur F(OR)Sn(acac)₂.⁶¹ Afin de pallier à ce problème, nous avons choisi l'acétonitrile, plus volatil, comme solvant.

L'hydrolyse de **12** conduit progressivement à la formation d'un gel qui devient opaque après une nuit. Après évaporation du solvant, lavages au pentane et séchage à 60°C pendant 24 heures, un xérogel **13** est obtenu sous forme de poudre blanche. D'après l'analyse élémentaire, cette poudre a pour formule brute Sn(OH)₂(acac)_{0,4}O_{0,8}.0,5H₂O. Les taux

respectifs en fonction hydroxyle et en molécules d'eau sont donnés avec une incertitude de l'ordre de 20% compte tenu de la méthode utilisée pour les estimer (méthode Karl-Fisher).

B1-d. Analyse thermogravimétrique

Pour mieux connaître la nature des résidus organiques présents dans **13**, ce xérogel a été étudié par analyse thermogravimétrique sous air sec (ATG) et par analyse thermogravimétrique sous argon couplée à la spectrométrie de masse afin d'identifier les espèces formées au cours de la pyrolyse.

B1-d1. Analyse thermogravimétrique

Le thermogramme de **13** enregistré sous balayage d'air sec indique une perte de masse continue entre de 40 et 400°C (Figure 1). La perte de masse totale de l'échantillon (27,0%) est proche de la valeur théorique (29,5%) calculée à partir de la formule brute déduite de la microanalyse.

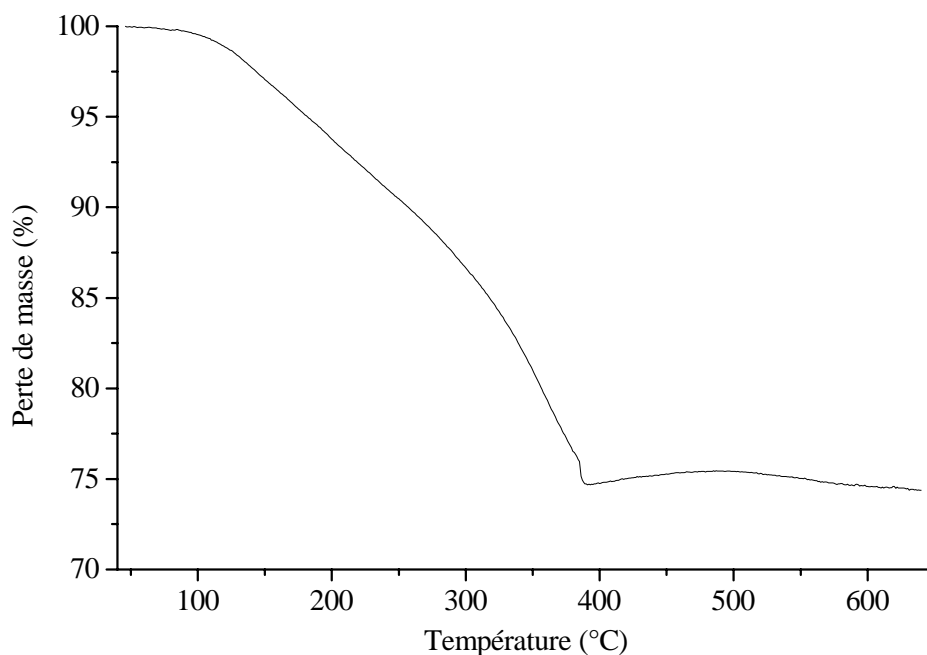


Figure 1 : Analyse thermogravimétrique sous air sec du xérogel 13.

B1-d2. Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse.

La pyrolyse de **13** a ensuite été effectuée sous argon et les espèces dégagées ont été analysées par spectrométrie de masse au cours des trois étapes du processus pyrolytique (Tableau 3). Les principaux fragments détectés ont été attribués à l'eau ($m/z = 18$), à l'acétylacétone ($m/z = 99$) et à ses produits de dégradation, acétone ($m/z = 58$) et acide acétique ($m/z = 60$) (Figure 2) (Tableau 3).

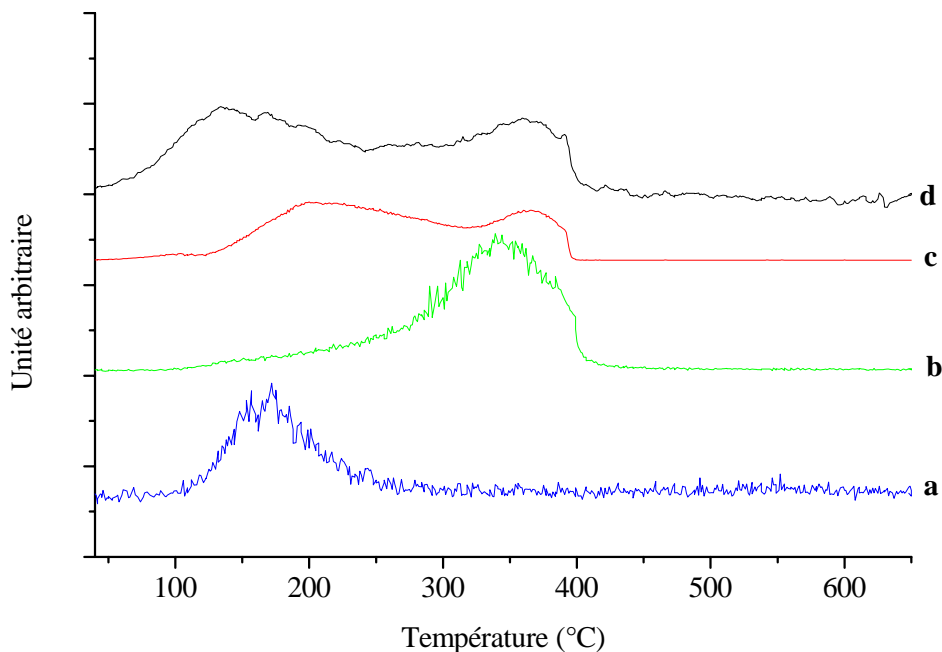


Figure 2 : Evolution des fragments m/z en fonction de la température : a) (99 / acétylacétone), b) (60 / acide acétique), c) (58 / acétone) et d) (18 / eau).

Tableau 3 : Données ATG-MS du xérogel 13.

Etape	Température (°C)	Perte de masse (%)	Espèce détectée
I	120	1	H ₂ O
II	180	7	H ₂ O, acétone, acétylacétone
III	350	15	H ₂ O, acétone, acide acétique

B1-d2.a Perte d'eau

Les pertes d'eau observées sont liées au dégagement de deux types d'eau présents dans le xérogel. La première perte à 110°C a été attribuée à l'eau adsorbée et piégée dans le xérogel, en dépit de l'étape de séchage sous vide à 60°C pendant plusieurs heures (Figure 2).

La deuxième évolution du profil de l'eau, observée vers 350°C, est attribuable à la libération de l'eau structurale. Cette eau se forme au cours de réactions de condensation entre entités hydroxyle conduisant à la formation de nouvelles liaisons Sn-O-Sn, phénomène nommé oxolation. Ces réactions d'oxolation sont activées par différents paramètres comme la contraction du réseau induite par le traitement thermique et la diminution de l'encombrement stérique autour de l'étain par pyrolyse des groupements carbonés. Les pertes ont lieu à des températures différentes, l'eau adsorbée étant plus facile à éliminer que l'eau structurale.⁶²

B1-d2.b Perte d'acétylacétone

L'évolution des fragments caractéristiques de l'acétylacétone en fonction de la température indique que son élimination a lieu entre 130 et 250°C. Cette perte peut être attribuée d'une

part au départ d'acétylacétone piégée dans la structure du xérogel et, d'autre part, à l'hydrolyse des ligands acétylacétonate par des molécules d'eau selon le schéma suivant, comme l'a proposée Di Maggio⁶⁴ (Schéma 9).

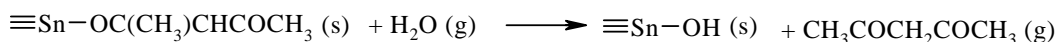


Schéma 9.

La détection d'acétylacétone s'accompagne aussi de celle de fragments d'acétone (Figure 2) comme cela a déjà été rapporté dans la bibliographie.^{63,64} Le départ d'acétone s'étend de l'étape II à III avec deux maximums de détection à 200 et 380°C. L'acétone peut provenir d'une réaction concertée entre deux groupements acétylacétonate conduisant à la libération de trois molécules d'acétone et d'une molécule de dioxyde de carbone (Schéma 10). Cette réaction a été attribuée au premier maximum de détection à 200°C car il s'accompagne d'un pic de CO₂.

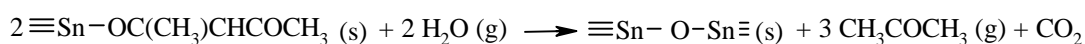


Schéma 10.

Au dessus de 300°C (étape III) on observe la formation du fragment f1 provenant de la dégradation thermique de ligands acétylacétonate probablement induite par des réactions de type rétro-Claisen⁶⁴ catalysées par un acide de Lewis comme l'étain (IV) ou des traces d'eau (Schéma 11). Ce type de réaction génère également de l'acide acétique et de l'acétone, constituant le deuxième maximum observé.

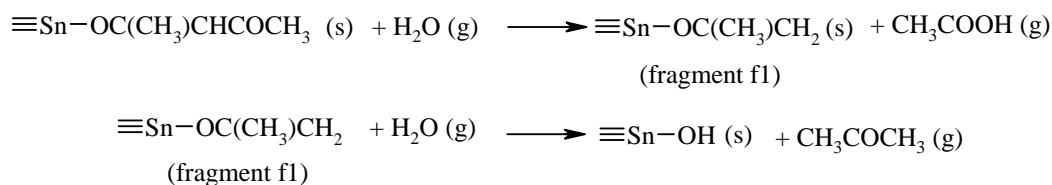


Schéma 11.

La formation d'acétone au cours de l'étape III peut induire la formation de groupements hydroxyle réactifs qui, par oxolation, conduisent à la formation d'eau et participent ainsi à l'apparition du second maximum à 370°C dans l'évolution d'eau.

B2. Traitement thermique des xérogels et caractérisation des poudres SnO₂

Une fois le xérogel préparé, il a été nécessaire d'effectuer une étape de pyrolyse pour permettre la densification du matériau. Des études préliminaires ayant montré que la cristallisation de l'oxyde d'étain ne peut être obtenue en dessous de 350°C, la température de la pyrolyse a été variée entre 400 et 550°C de manière à déterminer les conditions optimales

conduisant aux matériaux de plus haute surface spécifique et de meilleure cristallinité. Toutes les pyrolyses ont été réalisées à l'air pendant 30 minutes.

B2-a. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire des poudres issues de pyrolyses menées de 400 à 550°C a confirmé l'obtention de poudres de dioxyde d'étain avec un taux de carbone résiduel très faible (< 0,4%). Le taux le plus faible, 0,2%, a été obtenu par pyrolyse à 550°C comme le montrent les résultats présentés Tableau 4.

Tableau 4 : Analyse élémentaire de 13 pyrolysés pendant 30 minutes à 550°C.

Analyse élémentaire	SnO ₂ théorique (%)	SnO ₂ expérimental (%)
C	0	0,20
Sn	78,76	78,30
O	21,23	21,50

B2-b. Caractérisation par adsorption et désorption d'azote

Ces poudres ont ensuite été caractérisées par adsorption et désorption d'azote afin de déterminer leurs propriétés morphologiques, leur surface spécifique S_{BET} (Brunauer-Emmet-Teller) et leur distribution de taille de pores. La détermination des propriétés morphologiques a été effectuée sur plusieurs échantillons provenant de différentes synthèses réalisés à des moments et sur des quantités de réactifs différents. Une excellente reproductibilité dans les mesures a été constatée (Tableau 5).

Tableau 5 : Surface spécifique et distribution de taille de pores des poudres SnO₂ préparées par hydrolyse de (aac)₂Sn(O^tAm)₂ puis traitement thermique de 30 min.

Température de pyrolyse (°C)	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	Volume poreux total (cm ³ .g ⁻¹)	Diamètre moyen des pores (4V/A BET) (Å)	Diamètre moyen des pores (BJH) (Å)
100	235	0,16	27	-
400	120	0,11	36	34
450	95	0,14	44	46
500	75	0,13	68	54
550	50	0,15	118	91

Comme cela avait été déjà décrit pour des matériaux préparés par d'autres méthodes,⁴⁴ une augmentation de la température de pyrolyse de 100 à 550°C a pour effet de diminuer la surface spécifique S_{BET} , celle-ci passant de 235 m².g⁻¹ à 50 m².g⁻¹.

Pour des températures de pyrolyse situées entre 400 et 550°C, les poudres de SnO₂ préparées présentent des isothermes d'adsorption-désorption d'azote de type IV (selon la classification de Brunauer)^{65,66} avec une hystérésis de type H₂ (selon la classification de Sing).⁶⁷ Ces isothermes sont caractéristiques de solides possédant des pores dont la taille se situe dans la gamme des mésopores pour les échantillons traités au-dessus de 450°C. L'hystérésis observée est liée à la condensation par capillarité ayant lieu dans les solides mésoporeux tels que les verres poreux et les oxydes inorganiques. En effet, au cours de l'adsorption, le gaz se condense sur les parois des pores à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante du fait de la proximité des parois des pores, ce qui entraîne une condensation prématurée de l'azote.

Nous avons cherché à estimer le diamètre moyen des pores en utilisant les isothermes d'adsorption-désorption d'azote. Les calculs effectués à l'aide des programmes fournis par la société "Micromeritics" montrant qu'il y a une bonne adéquation entre les distributions obtenues par les calculs DFT ("Density Fonctionnal Theory", aucune hypothèse sur la forme des pores) et celles déduites de l'isotherme d'adsorption par le modèle BJH⁶⁸ (du nom de ses auteurs Barret, Joyner et Halenda), nous avons choisi de présenter les valeurs calculées par ce dernier modèle (Tableau 5). Quelle que soit la température du traitement thermique, la distribution de taille des pores est relativement large (ΔD = 70-80 Å).

L'augmentation de la température de pyrolyse de 400 à 550°C s'accompagne d'une augmentation du diamètre moyen des pores qui croît de 3,5 à 9,5 nm (Tableau 5). Cette évolution est beaucoup plus rapide entre 500 et 550°C, le diamètre passant de 4,5 nm à 10 nm. Il faut remarquer que le volume poreux total ne change pratiquement pas lors de la pyrolyse entre 450-550°C. Les phénomènes d'augmentation du diamètre moyen des pores et de diminution de la surface spécifique sont liés au frittage des cristallites de SnO₂ via des réactions d'oxolation entre les fonctions hydroxyle de surface. En effet, l'augmentation de la température permet aux fonctions hydroxyle de réaliser des ponts oxo entre particules en libérant une molécule d'eau par pont oxo formé comme cela a été mis en évidence par ATG/SM (Schéma 12).

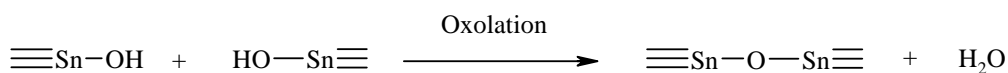


Schéma 12.

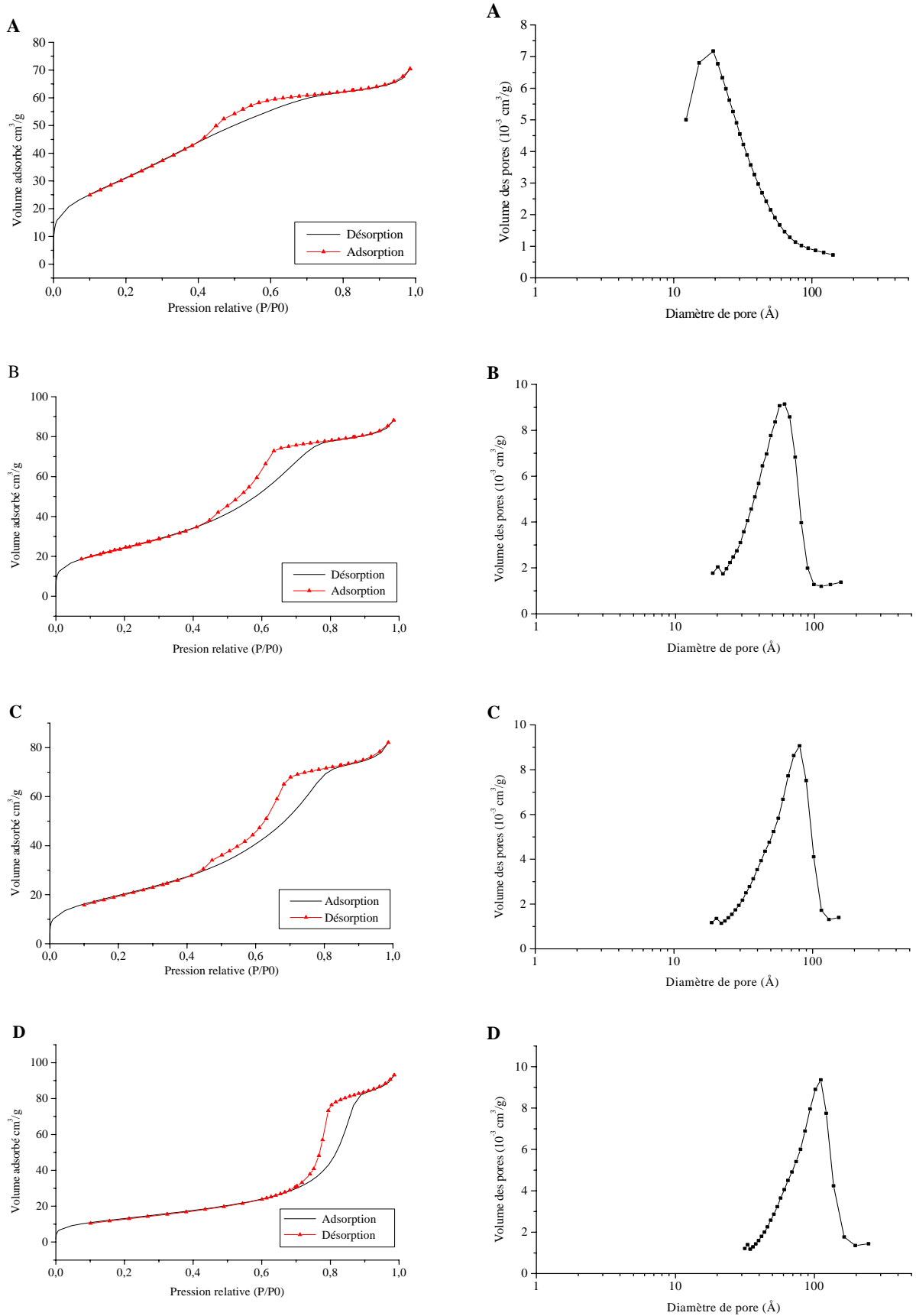


Figure 3 : Isothermes d'adsorption-désorption et distributions de taille de pores (BJH à l'adsorption) mesurés sur 13 : A : 400°C, B : 450°C, C : 500°C, D: 550°C.

B2-c. Etude de la cristallinité

Les diffractogrammes des rayons X des poudres sont présentés Figure 4. Après séchage à 100°C, les poudres sont clairement amorphes. Après pyrolyse à 400°C, les raies de diffraction caractéristiques de SnO₂ cassitérite (raies 110, 101, 200, 211) apparaissent mais les largeurs de raie indiquent un matériau encore peu cristallin.⁶⁹ Lorsque la température augmente, les raies s'affinent et les poudres issues des traitements effectués à 550°C présentent clairement un diffractogramme caractéristique de particules nanocristallines de dioxyde d'étain de type cassitérite.

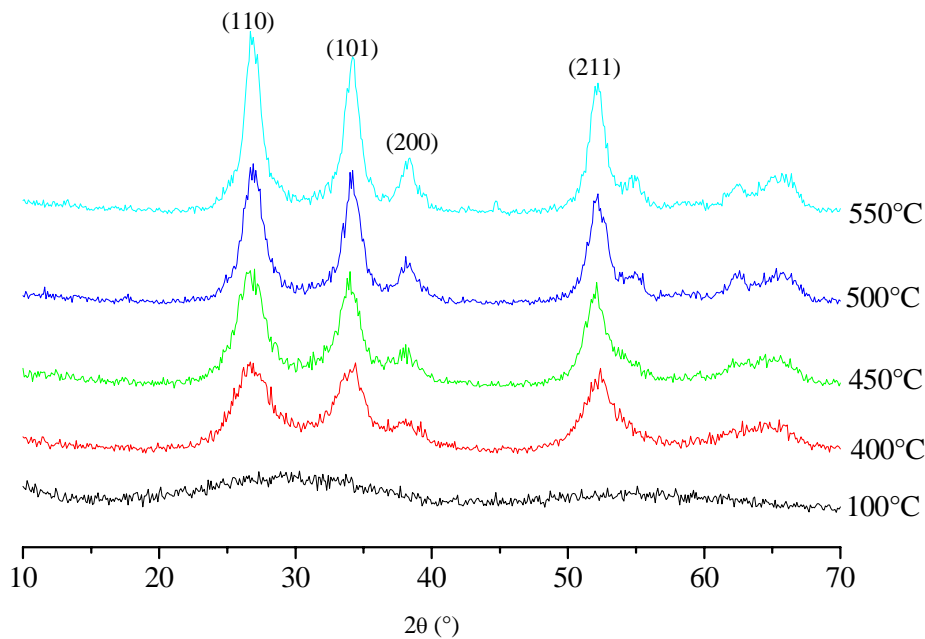


Figure 4 : Evolution de la cristallinité des poudres en fonction de la température (550, 500, 450, 400 °C).

La taille moyenne des cristallites de SnO₂ (Tableau 6) a été estimée en utilisant la relation de Laue-Scherrer : $t = \lambda / (\varepsilon \cdot \cos\theta)$ avec

$\cos\theta$: angle de Bragg pour la réflexion hkl choisie,

ε : largeur angulaire à mi-hauteur du pic hkl $\varepsilon = (\varepsilon_m^2 - \varepsilon_0^2)^{1/2}$,

ε_0 : largeur à mi-hauteur du pic donné pour un échantillon étalon cristallin,

ε_m : élargissement angulaire dû au facteur de forme.

Tableau 6 : Evolution de la taille des cristallites en fonction de la température de pyrolyse.

Température de pyrolyse (°C)	Taille moyenne des grains (nm)
400	3,0
450	4,0
500	5,5
550	7,0

La taille moyenne des cristallites croît de 3 à 7,0 nm avec la température de pyrolyse. Cette augmentation est nettement plus rapide après 450°C, la réaction d'oxolation des hydroxyles de surface étant activée.

B2-d. Caractérisation par Microscopie Electronique en Transmission

Pour confirmer les données obtenues par adsorption d'azote et diffraction des rayons X, nous avons aussi réalisé des clichés de ces poudres par microscopie électronique en transmission (MET) (Figure 5).

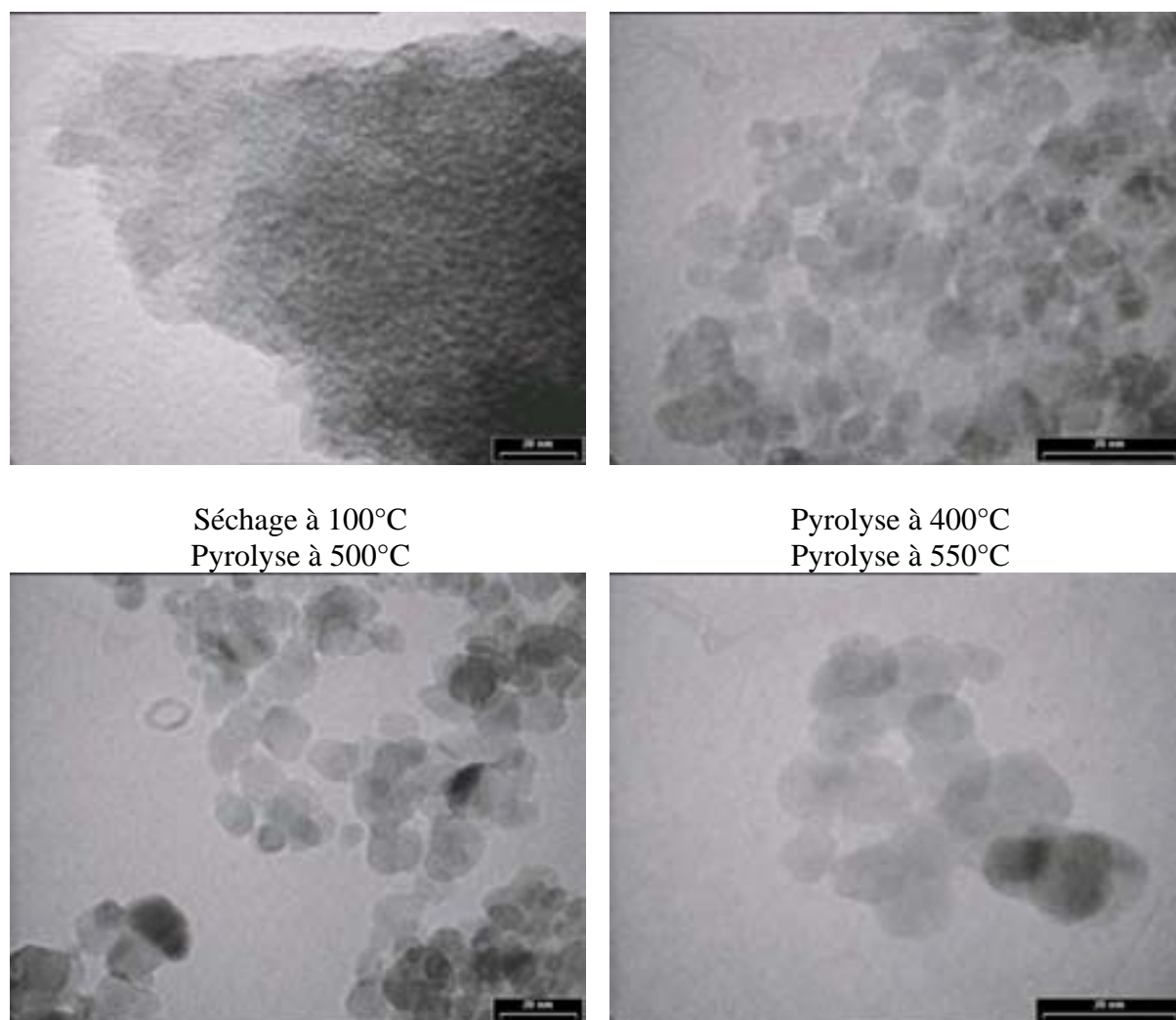


Figure 5 : Clichés de microscopie électronique de poudres séchées à 100 et pyrolysées à 400, 500 et 550°C.

Après traitement thermique à 100°C, la poudre de SnO₂ préparée est formée de gros grains amorphes présentant une nanostructure pouvant être à l'origine des surfaces élevées mesurées. Lorsque la température augmente, des grains constitués de nanocristallites assemblées sont observés, la taille des nanocristallites augmentant avec la température du traitement thermique. En effet, après pyrolyse à 400°C, la taille des cristallites varie de 3 à 7 nm tandis

que la poudre traitée à 550°C présente des cristallites de 8 à 12 nm. Il faut cependant souligner que la taille des cristallites fournie par MET est supérieure à la taille moyenne déduite des diffractogrammes de RX. Cette différence est expliquée par l'existence de défauts structuraux (macles) au sein des cristallites. Les domaines de cohérence sont donc inférieurs aux tailles mesurées sur les clichés MET.

Enfin, si l'on compare ces tailles de cristallites au diamètre moyen des pores déduit des isothermes d'adsorption d'azote, on constate que la porosité observée dans ces matériaux correspond à l'espace intercristallite.

B3. Conclusion

Nous avons réussi à préparer de manière reproductible par voie sol-gel des poudres nanocristallines de dioxyde d'étain mésoporeux avec une surface spécifique variant de 50 à 120 m².g⁻¹ suivant la température de pyrolyse.

III. Dépôt des 3-(ω -trihex-1-ynylstannylalkyl)pérylènes 10a-b sur des poudres nanocristallines de dioxyde d'étain

A. Etude du dépôt des chromophores sur SnO₂ nanocristallin

A1. Choix du type de support

Nous venons de voir qu'il est possible d'obtenir des poudres nanocristallines de dioxyde d'étain de surface spécifique relativement importante, de 50 à 120 m².g⁻¹, par traitement thermique de gels à 400-550°C sous air pendant 30 minutes. Lors de la préparation de ces poudres, deux paramètres importants évoluent de façon antagoniste. D'une part, la cristallinité et la taille des cristallites augmentent avec la température de pyrolyse, et, d'autre part, la surface spécifique diminue. Pour réaliser les dépôts des chromophores **10a-10b** sur SnO₂, nous avons choisi la poudre pyrolysée à 550°C car elle présente la cristallinité la plus importante et une taille moyenne de cristallites de 10-15 nm. En effet, Zaban a montré que la taille optimale des cristallites pour la photosensibilisation des oxydes était de 20 nm.⁷⁰

A2. Conditions opératoires

Avant utilisation, la poudre a été activée à 200°C pendant 2 h afin d'éliminer l'eau adsorbée. Ce traitement n'affecte pas la valeur de sa surface spécifique. Cette poudre a ensuite été mise à réagir avec une solution de **10a-b** de concentration variable dans le dichlorométhane pendant 21 heures sous atmosphère inerte.

La disparition des composés **10a-b** au cours du greffage a été évaluée en dosant par spectroscopie UV-visible, d'une part, la solution de départ C₀ et, d'autre part, la solution mise

en contact avec les poudres de SnO₂. Par ailleurs, le matériau de départ se présente sous forme d'une poudre légèrement grise, tandis qu'après greffage une poudre de couleur jaune-verte a été obtenue, coloration qui reste la même après huit lavages successifs avec du dichlorométhane. Le taux de carbone des poudres de SnO₂ après modification et séchage a été estimé par analyse élémentaire. Ces déterminations ont permis de calculer la quantité de produit déposé et d'évaluer la fiabilité des méthodes de dosage.

A3. Résultats

A3-a. Dosage par spectroscopie UV-visible et analyse élémentaire

D'après les dosages réalisés par spectroscopie UV-visible, le nombre de moles d'unités pérylène déposées croît linéairement avec la concentration de la solution en **10a-b** pour atteindre une valeur plateau de l'ordre de 12-13.10⁻⁵ mol par gramme de support (Figure 6).

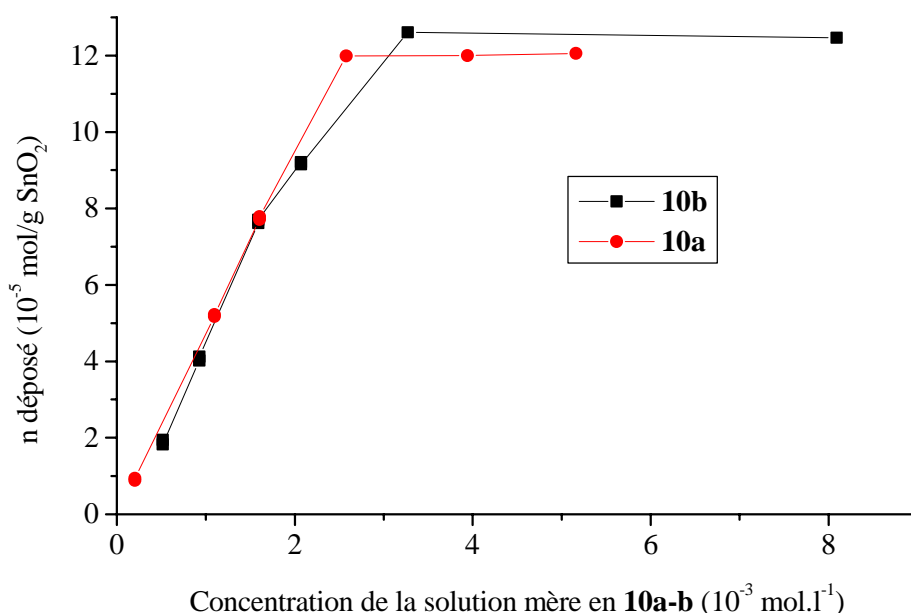


Figure 6 : Evolution du taux de dépôt des greffons 10a-b en fonction de la concentration de la solution de greffage.

Ces teneurs ont été corroborées par analyse élémentaire pour **10a** (Figure 7) et **10b** (Figure 8) pour des teneurs supérieures à 8.10⁻⁵ mol.g⁻¹ d'unité pérylène. Pour des teneurs inférieures, avec lesquelles des différences ont été observées, il est vraisemblable que la teneur en carbone est trop faible (< 1,5 % en masse) pour ne pas être sensible aux diverses pollutions.

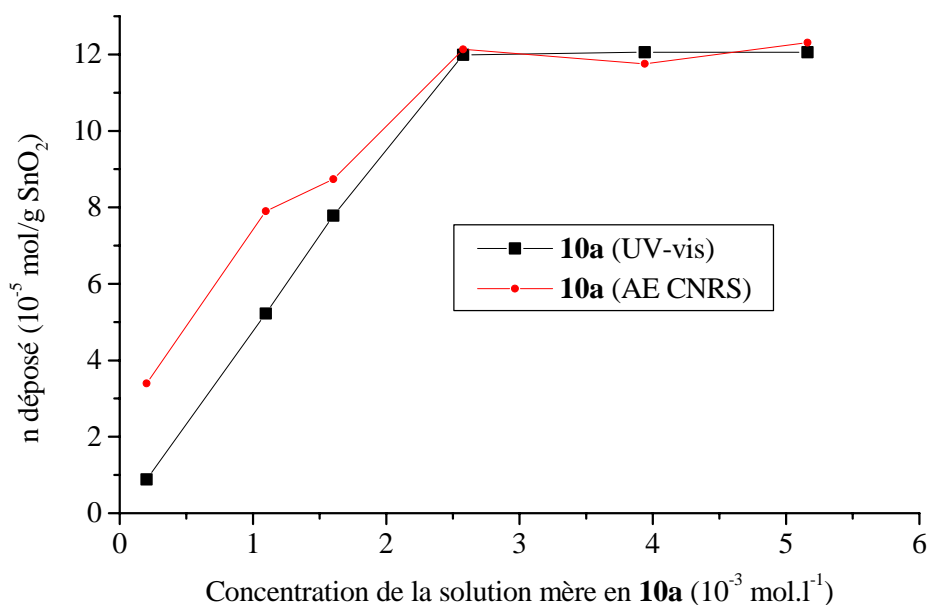


Figure 7 : Evolution du taux de dépôt du greffon **10a** en fonction de la concentration de la solution mère.

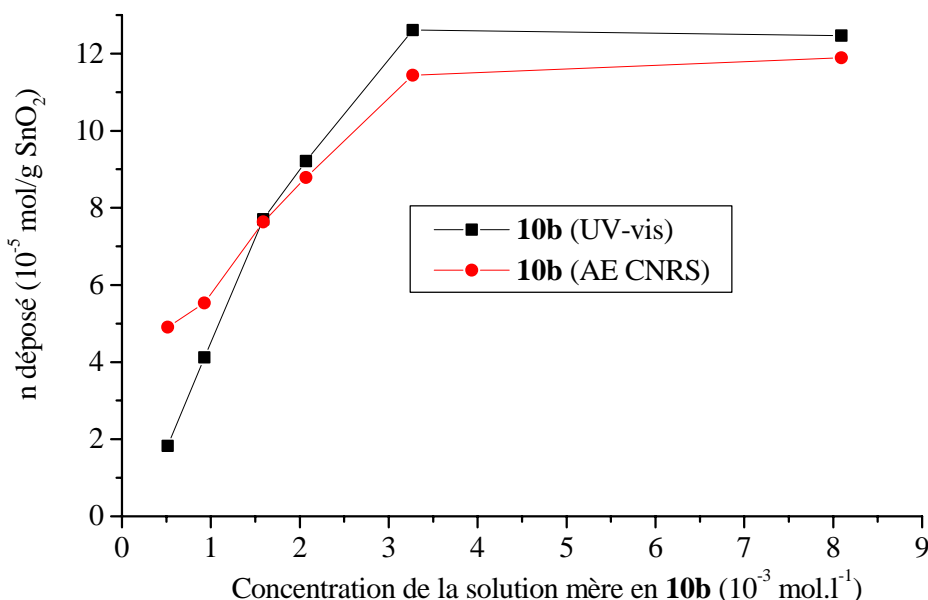


Figure 8 : Evolution du taux de dépôt du greffon **10b** en fonction de la concentration de la solution mère.

A3-b. Dosage par infrarouge de l'hexyne libéré

Nous avons déterminé le nombre de mole d'hex-1-yne libéré en solution, après la mise en contact avec le support des solutions de **10b**, par spectroscopie infrarouge. Cette valeur a ensuite été comparée au nombre de moles déposées sur l'oxyde évalué par spectroscopie UV-visible. Les expériences ont été menées dans CCl_4 pour des raisons de transparence dans le domaine de l'infrarouge. Nous avons effectué cette réaction pour deux concentrations en greffon **10b**, $C_{01} = 1,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ et $C_{02} = 3,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. La seconde concentration correspond à une valeur sur le palier de dépôt tandis que la première se situe avant ce palier dans la partie linéaire de la courbe de dépôt. Les spectres infrarouge de **10b** de concentration

CO_2 dans CCl_4 et de la solution après mise en contact avec SnO_2 pendant 21 heures sont présentés Figure 9.

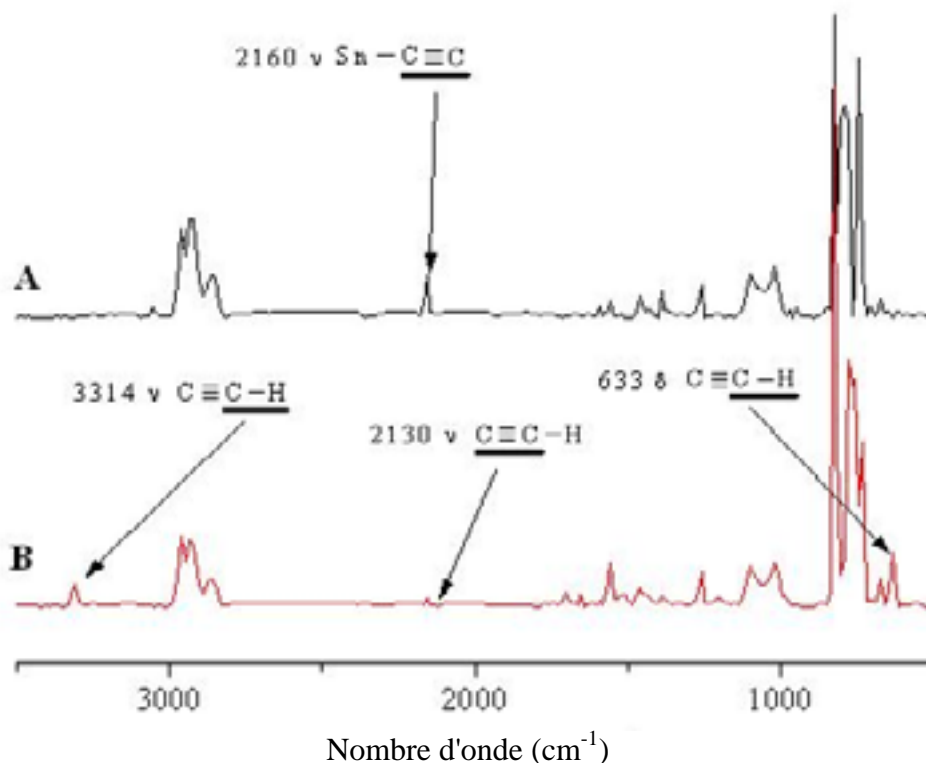


Figure 9 : Spectres infrarouge d'une solution du greffon **10b** ($\text{CO}_2 = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) avant greffage (A) et après greffage (B).

Le greffon **10b** présente une bande à 2160 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ du groupement $\text{Sn-C}\equiv\text{C-R}$ (Figure 9A). Après greffage, le spectre infrarouge de la solution présente trois nouvelles bandes à 3314 , 2130 et 633 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations d'élongation $\nu(\text{H-C}\equiv\text{C-Bu})$, et $\nu(\text{H-C}\equiv\text{C-Bu})$, et de déformation $\delta(\text{H-C}\equiv\text{C-Bu})$ de l'hex-1-yne formé. Par ailleurs, la bande à 2160 cm^{-1} a fortement diminué, indiquant la disparition du greffon **10b**. A l'aide d'une courbe d'étalonnage obtenue en enregistrant les spectres infrarouge de solutions d'hex-1-yne dans CCl_4 de concentration connue, la quantité d'hex-1-yne libérée a été déterminée par intégration de la bande d'absorption à 3314 cm^{-1} . Les résultats quantitatifs sont présentés Tableau 7. Pour les deux concentrations en greffon **10b** étudiées, trois moles d'hex-1-yne sont libérées par unité pérylène déposée lors de la réaction entre le support d'oxyde et le greffon **10b**.

Tableau 7 : Dosage par spectroscopie IR de l'hex-1-yne libéré en solution au cours du dépôt et comparaison avec la quantité d'unités pérylène déposées déterminée par spectroscopie UV-visible.

Concentration en 10b (mol.l ⁻¹)	n déposé de 10b (mol) / Dosage UV-visible	(n hexyne libre) / Dosage IR	(n hexyne libre)/ (n déposé 10b)
1,50 10 ⁻³	3,70 10 ⁻⁵	1,10 10 ⁻⁴	2,97
3,30 10 ⁻³	5,90 10 ⁻⁵	1,80 10 ⁻⁴	3,05

A4. Conclusion

Les mesures effectuées par spectroscopies UV-visible et infrarouge, et analyse élémentaire, tendent donc à prouver qu'il y a bien un greffage des molécules **10a-b** sur la poudre nanocristalline de dioxyde d'étain avec libération de 3 molécules d'hex-1-yne par molécule greffée (Schéma 13). L'obtention d'un palier de dépôt est en faveur d'un greffage en monocouche puisqu'il n'y a pas de polycondensation du précurseur lorsque la concentration en greffon croît.

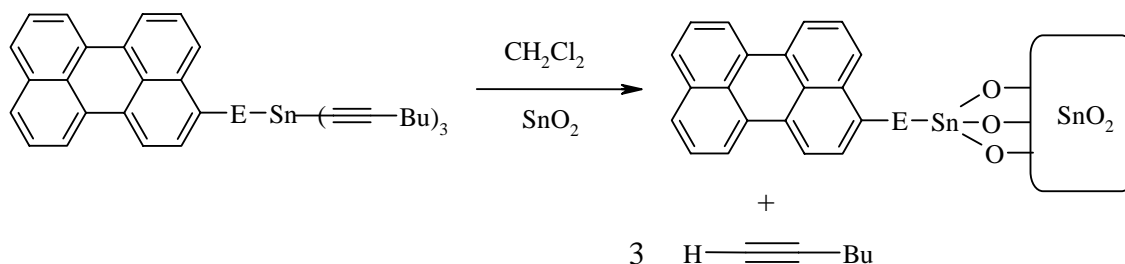


Schéma 13.

B. Etude par spectroscopie Raman

Pour caractériser le dépôt de **10a-b** sur SnO₂, les poudres modifiées de teneurs 7,5 et 13,0.10⁻⁵ mol.g⁻¹ ont été étudiées par spectroscopie Raman (Figure 10 A-B). Pour les deux teneurs envisagées (avant d'atteindre le palier de dépôt : Figure 10 A et sur le palier de dépôt Figure 10 B), les spectres Raman des poudres modifiées par **10a-b** présentent les bandes caractéristiques du noyau pérylène à 1620 et 1574 cm⁻¹ (mode d'élongation $\nu(\text{C}=\text{C})$ du pérylène), 1370 cm⁻¹ (mode d'élongation $\nu(\text{cycle pérylène})$), à 1298 cm⁻¹ (mode déformation $\delta(\text{C-H pérylène})$) et à 540 cm⁻¹ (mode de déformation $\delta(\text{cycle pérylène})$).^{71,72,73,74} Par ailleurs, une bande très intense est détectée à 795 cm⁻¹ dans ces échantillons quelque soit la teneur en unité pérylène, mais cette bande n'a pas pu être attribuée. Enfin il faut noter l'absence de résonances caractéristiques des groupements CH₂ de l'espaceur. L'observation de bandes intenses dès les faibles teneurs en unités pérylène est en faveur d'une organisation des noyaux

polyaromatiques à la surface de l'oxyde. En revanche, l'absence des bandes caractéristiques de l'espaceur saturé pourrait être liée à une faible organisation de ces chaînes.

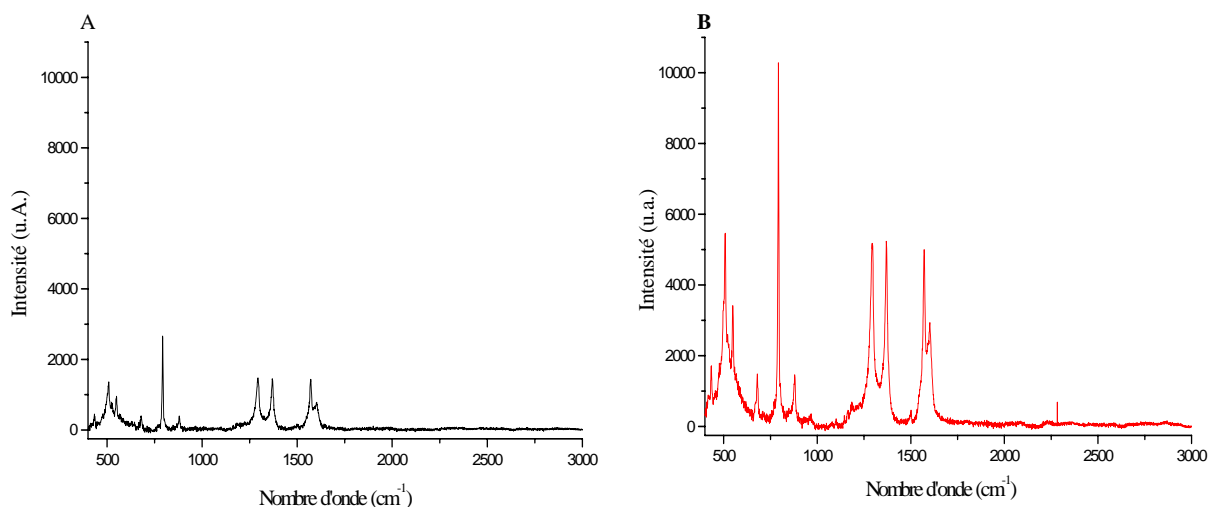


Figure 10 : Spectres Raman après suppression du spectre du support greffée (A et B) par **10a**. Avec A = 7,5 ; B = 13,0 moles d'unité pérylène par gramme de SnO₂.

C. Spectroscopie par fluorescence solide

Les différents échantillons préparés précédemment ont été caractérisés par spectroscopie de fluorescence solide. Cette technique permet d'identifier les espèces pérylène déposées à la surface de l'oxyde d'étain et de suivre l'influence du taux de greffage sur la nature de ces espèces.

L'étude spectroscopique effectuée en solution rapportée au chapitre 2 a montré que les maximums d'absorption et d'émission des greffons **10a-b** dans CH₂Cl₂ sont respectivement situés à 396, 417 et 444 nm, et 451, 481 et 515 nm. Les spectres d'émission de fluorescence des poudres modifiées ont donc été enregistrés en excitant à 380, 417 et 480 nm. En parallèle, les spectres d'excitation de fluorescence ont été déterminés en observant l'émission de fluorescence à 490, 535 et 590 nm.

Tous les spectres d'émission et d'excitation de fluorescence sont présentés Figure 11 à Figure 14. Les courbes **a**, **b**, **c** et **d** correspondent aux spectres d'émission ou d'excitation de fluorescence solide de poudres nanocristallines de SnO₂ modifiées par des quantités croissantes en unité pérylène, respectivement 1,9 ; 4,0 ; 9,2 et 13,0 10⁻⁵ mol.g⁻¹. La courbe **e** est le spectre d'émission ou d'excitation de fluorescence du greffon en solution.

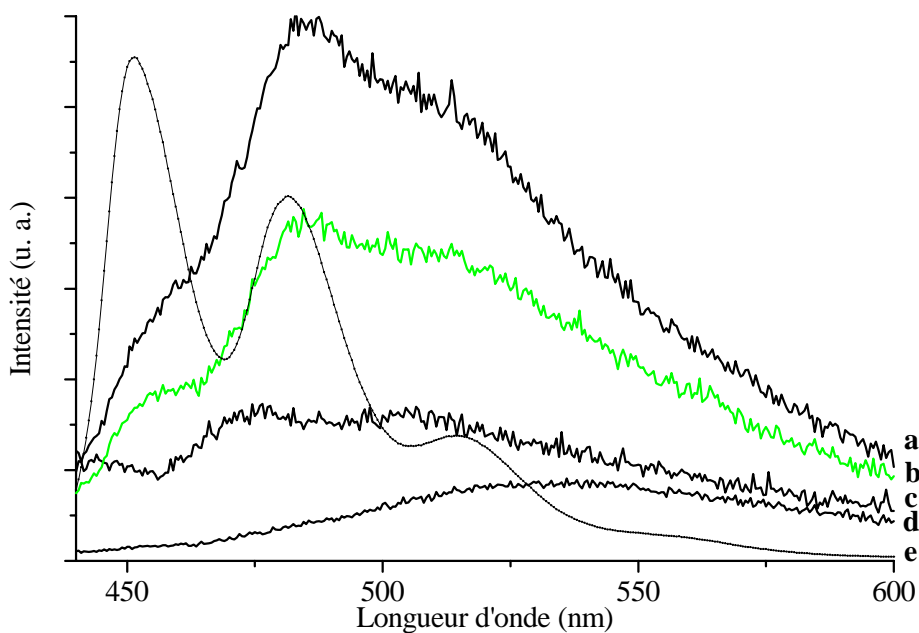


Figure 11 : Spectres d'émission de fluorescence après excitation à 417 nm des poudres nanocristallines de SnO₂ modifiées par 10b. La teneur en unité pérylène est ($\cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1} \text{ SnO}_2$) : a = 1,9 ; b = 4,0 ; c = 9,2 ; d = 12,6 ; e = spectre en solution du greffon 10b.

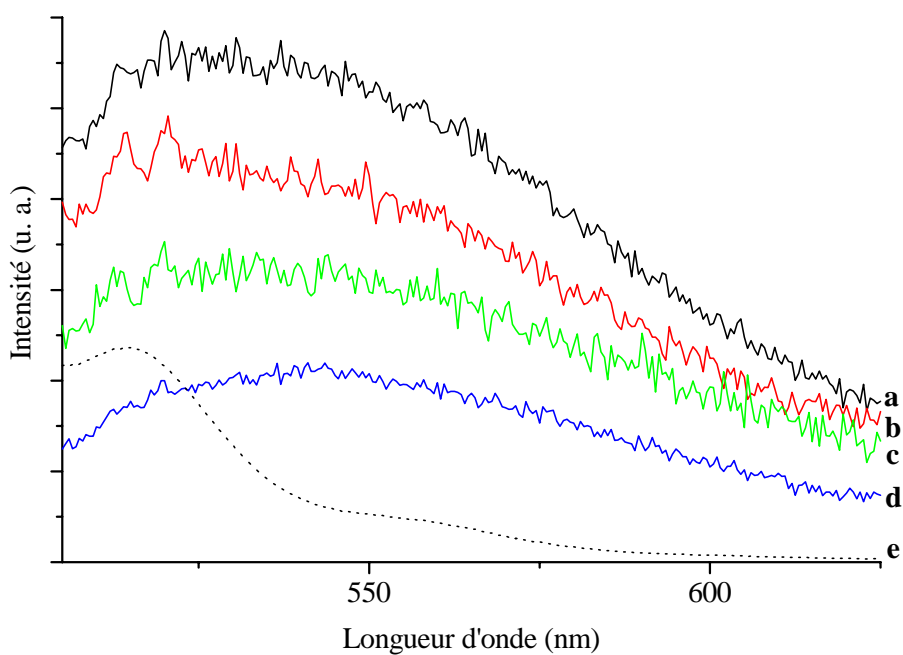


Figure 12 : Spectres d'émission de fluorescence après excitation à 480 nm des poudres nanocristallines de SnO₂ modifiées par 10b. La teneur en unité pérylène est ($\cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1} \text{ SnO}_2$) : a = 1,9 ; b = 4,0 ; c = 9,2 ; d = 12,6 ; e = spectre en solution du greffon 10b.

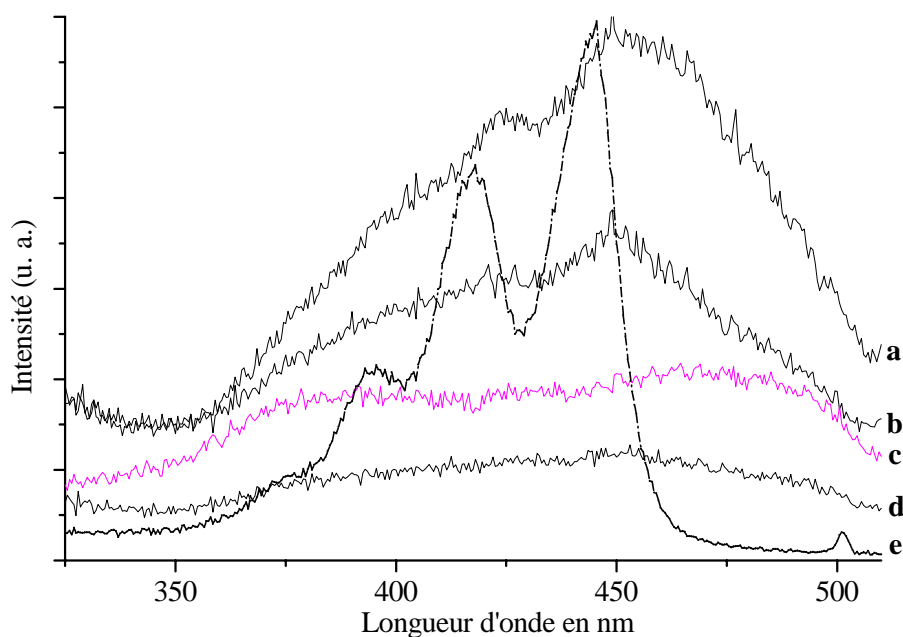


Figure 13 : Spectres d'excitation de fluorescence à 535 nm des poudres nanocristallines de SnO₂ modifiées par 10b. La teneur en unité pérylène est ($\cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1} \text{ SnO}_2$) : a = 1,9 ; b = 4,0 ; c = 9,2 ; d = 12,6 ; e = spectre en solution du greffon 10b.

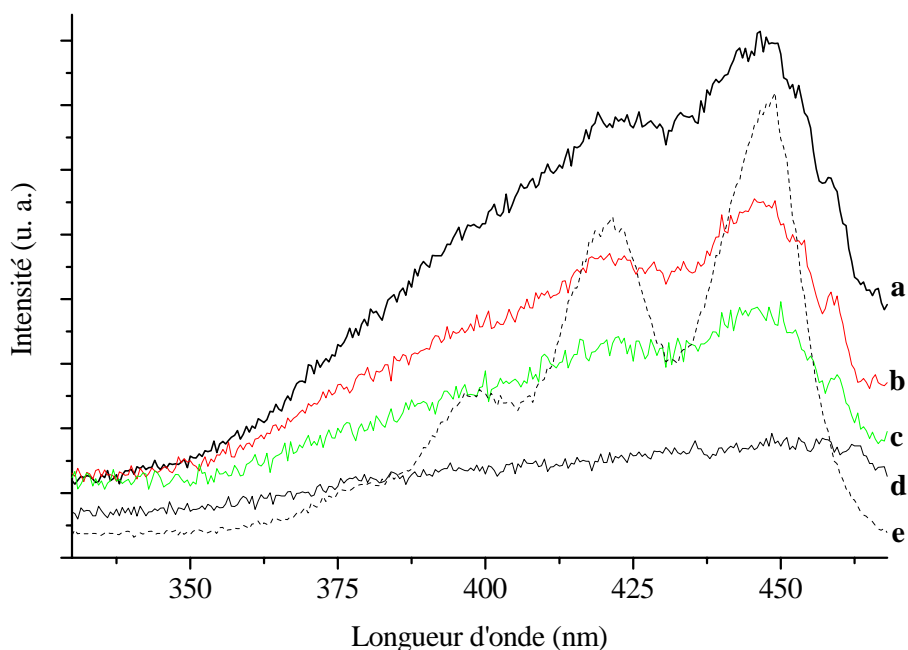


Figure 14 : Spectres d'excitation de fluorescence à 490 nm des poudres nanocristallines de SnO₂ modifiées par 10b. La teneur en unité pérylène est ($\cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1} \text{ SnO}_2$) : a = 1,9 ; b = 4,0 ; c = 9,2 ; d = 12,6 ; e = spectre en solution du greffon 10b.

A faible teneur ($< 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$), le spectre de fluorescence après excitation à 417 nm des poudres modifiées présente des maximums d'émission à 455, 485 et 520 nm similaires à ceux du précurseur en solution (Figure 11). Leur observation traduit la présence d'unités pérylène relativement isolées. Cependant, les intensités relatives et les largeurs des pics sont très différentes de celles déterminées en solution (Figure 11 e) du fait de l'existence probable d'un début d'interaction entre unités pérylène. Il a été en effet montré que, pour des échantillons

préparés par imprégnation de pérylène sur de la silice, il fallait descendre à des teneurs de $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.g}^{-1}$ pour observer une structure bien résolue.⁷⁵

Lorsque la teneur en unité pérylène croît, les bandes caractéristiques d'unités pérylène isolées disparaissent progressivement au profit d'une nouvelle espèce caractérisée par une émission très large de faible intensité centrée à 545 nm comme l'indique le spectre de l'échantillon chargé à $12,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$ (Figure 11d). Le déplacement bathochrome de la bande d'émission est donc en faveur de la formation d'espèces agrégées,⁷⁶ de type excimère ou dimère, lorsque la teneur en chromophore augmente.

Par ailleurs, ces espèces agrégées sont déjà présentes dans les l'échantillons de faible teneur comme le suggère l'épaulement vers 540 nm observé dans les spectres d'émission après excitation à 480 nm des poudres chargées à $1,9 \cdot 10^{-5}$ (Figure 12 a), $4,0 \cdot 10^{-5}$ (Figure 12 b) et $9,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$ (Figure 12 c). Par conséquent, les poudres faiblement modifiées contiennent à la fois des unités pérylène relativement isolées et des espèces agrégées tandis que sur le palier de dépôt, seules ces dernières existent.

La nature exacte des espèces agrégées, excimères ou dimères, n'a pu être déterminée. Néanmoins, les spectres d'émission de fluorescence après excitation à 417 nm et d'excitation de fluorescence à 535 nm n'étant pas identiques, il n'y a pas uniquement présence d'excimères. Dans le but de déterminer si un greffage sur la poudre de dioxyde d'étain avait une influence sur les propriétés photophysiques des unités pérylène, nous avons comparé les spectres précédents à ceux d'échantillons imprégnés d'une part par du pérylène (teneurs **a'** : $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$ et **b'** : $18 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$) Figure 15 et, d'autre part, par le dérivé tricyclohexylé **8b** (teneurs **a''** : $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$ et **b''** : $5,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$) Figure 16.

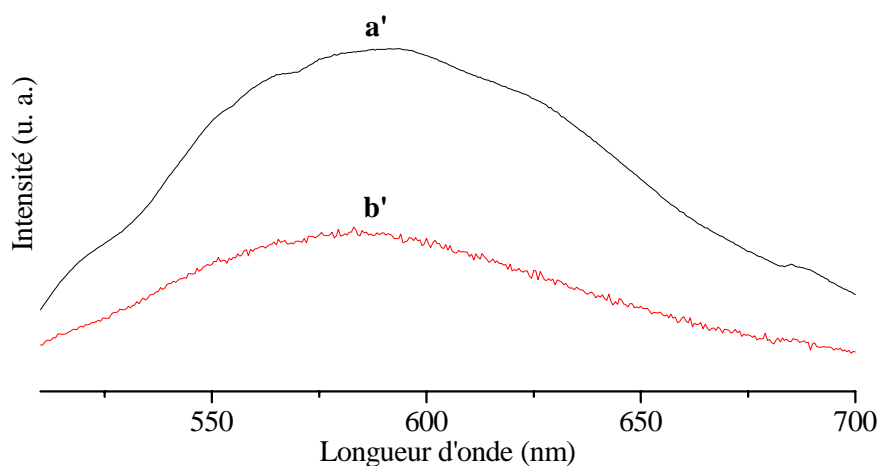


Figure 15 : Spectres d'émission de fluorescence après excitation à 417 nm des poudres nanocristallines de SnO_2 où du pérylène a été déposé. La teneur en unité pérylène est ($\cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1} \text{ SnO}_2$) : **a'** = 1,6 **b'** = 18,0.

Les espèces formées par imprégnation de pérylène sur SnO_2 sont totalement différentes de celles obtenues avec **10a-b**. En effet, les spectres d'émission de fluorescence après excitation à 417 nm des échantillons **a'** et **b'** présentent une bande unique, très large, centrée sur 575 nm. Contrairement à ce qui a été décrit dans le cas des poudres modifiées par **10a-b**,

l'imprégnation de pérylène sur SnO₂ conduit à l'agrégation des chromophores à partir de 10⁻⁵ mol.g⁻¹ en unités pérylène adsorbées.

Par ailleurs, le dépôt du dérivé tricyclohexylé **8b**, modèle plus proche des molécules **10a-b** que le pérylène, conduit à l'obtention d'espèces agrégées de $\lambda_{\text{max}} = 550$ nm dès des teneurs faibles en unité pérylène (= 5 10⁻⁵ mol.g⁻¹).

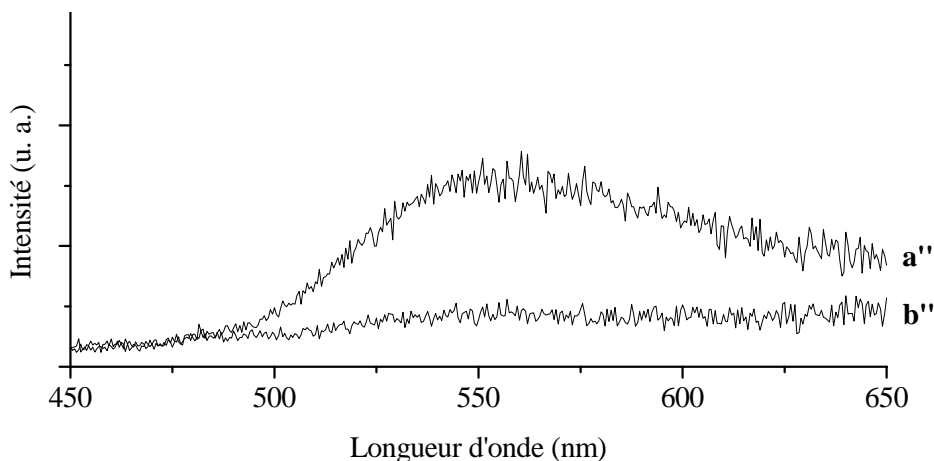


Figure 16 : Spectres d'émission de fluorescence après excitation à 417 nm de poudres nanocristalline de SnO₂ où **8b a été déposé. La teneur en unité pérylène est (10⁻⁵mol.g⁻¹ SnO₂) : a'' = 5,2 ; b'' = 2,5.**

Le spectre obtenu Figure 16 a'' est en effet similaire à celui enregistré pour des poudres modifiées par **10b** à 12,6 10⁻⁵ mol.g⁻¹ (Figure 11 d). En revanche, aucun des maximums caractéristiques d'unité pérylène isolée n'a été observé, même pour une teneur très faible b'' = 2,5 .10⁻⁵ mol.g⁻¹ (Figure 16 b'').

Par conséquent, à teneur en unité pérylène fixée, la présence dans les greffons **10a-b** d'un groupement trialcynylstannyle capable de réagir avec les fonctions hydroxyle de surface de l'oxyde, entraîne la formation d'espèces différentes de celles observées avec le pérylène ou la molécule **8b**. L'ensemble des études effectuées est donc en faveur d'un greffage des molécules **10a-b** sur la surface oxyde et non d'une simple adsorption d'un oxopolymère issu de l'hydrolyse de **10a-b**.

IV. Conclusion

Tout d'abord, nous avons réussi à préparer et caractériser des poudres de dioxyde d'étain nanocristallin de surface spécifique relativement importante, de 50 à 120 m². g⁻¹.

La faisabilité du greffage des chromophores **10a-b** sur le dioxyde d'étain préparé a été démontrée par analyse élémentaire et spectroscopies UV-visible et IR. Les spectroscopies Raman et de fluorescence solide, ont permis de corroborer l'existence d'un greffage et non d'une adsorption d'un oxopolymère issu de l'hydrolyse de **10a-b**. Enfin, ce type de greffage constitue le premier exemple de greffage d'organoétains sur du dioxyde d'étain mésoporeux.

Références bibliographiques du chapitre 3

- ¹ N. Tillman, A. Ulman, J. S. Schildkraut, T. L. Penner, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, **6136** (1988)
- ² T. Nakagawa, M. Soga, *Jpn. Appl. Phys.*, 36, **5226** (1997)
- ³ H. Perrot, N. Jaffrezic-Renault, P. Clechet, *J. Electrochem. Soc.*, 137, **598** (1990)
- ⁴ S. Navarre, F. Choplin, J. Bousbaa, B. Benneteau, L. Nony, J-P. Aimé, *Langmuir*, 17, **4844** (2001)
- ⁵ J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, **92** (1980)
- ⁶ I. Haller, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, **8051** (1978)
- ⁷ S. R. Wasserman, G. M. Whitesides, I. M. Tidswell, B. M. Ocko, P. S. Pershan, J. D. Axe, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, **5852** (1989)
- ⁸ A. Ulman, *Chem. Rev.*, 96, **1533** (1996)
- ⁹ S. R. Wasserman, Y. T. Tao, G. M. Whitesides, *Langmuir*, 5, **1074** (1989)
- ¹⁰ R. Wang, S. L. Wunder, *Langmuir*, 16, **5008** (2000)
- ¹¹ D. L. Angst, G. W. Simmons, *Langmuir*, 7, **2236** (1991)
- ¹² V. Depalma, N. Tillman, *Langmuir*, 5, **868** (1989)
- ¹³ E. Lindner, E. Arias, *Langmuir*, 8, **1195** (1992)
- ¹⁴ H. Tada, H. Nagayama, , *Langmuir*, 10, **1472** (1994)
- ¹⁵ J. Collet, S. Lenfant, D. Vuillaume, O. Bouloussa, F. Rondelez, J. M. Gay, K. Khan, C. Chevrot, *Appl. Phys. Lett.*, 76, **1339** (2000)
- ¹⁶ M.A. Fox, F. J. Nobs, T. A. Voynick, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, **4037** (1980)
- ¹⁷ F. J. Feher, D. A. Newman, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, **1931** (1990)
- ¹⁸ P. Silberzan, L. Leger, D. Ausserré, J. J. Benattar, *Langmuir*, 7, **1647** (1991)
- ¹⁹ C. P. Tripp, M. L. Hair, *Langmuir*, 8, **1120** (1992)
- ²⁰ A. Y. Fadeev, T. J. McCarthy, *Langmuir*, 16, **7268** (2000)
- ²¹ D. G. Kurth, T. Bein, *Langmuir*, 11, **3061** (1995)
- ²² M. W. Daniels, L. F. Francis, *J. Colloid Interface Sci.*, 205, **191** (1998)
- ²³ C.G. Wu, J. Y. Chen, *Chem. Mater.*, 2, **399** (1997)
- ²⁴ S. Y. Choi, Y.J. Lee, Y. S. Park, K. Ha, K. B. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, **5201** (2000)
- ²⁵ M. Fujihira, N. Ohishi, T. Osa, *Nature*, 268, **226** (1977)
- ²⁶ S. Gauthier, J. P. Aimé, T. Bouhacina, A. J. Attias, B. Desbat, *Langmuir*, 12, **5126** (1996)
- ²⁷ I. Markovich, D. Mandler, *J. Electroanal. Chem.*, 500, **453** (2001)
- ²⁸ A. Y. Fadeev, T. J. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, **12184** (1999)
- ²⁹ M. Adachi, F. Lefebvre, J. M. Basset, *Chem. Lett.*, **221** (1996)
- ³⁰ P. G. Mingalyov, D. V. Rzhnevsky, Yu. D. Perfiliev, G. V. Lisichkin, *J. Colloid Interface Sci.*, 241, **434** (2001)

- ³¹ J. Schwartz, E. S. Gawalt, G. Lu, D. J. Milliron, K. L. Purvis, S. J. Woodson, S. L. Bernasek, A. Bocarsly, S. K. Vanderkam, *Polyhedron*, 19, **505** (2000)
- ³² J. Schwartz, S. L. Bernasek, *Catalysis Today*, 66, **3** (2001)
- ³³ E. L. Bruner, N. Koch, A. R. Span, S. L. Bernasek, A. Kahn, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, **3192** (2002)
- ³⁴ K. L. Purvis, G. Lu, J. Schwartz, S. L. Bernasek, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, **1808** (2000)
- ³⁵ S. K. VanderKam, G. Lu, S. L. Bernasek, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, **11639** (1997)
- ³⁶ K. L. Purvis, G. Lu, J. Schwartz, S. L. Bernasek, *Langmuir*, 14, **3720** (1998)
- ³⁷ E. L. Bruner, A. R. Span, S. L. Bernasek, J. Schwartz, *Langmuir*, 17, **5696** (2001)
- ³⁸ N. Sergent, P. Gélin, L. Périer-Camby, H. Praliaud, G. Thomas, *Sens. Actuators B*, 84, **176** (2002)
- ³⁹ F. Li, X. Yu, H. Pan, M. Wang, X. Xin, *Solid. State Sci.*, 2, **767** (2000)
- ⁴⁰ K. C. Song, Y. Kang, *Mater. Lett.*, 42, **283** (2000)
- ⁴¹ L. Qi, J. Ma, H. Cheng, Z. Zhao, *Langmuir*, 14, **2579** (1998)
- ⁴² J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, **10834** (1992)
- ⁴³ C. Réyé, Communication privée.
- ⁴⁴ D. N. Srivastava, S. Chappel, O. Palchik, A. Zaban, A. Gedanken, *Langmuir*, 18, **4160** (2002)
- ⁴⁵ G.J. Li, S. Kawi, *Mater. Lett.*, 34, **99** (1998)
- ⁴⁶ F. Chen, M. Liu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1829** (1999)
- ⁴⁷ J. Livage, *Actu. Chim.*, 10, **4** (1997)
- ⁴⁸ C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Sciences : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York (1990)
- ⁴⁹ L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.*, 90, **33** (1990)
- ⁵⁰ P. Jaumier, B. Jousseume, M. Lahcini, F. Ribot, C. Sanchez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **369** (1998)
- ⁵¹ B. Jousseume, H. Riague, T. Toupance, M. Lahcini, in *Hybrid Organic/Inorganic Materials*, R. Laine, C. Sanchez, E. Giannelis Eds., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, (2002) sous presse
- ⁵² J. Livage, C. Sanchez, *J. Non-Cryst. Solids*, 145, **11** (1992)
- ⁵³ L. Armelao, F. O. Ribot, C. Sanchez, *Better Ceramic Through Chemistry VII: Organic-Inorganic Hybrid Materials*, B. Coltrain, C. Sanchez, D. W. Schaefer, G. L. Wilkes, Eds., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Pittsburg, **387** (1996)
- ⁵⁴ D. C. Bradley, E. V. Candwell, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, **4775** (1957)
- ⁵⁵ M. J. Hamphden-Smith, T. A. Wark, A. Rheingold, J. C. Huffman, *Can. J. Chem.*, 121, **69** (1991)
- ⁵⁶ J. H. Zimnoch dos Santos, Thèse de doctorat, *Université Paul Sabatier, Toulouse*, (1993)
- ⁵⁷ J. C. Maire, *Annales de Chimie*, **969** (1961)
- ⁵⁸ M. Thomas, *US Pat.* 3,946,056 (1976)
- ⁵⁹ M. J. Hampden-Smith, T. A. Wark, A. Rheingold, J. C. Huffman, *Can. J. Chem.*, 69, **121** (1991)

- ⁶⁰ A. Gamard, B. Jousseau, T. Toupan, G. Campet, *Inorg. Chem.*, 38, **4671** (1999)
- ⁶¹ A. Gamard, O. Babot, B. Jousseau, M-C. Rascle, T. Toupan, G. Campet, *Chem. Mater.*, 12, **3419** (2000)
- ⁶² A. C. Pierre, *Introduction aux Procédé sol-gel*, Editions SEPTIMA, Paris (1992)
- ⁶³ E. Scolan, C. Sanchez, *Chem. Mater.*, 10, **3217** (1998)
- ⁶⁴ R. Di Maggio, R. Camostrini, G. Guella, *Chem. Mater.*, 10, **3839** (1998)
- ⁶⁵ S. Brunauer, *The Adsorption of Gases and Vapor, vol.1, Physical Adsorption*, Princeton University Press, Princeton, (1943)
- ⁶⁶ F. Rouquérol, J. Rouquérol, K. Sing, *Adsorption by Powders & Porous Solids*, Academic Press, London, **178** (1999)
- ⁶⁷ K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemienienska, *Pure and Appl. Chem.*, 57, **603** (1985)
- ⁶⁸ E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. H. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, **373** (1951)
- ⁶⁹ Powder diffraction file, *J. C. P. D. S. International Center for diffraction Data*, Swarthmore, PA, n°41-1445 (1997)
- ⁷⁰ S. Chappel, A. Zaban, *Solar Energy & Solar Cells*, 71, **141** (2002)
- ⁷¹ J. Desaja-Gonzalez, R. Aroca, Y. Nagao, J. A. Desaja, *Spectrochim. Acta. Part A*, 3, **173** (1997)
- ⁷² S. Rodriguez-Llorente, R. Aroca, J. Duff, J. A. Desaja, *Thin Solid Films*, 317, **129** (1998)
- ⁷³ H. Shinohara, Y. Yamakita, K. Ohno, *J. Mol. Struct.*, 442, **221** (1998)
- ⁷⁴ S. Rodriguez-Llorente, R. Aroca, J. Duff, *Spectrochim. Acta. Part A*, 55, **969** (1999)
- ⁷⁵ P. Sotero, R. Arce, *Polycyclic Aromatic Coumpounds*, 14, **295** (1999)
- ⁷⁶ F. Würthner, C. Thalacker, S. Diele, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.*, 10, **2245** (2001)

CHAPITRE 4

Réalisation des cellules photovoltaïques

Afin de tester l'aptitude des organostanniques photosensibles **10a-b** à convertir l'énergie lumineuse en électricité, nous avons réalisé des cellules photovoltaïques à base de dioxyde d'étain ou de titane modifiées par **10a-b** en collaboration avec l'équipe du Dr. H. Cachet (Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie, UPR-CNRS 15, Paris). Bien que l'étude des cellules à base de TiO_2 ne constitue pas l'objet principal de ce mémoire, de tels dispositifs ont été étudiés afin de comparer les performances des chromophores **10a-b** sur ces deux types d'oxyde sachant que TiO_2 conduit en général aux photopiles les plus performantes.

La démarche de réalisation des cellules solaires a été celle proposée par Grätzel.¹ Cette procédure a été choisie car, d'une part, elle permet de comparer les cellules fabriquées dans ce mémoire avec celles de la bibliographie et, d'autre part, elle conduit aux cellules photovoltaïques les plus performantes.

I. Réalisation de cellules photovoltaïques de dioxydes d'étain et de titane photosensibilisés

Ce type de cellule photovoltaïque est constitué de deux électrodes : une électrode transparente de SnO_2 dopé au fluor sur laquelle a été déposée une couche du semi-conducteur à photosensibiliser et une contre-électrode transparente de SnO_2 dopé au fluor recouverte d'un film de platine. Un électrolyte liquide placé dans l'espace inter-électrodes assure le contact électrochimique, les deux électrodes étant connectées à un circuit externe.²

A. Préparation des électrodes nanocristallines de TiO_2 et de SnO_2

Une plaque de verre transparente a été préalablement recouverte d'un film mince conducteur de dioxyde d'étain dopé au fluor $\text{SnO}_2:\text{F}$, préparé par "pyrolyse-spray" au LPLE de Paris. Cette méthode consiste à pulvériser une solution de tétrachlorure d'étain et de fluorure d'ammonium dans du méthanol, finement atomisée par un gaz vecteur (azote), sur une lame de verre chauffée à 500°C . Les précurseurs réagissent sur cette surface de verre pour former un film mince transparent et conducteur de $\text{SnO}_2:\text{F}$.³

Cette électrode conductrice $\text{SnO}_2:\text{F}$ a ensuite été recouverte d'une bande adhésive à l'exception d'une bande centrale de 1 centimètre de large sur toute la longueur de l'électrode. La bande adhésive sert de gabarit d'épaisseur et permet de protéger le film de dioxyde d'étain dopé au fluor sur les parties qui seront connectées au circuit électrique. Une solution colloïdale commerciale de particules de SnO_2 (Sn-15)⁴ ou de TiO_2 (Degussa P25)⁵ a été déposée en présence d'un surfactant, le Triton B, sur la partie de l'électrode non protégée.⁶ Cette solution a été étalée sur toute la longueur de l'électrode au moyen d'une tige de verre afin d'obtenir une couche la plus régulière possible (Schéma 1). Après séchage à l'air pendant 10 minutes, les deux bandes adhésives ont été retirées et l'ensemble a été chauffé à 450°C pendant 30 minutes afin de densifier la couche.

Des électrodes nanocristallines de dioxyde de titane et de dioxyde d'étain ont ainsi été obtenues avec une épaisseur de couche d'oxyde de 1 à 2 μm d'après les mesures effectuées par microscopie électronique à balayage (MEB) (Schéma 1).

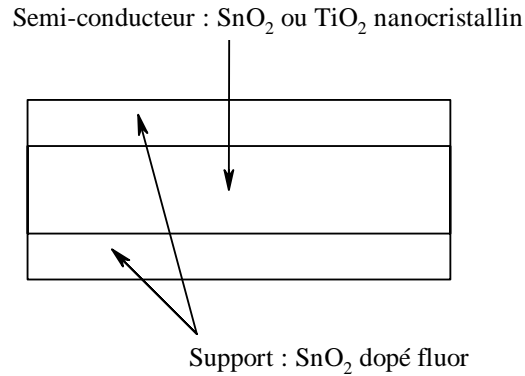


Schéma 1

B. Modification d'électrodes nanocristallines de TiO₂ ou SnO₂

Les conditions utilisées pour modifier les électrodes nanocristallines de TiO₂ et de SnO₂ sont identiques à celles mises au point pour le greffage des poudres nanocristallines de SnO₂. Ainsi, une solution de **10a** ou **10b** dans CH₂Cl₂ de concentration $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ a été mise en contact avec les électrodes nanocristallines pendant 21 heures. L'électrode nanocristalline a ensuite été lavée abondamment au dichlorométhane, la couleur de l'électrode restant inchangée au cours de ces étapes de lavage. Puis l'électrode a été séchée dans une étuve à 120°C pendant deux heures.

Seule la bande constituée de la couche nanocristalline d'oxyde a réagi avec les précurseurs **10a-10b** comme l'atteste la forte coloration jaune de la partie centrale de l'électrode (Figure 1).



Figure 1 : Photographie d'une électrode nanocristalline de SnO₂ avant (à gauche) et après (à droite) greffage.

C. Caractérisation des électrodes nanocristallines de TiO₂ ou SnO₂ modifiées

Le taux de dépôt des molécules **10a-b** a été évalué par spectroscopie d'absorption ou de réflexion UV-visible. Dans le cas des couches nanocristallines de TiO₂, la coloration jaune est très faible. Le spectre enregistré en mode réflexion présente les trois maxima caractéristiques du spectre d'absorption des noyaux pérylène (Figure 2).

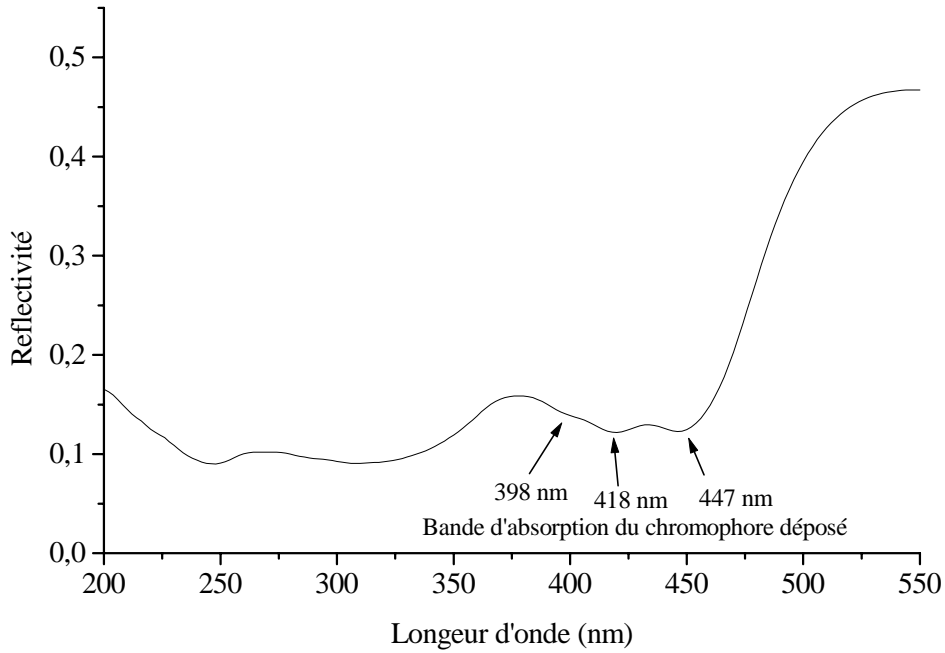


Figure 2 : Spectre de réflexion d'une électrode nanocristalline de TiO₂ modifiée par 10b.

Les spectres d'absorption des couches nanocristallines de SnO₂ modifiées présentent les bandes caractéristiques des précurseurs **10a-b** à 397, 417 et 444 nm (Figure 3).

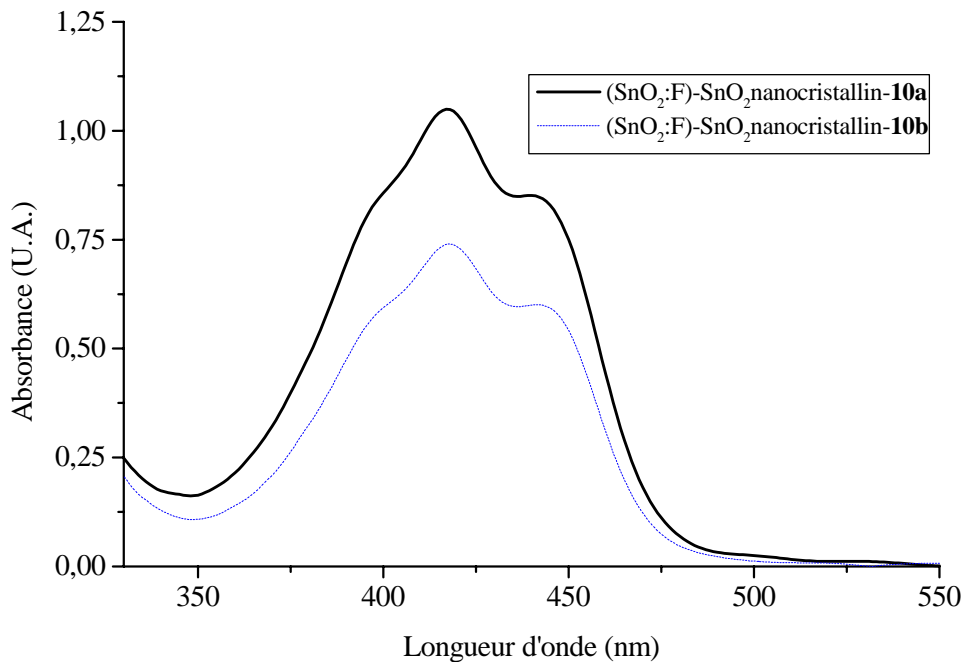


Figure 3 : Spectres d'absorption d'électrodes nanocristallines de dioxyde d'étain modifiées par 10a-b.

Des absorbances maximales à 410 nm de 0,75 et 1,05 ont été mesurées pour les électrodes nanocristallines de dioxyde d'étain photosensibilisé respectivement par **10b** et **10a**. Elles indiquent un dépôt important des chromophores sur les films nanocristallins de dioxyde d'étain. A épaisseurs d'oxyde semi-conducteur identiques (1 à 2 μm) et à coefficients

d'extinction molaire du même ordre de grandeur ($1,5-3 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), ces électrodes modifiées présentent des densités optiques maximales supérieures à celles de films recouverts de complexes polypyridyle du ruthénium ($\text{DO} = 0,3$),⁷ mais, inférieures à celles d'électrodes modifiées par le dérivé du pérylène **O₉** ($\text{DO} = 1,75$).⁸ Ces résultats confirment donc la bonne affinité des greffons **10a-b** pour les surfaces SnO_2 .

En revanche, ces molécules **10a** et **10b** réagissent peu avec les couches nanocristallines de dioxyde de titane. En effet, en dépit de la forte absorption du substrat vers 400 nm, il a été possible d'évaluer l'absorption de ces électrodes modifiées. Elle est faible et ne dépasse pas 0,05 pour l'électrode modifiée par **10a** et 0,2 pour celle modifiée par **10b**.

D. Montage des cellules photovoltaïques

L'électrode modifiée a ensuite été recouverte d'un ruban adhésif, à l'exception d'un carré de 1 cm^2 ajusté de façon à être centré sur la couche nanocristalline d'oxyde modifiée par le chromophore. Cette surface de 1 cm^2 permet de normer les caractéristiques de la photopile, seule cette partie pouvant générer un photocourant. Par ailleurs, ce ruban adhésif permettra d'isoler cette électrode de la contre-électrode lorsqu'elles seront placées l'une contre l'autre. Puis, une partie du ruban adhésif est retirée à une extrémité de l'électrode, et est remplacée par une feuille de cuivre assurant le contact avec le film mince conducteur $\text{SnO}_2\text{:F}$ (Schéma 2).

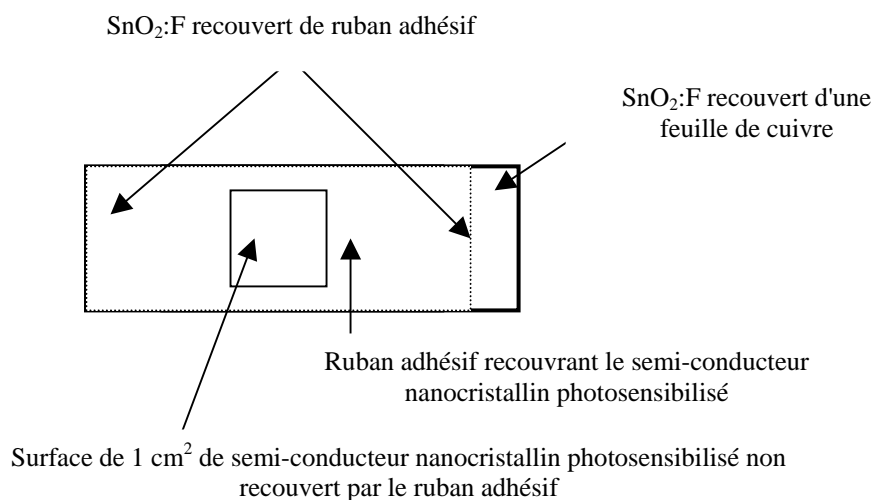


Schéma 2.

De même, une des extrémités de la contre-électrode de platine a été recouverte d'une feuille de cuivre pour assurer les contacts électriques avec le circuit extérieur.

L'électrolyte utilisé, à base du couple I/I_3^- , est commercialisé sous le nom d'électrolyte "Solaronix". Sa nature exacte est confidentielle mais, d'après les fabricants, il permet d'obtenir de bien meilleures performances que les électrolytes à base de LiI et I_2 communément décrits dans la bibliographie. L'électrolyte a été ajouté à l'aide d'une microseringue sur l'électrode d'oxyde nanocristalline photosensibilisé ($100 \mu\text{l}$), puis la contre-électrode a été appliquée sur

la précédente, les feuilles de cuivre étant placées tête-à-queue (Schéma 3). Les deux électrodes ont été maintenues très fortement pressées l'une contre l'autre à l'aide d'un support à vis. Le support possède un orifice d'un centimètre carré permettant d'ajuster la partie à éclairer. Enfin, la photopile est reliée à un circuit extérieur par l'intermédiaire de pinces crocodile fixées aux deux extrémités des électrodes recouvertes de feuille de cuivre.

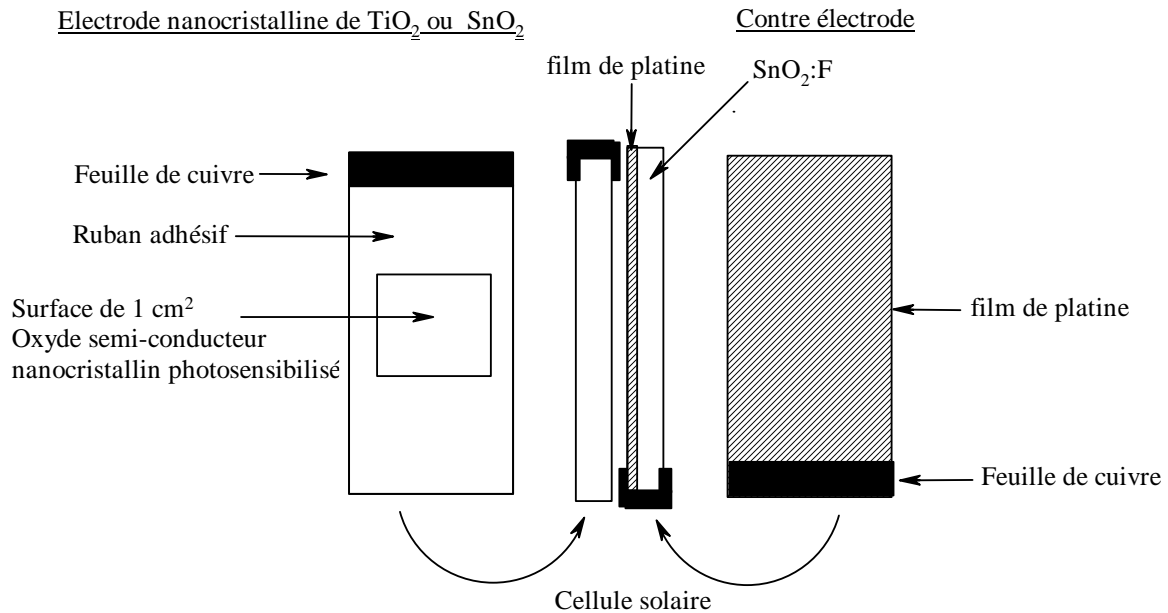


Schéma 3.

II. Caractérisations des photopiles

A. Rappels

Les quatre cellules photovoltaïques fabriquées ont été caractérisées par leur courbe intensité-tension ce qui a permis de déterminer les grandeurs physiques suivantes : intensité de court-circuit (I_{CC}), tension en circuit ouvert (V_{CO}), intensité optimum (I_{opt}), tension optimum (V_{opt}) et facteur de forme FF. Ces valeurs ont conduit au calcul du rendement global de conversion énergétique η .

Le facteur de forme FF traduit les imperfections de fonctionnement de la cellule et est déterminé graphiquement : $FF = (V_{opt} * I_{opt}) / (I_{CC} * V_{CO})$ (Figure 4).

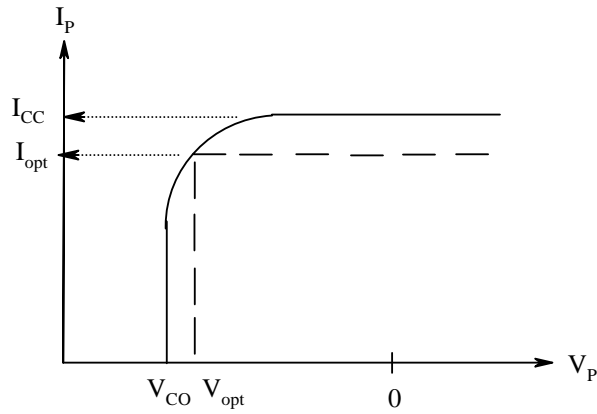


Figure 4 : Caractéristique d'une photopile $I_p = f(V_p)$.

Le rendement a été déduit des grandeurs précédentes à partir de la relation $\eta = I_{CC} * V_{CO} * FF / P_i$ ou P_i est la puissance incidente.

B. Caractérisations des photopiles

Les courbes expérimentales enregistrées dans l'obscurité et sous lumière blanche sont présentées Figures 5 à 8 à et les grandeurs physiques I_{CC} , V_{CO} , FF et η sont rassemblées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Caractéristiques des photopiles : V_{OC} , I_{CC} , FF et η ; Puissance incidente = 80 mW/cm^2 .

Type de photopile/ précurseur utilisé	V_{OC} (mV)	I_{CC} (μA)	FF	η (%)
TiO ₂ /10a	-330	80	0,47	0,015
TiO ₂ /10b	-440	91	0,56	0,028
SnO ₂ /10a	-360	235	0,35	0,037
SnO ₂ /10b	-355	182	0,28	0,022

B1. Photopile à base de dioxyde de titane photosensibilisé par 10a-b

Dans l'obscurité, aucun photocourant n'est produit par les systèmes SnO₂:F-TiO₂ nanocristallin-10a-b. En revanche, des photocourants de court-circuit de l'ordre de $80\text{-}90 \mu\text{A/cm}^2$ sont générés par ces dispositifs sous irradiation. Par ailleurs, les phototensions en circuit-ouvert varient de -330 à -440 mV, et les facteurs de forme sont de l'ordre de 0,5, ce qui conduit à des rendements globaux de conversion énergétique ne dépassant pas 0,03 % (Tableau 1).

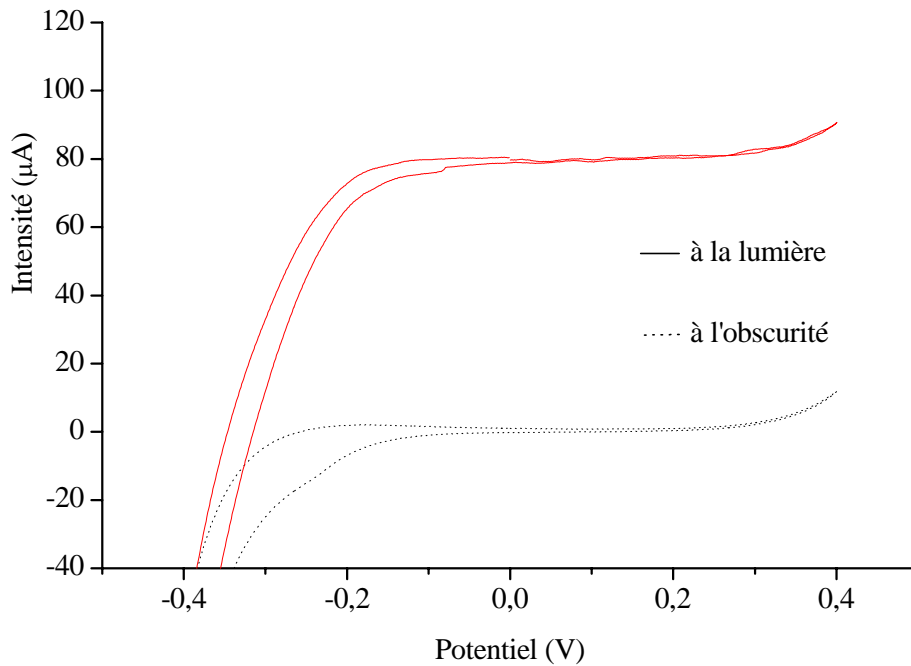


Figure 5 : Courbes intensité-tension d'une photopile à base de TiO_2 modifiée par le précurseur 10a, $\text{SnO}_2:\text{F-TiO}_2$ nanocristallin-10a.

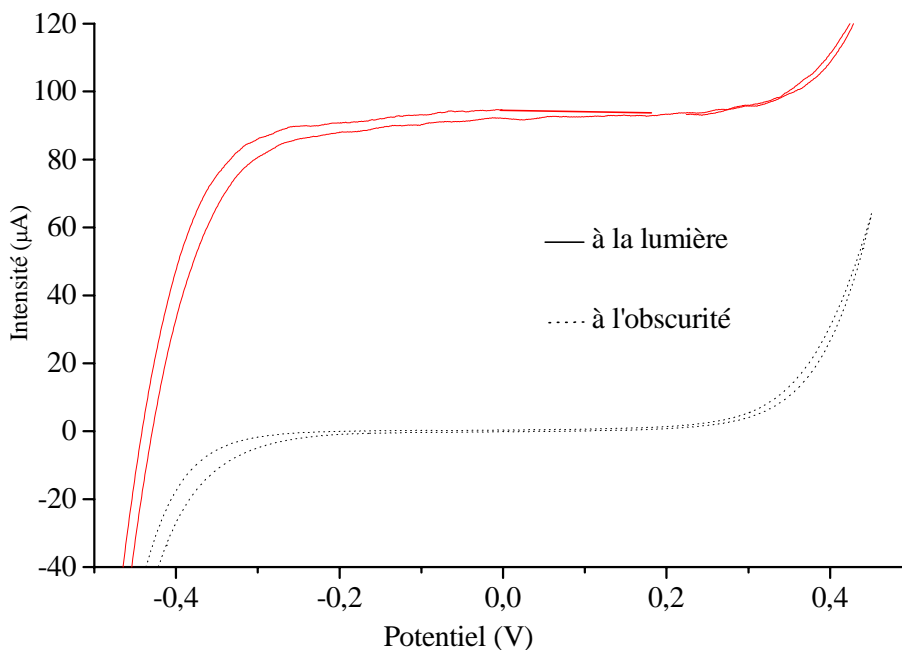


Figure 6 : Courbes intensité-tension d'une photopile à base de TiO_2 modifiée par le précurseur 10b, $\text{SnO}_2:\text{F-TiO}_2$ nanocristallin-10b.

B2. Photopile à base de dioxyde d'étain photosensibilisé par 10a-b

Comme pour les électrodes à base de TiO_2 , aucun photocourant n'est produit par les systèmes $\text{SnO}_2:\text{F-SnO}_2$ nanocristallin-10a-b dans l'obscurité. En revanche, sous irradiation, des photocourants de court-circuit de l'ordre de $180\text{-}240 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ sont générés par ces

dispositifs pour des phototensions en circuit-ouvert de -360 mV et des facteurs de forme FF de 0,30-0,35. Les rendements globaux de conversion énergétique sont alors 0,02-0,04 %. Bien que les rendements soient faibles, les dispositifs réalisés sont donc des cellules photovoltaïques ce qui valide l'approche envisagée dans ce mémoire (Tableau 1).

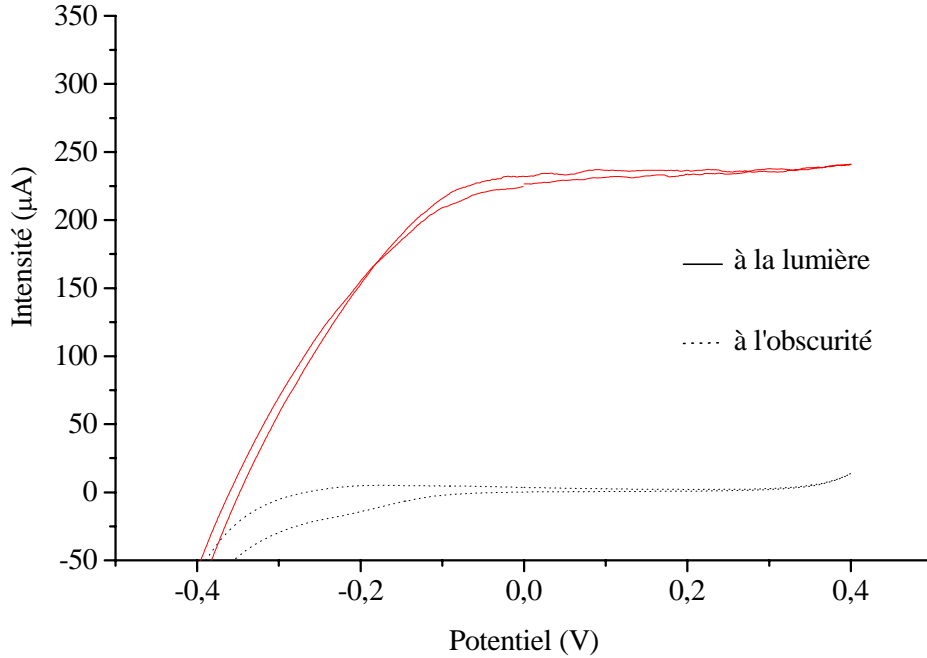


Figure 7 : Courbes intensité-tension d'une photopile à base de SnO_2 modifiée par le précurseur 10a, $\text{SnO}_2:\text{F}-\text{SnO}_2$ nanocristallin-10a.

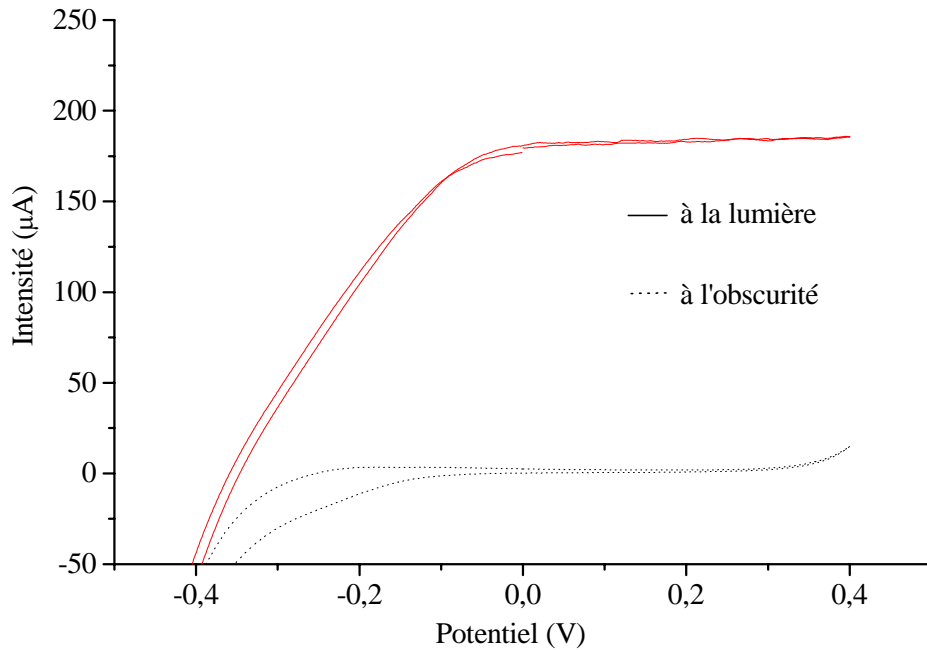


Figure 8 : Courbes intensité-tension d'une photopile à base de SnO_2 modifiée par le précurseur 10b, $\text{SnO}_2:\text{F}-\text{SnO}_2$ nanocristallin-10a.

C. Efficacité de la conversion d'un photon en électron en fonction de la longueur d'onde (IPCE)

Comme nous l'avons rappelé au chapitre 1, l'IPCE (ou "Incident Photon to Current Efficiency") permet de caractériser l'efficacité d'un chromophore à convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique à une longueur d'onde donnée. La courbe $IPCE = f(\lambda)$ a donc été déterminée pour la cellule photovoltaïque ayant conduit au meilleur rendement, à savoir l'électrode nanocristalline de dioxyde d'étain modifiée par **10a**.

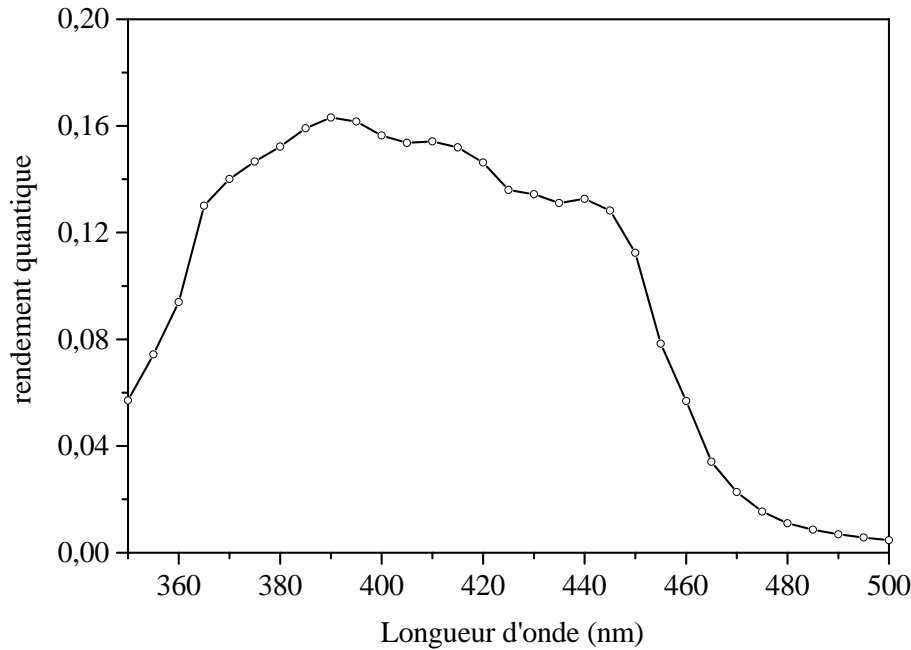


Figure 9 : Conversion des photons en électrons en fonction de la longueur d'onde pour une photopile à base d'oxyde d'étain modifiée par 10a, SnO₂:F-SnO₂ nanocristallin-10a.

L'allure de la courbe (Figure 9) est similaire au spectre d'absorption de l'électrode modifiée (Figure 3). Le rendement quantique maximum est de 16% à 395 nm et d'environ 14% entre 370-425 nm.

D. Discussions et perspectives

Les meilleures performances des cellules préparées dans ce travail ont été obtenues avec les systèmes SnO₂:F-SnO₂ nanocristallin-**10a** en présence de l'électrolyte Solaronix. Le photocourant de court-circuit est en effet de 235 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, la phototension en circuit ouvert est de -360 mV et le facteur de forme vaut 0,35, ce qui conduit à un rendement de l'ordre de 0,04%. Pour SnO₂:F-SnO₂ nanocristallin-**10b**, le rendement est plus faible mais la différence est peu importante.

Une origine possible de ces différences est la quantité de greffons déposés. En effet, des densités optiques de 1,03 et 0,75 au maximum d'absorption ont été mesurées sur les électrodes

à base de SnO₂ photosensibilisé respectivement par **10a** et **10b**. Un plus grand nombre de chromophores greffés permet donc une meilleure photosensibilisation du dioxyde d'étain.

La longueur de l'espaceur, situé entre le chromophore et l'oxyde, quatre ou six méthylènes, pourrait aussi avoir une influence sur le rendement. En effet, le rendement est plus élevé pour l'espaceur le plus court avec le dioxyde d'étain comme semi-conducteur. Cependant, des études plus approfondies doivent être menées sur ce sujet car nous observons l'inverse avec le système à base de dioxyde de titane photosensibilisé par **10a-b**.

Afin de comparer la meilleure photopile obtenue dans ce travail avec celles décrites dans la bibliographie, l'IPCE de SnO₂:F-SnO₂ nanocristallin-**10a** a été déterminé pour chaque longueur d'onde du visible. Il est plus faible que celui décrit pour une photopile à base d'électrodes nanocristallines de dioxyde d'étain **modifiées** par le dérivé du pérylène **O₉** (Schéma 4). En effet, cette photopile présente un IPCE moyen entre 450-550 nm supérieur à 25 %, un I_{CC} de 3,36 mA/cm², un V_{CO} de -450 mV et un rendement de conversion de 0,89 %.⁸ Ce rendement est parmi les meilleurs obtenus avec le dioxyde d'étain comme matériau semi-conducteur, le rendement le plus élevé (1,2%) ayant été récemment rapporté par Grätzel pour des électrodes de SnO₂ photosensibilisé par un complexe polypyridyle du ruthénium.⁹

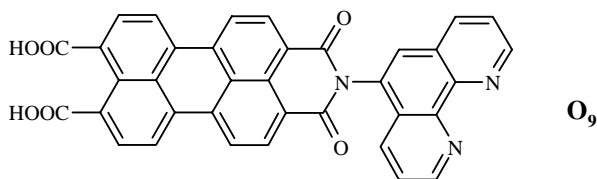


Schéma 4.

Les caractéristiques de la photopile à base d'oxyde d'étain photosensibilisé par **O₉** sont donc supérieures à celles obtenues avec SnO₂ nanocristallin-**10a**. Différents facteurs permettent d'expliquer les meilleures performances du système SnO₂ nanocristallin-**O₉**.

Tout d'abord, le chromophore possède une gamme d'absorption plus étendue dans le visible que les molécules utilisées dans cette étude (400-600 nm contre 350-470 nm). Par ailleurs, une quantité plus importante de chromophore a été déposée sur SnO₂ nanocristallin dans le cas de **O₉**. En effet, la couche ainsi modifiée possède une absorbance de 1,75 tandis que cette valeur ne dépasse pas 1,05 pour le système SnO₂ nanocristallin-**10a** pour un coefficient d'extinction molaire similaire.

La nature de l'électrolyte, basé sur le couple I⁻/I₃⁻, semble jouer aussi un rôle important. En effet, l'électrolyte utilisé est différent de celui employé dans nos travaux. Gregg a montré que le donneur d'électron Br⁻/Br₂ permet d'obtenir de meilleurs rendements de conversion avec SnO₂ nanocristallin-**O₉** que le couple I⁻/I₃⁻, l'utilisation de Br⁻/Br₂ à la place de I⁻/I₃⁻ conduisant à l'augmentation significative du V_{CO} de -200 à -400 mV. Cette augmentation a été expliquée par la différence de potentiel d'oxydo-réduction des deux donneurs d'électron

+535 mV (Br^-/Br_2) et +115 mV (I^-/I_3^-) par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS). En effet, la tension de circuit ouvert V_{CO} est égale à la différence entre le potentiel d'oxydo-réduction du donneur d'électron et l'énergie du bas de la bande de conduction du semi-conducteur. Ainsi le couple Br^-/Br_2 permet d'obtenir un V_{CO} plus important et donc un rendement η supérieur pour le système SnO_2 nanocristallin-**O₉**.

Enfin, nous avons montré au chapitre 3 par spectroscopie de fluorescence solide sur les poudres nanocristallines de dioxyde d'étain modifiées par **10a-b** que ces molécules greffées s'agrègent à la surface du dioxyde d'étain conduisant à la formation de dimères ou d'excimères. Par conséquent, ces espèces agrégées pourraient inhiber l'injection des électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur du fait de la désexcitation non-radiative de l'état excité.^{10,11}

L'ensemble de ces facteurs permettent d'interpréter les valeurs d'IPCE et de rendement de conversion énergétique plus faibles obtenues avec les systèmes $\text{SnO}_2:\text{F}-\text{SnO}_2$ nanocristallin-**10a**.

Le meilleur rendement obtenu avec une photopile à base du système $\text{SnO}_2:\text{F}-\text{TiO}_2$ nanocristallin-**10a** ou **b** l'a été avec le chromophore **10b**. En effet, le photocourant de court-circuit est de $91 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, la phototension en circuit ouvert est de -440 mV et le facteur de forme vaut 0,56 ce qui conduit à un rendement de l'ordre de 0,03%.

Les photopiles réalisées conduisent à des rendements de conversion faibles (< 0,03 %), valeurs de plusieurs ordres de grandeur inférieures aux données bibliographiques concernant les systèmes à base de TiO_2 , des dérivés organiques tels que le mercurochrome (**O₆**) ou la coumarine (**O₄**) ayant permis d'atteindre des rendements de 1,5 et 5,6% respectivement. L'origine probable de ces faibles rendements est la faible affinité des molécules **10a-b** pour le dioxyde de titane. En effet, des concentrations en chromophores **10a-b** identiques à celles utilisées pour la modification du dioxyde d'étain ont conduit à des films nanocristallins de dioxyde de titane faiblement colorés et absorbant peu au maximum d'absorption du chromophore comme nous l'avons indiqué ci-dessus.

De plus, comme cela a été mentionné pour les électrodes $\text{SnO}_2:\text{F}-\text{SnO}_2$ nanocristallin-**10a-b**, les phénomènes d'agrégation des molécules greffées à la surface de l'oxyde contribuent très probablement à la forte diminution du rendement de conversion global.

Cependant, il faut souligner que, bien que les taux de modification des surfaces du dioxyde de titane par les chromophores **10a-b** soient plus faibles que dans le ceux obtenus avec le dioxyde d'étain, les rendements de conversion globaux sont très proches, en l'occurrence 0,028 et 0,037% respectivement pour $\text{SnO}_2:\text{F}-\text{TiO}_2$ nanocristallin-**10b** et $\text{SnO}_2:\text{F}-\text{SnO}_2$ nanocristallin-**10a**. Ceci peut être interprété en constatant que les facteurs de forme des électrodes de TiO_2 photosensibilisé sont toujours supérieurs à ceux des électrodes de SnO_2 photosensibilisé, phénomène déjà remarqué dans la bibliographie.¹² Le facteur de forme

reflète la longueur du plateau de photocourant dans le domaine des potentiels négatifs commençant à la situation de court-circuit $V = 0$ (Figures 5 à 8). Dans le cas idéal (absence de recombinaison) ce plateau est proportionnel au flux lumineux incident et correspond au cas où tous les électrons photogénérés sont collectés par le contact arrière. Il est toujours plus court dans le cas d'électrodes nanocristallines de dioxyde d'étain photosensibilisé que dans celui des analogues au dioxyde de titane, ce qui indique des phénomènes de recombinaison plus important dans le cas des systèmes $\text{SnO}_2\text{:F-SnO}_2$ nanocristallin-**10a-b**. En effet, la force motrice d'injection de l'électron de la bande de conduction du semi-conducteur photosensibilisé vers l'électrode conductrice $\text{SnO}_2\text{:F}$ puis le circuit extérieur est régie par la différence de potentiel entre les bandes de conduction de l'électrode conductrice $\text{SnO}_2\text{:F}$ et du semi-conducteur photosensibilisé. Cette différence de potentiel est plus importante pour le système $\text{SnO}_2\text{:F-TiO}_2$ nanocristallin que pour le système $\text{SnO}_2\text{:F-SnO}_2$ nanocristallin. Pour ce dernier la collecte des électrons est moins efficace (Schéma 5), et les processus de recombinaison (K_3 et K_6) présentés au chapitre 1 ont plus le temps de se produire.

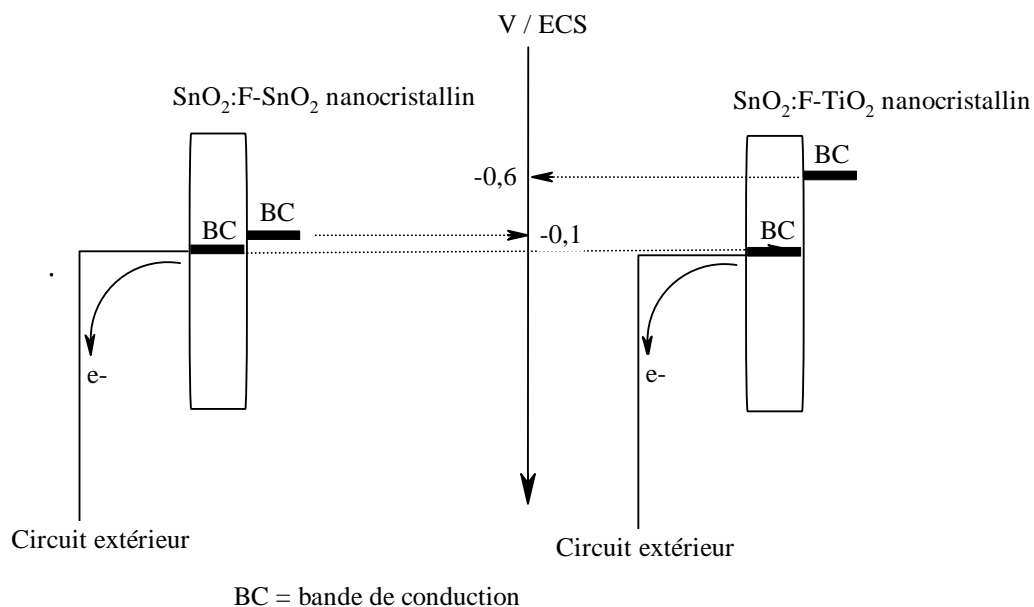


Schéma 5.

D'une manière générale, les travaux réalisés dans ce mémoire ne permettent pas encore de rivaliser avec les meilleurs dispositifs photovoltaïques à base dioxyde de titane photosensibilisé dont les meilleurs rendements de conversion sont supérieurs à 10 % (chapitre 1). Néanmoins, ces études préliminaires ont été réalisées en un temps très court, ce qui n'a pas permis d'optimiser tous les paramètres.

Tout d'abord, l'épaisseur des films nanocristallins d'oxyde semi-conducteur préparés dans cette étude est limitée à 2 μm . Sachant que les cellules photovoltaïques les plus performantes possèdent une épaisseur supérieure à 10 μm , des études complémentaires sont nécessaires pour atteindre de telles épaisseurs avec des tailles des cristallites supérieures à 10 nm. Ceci

devrait permettre d'augmenter le taux de chromophores déposé. Par ailleurs, l'utilisation du couple Br^-/Br_2 comme donneur d'électron semble prometteuse comme l'a montré Gregg⁸ sur les systèmes basés sur le dérivé du pérylène **O₉**.

D'autres pistes peuvent être proposées à plus long terme pour améliorer les rendements de conversion. La préparation de 3-(ω -trialcynylstannylalkyl)pérylènes à partir de monodicarboxyimide pérylènes devraient permettre, d'une part une meilleure collecte des photons du spectre solaire en déplaçant l'absorption du chromophore dans le rouge et, d'autre part, de diminuer les phénomènes de recombinaison liés à l'agrégation des unités pérylène observée dans les systèmes développés dans ce travail en utilisant un substituant volumineux sur l'atome d'azote de la fonction amide. Il a en effet été montré que le groupe 2,5-ditertbutylphényle est perpendiculaire au noyau pérylène dans la structure cristalline du *N*-(2,5-ditertbutylphényl)pérylène-3,4-dicarboxyimide.^{8,13}

Enfin, de meilleures performances sont envisageables par diminution des processus de recombinaison (K_3 et K_6) en utilisant la combinaison de deux semi-conducteurs pour améliorer la force motrice du transfert électronique (K_2) comme nous l'avons vu au chapitre 1. La combinaison de l'oxyde de zinc et du dioxyde d'étain a récemment permis d'obtenir des rendements de 5 à 8 %.^{9,14,15,16}

III. Conclusion

La modification de la surface d'électrodes nanocristallines par les chromophores **10a-b** a permis de montrer que ces molécules réagissent beaucoup mieux avec le dioxyde d'étain qu'avec le dioxyde de titane.

Des cellules photovoltaïques à base d'électrodes nanocristallines de dioxyde d'étain ou de titane photosensibilisés par les chromophores **10a-b** ont ensuite été fabriquées. Suivant le système envisagé, des photocourants de court-circuit de 80 à 240 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et des rendements de conversion énergétique de 0,02 à 0,04 % ont été mesurés, les meilleures performances ayant été obtenues avec les électrodes $\text{SnO}_2:\text{F}-\text{SnO}_2$ nanocristallin-**10a**. L'obtention de photocourants valide donc l'approche développée dans ce mémoire. Cependant, les rendements sont faibles comparés à ceux décrits pour des systèmes apparentés dans la bibliographie.

Références bibliographiques du chapitre 4

- ¹ G. P. Smestad, M. Grätzel, *J. Chem. Educ.*, **6**, **752** (1998)
- ² G. J. Meyer, *J. Chem. Educ.*, **74**, **652** (1997)
- ³ D. R. Acosta, E. P. Zirconi, E. Montoya, W. Estrada, *Thin Solid Films*, **288**, **1** (1996)
- ⁴ Solution colloïdale de SnO₂ (SN-15), Nyacol, P.O. Box 349, Ashland, MA 011721-0349, USA
- ⁵ Solution colloïdale de TiO₂ (Degussa P25)
- ⁶ M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, **6382** (1993)
- ⁷ I. Bedja, S. Hotchandani, V. K. Prashant, *J. Phys. Chem.*, **98**, **4133** (1994)
- ⁸ S. Ferrere, A. Zaban, B. Gregg, *J. Phys. Chem. B*, **101**, **4490** (1997)
- ⁹ A. Kay, M. Grätzel, *Chem. Mater.*, **14**, **2930** (2002)
- ¹⁰ A. C. Khazraji, S. Hotchandani, S. Das, V. K. Prashant, *J. Phys. Chem.*, **103**, **4693** (1999)
- ¹¹ C. Nasr, D. Liu, S. Hotchandani, V. K. Prashant, *J. Phys. Chem.*, **100**, **11054** (1996)
- ¹² K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *Solar Energy & Solar Cells*, **64**, **115** (2000)
- ¹³ L. Feiler, H. Langhals, K. Polborn, *Liebigs Ann. Recueil*, **1229** (1995)
- ¹⁴ K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, I. R. M. Kottegoda, V. P. S. Perera, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, **15** (1999)
- ¹⁵ K. Tennakone, J. Bandara, P. K. M. Bandaranayake, *J. Appl. Phys.*, **40**, **732** (2001)
- ¹⁶ G.R. R. A. Kumara, K. Tennakone, V. P. S. Perera, A. Kono, S. Kaneko, M. Okuya, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34**, **868** (2001)

Conclusion générale

Dans le cadre de la photosensibilisation d'oxydes en vue de la réalisation de cellules photovoltaïques, de nouveaux organostanniques photosensibles greffables par voie liquide sur dioxyde d'étain, les 3-(ω -trihex-1-ynylstannylalkyl)- et 3-(ω -trihex-1-ynylstannyléthényl)-pérylènes **10a-c**, ont été synthétisés. Ces composés comportent d'une part un espaceur à chaîne saturée ou insaturée permettant de moduler la nature et la longueur du lien oxyde-chromophore, et, d'autre part, des groupements trialcynylstannyle susceptibles de réagir avec les hydroxyles de surface d'un oxyde métallique afin de créer une liaison covalente entre l'oxyde et le chromophore.

Les molécules cibles **10a-c** ont été préparées par alcynylation des dérivés trichlorés correspondants, eux-mêmes obtenus par réaction de coupure électrophile des analogues tricyclohexylés par le tétrachloroétain. L'étape clef de la synthèse a consisté à préparer les organotricyclohexylétains **8a-c**. Dans le cas de l'espaceur à chaîne saturée, ils ont été synthétisés par couplage entre un (ω -iodoalkyl)tricyclohexylétain et le pérylényllithium. Par ailleurs, une réaction d'hydrostannation entre le 3-éthynylpérylène et l'hydrure de tricyclohexylétain en présence d'un amorceur radicalaire a conduit régio- et stéréosélectivement au (*E*)-3-(2-tricyclohexylstannyléthényl)pérylène.

Les études effectuées par spectroscopie UV-visible et de fluorescence en solution ont montré que les propriétés photophysiques du pérylène sont fortement affectées par la présence d'une part d'un groupement trichlorostannyle et, d'autre part, d'un espaceur insaturé. En revanche, les propriétés de fluorescence de l'unité pérylène ne sont pas modifiées par les substituants tricyclohexyl- et trihex-1-ynylstannylalkyle. Enfin, la structure cristalline aux rayons X du 3-(4-tricyclohexylstannylbutyl)pérylène est décrite, cette structure constituant un des rares exemples d'organotricyclohexylétain.

La réactivité des organostanniques photosensibles **10a-b** vis à vis de poudres nanocristallines de dioxyde d'étain a été étudiée dans le chapitre 3. Tout d'abord, étant donnée l'absence de dioxyde d'étain de haute surface spécifique commercial, des poudres nanocristallines de SnO₂ ont été préparées par voie sol-gel à partir du bis(2-méthylbut-2-oxy)di(pentan-2,4-dionato)étain puis pyrolyse sous air. Après traitement entre 400°C et 550°C, des matériaux nanoporeux de surface relativement élevée (50 à 120 m².g⁻¹) ont été obtenus, le taux résiduel en carbone étant très faible (< 0,4 %). Les 3-(ω -trihex-1-ynylstannylalkyl)pérylènes **10a-b** ont été greffés ensuite sur les poudres nanocristallines de SnO₂ les mieux cristallisées (50 m².g⁻¹) en libérant trois molécules d'hex-1-yne. Le nombre de moles d'unités pérylène déposées croît linéairement avec la concentration de la solution en **10a-b** pour atteindre une valeur plateau de 1,2 10⁻⁴ mol.g⁻¹. Les études spectroscopiques de diffusion Raman et par fluorescence montrent l'existence d'interactions entre les noyaux pérylènes, se caractérisant par un déplacement vers le rouge de la longueur d'onde d'émission. Ces résultats démontrent qu'il est possible de modifier des surfaces d'oxyde par des

tétraorganoétains ce qui ouvre une nouvelle voie de modification de surface d'oxyde par voie liquide.

Afin de tester l'aptitude de ces organostanniques photosensibles à convertir l'énergie lumineuse en électricité, des électrodes nanocristallines de SnO₂ et TiO₂ ont été modifiées par les chromophores **10a-b** dans les conditions mises au point sur les poudres. Les mesures effectuées par spectroscopie d'absorption indiquent que ces composés réagissent mieux avec le dioxyde d'étain qu'avec le dioxyde de titane. Des cellules photovoltaïques ont été ensuite fabriquées avec ces électrodes. Sous lumière solaire, ces systèmes génèrent des photocourants de l'ordre de 80-240 μA/cm² et possèdent des rendements de conversion énergétique de 0,02 à 0,04 %, la cellule la plus performante impliquant l'électrode SnO₂:F-SnO₂ nanocristallin-**10a**. Ces résultats préliminaires valident donc l'idée initiale consistant à photosensibiliser SnO₂ par greffage d'organostanniques photosensibles. Cependant, les rendements sont encore faibles comparés à ceux rapportés pour des systèmes apparentés dans la bibliographie du fait de la non-optimisation de l'électrode nanocristalline de SnO₂ et de l'agrégation du chromophore à la surface de l'oxyde favorisant les réactions de recombinaison.

Plusieurs pistes sont envisageables pour en améliorer les performances. Tout d'abord, l'épaisseur des films nanocristallins d'oxyde semi-conducteur préparés dans cette étude est limitée à 2 μm. Sachant que les cellules photovoltaïques les plus performantes possèdent une épaisseur supérieure à 10 μm, l'augmentation de cette épaisseur devrait permettre de mettre en jeu plus de chromophores par unité de surface et donc d'améliorer le rendement de conversion. Par ailleurs, l'utilisation du couple Br⁻/Br₂ comme donneur d'électron pourrait limiter certaines réactions parasites du transfert électronique. Enfin, de nouveaux de 3-(ω-trialcynylstannylalkyl)pérylènes préparés à partir de monocarboxyimide pérylènes devraient permettre, d'une part une meilleure collecte des photons du spectre solaire en déplaçant l'absorption du chromophore dans le rouge et, d'autre part, de diminuer les phénomènes de recombinaison liés à l'agrégation des unités pérylène en utilisant un substituant volumineux sur l'atome d'azote de la fonction amide tel qu'un groupe 2,5-ditertbutylphényle.

Partie Expérimentale

Appareillages et techniques utilisés

Solvants et réactifs

Les produits commerciaux employés proviennent pour la plupart des sociétés Aldrich, Acros et Lancaster et ont été utilisés sans purification préalable sauf mention particulière dans le mode opératoire. Les solvants de synthèse ont été séchés et distillés avant utilisation selon les procédés classiques : l'éther diéthylique, le tétrahydrofurane (THF), le toluène et le benzène sur sodium/benzophénone ; l'acétonitrile (CH₃CN), le chloroforme (CHCl₃), le dichlorométhane (CH₂Cl₂), le tétrachlorométhane (CCl₄), le pentane, et la pyridine sur CaH₂ ; le diméthylformamide (DMF) sur MgSO₄ et l'acétone sur KMnO₄/K₂CO₃. Les solvants utilisés pour les purifications sur gel de silice ont été utilisés sans autre purification.

Résonance magnétique nucléaire du proton ¹H et du carbone ¹³C (RMN ¹H et ¹³C)

Les spectres RMN ¹H et ¹³C ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker AC200, Bruker AC250 et Varian 500 Unity Plus. La nature des solvants deutérés utilisés est précisée pour chaque produit et les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS). Les abréviations employées pour définir les divers systèmes (RMN ¹H) sont : s pour un singulet, d pour un doublet, t pour un triplet, q pour un quadruplet, dd pour un doublet de doublet, td pour un triplet de doublet et m pour un multiplet complexe.

Résonance magnétique nucléaire de l'étain ¹¹⁹Sn (RMN ¹¹⁹Sn)

Les spectres de RMN ¹¹⁹Sn ont été enregistrés dans CDCl₃ sur un appareil Bruker DPX 200 fonctionnant à 74,5 MHz.

Points de Fusion

Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un appareil électrothermique digital.

Chromatographie sur couche mince et sur colonne

Les chromatographies analytiques sur plaque (CCM) ont été réalisées sur plaque de silice Merck 60F254. Les chromatographies sur colonnes ont été réalisées sur gel de silice SDS 60 (granulométrie 60-200 microns) ou d'alumine Aldrich activée neutre (150 mesh). Les conditions d'élution sont précisées dans chaque cas.

Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

La chromatographie en phase gazeuse (CPG-SM) a été réalisée sur un appareil Varian équipé d'une colonne capillaire de type DB-5MS (L = 30 m ; Ø = 0,25 mm ; Film = 0,10 µm). Le gaz vecteur utilisé est l'azote. Les produits sont détectés en sortie de colonne par un détecteur à ionisation de flamme connecté à un intégrateur.

Analyses centésimales

Les analyses centésimales des produits ont été réalisées au Service Central d'Analyse du C.N.R.S. à Vernaison (France).

Spectrométrie de Masse

Les spectres de masse ont été réalisés au Centre d'Etude Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques (CESAMO) de Bordeaux sur un appareil VG Autospec-Q. Les analyses par impact électronique ($E = 70$ eV) et LSIMS⁺ ($E = 35$ eV) ont été effectuées sur un spectromètre VG Autospec-Q en utilisant l'alcool m-nitrobenzylique (NBA) comme matrice.

Infrarouge

Les spectres IR ont été enregistrés à partir de pastilles de KBr sur un spectromètre à FTIR Perkin-Elmer Paragon 1000.

Infrarouge Raman

Les spectres Raman ont été enregistrés avec un spectromètre LABRAM couplé à un microscope. La lumière excitatrice était la raie à 632 nm d'un laser hélium-néon, la puissance d'irradiation de l'échantillon était de 0,1 mW (laser de 10 mW) et le temps d'acquisition de 100 secondes.

Spectrométrie d'absorption électronique

Les spectres UV-Visible en solution ont été enregistrés dans des cuves en quartz à l'aide de spectrophotomètres Hewlett Packard 8453 et Hitachi U-3300.

Spectrofluorimétre

Les spectres de fluorescence ont été enregistrés sur un spectrofluorimètre Spex fluorolog 212.

BET

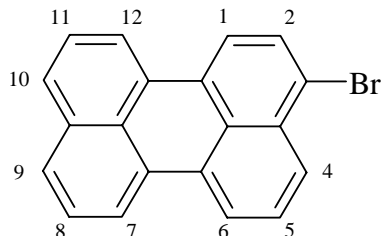
Les mesures d'adsorption-désorption d'azote et les déterminations de surface spécifique ont été enregistrées sur un appareil Micromeritics ASAP 2010.

Partie expérimentale relative au chapitre 2

Préparation du 3-bromopérylène : 1

$C_{20}H_{11}Br$

MM = 331,21 g.mol⁻¹



Dans un bicol de 2 L muni d'une ampoule isobare et d'un système d'agitation magnétique, 1,9 g (10,7 mmoles) de *N*-bromosuccinimide dans 150 mL de DMF sont ajoutés goutte à goutte à une solution de 3,0 g (11,8 mmoles) de pérylène dans 1,5 L de DMF anhydre. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 24 h. Après extraction au toluène (1,2 L), lavages à l'eau et séchage sur MgSO₄, le produit est concentré sous pression réduite puis recristallisé dans le chloroforme. Après filtration sur fritté, l'eau résiduelle est éliminée par distillation azeotropique (benzène) à l'aide d'un montage Dean Stark. Un solide brun-ocre (2,17 g, 8,65 mmoles) est obtenu après évaporation du solvant sous pression réduite (Rdt = 55%, F = 249°C).

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

8,21 (d, 8,3 Hz, 1H, H₆) ; 8,18 (d, 8,3 Hz, 1H, H₇) ; 8,16 (d, Hz, 1H, H₁₂) ; 8,07 (d, 7,6 Hz, 1H, H₄) ; 7,97 (d, 8,3 Hz, 1H, H₁) ; 7,74 (d, 8,3 Hz, 1H, H₂) ; 7,69 (d, 7,6 Hz, 1H, H₉ ou 10) ; 7,67 (d, 7,6 Hz, 1H, H₉ ou 10) ; 7,56 (dd, 8,3 Hz 7,6 Hz, 1H, H₅) ; 7,47 (dd, 8,3 Hz 7,6 Hz, 1H, H₈ ou 11) ; 7,46 (dd, 8,3 Hz 7,6 Hz, 1H, H₈ ou 11)

CPG-SM(m/z) : 2 pics; Température d'injection (200°C); Débit gaz (1,5 mL/min.)

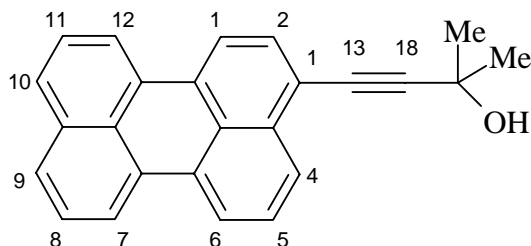
t_{rét} = 9,1 minutes : 252 (M⁺, 100%) : pérylène

t_{rét} = 11,8 minutes : 332 (M⁺, 80%) : 3-bromopérylène

Microanalyse :

Calculée : C = 72,5 ; H = 3,4 ; Br = 24,1

Trouvée : C = 72,7 ; H = 3,2 ; Br = 22,8

Préparation du 3-(3-hydroxy-3-méthyl-1-butyn-1-yl)pérylène : 2**C₂₅H₁₉O****MM = 335,42 g.mol⁻¹**

Dans un tube de Schlenk de 250 mL muni d'une agitation magnétique et placé sous atmosphère d'azote, 2,0 g (23,7 mmol) de 2-méthyl-3-butyn-2-ol sont ajoutés à une solution de 3-bromopérylène (2,15 g, 6,5 mmol) dans 140 mL de THF anhydre et 5 mL de diéthylamine. Le milieu réactionnel est porté à une température de 50°C. Une solution contenant 140 mg (0,2 mmol) dichlorobis(triphenylphosphine)palladium et 60 mg (0,3 mmol) d'iodure de cuivre est ajoutée goutte à goutte. Le milieu réactionnel est agité pendant 24 h et la réaction est contrôlée par CCM. Après extraction au toluène, la phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et concentrée sous pression réduite. Le produit est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane ; R_f = 0,33). Après séchage à 60°C sous pression réduite (1 mm Hg), 1,7 g (5,1 mmol) d'une poudre ocre sont isolés (Rdt = 78%, F = 240°C).

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

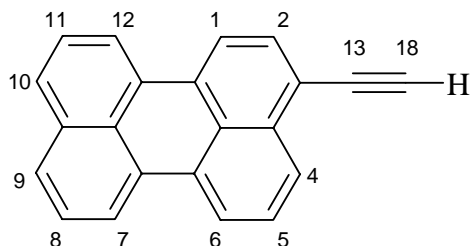
8,20-8,05 (m, 5H, H_{1, 4, 6, 7} et 12) ; 7,75 (d, 7,6 Hz, 1H, H₂) ; 7,67 (d, 7,3 Hz, 1H, H₉ ou 10) ; 7,66 (d, 7,3 Hz, 1H, H₉ ou 10) ; 7,54 (dd, 8,2 Hz 7,6 Hz, 1H, H₅) ; 7,46 (dd, 8,2 Hz 7,6 Hz, 1H, H₈ ou 11) ; 7,45 (dd, 8,2 Hz 7,6 Hz, 1H, H₈ ou 11) ; 2,12 (s, 1H, OH) ; 1,72 (s, 6H, Me*2)

RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

134,7 (C_q) ; 134,6 (C_q) ; 131,9 (C_q) ; 131,5 (C_q) ; 131,1 (CH) ; 131,0 (C_q) ; 130,7 (C_q) ; 128,5 (C_q) ; 128,4 (CH) ; 128,3 (C_q) ; 128,1 (CH) ; 127,3 (CH) ; ; 127,2 (C_q) ; 126,7 (CH) ; 126,6 (CH) ; 126,0 (CH) ; 120,9 (CH) ; 120,7 (CH) ; 120,6 (CH) ; 119,5 (CH) ; 99,8 (C_q, C₁₃ ou 18) ; 80,7 (C_q, C₁₃ ou 18) ; 66,0 (C_q, C-OH) ; 31,7 (CH₃, 2C)

SM-IE :

334 (M⁺, 100%) ; 319 (M⁺-CH₃, 29%) ; 276 (M⁺-C₃H₆OH, 100%)

Préparation du 3-éthynylpérylène : 3 $C_{22}H_{12}O$ MM = 276,33 g.mol⁻¹

Dans un tube de Schlenk de 250 mL muni d'une agitation magnétique et placé sous atmosphère d'azote, 3,6 g (32,4 mmoles) de tertbutoxyde de potassium sont ajoutés à une solution de 1,6 g (4,8 mmoles) de 3-(3-hydroxy-3-méthylbuty-1-nyl)pérylène dans du THF (120 mL) anhydre. Le milieu réactionnel est agité pendant 24 heures à 50°C. Après extraction au toluène (600 mL), lavage à l'eau jusqu'à neutralité, séchage sur MgSO₄ et évaporation du solvant (ne pas dépasser 40°C), le solide obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane ; R_f = 0,95). Après séchage à 40°C sous pression réduite (1 mmHg) pendant 4 heures, 0,99 g (3,6 mmoles) d'un solide ocre est isolé (Rdt = 75%, F = 180°C).

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

8,25-8,13 (m, 4H, H_{4,6,7,12}) ; 8,10 (d, 8,0 Hz, 1H, H₁) ; 7,72-7,64 (m, 3H, H_{9,10 et 2}) ; 7,55 (dd, 8,3 Hz, 7,6 Hz, 1H, H₅) ; 7,47 (dd, 1H, H_{8 ou 11}) ; 7,46 (dd, 1H, H_{8 ou 11}) ; 3,55 (s, 1H, H₁₈)

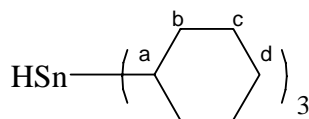
RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃, δ(ppm)) :

135,4 (C_q) ; 135,0 (C_q) ; 132,7(C_q) ; 132,2(C_q, C_{1-C}) ; 131,9 (CH) ; 131,3 (C_q) ; 130,9 (C_q) ; 128,9 (CH) ; 128,5 (CH) ; 128,2 (C_q) ; 127,8 (CH) ; 127,1 (CH) ; 127,0 (CH) ; 126,3 (CH) ; 121,5 (CH) ; 121,0 (CH) ; 119,9(CH) ; 120,6 (C_q) ; 119,8 (CH) ; 119,4 (C_q) ; 83,3(C_q, C₁₈) ; 82,5 (C_q, C₁₃)

Microanalyse pour C₂₂H₁₂O,8H₂O :

Calculée : C = 91,1 ; H = 4,1 ; H₂O = 4,7

Trouvée : C = 91,1 ; H = 4,2 ; H₂O = 4,8

Préparation de l'hydrure de tricyclohexylétain : 4

Dans un Grignard de 1L équipé d'un réfrigérant, d'un système d'agitation magnétique et balayé par un courant d'azote, on met en suspension 30,0 g (78 mmoles) d'hydroxyde de

tricyclohexylétain dans 300 mL d'éther anhydre. L'hydrure de lithium et d'aluminium (6,0 g, 156 mmoles) est placé dans un rectificateur et ajouté lentement à la suspension à l'aide d'un tuyau souple, à température ambiante. La réaction est très exothermique et on observe un fort dégagement d'hydrogène à chaque ajout. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé au reflux de l'éther pendant 3 h. Après avoir ajouté 100 mL d'éther de pétrole et 100 mL d'éther, le tricol est placé dans un bain à 0°C et l'excès de LiAlH₄ est hydrolysé lentement avec de l'eau glacée. L'hydrolyse est terminée lorsqu'on n'observe plus de dégagement d'hydrogène. Le mélange est alors filtré puis séché sur MgSO₄. Après évaporation de l'éther sous pression réduite, le produit brut est distillé à la Kugelrohr, ce qui permet d'obtenir 21,9 g d'hydrure de tricyclohexylétain qui est conservé au congélateur (Eb_{6.10.5} = 140°C ; Rdt = 76%).

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

5,14 (s, ¹J(H-^{117/119}Sn) = 1418 Hz, 1H, H_{Sn}) ; 1,88-1,29 (m, 33H, H_{a,b,c,d})

RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

32,8 (CH₂, ²J(¹³C-^{117/119}Sn) = 16 Hz, C_b) ; 29,7 (CH₂, ³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 54 Hz, C_c) ; 27,7 (CH₂, ⁴J(¹³C-^{117/119}Sn) = 6 Hz, C_d) ; 26,4 (CH, ¹J(¹³C-^{117/119}Sn) = 328 Hz, C_a)

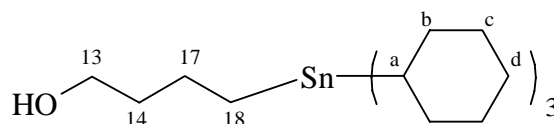
RMN ¹¹⁹Sn (74,6 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

-94,4

Préparation du 4-hydroxybutyltricyclohexylétain : 5a

C₂₂H₄₂OSn

MM=441,32 g.mol⁻¹



Dans un tube de Schlenk, un mélange constitué de 3,0 g (41,6 mmoles) de but-4-én-1-ol, 11,6 g (31,3 mmoles) d'hydrure de tricyclohexylétain et 0,5 g (3,0 mmoles) d'AIBN est chauffé pendant 24 h à 110°C. L'évolution de la réaction est suivie par chromatographie sur couche mince. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur gel de silice (colonne de 3 cm de diamètre, 15 cm de hauteur et éluant : pentane/éther = 70/30). Après séchage sous pression réduite à 50°C pendant 5 heures, 8,1 g (18,3 mmoles) de 4-hydroxybutyltricyclohexylétain sont obtenus sous forme d'un solide blanc (Rdt = 58%, F = 142°C).

R_f Produit = 0,41

R_f Produit de départ = 0,25

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

3,65 (t, 7,3 Hz, 2H, H₁₃) ; 1,90-1,30 (m, 37H, H_{a,b,c,d} et H_{14,17}) ; 0,82 (m, ²J(H-^{117/119}Sn) = 60 Hz, 2H, H₁₈)

RMN ^{13}C (62,9 MHz, CDCl_3 , δ ppm) :

62,6 (CH_2 , C_{13}) ; 38,1 (CH_2 , $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 55$ Hz, C_{14}) ; 33,4 (CH_2 , $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 16$ Hz, C_b) ; 29,3 (CH_2 , $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 51$ Hz, C_c) ; 27,3 (CH_2 , $^4\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 6$ Hz, C_d) ; 25,9 (CH , $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 315$ Hz, C_a) ; 23,5 (CH_2 , $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 18$ Hz, C_{17}) ; 6,6 (CH_2 , $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 255$ Hz, C_{18})

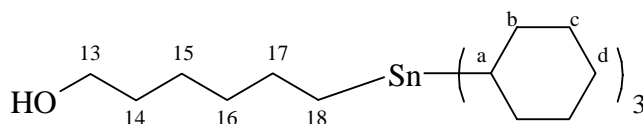
RMN ^{119}Sn (74,6 MHz, CDCl_3 , δ ppm) :

-65,1

Préparation du 6-hydroxyhexyltricyclohexylétain : 5b

$\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{OSn}$

MM=469,32 g.mol $^{-1}$



Même procédure que pour **5a** avec 12,3 g (122,8 mmoles) de hex-5-én-1-ol, 50,0 g (135,4 mmoles) d'hydrure de tricyclohexylétain et 2,0 g (12,2 mmoles) d'AIBN. Après purification, 38,6 g (65,2 mmoles) d'un solide blanc sont isolés (Rdt = 67%, F = 84 °C).

R_f Produit = 0,41

R_f Produit de départ = 0,25

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ ppm) :

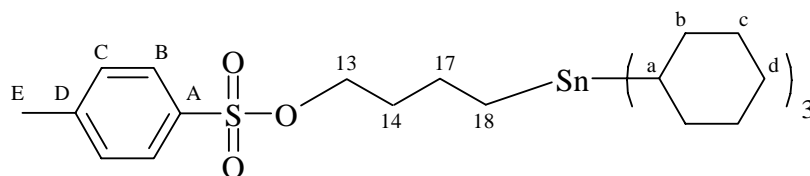
3,65 (t, 7,3 Hz, 2H, H_{13}) ; 1,90-1,30 (m, 41H, $\text{H}_{a,b,c,d}$ et $\text{H}_{14,15,16,17}$) ; 0,82 (m, $^2\text{J}(\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 60$ Hz, 2H, H_{18})

RMN ^{13}C (62,9 MHz, CDCl_3 , δ ppm) :

63,0 (CH_2 , C_{13}) ; 38,5 (CH_2 , C_{14}) ; 34,1 (CH_2 , C_{15}) ; 32,8 (CH_2 , $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 16$ Hz, C_b) ; 32,5 (CH_2 , $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 51$ Hz, C_{16}) ; 29,7 (CH_2 , $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 51$ Hz, C_c) ; 27,6 (CH_2 , $^4\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 6$ Hz, C_d) ; 26,3 (CH , $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 315$ Hz, C_a) ; 23,9 (CH_2 , $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 16$ Hz, C_{17}) ; 6,8 (CH_2 , $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 265$ Hz, C_{18})

RMN ^{119}Sn (74,6 MHz, CDCl_3 , δ ppm) :

-65,7

Préparation du 4-tosyloxybutyltricyclohexylétain : 6a $C_{29}H_{48}O_3S_1Sn$ MM=595,42 g.mol⁻¹

Dans un tricol d'un litre équipé d'un système d'agitation magnétique, du chlorure de tosyloxy (4,8 g, 25,2 mmoles) est ajouté à l'aide d'un rectificateur relié au tricol par un tuyau souple à une solution de 4-hydroxybutyltricyclohexylétain (7,9 g, 17,9 mmoles) dans la pyridine (17,3 mL) à 0°C en 20 min. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est agité pendant 8 h puis hydrolysé en milieu acide (HCl 10%) en maintenant la température sous 20°C. Après extraction à l'éther (100 mL), séchage sur MgSO₄, évaporation du solvant et séchage sous pression réduite, 8,6 g (14,4 mmoles) d'un solide blanc sont isolés (Rdt = 80%, F = 64°C). Ce produit est stocké au congélateur à -18°C.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

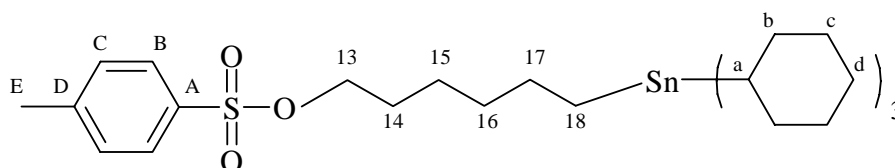
7,75 (d, 7,3 Hz, 2H, H_B) ; 7,3 (d, 7,3 Hz, 2H, H_C) ; 4,00 (t, 7,4 Hz, 2H, H₁₃) ; 2,42 (s, 3H, H_E) ; 1,80-1,10 (m, 37H, H_{a,b,c,d} et H_{14,17}) ; 0,67 (m, ²J(H-^{117/119}Sn) = 46 Hz, 2H, H₁₈)

RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

145,0 (C_q, C_A) ; 133,8 (C_q, C_D) ; 130,2 (CH, C_B) ; 128,3 (CH, C_C) ; 71,0 (CH₂, C₁₃) ; 34,7 (CH₂, C₁₄) ; 32,8 (CH₂, ²J(¹³C-^{117/119}Sn) = 16 Hz, C_b) ; 29,7 (CH₂, ³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 52 Hz, C_c) ; 27,6 (CH, C_d) ; 26,3 (t, ¹J(¹³C-^{117/119}Sn) = 315 Hz, C_a) ; 25,3 (CH₂, ²J(¹³C-^{117/119}Sn) = 17 Hz, C₁₇) ; 22,0 (CH₃, C_E) ; 7,0 (CH₂, ¹J(¹³C-^{117/119}Sn) = 260 Hz, C₁₈)

RMN ¹¹⁹Sn (74,6 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

-66,6

Préparation du 6-tosyloxyhexyltricyclohexylétain : 6b $C_{31}H_{52}O_3S_1Sn$ MM=623,49 g.mol⁻¹

Même protocole que pour **6a**, en utilisant 3,5 g (7,5 mmoles) de 6-hydroxyhexyltricyclohexylétain dans 7 mL de pyridine et 1,9 g (10 mmoles) de chlorure de tosyloxy. Après

neutralisation par HCl 10% et extraction, 3,8 g (6,1 mmoles) d'un solide blanc sont obtenus (Rdt = 82%, F = 57°C). Ce produit est stocké au congélateur à -18°C.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ ppm) :

7,77 (d, 7,5 Hz, 2H, H_B) ; 7,32 (d, 7,5 Hz, 2H, H_C) ; 3,99 (t, 7,55 Hz, 2H, H_{13}) ; 2,42 (s, 3H, H_E) ; 1,80-1,10 (m, 41H, $\text{H}_{\text{a,b,c,d}}$ et $\text{H}_{14,15,16,17}$) ; 0,68 (m, $^2\text{J}(\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 47$ Hz, 2H, H_{18})

RMN ^{13}C (62,9 MHz, CDCl_3 , δ ppm) :

146,0 (C_q , C_A) ; 133,0 (C_q , C_D) ; 129,8 (CH , C_B) ; 127,9 (CH , C_C) ; 70,8 (CH_2 , C_{13}) ; 34,4 (CH_2 , C_{14}) ; 32,4 (CH_2 , $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 17$ Hz, C_b) ; 29,3 (CH_2 , $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 56$ Hz, C_c) ; 28,9 (CH_2 , C_d) ; 27,3 (CH_2 , $\text{C}_{15,16}$) ; 26,0 (CH_2 , $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 16$ Hz, C_{17}) ; 25,9 (CH , $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 318$ Hz, C_a) ; 22,0 (CH_3 , C_E) ; 7,0 (CH_2 , $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 255$ Hz, C_{18})

RMN ^{119}Sn (74,6 MHz, CDCl_3 , δ ppm) :

-65,9

Microanalyse :

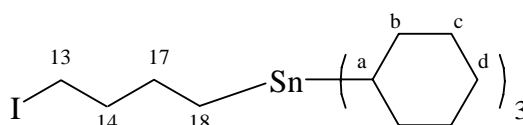
Calculée : C = 59,7 ; H = 8,4 ; S = 5,1 ; Sn = 19,0

Trouvée : C = 59,6 ; H = 8,4 ; S = 5,3 ; Sn = 18,6

Préparation du 4-iodobutyltricyclohexylétain : 7a

$\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{ISn}$

MM=551,17 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$



Dans un bicol de 500 mL muni d'un réfrigérant et d'un système d'agitation magnétique, 10,4 g (69,4 mmoles) d'iodure de sodium sont ajoutés à une solution 8,3 g (13,9 mmoles) de 4-tosyloxybutyltricyclohexylétain dans 50 mL d'acétone anhydre. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 12 heures. Après extraction à l'éther (200 mL), lavage à neutralité (300 mL d' H_2O), séchage sur MgSO_4 et évaporation du solvant sous pression réduite, l'huile brute obtenue est purifiée par chromatographie sur gel de silice (éluant : *n*-pentane ; $R_f = 0,97$). Après séchage à 60°C sous pression réduite (1 mm Hg), une huile incolore est isolée (6,7 g, 12,1 mmoles, Rdt = 87%).

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ ppm) :

3,19 (t, 7,5 Hz, 2H, H_{13}) ; 1,90-1,10 (m, 37H, $\text{H}_{\text{a,b,c,d}}$ et $\text{H}_{14,17}$) ; 0,70 (m, $^2\text{J}(\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 48$ Hz, 2H, H_{18})

RMN ^{13}C (62,9 MHz, CDCl_3 , δ ppm) :

39,0 (CH_2 , C_{14}) ; 32,1 (CH_2 , $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 18$ Hz, C_b) ; 30,0 (CH_2 , $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 56$ Hz, C_c) ; 28,7 (CH_2 , C_{17}) ; 27,9 (CH_2 , $^4\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 6$ Hz, C_d) ; 26,6 (CH , $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 326$ Hz, C_a) ; 7,2 (CH_2 , C_{13}) ; 5,5 (CH_2 , $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 270$ Hz, C_{18})

RMN ^{119}Sn (74,6 MHz, CDCl_3 , δ ppm) :

-64,5

Microanalyse :

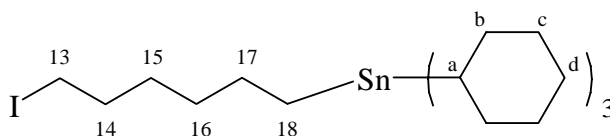
Calculée : C = 47,9 ; H = 7,5 ; I = 23,0 ; Sn = 21,5

Trouvée : C = 47,5 ; H = 7,3 ; I = 23,1 ; Sn = 21,1

Préparation du 6-iodohexyltricyclohexylétain : 7b

$\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{ISn}$

MM=579,23 g.mol $^{-1}$



Même protocole que pour **7a**, en utilisant 6,0 g (9,6 mmoles) 6-tosyloxyhexyltricyclohexylétain dans 50 mL d'acétone anhydre et 7,2 g (48,1 mmoles) d'iodure de sodium. Après extraction à l'éther (200 mL), lavage à neutralité (300 mL d'eau), séchage sur MgSO_4 et évaporation du solvant sous pression réduite, l'huile brute obtenue est purifiée par chromatographie ($R_f = 0,98$). Après séchage à 60°C sous pression réduite (1 mm Hg), une huile incolore est isolée (5,4 g, 9,2 mmoles, Rdt = 96%).

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ ppm) :

3,17 (t, 7,5 Hz, 2H, H_{13}) ; 1,80-1,10 (m, 41H, $\text{H}_{a,b,c,d}$ et $\text{H}_{14,15,16,17}$) ; 0,74 (m, $^2\text{J}(\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 47$ Hz, 2H, H_{18})

RMN ^{13}C (62,9 MHz, CDCl_3 , δ ppm) :

34,9 (CH_2 , C_{14}) ; 33,6 (CH_2 , C_{15}) ; 32,4 (CH_2 , $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 18$ Hz, C_b) ; 30,1 (CH_2 , C_{16}) ; 29,7 (CH_2 , $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 52$ Hz, C_c) ; 27,3 (CH_2 , C_d) ; 27,1 (CH_2 , C_{17}) ; 26,0 (CH , $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 322$ Hz, C_a) ; 7,4 (CH_2 , C_{13}) ; 6,7 (CH_2 , $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 269$ Hz, C_{18})

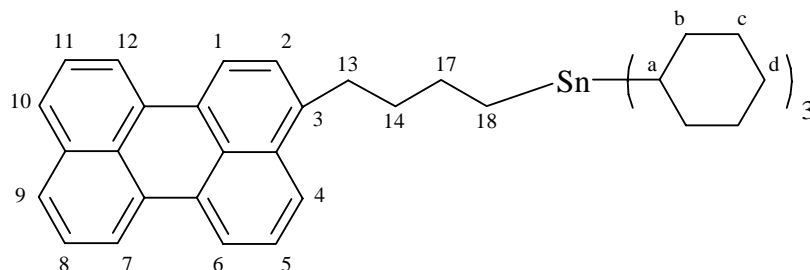
RMN ^{119}Sn (74,6 MHz, CDCl_3 , δ ppm) :

-65,7

Microanalyse :

Calculée : C = 49,8 ; H = 7,8 ; I = 21,9 ; Sn = 20,5

Trouvée : C = 50,1 ; H = 8,0 ; I = 21,2 ; Sn = 20,0

Préparation du 3-(4-tricyclohexylstannylbutyl)pérylène : **8a** $C_{42}H_{52}Sn$ MM = 675,58 g.mol⁻¹

Dans un tube de Schlenk de 250 mL, sous une atmosphère d'azote, muni d'un agitateur magnétique, 3 mL (7,5 mmoles, 2,5 M dans l'hexane) de *n*-butyllithium sont ajoutés goutte à goutte à l'aide d'une seringue, à une solution de 3-bromopérylène (2,5 g ; 7,5 mmoles) dans 140 mL de THF anhydre à -78°C. Le mélange est agité pendant 10 minutes puis une solution de 4-iodobutyltricyclohexylétain (5,0 g ; 9,1 mmoles) dans le THF anhydre (20 mL) est ajoutée goutte à goutte. Après une heure d'agitation à -78°C, puis retour à température ambiante, le milieu réactionnel est agité pendant 20 heures supplémentaires. Après extraction au toluène, la phase organique est lavée à l'eau puis séchée sur MgSO₄ et concentrée sous pression réduite. Le produit brut est ensuite purifié par dix colonnes chromatographiques sur gel de silice successives (éluant : *n*-pentane/dichlorométhane 80/20 ; R_f = 0,83). Après recristallisation dans le toluène, 2,5 g (3,7 mmoles) d'une poudre jaune sont isolés (Rdt = 49%, F = 169°C). Des monocristaux de **8a** ont été obtenus par évaporation lente d'une solution concentrée de **8a** dans le chloroforme.

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

8,18 (d, 7,8 Hz, 1H, H₆) ; 8,15 (d, 7,5 Hz, 1H, H₁₂) ; 8,13 (d, 7,5 Hz, 1H, H₇) ; 8,09 (d, 7,8 Hz, 1H, H₁) ; 7,89 (d, 8,3 Hz, 1H, H₄) ; 7,64 (d, 8,3 Hz, 1H, H₉ ou 10) ; 7,62 (d, 7,5 Hz, 1H, H₉ ou 10) ; 7,49 (dd, 8,3 Hz 7,8 Hz, 1H, H₅) ; 7,45 (dd, 8,3 Hz 7,5 Hz, 1H, H₈ ou 11) ; 7,44 (dd, 8,3 Hz 7,5 Hz, 1H, H₈ ou 11) ; 7,32 (d, 7,8 Hz, 1H, H₂) ; 2,99 (m, 2H, H₁₃) ; 1,85-1,15 (m, 37H, H_{a,b,c,d} et H_{14,17}) ; 0,82 (m, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 46 Hz, 2H, H₁₈)

RMN ¹³C (75,5 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

138,0 (C_q, C₃) ; 133,6 (C_q) ; 132,0 (C_q, C_q-C₃) ; 130,7 (C_q) ; 130,6 (C_q) ; 130,5 (C_q) ; 128,3 (C_q) ; 128,0 (C_q) ; 127,5 (C_q) ; 126,6 (CH, C₉ ou 10) ; 126,2 (CH, C₉ ou 10) ; 125,7 (CH, C₂) ; 125,7 (CH, C₈ ou 11) ; 125,5 (CH, C₈ ou 11) ; 125,1 (CH, C₅) ; 122,9 (CH, C₄) ; 119,0 (CH, 3C, C_{1,6} et 7 ou 12) ; 118,6 (CH, C₇ ou 12) ; 35,7 (CH₂, C₁₄) ; 32,8 (CH₂, C₁₃) ; 32,4 (CH₂, ²J(¹³C-^{117/119}Sn) = 17 Hz, C_b) ; 29,2 (CH₂, ³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 53 Hz, C_c) ; 27,5 (CH₂, C₁₇) ; 27,2 (CH₂, C_d) ; 26,0 (CH₃, ¹J(¹³C-^{117/119}Sn) = 314 Hz, C_a) ; 6,7 (CH₂, ¹J(¹³C-^{117/119}Sn) = 245 Hz, C₁₈)

RMN ¹¹⁹Sn (74,6 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

-65,7

UV-Visible (CH₂Cl₂) : ϵ (l.mol⁻¹.cm⁻¹)

$\epsilon_{228} = 22700$; $\epsilon_{256} = 32900$; $\epsilon_{396} = 11200$; $\epsilon_{417} = 25000$; $\epsilon_{445} = 31900$

Φ_F (CH₂Cl₂) = 0,72

SM-IE :

676 (M⁺, 3%) ; 593 (M⁺-C₆H₁₁, 83%) ; 511 (M⁺-Sn(C₆H₁₁)₂, 2%) ; 426 (M⁺-Sn(C₆H₁₁)₃, 5%) ; 309 (M⁺-Sn(C₆H₁₁)₃, 48%) ; 265 (M⁺-Sn(C₆H₁₁)₃C₃H₆, 100%)

SMHR-IE :

Calculée : 676,3091

Trouvée : 676,3057

Microanalyse :

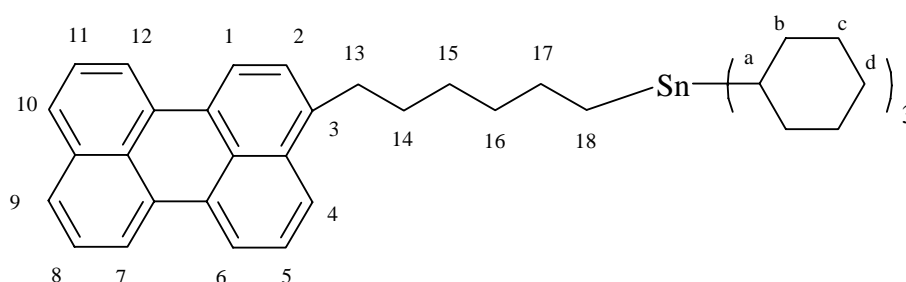
Calculée : C = 74,2 ; H = 7,8

Trouvée : C = 74,3 ; H = 7,7

Préparation du 3-(6-tricyclohexylstannylhexyl)pérylène : **8b**

C₄₄H₅₆Sn

MM=704,30 g.mol⁻¹



Même protocole que pour **8a**, en utilisant 2,5 g (7,5 mmoles) de 3-bromopérylène dans 140 mL de THF anhydre, 3,0 mL (7,5 mmoles, 2,5 M dans l'hexane) de *n*-butyllithium et 5,2 g (9,0 mmoles) de 6-iodohexyltricyclohexylétain dans 20 mL de THF anhydre. Le produit brut est ensuite purifié par dix colonnes chromatographiques sur gel de silice successives (éluant : *n*-pentane/dichlorométhane 80/20 ; R_f = 0,82). Après recristallisation dans le toluène, 2,7 g (3,8 mmoles) d'une poudre jaune sont isolés (Rdt = 50%, F = 179°C).

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

8,18 (d, 7,7 Hz, 1H, H₆) ; 8,16 (d, 7,7 Hz, 1H, H₁₂) ; 8,13 (d, 7,7 Hz, 1H, H₇) ; 8,09 (d, 7,7 Hz, 1H, H₁) ; 7,87 (d, 8,4 Hz, 1H, H₄) ; 7,64 (d, 8,1 Hz, 1H, H₉ ou 10) ; 7,62 (d, 8,1 Hz, 1H, H₉ ou 10) ; 7,49 (dd, 8,4 Hz 7,7 Hz, 1H, H₅) ; 7,45 (dd, 8,1 Hz 7,7 Hz, 1H, H₈ ou 11) ; 7,44 (dd, 8,1 Hz 7,7 Hz, 1H, H₈ ou 11) ; 7,32 (d, 7,7 Hz, 1H, H₂) ; 2,97 (m, 2H, H₁₃) ; 1,85-1,15 (m, 41H, H_{a,b,c,d} et H_{14,15,16,17}) ; 0,74 (m, ²J(H-^{117/119}Sn) = 46 Hz, 2H, H₁₈)

RMN ¹³C (75,5 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

139,3 (C_q , C_3) ; 134,9 (C_q) ; 133,3 (C_q , C_q-C_3) ; 132,0 (C_q) ; 131,7 (C_q) ; 131,6 (C_q) ; 129,6 (C_q) ; 129,3 (C_q) ; 128,8 (C_q) ; 127,9 (CH , C_9 ou 10) ; 127,5 (CH , C_9 ou 10) ; 127,0 (CH , C_2) ; 126,8 (CH , C_8 ou 11) ; 126,7 (CH , C_8 ou 11) ; 126,4 (CH , C_5) ; 124,1 (CH , C_4) ; 120,3 (CH , $3C$, $C_{1,6}$ et 7 ou 12) ; 119,8 (CH , C_7 ou 12) ; 34,9 (CH_2 , C_{16}) ; 33,4 (CH_2 , C_{13}) ; 32,4 (CH_2 , ${}^2J(^{13}C-^{117/119}Sn) = 17$ Hz, C_b) ; 30,6 (CH_2 , C_{14}) ; 29,3 (CH_2 , ${}^3J(^{13}C-^{117/119}Sn) = 51$ Hz, C_c) ; 29,3 (CH_2 , C_{15}) ; 27,3 (CH_2 , C_d) ; 27,3 (CH_2 , C_{17}) ; 25,9 (CH , ${}^1J(^{13}C-^{117/119}Sn) = 314$ Hz, C_a) ; 6,8 (CH_2 , ${}^1J(^{13}C-^{117/119}Sn) = 255$ Hz, C_{18})

RMN ^{119}Sn (74,6 MHz, $CDCl_3$, δ ppm) :
-65,5

UV-Visible (CH_2Cl_2) : ϵ ($l.mol^{-1}.cm^{-1}$)
 $\epsilon_{228} = 23200$; $\epsilon_{256} = 33500$; $\epsilon_{395} = 12800$; $\epsilon_{417} = 28000$; $\epsilon_{445} = 35700$
 Φ_F (CH_2Cl_2) = 0,75

SM-IE :
704 (M^+ , 9%) ; 621 ($M^+-C_6H_{11}$, 46%) ; 539 ($M^+-Sn(C_6H_{11})_2$, 13%) ; 455 ($M^+-Sn(C_6H_{11})_3$, 6%) ; 334 ($M^+-Sn(C_6H_9)_3C_2H_4$, 59%) ; 265 ($M^+-Sn(C_6H_{11})_3C_5H_{10}$, 100%)

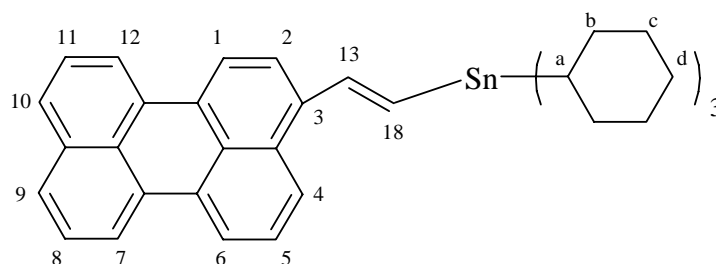
SMHR-IE :
Calculée : 704,3404
Trouvée : 704,3399

Microanalyse :
Calculée : C = 75,0 ; H = 8,0 ; Sn = 16,9
Trouvée : C = 75,1 ; H = 8,0 ; Sn = 16,3

Préparation du 3-(2-tricyclohexylstannyléthényl)pérylène: 8c

$C_{40}H_{46}Sn$

MM=645,51 $g.mol^{-1}$



Dans un tube de Schlenk de 120 mL muni d'une agitation magnétique et placé sous atmosphère d'azote, 0,6 g (1,63 mmoles) d'hydruire de tricyclohexylétain sont ajoutés goutte à goutte à une solution de 3-éthynylpérylène (0,5 g, 1,8 mmoles) dans 90 mL de benzène anhydre. Le milieu réactionnel est chauffé à 70°C, puis une solution d'AIBN (10 mg, 0,06 mmoles) dans 10 mL de benzène est additionnée. L'apparition de l'isomère $\beta(Z)$ est

suivie par RMN. Après 4 heures, on ajoute 0,95 g (2,6 mmoles) d'hydrure de tricyclohexylétain.

La réaction est terminée lorsque le produit β (Z) est complètement isomérisé en produit β (E). Après évaporation du solvant sous pression réduite, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : *n*-pentane/diéthylamine 95/5 ; $R_f = 0,66$). Après séchage, 0,57 g (0,9 mmoles) d'un produit orange jaune est isolé (Rdt = 49%, F = 185°C).

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3 , δ ppm) :

8,19 (d, 7,6 Hz, 1H, H_6) ; 8,17 (d, 7,8 Hz, 1H, H_{12}) ; 8,15 (d, 8,3 Hz, 1H, H_7) ; 8,14 (d, 7,8 Hz, 1H, H_1) ; 7,97 (d, 8,3 Hz, 1H, H_4) ; 7,65 (d, 7,8 Hz, 1H, H_2) ; 7,64 (d, 7,8 Hz, 1H, H_9 ou H_{10}) ; 7,63 (d, 8,3 Hz, 1H, H_9 ou H_{10}) ; 7,58 (d, 19,5 Hz $^2\text{J}(\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 256$ Hz, 1H, H_{18}) ; 7,50 (dd, 8,3 Hz 7,6 Hz, 1H, H_5) ; 7,46 dd, 8,1 Hz 7,6 Hz, 1H, H_8 ou H_{11}) ; 7,44 (dd, 8,1 Hz 7,6 Hz, 1H, H_8 ou H_{11}) ; 6,86 (d, 19,5 Hz $^3\text{J}(\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 41$ Hz, 1H, H_{13}) ; 1,98-1,27(m, 33H, $\text{H}_{a,b,c,d}$)

RMN ^{13}C (75,5 MHz, CDCl_3 , δ ppm) :

144,4 (CH, $^2\text{J}(\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 9$ Hz, C_{13}) ; 137,4 (C_q , $^3\text{J}(\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 55$ Hz, C_3) ; 135,0 (C_q) ; 133,7 (CH, $^1\text{J}(\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 305$ Hz, C_{18}) ; 132,3 (C_q) ; 131,9 (C_q) ; 131,8 (C_q) ; 130,9 (C_q) ; 129,2 (C_q) ; 128,9 (C_q) ; 128,1 (CH, C_5) ; 127,9 (CH, C_9 ou H_{10}) ; 127,0 (CH, C_9 ou H_{10}) ; 126,9 (CH, C_8 ou H_{11}) ; 126,8 (CH, C_8 ou H_{11}) ; 124,7 (CH, $^4\text{J}(\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 7$ Hz, C_2) ; 124,0 (CH, C_4) ; 120,7 (CH, 2C, $\text{C}_{1,6,7,12}$) ; 120,6 (CH, $\text{C}_{1,12,7,6}$) ; 120,4 (CH, C_7 ou H_{12}) ; 32,8 (CH_2 , $^2\text{J}(\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 17$ Hz, C_b) ; 29,7 (CH_2 , $^3\text{J}(\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 56$ Hz, C_c) ; 27,6 (CH_2 , $^4\text{J}(\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 6$ Hz, C_d) ; 27,4 (CH, $^1\text{J}(\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 330$ Hz, C_a)

RMN ^{119}Sn (74,6 MHz, CDCl_3 , δ ppm) :

-98,5 β (E) ; -100,1 β (Z)

UV-Visible (CH_2Cl_2) : ε ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)

$\varepsilon_{259} = 39600$; $\varepsilon_{409} = 14500$; $\varepsilon_{434} = 29300$; $\varepsilon_{459} = 34400$

Φ_F (CH_2Cl_2) = 0,15

SM-IE :

646 (M^+ , 5%) ; 563 ($\text{M}^+ - \text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_{11})$, 32%) ; 278 ($\text{M}^+ - \text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$, 100%)

SMHR-IE :

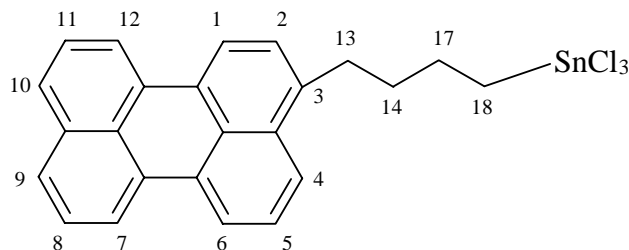
Calculée : 646,2621

Trouvée : 646,2632

Microanalyse :

Calculée : C = 74,4 ; H = 7,2 ; Sn = 18,4

Trouvée : C = 74,7 ; H = 7,4 ; Sn = 17,9

Préparation du 3-(4-trichlorostannylbutyl)pérylène : 9a $C_{24}H_{19}SnCl_3$ MM=532,47 g.mol⁻¹

Dans un tube de Schlenk de 200 mL muni d'une agitation magnétique et placé sous atmosphère d'azote, 1,6 g (6,2 mmoles) de tétrachloroétain sont ajoutés goutte à goutte à une solution de **8a** (4,2 g, 6,2 mmoles) dans le dichlorométhane (100 mL). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 24 heures. Après évaporation du solvant sous pression réduite, les solides obtenus sont lavés au de *n*-pentane (6*50 mL) afin d'éliminer le chlorure de tricyclohexylétain formé. Une poudre jaune verte (3,1 g, 5,8 mmoles) a été isolée après séchage sous vide à 70°C pendant 3 jours (Rdt = 95 %, F = 120°C). Ce produit doit être conservé à l'abri de l'air et de la lumière.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δppm) :

8,21 (d, 7,9 Hz, 1H, H₆) ; 8,18 (d, 7,3 Hz, 1H, H₁₂) ; 8,15 (d, 7,9 Hz, 1H, H₇) ; 8,11 (d, 7,8 Hz, 1H, H₁) ; 7,81 (d, 7,9 Hz, 1H, H₄) ; 7,66 (d, 8,3 Hz, 1H, H₉ ou 10) ; 7,64 (d, 8,3 Hz, 1H, H₉ ou 10) ; 7,51 (dd, 7,9 Hz 7,9 Hz, 1H, H₅) ; 7,47 (dd, 8,3 Hz 7,9 Hz, 1H, H₈ ou 11) ; 7,44 (dd, 8,3 Hz 7,9 Hz, 1H, H₈ ou 11) ; 7,30 (d, 7,8 Hz, 1H, H₂) ; 3,08 (t_{app}, 2H, H₁₃) ; 2,34 (t_{app}, ²J(H-^{117/119}Sn) = 84 Hz, H₁₈) ; 2,10-1,90 (m, 4H, H₁₄ et 17)

RMN ¹³C (MHz, CDCl₃, δ ppm) :

138,1 (C_q) ; 134,9 (C_q) ; 133,1 (C_q) ; 132,8 (C_q) ; 131,9 (C_q) ; 131,1 (C_q) ; 129,9 (C_q) ; 128,5 (C_q) ; 127,5 (C_q) ; 127,4 (CH) ; 126,7 (CH) ; 126,3 (CH) ; 126,1 (CH) ; 126,0 (CH) ; 123,7 (CH) ; 120,3 (CH) ; 120,2 (CH) ; 120,2 (CH, 2C) ; 119,9 (CH) ; 30,3 (CH₂) ; 29,5 (CH₂) ; 26,4 (CH₂) ; 24,2 (CH₂)

RMN ¹¹⁹Sn (74,6 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

+3,9

UV-Visible (CH₂Cl₂) : ε (l.mol⁻¹.cm⁻¹)

ε₂₂₈ = 33200 ; ε₂₅₆ = 37000 ; ε₃₉₆ = 12100 ; ε₄₁₇ = 25700 ; ε₄₄₄ = 33100

Φ_F (CH₂Cl₂) = 0,19

SM-IE :

532 (M⁺, 16%) ; 306 (M⁺-Sn(Cl)₃, 65%) ; 265 (M⁺-Sn(Cl)₃C₃H₆, 100%)

SMHR-IE :

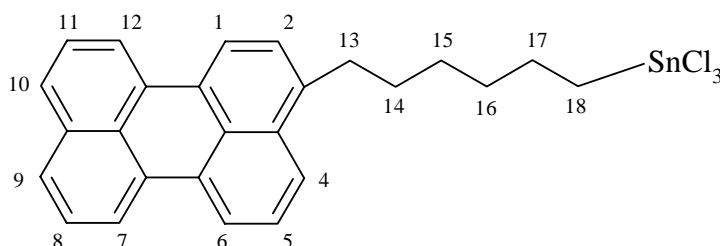
Calculée : 531,9574

Trouvée : 531,9584

Microanalyse :

Calculée : C = 54,1 ; Cl = 20,0 ; H = 3,6 ; Sn = 22,3

Trouvée : C = 54,5 ; Cl = 19,8 ; H = 3,6 ; Sn = 23,4

Préparation du 3-(6-trichlorostannylhexyl)pérylène : 9b**C₂₆H₂₃SnCl₃****MM=560,53 g.mol⁻¹**

Même protocole que pour **9a**, en utilisant 1,9 g (2,7 mmoles) de **8b** dans 60 mL de dichlorométhane anhydre et 0,7 g (2,7 mmoles) de tétrachloroétain. Après évaporation du solvant sous pression réduite, lavages au *n*-pentane (4*50 mL), une poudre jaune verte (1,5 g , 2,66 mmoles) a été isolée après séchage sous vide à 70°C pendant 3 jours (Rdt = 98 %, F = 125°C). Ce produit doit être conservé à l'abri de l'air et de la lumière.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

8,19 (d, 7,1 Hz, 1H, H₆) ; 8,16 (d, 7,1 Hz, 1H, H₁₂) ; 8,13 (d, 7,1 Hz, 1H, H₇) ; 8,09 (d, 7,8 Hz, 1H, H₁) ; 7,83 (d, 7,8 Hz, 1H, H₄) ; 7,65 (d, 8,3 Hz, 1H, H₉ ou 10) ; 7,64 (d, 7,1 Hz, 1H, H₉ ou 10) ; 7,49 (dd, 7,8 Hz 7,1 Hz, 1H, H₅) ; 7,45 (dd, 8,3 Hz 7,1 Hz, 1H, H₈ ou 11) ; 7,44 (dd, 8,3 Hz 7,1 Hz, 1H, H₈ ou 11) ; 7,30 (d, 7,8 Hz, 1H, H₂) ; 2,99 (t_{app}, 2H, H₁₃) ; 2,33 (t_{app}, ² J(¹³C-^{117/119}Sn) = 90 Hz, 2H, H₁₈) ; 1,83-1,68 (m, 4H, H_{14,17}) ; 1,60-1,40 (m, 4H, H₁₅ et 16)

RMN ¹³C (MHz, CDCl₃, δ ppm) :

138,3 (C_q) ; 134,6 (C_q) ; 133,0 (C_q) ; 132,9 (C_q) ; 131,8 (C_q) ; 131,4 (C_q) ; 129,6 (C_q) ; 128,5 (C_q) ; 127,7 (C_q) ; 127,4 (CH) ; 126,8 (CH) ; 126,6 (CH) ; 126,5 (CH) ; 126,3 (CH) ; 123,6 (CH) ; 120,2 (CH) ; 120,1 (CH) ; 120,0 (CH, 2C) ; 119,7 (CH) ; 30,5 (CH₂) ; 30,3 (CH₂) ; 29,7 (CH₂) ; 27,4 (CH₂) ; 26,2 (CH₂) ; 22,2 (CH₂)

RMN ¹¹⁹Sn(74,6 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

+4,3

UV-Visible (CH₂Cl₂) : ε (l.mol⁻¹.cm⁻¹)ε₂₂₈ = 24600 ; ε₂₅₆ = 29100 ; ε₃₉₆ = 8900 ; ε₄₁₇ = 20000 ; ε₄₄₄ = 25900Φ_F (CH₂Cl₂) = 0,23

SM-IE :560 (M^+ , 9%) ; 336 ($M^+-(Cl)_3Sn$, 39%) ; 265 ($M^+-(Cl)_3SnC_5H_{10}$, 100%)SMHR-IE :

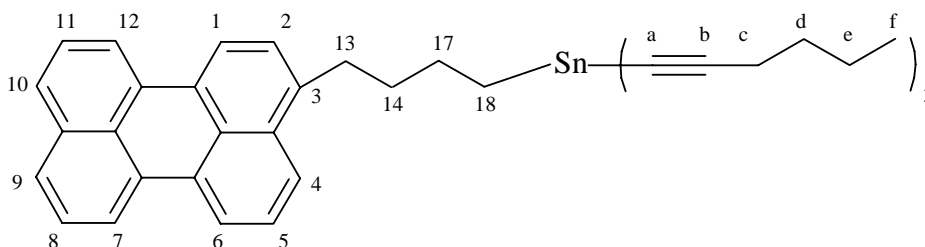
Calculée : 559,9887

Trouvée : 559,9865

Microanalyse :

Calculée : C = 55,7 ; H = 4,13 ; Cl = 20,0 ; Sn = 21,2

Trouvée : C = 55,2 ; H = 4,13 ; Cl = 18,9 ; Sn = 22,1

Préparation du 3-(4-trihex-1-ynylstannylbutylpérylène) : 10a**C₄₂H₄₆Sn****MM=669,54 g.mol⁻¹**

Dans un tube de Schlenck muni d'une agitation magnétique et placé sous atmosphère d'azote, 8,3 mL (20,8 mmoles, 2,5 M dans l'hexane) de *n*-butyllithium sont ajoutés goutte à goutte à une solution d'hex-1-yne (1,9 g, 23,1 mmoles) dans du THF anhydre (6 mL) à 0°C. Après agitation pendant 30 minutes à température ambiante, le milieu réactionnel est refroidi à -78°C puis une solution de **9a** (3,0 g, 5,6 mmoles) dans le THF anhydre (50 mL) est ajoutée lentement. Après retour à température ambiante, l'agitation est poursuivie pendant 12 heures. Le solvant est ensuite concentré sous pression réduite, les solides obtenus sont extraits au dichlorométhane anhydre et la solution est filtrée sur MgSO₄ sous balayage d'azote. L'évaporation du solvant et un séchage à 50°C sous vide conduisent à 3,6 g (5,4 mmoles) d'une huile sombre visqueuse (Rdt = 96%).

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

8,18 (d, 7,8 Hz, 1H, H₆) ; 8,16 (d, 7,8 Hz, 1H, H₁₂) ; 8,12 (d, 7,8 Hz, 1H, H₇) ; 8,09 (d, 7,8 Hz, 1H, H₁) ; 7,86 (d, 8,3 Hz, 1H, H₄) ; 7,64 (d, 8,3 Hz, 1H, H₉ ou 10) ; 7,63 (d, 8,3 Hz, 1H, H₉ ou 10) ; 7,49 (dd, 8,3 Hz 7,8 Hz, 1H, H₅) ; 7,45 (dd, 8,3 Hz 7,8 Hz, 1H, H₈ ou 11) ; 7,44 (dd, 8,3 Hz 7,8 Hz, 1H, H₈ ou 11) ; 7,32 (d, 7,8 Hz, 1H, H₂) ; 3,00 (t_{app}, 2H, H₁₃) ; 2,19 (m, ²J(H-^{117/119}Sn) = 131 Hz, 6H, H_c) ; 1,82 (m, ²J(H-^{117/119}Sn) = 96 Hz, 4H, H_{14,17}) ; 1,44 (m, 6H, H_d) ; 1,33 (m, 6H, H_e) ; 1,28 (t, 7,60 Hz, ²J(H-^{117/119}Sn) = 72 Hz, 2H, H₁₈) ; 0,82 (t, 7,32 Hz, 9H, H_f)

RMN ^{13}C (75,5 MHz, CDCl_3 , δ ppm) :

137,5 (C_q , C_3) ; 133,6 (C_q) ; 132,30 (C_q , $\text{C}_q\text{-C}_3$) ; 130,7 (C_q) ; 130,5 (C_q) ; 130,4 (C_q) ; 128,4 (C_q) ; 128,0 (C_q) ; 127,5 (C_q) ; 126,6 (CH , C_9 ou 10) ; 126,3 (CH , C_9 ou 10) ; 125,7 (CH , C_2) ; 125,6 (CH , C_8 ou 11) ; 126,5 (CH , C_8 ou 11) ; 125,2 (CH , C_5) ; 122,8 (CH , C_4) ; 119,0 (CH , 3C, $\text{C}_{1,6}$ et 7 ou 12) ; 118,6 (CH , C_7 ou 12) ; 111,3 (C_q , $^2\text{J}(^{13}\text{C}\text{-}^{117/119}\text{Sn}) = 156$ Hz, C_b) ; 76,3 (C_q , $^1\text{J}(^{13}\text{C}\text{-}^{117/119}\text{Sn}) = 804$ Hz, C_a) ; 33,6 (CH_2 , C_{14}) ; 32,9 (CH_2 , C_{13}) ; 30,6 (CH_2 , $^4\text{J}(^{13}\text{C}\text{-}^{117/119}\text{Sn}) = 8$ Hz, C_d) ; 25,8 (CH_2 , $^2\text{J}(^{13}\text{C}\text{-}^{117/119}\text{Sn}) = 29$ Hz, C_{17}) ; 21,9 (CH_2 , C_e) ; 19,8 (CH_2 , $^3\text{J}(^{13}\text{C}\text{-}^{117/119}\text{Sn}) = 15$ Hz, C_c) ; 15,2 (CH_2 , $^2\text{J}(^{13}\text{C}\text{-}^{117/119}\text{Sn}) = 601$ Hz, C_{18}) ; 13,6 (CH_3 , C_f)

RMN ^{119}Sn (74,6 MHz, CDCl_3 , δ ppm) :

-249,8

UV-Visible (CH_2Cl_2) : ϵ ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

$\epsilon_{228} = 18600$; $\epsilon_{256} = 30600$; $\epsilon_{395} = 11500$; $\epsilon_{417} = 24200$; $\epsilon_{445} = 31700$

Φ_F (CH_2Cl_2) = 0,68

SM-IE :

670 (M^+ , 25%) ; 614 ($\text{M}^+\text{-C}_4\text{H}_9$, 8%) ; 588 ($\text{M}^+\text{-C}_6\text{H}_9$, 34%) ; 278 ($\text{M}^+\text{-Sn}(\text{C}_6\text{H}_9)_3\text{C}_2\text{H}_4$, 100%)

SMHR-IE :

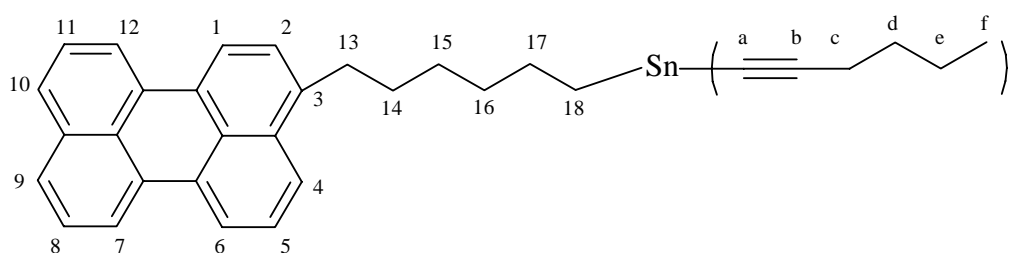
Calculée : 670,2621

Trouvée : 670,2627

Préparation du 3-(6-trihex-1-ynylstannylhexyl)pérylène : **10b**

$\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{Sn}$

MM=697,58 g.mol^{-1}



Même protocole que pour **10a**, avec 3,1 g (5,5 mmoles) de **9b**, 8,1 mL (20,2 mmoles, 2,5 M dans l'hexane) de *n*-butyllithium et 1,8 g (21,9 mmoles) d'hexyne dans 6 mL de THF anhydre. Après filtration et séchage sous vide, 3,4 g (4,9 mmoles) d'une huile sombre visqueuse sont obtenus (Rdt = 90%).

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3 , δ ppm) :

8,20 (d, 7,8 Hz, 1H, H_6) ; 8,17 (d, 7,8 Hz, 1H, H_{12}) ; 8,14 (d, 7,8 Hz, 1H, H_7) ; 8,10 (d, 7,8 Hz, 1H, H_1) ; 7,86 (d, 8,3 Hz, 1H, H_4) ; 7,65 (d, 8,3 Hz, 1H, H_9 ou 10) ; 7,63 (d, 8,3 Hz, 1H, H_9 ou 10) ; 7,49 (dd, 8,3 Hz 7,8 Hz, 1H, H_5) ; 7,45 (dd, 8,3 Hz 7,8 Hz, 1H,

H_{8 ou 11}) ; 7,44 (dd, 8,3 Hz 7,8 Hz, 1H, H_{8 ou 11}) ; 7,32 (d, 7,8 Hz, 1H, H₂) ; 2,97 (t_{app}, 2H, H₁₃) ; 2,18 (t, 7,10 Hz, ²J(H-^{117/119}Sn) = 131 Hz, 6H, H_c) ; 1,72 (m, 2H, H₁₄) ; 1,66 (m, 2H, H₁₇) ; 1,44 (m, 10H, H_d H₁₅ et 16) ; 1,34 (m, 6H, H_e) ; 1,20 (t, 7,60 Hz, ²J(H-^{117/119}Sn) = 76 Hz, 2H, H₁₈) ; 0,82 (m, 9H, H_f)

RMN ¹³C (75,5 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

138,6 (C_q, C₃) ; 134,4 (C_q) ; 132,8 (C_q, C₃-C_q) ; 131,5 (C_q) ; 131,3 (C_q) ; 131,2 (C_q) ; 129,2 (C_q) ; 128,9 (C_q) ; 128,3 (C_q) ; 127,5 (CH, C₉ ou 10) ; 127,1 (CH, C₉ ou 10) ; 126,5 (CH, C₂) ; 126,4 (CH, C₈ ou 11) ; 126,3 (CH, C₈ ou 11) ; 126,0 (CH, C₅) ; 123,6 (CH, C₄) ; 119,9 (CH, 3C, C_{1,6} et 7 ou 12) ; 119,4 (CH, C₇ ou 12) ; 112,0 (C_q, ²J(¹³C-^{117/119}Sn) = 150 Hz, C_b) ; 77,2 (C_q, ¹J(¹³C-^{117/119}Sn) = 846 Hz, C_a) ; 33,5 (CH₂, C₁₃) ; 33,0 (CH₂, C₁₅ ou 16) ; 30,8 (CH₂, C_d) ; 30,6 (CH₂, C₁₄) ; 29,5 (CH₂, C₁₅ ou 16) ; 25,7 (CH₂, ²J(¹³C-^{117/119}Sn) = 31 Hz, C₁₇) ; 22,1 (CH₂, C_e) ; 20,0 (CH₂, ³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 7 Hz, C_c) ; 15,7 (CH₂, ¹J(¹³C-^{117/119}Sn) = 655 Hz, C₁₈) ; 13,8 (CH₃, C_f)

RMN ¹¹⁹Sn (74,6 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

-250,0

UV-Visible (CH₂Cl₂) : ε (l.mol⁻¹.cm⁻¹)

ε₂₂₈ = 15500 ; ε₂₅₆ = 28000 ; ε₃₉₅ = 10000 ; ε₄₁₇ = 21000 ; ε₄₄₅ = 27000

UV-Visible (CCl₄) : ε (l.mol⁻¹.cm⁻¹)

ε₃₉₅ = 11700 ; ε₄₁₇ = 24800 ; ε₄₄₅ = 30900

Φ_F (CH₂Cl₂) = 0,66

SM-IE :

698 (M⁺, 25%) ; 616 (M⁺-C₄H₉, 15%) ; 363 (M⁺-Sn(C₄H₉)₃, 5%) ; 334 (M⁺-Sn(C₆H₉)₃C₂H₄, 60%) ; 265 (M⁺-Sn(C₆H₉)₃C₅H₁₀, 100%)

SMHR-IE :

Calculée : 698,2934

Trouvée : 698,2978

Mesure du rendement de fluorescence en solution (Φ_F)

Le rendement de fluorescence (Φ_F) des chromophores **8a-c**, **9a-b** et **10a-b** a été mesuré à l'aide de solutions de concentration 10⁻⁷ mol.L⁻¹ dans le dichlorométhane. Ce rendement de fluorescence a été calculé par rapport à un chromophore de référence, le sulfate de quinine (SQ) en solution dans HClO₄, selon la relation suivante :

$$\Phi_F = \frac{(n_{\text{CH}_2\text{Cl}_2})^2 * \text{Surface (échant.)} * \text{Abs (SQ)}}{(n_{\text{HClO}_4})^2 * \text{Surface (SQ)} * \text{Abs (échant.)}} * \Phi_F (\text{SQ})$$

avec : n_{CH₂Cl₂} : indice de réfraction à 20°C de CH₂Cl₂ (= 1,424)

n_{HClO_4} : indice de réfraction à 20°C de HClO_4 (= 1,348)

Surface (échant.) : surface du spectre d'absorption de l'échantillon

Surface (SQ) : surface du spectre d'absorption du sulfate de quinine (= 17200191)

Abs (SQ) : densité optique à 390 nm du sulfate de quinine de concentration 10^{-7} M (= 0,008)

Abs (échant.) : densité optique à 390 nm de l'échantillon de concentration 10^{-7} M

Φ_F (SQ) : rendement quantique de fluorescence de la sulfate de quinine (= 0,59)

Les valeurs expérimentales brutes sont fournies dans le Tableau 1.

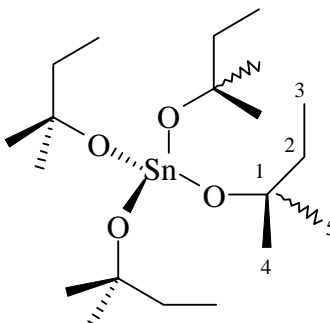
Tableau 1 : Détermination des rendements quantiques de fluorescence

Composé	Surface (échant.)	Abs (échant.)
8a	59276114	0,025
8b	68867311	0,028
8c	16117882	0,028
9a	21679118	0,027
9b	16674839	0,029
10a	60678913	0,029
10b	65300117	0,028

Partie expérimentale relative au chapitre 3

PARTIE I : Préparation de poudres nanocristallines de dioxyde d'étain

Préparation du tétrakis(2-méthylbut-2-oxy)étain : 11



33,6 g (128 mmoles) de tétrachlorure d'étain (IV) dans 100 mL de pentane sec sont introduits, sous atmosphère d'azote, dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'une ampoule isobare et d'un agitateur mécanique. 42,4 g (579 mmoles) de diéthylamine dans 250 mL de pentane sont ajoutés goutte à goutte à 0°C sur une durée de 45 minutes. La réaction est très exothermique et produit un précipité blanc pulvérulent. Le mélange réactionnel est agité pendant 3 heures à température ambiante, puis 48,3 g (547 mmoles) de 2-méthylbutan-2-ol sont ensuite additionnés à 0°C et l'agitation est maintenue pendant 14 h à température ambiante. Après filtration sous azote du mélange réactionnel, les solvants sont évaporés sous pression réduite pour donner un liquide jaunâtre qui, purifié par distillation à la Kugelrohr (120°C sous 10⁻³ mmHg), fournit 46,0 g (98,4 mmoles, Rdt = 76%) de tétrakis(2-méthylbut-2-oxy)étain (IV) (liquide incolore).

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

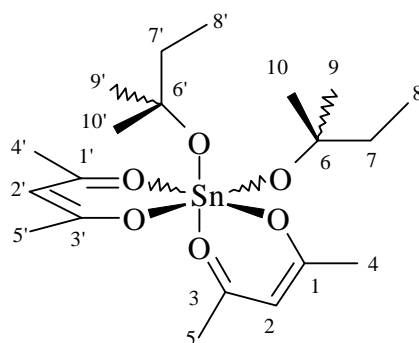
1,57 (q, 7,0 Hz, 8H, H₂) ; 1,32 (s, 24H, H_{4,5}) ; 0,93 (t, 7,0 Hz, 12H, H₃)

RMN ¹³C (62,9 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

76,2 (C_q, ²J(¹³C-^{117/119}Sn) = 48 Hz, C₁) ; 38,2 (CH₂, ³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 43 Hz, C₂) ; 30,9 (CH₃, ³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 19 Hz, C_{4 et 5}) ; 9,2 (CH₃, C₃)

RMN ¹¹⁹Sn (74,6 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

-470

Préparation du bis(2-méthylbut-2-oxy)di(pentan-2,4-dionato)étain : 12

Dans un tube de Schlenk, sont introduits 54,0 g (115 mmoles) de tétrakis(2-méthylbut-2-oxy)étain auxquels sont additionnés 23,1 g (230,3 mmoles) de pent-2,4-dione goutte à goutte, sous vive agitation magnétique (réaction exothermique). L'agitation est maintenue pendant 30 min et le 2-méthylbutan-2-ol libéré pendant la réaction est évaporé sous pression réduite à 50°C. Une huile jaune orangée est ainsi isolée (53,6 g, Rdt = 95%).

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ ppm) :

5,34 (s, 2H, H_{2,2'}) ; 1,93 (s, 6H, H_{4,5} ou 4',5') ; 1,81 (s, 6H, H_{4,5} ou 4',5') ; 1,37 (q, 7,0 Hz, 4H, H_{7,7'}) ; 1,06 (s, 12H, H_{9,10} et 9',10') ; 0,93 (t, 7,0 Hz, 6H, H_{8,8'})

RMN ^{13}C (62,9 MHz, CDCl_3 , δ ppm) :

193,6 (C_q , $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 30$ Hz, $\text{C}_{1,3}$ ou 1',3') ; 193,3 (C_q , $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 33$ Hz, $\text{C}_{1,3}$ ou 1',3') ; 100,8 (CH , $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 64$ Hz, $\text{C}_{2,2'}$) ; 73,2 (C_q , $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 51$ Hz, $\text{C}_{6,6'}$) ; 37,6 (CH_2 , $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 45$ Hz, $\text{C}_{7,7'}$) ; 29,8 (CH_3 , $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 26$ Hz, $\text{C}_{9,10}$ ou 9',10') ; 29,4 (CH_3 , $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 28$ Hz, $\text{C}_{9,10}$ ou 9',10') ; 27,3 (CH_3 , $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 23$ Hz, $\text{C}_{4,5}$ ou 4',5') ; 27,1 (CH_3 , $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 23$ Hz, $\text{C}_{4,5}$ ou 4',5') ; 8,7 (CH_3 , $\text{C}_{8,8'}$)

RMN ^{119}Sn (74,6 MHz, CDCl_3 , δ ppm) :

-724

Préparation d'oxyde d'étain (IV) par hydrolyse du bis(2-méthylbut-2-oxy)di(pentan-2,4-dionato)étain

Dans un tube de Schlenk sous azote muni d'un système d'agitation magnétique, 38,4 g (78,1 mmoles) de bis(2-méthylbut-2-oxy)di(pentan-2,4-dionato)étain sont dissous dans l'acétonitrile (143 g). Une solution eau-acétonitrile (5,6 g H_2O pour 17,0 g d'acétonitrile) est ajoutée goutte à goutte à température ambiante de manière à introduire 4 équivalents d'eau par mole de précurseur stannique. Après quelques minutes d'agitation, le milieu réactionnel gélifie et l'agitation à température ambiante est poursuivie pendant 24 h. Après évaporation du solvant sous pression réduite, les solides obtenus sont lavés 16 fois avec 50 mL de *n*-pentane afin d'éliminer les résidus organiques. 36,2 g d'un xérogel est obtenu **13**

sous forme de poudre blanche. D'après l'analyse élémentaire, cette poudre a pour formule brute $\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{acac})_{0,4}\text{O}_{0,8}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Microanalyse pour $\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{acac})_{0,4}\text{O}_{0,8}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$:

Calculée : C = 11,2 ; H = 2,7 ; O = 30,5 ; Sn = 55,4

Trouvée : C = 10,9 ; H = 2,4 ; O = 28,5 ; Sn = 54,6

Le xérogel ainsi formé, est pyrolysé à 550°C sous air pendant 30 minutes et conduit à une poudre grisâtre de dioxyde d'étain (26,0 g).

Microanalyse pour SnO_2 :

Calculée : C = 0,0 ; O = 21,2 ; Sn = 78,8

Trouvée : C = 0,2 ; O = 21,5 ; Sn = 78,3

PARTIE II : Greffage de poudres nanocristallines de dioxyde d'étain par les chromophores 10a-b.

Conditions opératoires du dépôt des chromophores sur des poudres nanocristallines de dioxyde d'étain

Conditions opératoires et dosage par spectroscopie UV-Vis

Les études de dépôt des chromophores sur SnO_2 nanocristallin ont été réalisées sur une masse précise (500 mg) de poudre de dioxyde d'étain de surface spécifique BET $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ préalablement activée à 200°C pendant 2 h. Cette poudre a été mise à réagir dans un tube de Schlenk sous azote avec une solution de **10a-b**, dont nous avons fait varier la concentration. Le volume de solution étant fixé à 25 mL de dichlorométhane, le dosage de la solution en monomère a été effectué par spectroscopie UV-Visible. Une fois la solution de concentration C_0 réalisée, elle a été mise en contact avec le matériau pendant 21 h. Après décantation, le surnageant est dosé afin de déterminer la quantité de **10a-b** sur le support oxyde. Six lavages successifs de la poudre modifiées avec 30 mL de dichlorométhane, en effectuant pour chaque lavage un cycle d'agitation et de décantation, ont été réalisés. Après séchage à 60°C sous pression réduite à 10^{-3} mmHg pendant 24 h, chaque échantillon a été dosé par analyse élémentaire pour en déterminer le taux de carbone résiduel.

Le dosage par spectroscopie UV-Vis des monomères **10a-b** a été effectué en mesurant la densité optique à 445 nm correspondant à la bande d'absorption maximum des greffons. La concentration du surnageant a ainsi été déterminée par la relation :

$$[\text{C}]_s = (\text{DO}_{445} / (\epsilon_{445} * l))$$

avec : $[\text{C}]_s$: concentration en monomère du surnageant ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$),

DO₄₄₅ : densité optique à 445 nm,
 ϵ_{445} : coefficient d'extinction molaire du monomère à 445 nm,
 l : longueur du chemin optique à travers la cuve (cm) : 1 cm.

Dosage de l'hexyne par spectroscopie infrarouge

Le dosage de l'hexyne a été réalisé dans les mêmes conditions opératoires de greffage que précédemment, mais le tétrachlorométhane a été préféré comme solvant au dichlorométhane pour des raisons de transparence dans l'infrarouge. Une courbe d'étalonnage de l'hexyne dans CCl₄ a été tracée en utilisant la surface de la bande d'absorption à 3314 cm⁻¹ (Figure 1).

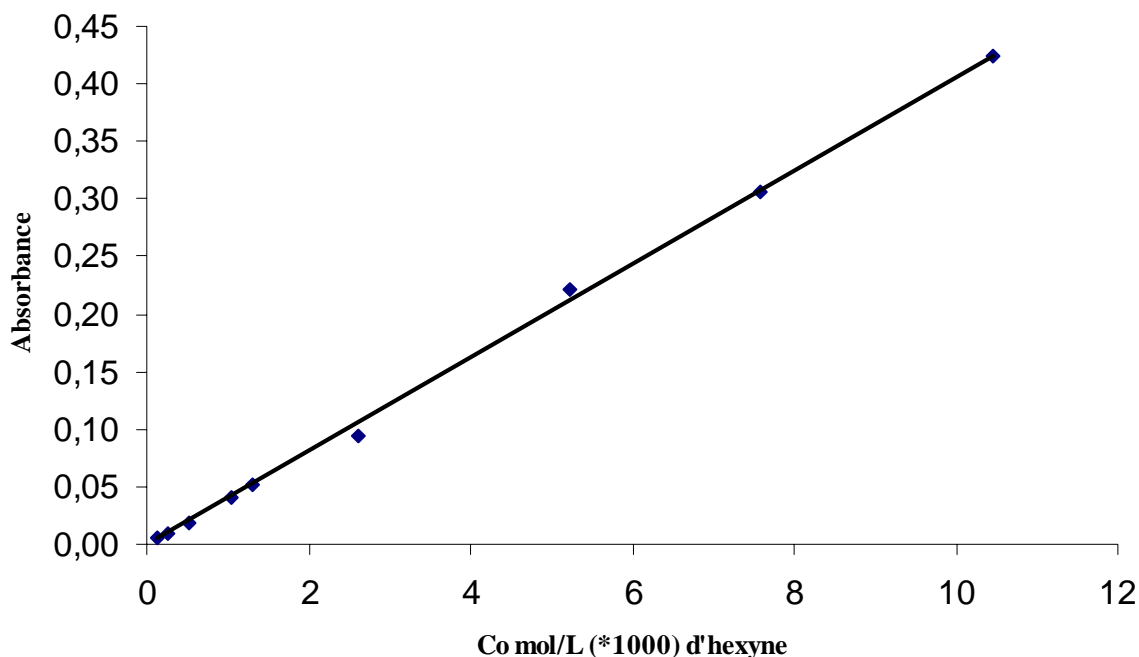


Figure 1 : Courbe d'étalonnage de l'hexyne dans CCl₄ d'après bande d'absorption à 3314 cm⁻¹

Le nombre de mole d'hexyne libéré pendant le greffage a été dosé en phase liquide avec une cellule infrarouge équipée d'une entretoise d'épaisseur de 2 mm. La concentration d'hexyne a ainsi été déterminée en mesurant l'absorbance à 3314 cm⁻¹ du milieu réactionnel :

$$Abs_{3314} = 40,3 * [C]_{\text{hexyne}}$$

avec : Abs₃₃₁₄ : Absorption du milieu à 3314 cm⁻¹,

[C]_{hexyne} : Concentration de l'hexyne dans le milieu réactionnel (mol.L⁻¹).

Partie III : Caractérisation des poudres nanocristallines de dioxyde d'étain par fluorescence solide

Spectre d'excitation et d'émission de fluorescence solide

Les spectres de fluorescence solide sur les échantillons de matériaux modifiés par les monomères **10a-b** ont été réalisés sur un spex fluorolog 212 en disposant l'échantillon en "Front Face". Les échantillons ont été introduits dans une cuve en quartz de 1 cm de large, 4cm de hauteur et 2 mm d'épaisseur.

ANNEXE :

Paramètres cristallographiques de $\text{H}_{20}\text{C}_{10}-(\text{CH}_2)_4\text{-SnCy}_3$ (8c)

Tableau 1 : Paramètres cristallographiques de $\text{H}_{20}\text{C}_{10}-(\text{CH}_2)_4\text{-SnCy}_3$ (8c)

Empirical formula	$\text{C}_{84} \text{H}_{104} \text{Sn}_2$
Formula weight	1351,05
Temperature	120(2) K
Wavelength	0,71069 Å
Crystal system	Monoclinique
Space group	$P2_1$
Unit cell dimensions	$a = 10,529(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 90 \text{ deg}$, $b = 11,134(1) \text{ \AA}$ $\beta = 96,820(2) \text{ deg}$, $c = 28,762(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90 \text{ deg}$
Volume	$3347,9(5) \text{ \AA}^3$
Z, Calculated density	2, 1,340 Mg/m^3
Absorption coefficient	$0,792 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1416
Theta range for data collection	2 to 25 deg,
Limiting indices	$-12 \leq h \leq 12$, $-12 \leq k \leq 10$, $-34 \leq l \leq 23$
Reflections collected / unique	10606 / 7950 [R(int) = 0,0449]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	7950 / 47 / 556
Goodness-of-fit on F^2	1,097
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,1164$, $wR2 = 0,2572$
Absolute structure parameter	0,10(8)
Extinction coefficient	0,0036(9)
Largest diff, peak and hole	1,507 and -0,998 e, \AA^{-3}

Tableau 2 : Coordonnées atomiques fractionnelles (*10⁴) avec déviations standards entre parenthèses (Å²*10³)

	x	y	z	U(eq)
Sn(93)	6314(2)	-1131(2)	3009(1)	89(1)
Sn(43)	9564(2)	3424(2)	3634(1)	99(1)
C(51)	2946(15)	3041(15)	2(8)	61(6)
C(60)	3863(17)	2453(17)	-253(9)	59(6)
C(61)	3115(19)	3033(19)	502(7)	50(5)
C(70)	4209(17)	2388(18)	746(10)	65(7)
C(57)	5589(18)	1264(17)	-771(11)	70(7)
C(65)	4363(18)	2380(15)	1260(8)	54(5)
C(69)	5050(16)	1745(16)	478(11)	64(7)
C(68)	6057(15)	1151(15)	768(10)	60(7)
C(55)	3695(15)	2465(16)	-738(9)	57(5)
C(58)	5765(17)	1210(18)	-283(9)	61(6)
C(62)	2300(20)	3610(20)	762(12)	81(8)
C(52)	1924(19)	3630(20)	-225(14)	99(10)
C(66)	5360(20)	1780(20)	1484(8)	69(6)
C(64)	3480(20)	3000(20)	1498(11)	100(10)
C(63)	2460(20)	3610(20)	1214(15)	97(9)
C(59)	4916(16)	1790(14)	-26(10)	51(6)
C(53)	1777(18)	3670(20)	-704(13)	89(9)
C(67)	6250(20)	1150(20)	1246(8)	66(6)
C(54)	2620(20)	3062(16)	-986(10)	78(7)
C(56)	4601(17)	1876(15)	-1014(9)	63(6)
C(20)	8960(20)	5527(18)	574(7)	44(5)
C(4)	7820(20)	4979(19)	-1165(10)	70(7)
C(11)	8027(16)	4956(14)	309(8)	40(5)
C(13)	7140(20)	4400(20)	1018(10)	78(7)
C(1)	7905(15)	4948(15)	-196(9)	49(5)
C(15)	9096(17)	5494(16)	1071(9)	59(6)
C(12)	7053(18)	4389(16)	525(9)	57(6)
C(19)	9960(18)	6118(16)	368(6)	44(4)
C(10)	8840(12)	5611(11)	-430(4)	24(3)
C(9)	9862(14)	6243(13)	-160(5)	34(4)
C(17)	11010(20)	6721(19)	1130(10)	67(7)
C(2)	6939(16)	4342(15)	-500(9)	56(6)
C(6)	9640(20)	6300(20)	-1129(9)	69(7)

	x	y	z	U(eq)
C(8)	10674(16)	6842(18)	-409(9)	60(6)
C(14)	8100(20)	4949(18)	1295(8)	61(6)
C(7)	10616(17)	6930(17)	-875(9)	56(6)
C(3)	6890(20)	4376(19)	-988(9)	66(6)
C(5)	8811(17)	5657(14)	-913(7)	39(4)
C(18)	10910(20)	6690(20)	630(9)	68(6)
C(16)	10110(20)	6129(16)	1341(8)	61(6)
C(22)	8980(20)	3950(30)	2053(8)	104(8)
C(25)	7690(30)	3240(30)	3816(9)	108(9)
C(21)	8100(30)	4890(20)	1824(8)	97(8)
C(24)	9540(30)	3220(30)	2869(12)	159(14)
C(31)	10590(20)	1850(20)	3890(8)	83(7)
C(23)	8790(30)	4140(30)	2580(10)	150(13)
C(36)	11830(30)	1730(30)	3675(11)	113(10)
C(76)	5573(19)	-1920(20)	3966(7)	81(7)
C(77)	5960(30)	-2090(30)	4506(9)	129(11)
C(75)	6780(20)	-1710(20)	3739(8)	91(7)
C(34)	12730(30)	740(30)	4389(11)	128(12)
C(33)	11550(30)	760(30)	4630(12)	124(11)
C(79)	7870(20)	-900(30)	4525(8)	99(9)
C(32)	10890(30)	1900(20)	4420(8)	105(9)
C(80)	7550(30)	-700(20)	3993(8)	109(9)
C(78)	6650(20)	-1030(30)	4750(9)	104(8)
C(29)	5320(30)	4000(40)	3714(10)	146(12)
C(27)	6140(20)	2830(20)	4436(10)	104(9)
C(30)	6760(30)	4270(30)	3634(12)	129(12)
C(26)	7540(20)	2940(30)	4317(9)	100(9)
C(72)	4520(30)	910(40)	2207(13)	143(14)
C(71)	5470(30)	1760(30)	2013(10)	133(11)
C(81)	8160(40)	-1290(50)	2759(13)	173(14)
C(82)	8240(30)	-950(50)	2272(13)	204(18)
C(83)	9410(40)	-800(50)	1995(11)	220(20)
C(84)	10420(40)	-370(30)	2379(15)	190(20)
C(85)	10500(19)	-1440(20)	2719(8)	141(7)
C(86)	9440(40)	-1170(90)	3049(18)	300(40)
C(74)	5590(30)	590(30)	3057(12)	121(11)
C(87)	5090(30)	-2470(30)	2623(13)	131(12)

	x	y	z	U(eq)
C(88)	5710(30)	-3720(20)	2707(10)	103(9)
C(90)	3480(40)	-4650(40)	2444(17)	171(17)
C(89)	4880(40)	-4520(50)	2348(17)	220(20)
C(92)	3740(30)	-2510(40)	2766(15)	166(16)
C(91)	2960(40)	-3380(40)	2436(17)	200(20)
C(38)	9810(70)	6340(60)	3960(30)	400(50)
C(37)	10460(40)	5150(40)	3878(16)	157(15)
C(28)	5330(30)	3910(30)	4248(9)	125(10)
C(73)	4430(40)	860(50)	2736(14)	210(20)
C(41)	12290(50)	6370(40)	3832(19)	230(20)
C(35)	12490(40)	560(30)	3864(13)	170(17)
C(39)	10760(50)	7040(60)	4310(20)	230(30)
C(40)	12200(50)	7190(60)	4256(19)	240(30)
C(42)	11800(40)	5090(40)	3719(17)	179(18)

Tableau 3 : Distances interatomique (Å) et angle de liaison (deg) avec déviations standards entre parenthèses

Sn(93)-C(74)	2,07(3)	C(69)-C(70)-C(65)	122,0(20)
Sn(93)-C(81)	2,16(4)	C(61)-C(70)-C(65)	118,1(19)
Sn(93)-C(75)	2,20(2)	C(56)-C(57)-C(58)	123,0(20)
Sn(93)-C(87)	2,19(3)	C(66)-C(65)-C(64)	122,0(20)
Sn(43)-C(25)	2,11(3)	C(66)-C(65)-C(70)	118,1(19)
Sn(43)-C(31)	2,15(2)	C(64)-C(65)-C(70)	119,0(20)
Sn(43)-C(24)	2,21(4)	C(70)-C(69)-C(68)	112,0(30)
Sn(43)-C(37)	2,22(4)	C(70)-C(69)-C(59)	122,0(20)
C(51)-C(52)	1,36(3)	C(68)-C(69)-C(59)	125,0(20)
C(51)-C(61)	1,43(3)	C(67)-C(68)-C(69)	127,0(20)
C(51)-C(60)	1,44(3)	C(60)-C(55)-C(54)	121,0(20)
C(60)-C(55)	1,38(3)	C(60)-C(55)-C(56)	121,8(18)
C(60)-C(59)	1,42(3)	C(54)-C(55)-C(56)	118,0(20)
C(61)-C(62)	1,37(3)	C(59)-C(58)-C(57)	120,0(20)
C(61)-C(70)	1,46(3)	C(63)-C(62)-C(61)	122,0(30)
C(70)-C(69)	1,43(3)	C(53)-C(52)-C(51)	119,0(30)
C(70)-C(65)	1,47(3)	C(65)-C(66)-C(67)	123,0(20)
C(57)-C(56)	1,36(3)	C(65)-C(66)-C(71)	117,0(20)
C(57)-C(58)	1,40(3)	C(67)-C(66)-C(71)	121,0(20)
C(65)-C(66)	1,35(3)	C(65)-C(64)-C(63)	117,0(30)
C(65)-C(64)	1,40(3)	C(62)-C(63)-C(64)	125,0(30)
C(69)-C(68)	1,43(3)	C(58)-C(59)-C(60)	121,0(20)
C(69)-C(59)	1,44(3)	C(58)-C(59)-C(69)	121,9(18)
C(68)-C(67)	1,37(3)	C(60)-C(59)-C(69)	117,0(20)
C(55)-C(54)	1,43(3)	C(52)-C(53)-C(54)	123,0(20)
C(55)-C(56)	1,47(3)	C(68)-C(67)-C(66)	117,0(20)

C(58)-C(59)	1,39(3)	C(55)-C(54)-C(53)	116,0(30)
C(62)-C(63)	1,29(3)	C(57)-C(56)-C(55)	117,0(20)
C(52)-C(53)	1,37(4)	C(11)-C(20)-C(19)	120,8(19)
C(66)-C(67)	1,41(3)	C(11)-C(20)-C(15)	123,0(19)
C(66)-C(71)	1,51(2)	C(19)-C(20)-C(15)	115,9(19)
C(64)-C(63)	1,44(4)	C(3)-C(4)-C(5)	127,(20)
C(53)-C(54)	1,44(3)	C(20)-C(11)-C(12)	119,0(20)
C(20)-C(11)	1,33(3)	C(20)-C(11)-C(1)	123,4(17)
C(20)-C(19)	1,43(3)	C(12)-C(11)-C(1)	117,3(18)
C(20)-C(15)	1,42(3)	C(14)-C(13)-C(12)	123,0(20)
C(4)-C(3)	1,34(3)	C(2)-C(1)-C(11)	126,1(18)
C(4)-C(5)	1,42(3)	C(2)-C(1)-C(10)	115,0(20)
C(11)-C(12)	1,41(3)	C(11)-C(1)-C(10)	118,5(15)
C(11)-C(1)	1,44(3)	C(16)-C(15)-C(20)	121,0(20)
C(13)-C(14)	1,36(3)	C(16)-C(15)-C(14)	120,0(20)
C(13)-C(12)	1,41(3)	C(20)-C(15)-C(14)	118,0(20)
C(1)-C(2)	1,43(3)	C(13)-C(12)-C(11)	118,0(20)
C(1)-C(10)	1,46(2)	C(18)-C(19)-C(20)	121,5(19)
C(15)-C(16)	1,43(3)	C(18)-C(19)-C(9)	118,6(18)
C(15)-C(14)	1,43(3)	C(20)-C(19)-C(9)	119,5(16)
C(19)-C(18)	1,34(3)	C(5)-C(10)-C(9)	116,7(13)
C(19)-C(9)	1,52(2)	C(5)-C(10)-C(1)	123,1(15)
C(10)-C(5)	1,39(2)	C(9)-C(10)-C(1)	120,2(14)
C(10)-C(9)	1,44(2)	C(8)-C(9)-C(10)	115,8(15)
C(9)-C(8)	1,35(2)	C(8)-C(9)-C(19)	127,1(16)
C(17)-C(16)	1,36(3)	C(10)-C(9)-C(19)	117,1(13)
C(17)-C(18)	1,43(3)	C(16)-C(17)-C(18)	118,0(20)
C(2)-C(3)	1,40(3)	C(3)-C(2)-C(1)	122,6(19)
C(6)-C(5)	1,34(3)	C(5)-C(6)-C(7)	121,0(20)
C(6)-C(7)	1,37(3)	C(7)-C(8)-C(9)	128,0(20)
C(8)-C(7)	1,34(3)	C(13)-C(14)-C(15)	117,0(20)
C(14)-C(21)	1,52(2)	C(13)-C(14)-C(21)	119,0(20)
C(22)-C(21)	1,49(2)	C(15)-C(14)-C(21)	124,0(20)
C(22)-C(23)	1,57(2)	C(8)-C(7)-C(6)	116,0(20)
C(25)-C(26)	1,50(2)	C(4)-C(3)-C(2)	117,0(20)
C(25)-C(30)	1,56(2)	C(6)-C(5)-C(10)	123,0(19)
C(24)-C(23)	1,49(3)	C(6)-C(5)-C(4)	122,0(20)
C(31)-C(36)	1,51(2)	C(10)-C(5)-C(4)	114,8(17)
C(31)-C(32)	1,52(2)	C(19)-C(18)-C(17)	123,0(20)
C(36)-C(35)	1,55(3)	C(17)-C(16)-C(15)	121,0(20)
C(76)-C(75)	1,52(2)	C(21)-C(22)-C(23)	101,0(20)
C(76)-C(77)	1,57(2)	C(26)-C(25)-C(30)	111,0(20)
C(77)-C(78)	1,51(2)	C(26)-C(25)-Sn(43)	117,5(17)
C(75)-C(80)	1,52(2)	C(30)-C(25)-Sn(43)	114,3(18)
C(34)-C(33)	1,49(3)	C(22)-C(21)-C(14)	113,0(20)
C(34)-C(35)	1,51(3)	C(23)-C(24)-Sn(43)	115,0(20)
C(33)-C(32)	1,54(2)	C(36)-C(31)-C(32)	109,0(20)
C(79)-C(78)	1,51(2)	C(36)-C(31)-Sn(43)	110,6(17)
C(79)-C(80)	1,55(2)	C(32)-C(31)-Sn(43)	110,3(16)
C(29)-C(28)	1,54(2)	C(24)-C(23)-C(22)	109,0(30)

C(29)-C(30)	1,58(2)	C(31)-C(36)-C(35)	108,0(30)
C(27)-C(28)	1,53(2)	C(75)-C(76)-C(77)	108,0(20)
C(27)-C(26)	1,56(2)	C(78)-C(77)-C(76)	115,0(20)
C(72)-C(71)	1,53(3)	C(80)-C(75)-C(76)	110,0(20)
C(72)-C(73)	1,54(3)	C(80)-C(75)-Sn(93)	106,8(16)
C(81)-C(82)	1,46(3)	C(76)-C(75)-Sn(93)	110,7(15)
C(81)-C(86)	1,50(3)	C(33)-C(34)-C(35)	115,0(30)
C(82)-C(83)	1,55(3)	C(34)-C(33)-C(32)	101,0(30)
C(83)-C(84)	1,52(3)	C(78)-C(79)-C(80)	110,0(20)
C(84)-C(85)	1,54(3)	C(31)-C(32)-C(33)	113,0(20)
C(85)-C(86)	1,58(3)	C(75)-C(80)-C(79)	114,0(20)
C(74)-C(73)	1,47(3)	C(79)-C(78)-C(77)	105,0(20)
C(87)-C(92)	1,53(3)	C(28)-C(29)-C(30)	105,0(20)
C(87)-C(88)	1,55(3)	C(28)-C(27)-C(26)	111,0(20)
C(88)-C(89)	1,55(3)	C(25)-C(30)-C(29)	112,0(30)
C(90)-C(91)	1,52(3)	C(25)-C(26)-C(27)	116,0(20)
C(90)-C(89)	1,53(3)	C(71)-C(72)-C(73)	120,0(30)
C(92)-C(91)	1,53(3)	C(66)-C(71)-C(72)	114,0(30)
C(38)-C(37)	1,52(3)	C(82)-C(81)-C(86)	111,0(40)
C(38)-C(39)	1,55(3)	C(82)-C(81)-Sn(93)	117,0(30)
C(37)-C(42)	1,53(3)	C(86)-C(81)-Sn(93)	126,0(30)
C(41)-C(40)	1,54(3)	C(81)-C(82)-C(83)	131,0(30)
C(41)-C(42)	1,54(3)	C(84)-C(83)-C(82)	101,0(30)
C(39)-C(40)	1,55(3)	C(83)-C(84)-C(85)	102,0(20)
C(74)-Sn(93)-C(81)	116,9(17)	C(84)-C(85)-C(86)	104,0(40)
C(74)-Sn(93)-C(75)	104,5(12)	C(81)-C(86)-C(85)	107,0(30)
C(81)-Sn(93)-C(75)	100,7(12)	C(73)-C(74)-Sn(93)	115,0(30)
C(74)-Sn(93)-C(87)	117,7(12)	C(92)-C(87)-C(88)	109,0(30)
C(81)-Sn(93)-C(87)	105,9(15)	C(92)-C(87)-Sn(93)	113,0(20)
C(75)-Sn(93)-C(87)	109,7(11)	C(88)-C(87)-Sn(93)	109,0(20)
C(25)-Sn(43)-C(31)	106,4(10)	C(89)-C(88)-C(87)	102,0(30)
C(25)-Sn(43)-C(24)	109,6(12)	C(91)-C(90)-C(89)	105,0(40)
C(31)-Sn(43)-C(24)	101,6(11)	C(90)-C(89)-C(88)	114,0(40)
C(25)-Sn(43)-C(37)	112,5(14)	C(87)-C(92)-C(91)	107,0(30)
C(31)-Sn(43)-C(37)	114,9(12)	C(90)-C(91)-C(92)	115,0(40)
C(24)-Sn(43)-C(37)	111,1(16)	C(37)-C(38)-C(39)	106,0(50)
C(52)-C(51)-C(61)	119,0(20)	C(38)-C(37)-C(42)	122,0(50)
C(52)-C(51)-C(60)	121,0(30)	C(38)-C(37)-Sn(43)	128,0(40)
C(61)-C(51)-C(60)	120,0(18)	C(42)-C(37)-Sn(43)	104,0(30)
C(55)-C(60)-C(59)	118,0(20)	C(27)-C(28)-C(29)	110,0(30)
C(55)-C(60)-C(51)	119,8(18)	C(74)-C(73)-C(72)	119,0(40)
C(59)-C(60)-C(51)	122,0(20)	C(40)-C(41)-C(42)	132,0(50)
C(62)-C(61)-C(51)	122,0(20)	C(34)-C(35)-C(36)	105,0(30)
C(62)-C(61)-C(70)	119,0(20)	C(38)-C(39)-C(40)	123,0(60)
C(51)-C(61)-C(70)	118,8(19)	C(41)-C(40)-C(39)	100,0(50)
C(69)-C(70)-C(61)	119,0(20)	C(37)-C(42)-C(41)	101,0(40)